

**Theoretische Beiträge zum Konzept der
lokalisierten Orbitale mit Anwendungen
an ungewöhnlichen Valenzzuständen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.–Chem. Peter Scheurer

aus Lindlar

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität–Gesamthochschule Siegen

Siegen 2000

Referent: **Prof. Dr. W.H. Eugen Schwarz**

Korreferent: **Prof. Dr. Ralph Jaquet**

Tag der mündlichen Prüfung: 26.05.2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1996 bis März 2000 im Fachbereich 8 der Universität–Gesamthochschule Siegen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W.H.E. Schwarz angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W.H.E. Schwarz fühle ich mich für meine wissenschaftliche Ausbildung zutiefst verpflichtet. Ich möchte meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Stellung der Themen, sein reges Interesse an der vorliegenden Arbeit sowie seine immerwährende Bereitschaft zu lehrreichen Diskussionen und Anregungen.

Gleichfalls geht mein Dank an Prof. Dr. H. Günther, Universität Siegen, für die Hinweise zu den $[n]$ Phenylenen, Prof. Tian An-min, Sechuan University (China), für die Anregung zu den metastabilen Stickstoffclustern und Prof. Dr. W.B. England, University of Wisconsin–Milwaukee (USA), für seine konstruktiven Kommentare zu unserem LMO–Algorithmus.

Bei meinen Kollegen aus der Theoretischen Chemie möchte ich mich für das freundliche Arbeitsklima und nützliche Diskussionen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. J. Autschbach, jetzt University of Calgary (Canada), für die gute Zusammenarbeit, seine Diskussionsbereitschaft sowie seine jederzeit hilfreiche Unterstützung bei Hard– und Softwareproblemen.

Dem Graduiertenkolleg “Chemische Reaktivität und molekulare Ordnung“ der Universität Siegen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der Aktionsgemeinschaft zur Förderung wissenschaftlicher Projekte an der Universität Siegen (AFP) danke ich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Meinem Bruder Ralf möchte ich an dieser Stelle für die Durchsicht der Arbeit danken.

Last, but not least gebührt ein ganz besonderer Dank meiner Frau Yuri für ihre Unterstützung und Rücksichtnahme.

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Abkürzungen	1
Verwendete Symbole	4
Einleitung	10
1 Theorie	14
1.1 Zeitabhängige und zeitunabhängige Schrödingergleichung	14
1.2 Born–Oppenheimer–Näherung	18
1.3 Berechnung und Analyse molekularer Systeme	22
1.3.1 Hartree–Fock–Gleichungen	22
1.3.2 Roothaan–Verfahren	32
1.3.3 Populations–Analyse	36
1.3.4 Basis–Sätze	45
1.3.5 Stationäre Punkte auf der Potentialhyperfläche	48
1.3.6 Virial–Theorem, Hellmann–Feynman–Theorem und chemische Bindung	50
1.4 Elektronenkorrelation	56

1.4.1	Konfigurationsmischung	60
1.4.2	Clusterentwicklung	65
1.4.3	Störungstheorie	69
1.5	Dichtefunktionaltheorie und Hybridmethoden	78
1.5.1	Hohenberg–Kohn–Theorem	79
1.5.2	Kohn–Sham (KS)–Gleichungen	79
1.5.3	Austausch–Korrelations–Funktionale	83
1.5.4	Becke’s HF–DFT–Hybrid–Austausch–Funktionale	91
2	Ein Algorithmus zur Spezifizierung Lokalisierter Orbitale	95
2.1	Zusammenfassung	95
2.2	Kanonische Molekülorbitale	96
2.3	Lokalisierte Molekülorbitale	100
2.3.1	Lokalisierungskriterien	101
2.3.2	Vergleich der 4 “inneren“ Lokalisierungskriterien	104
2.3.3	Zur Technik der Lokalisierung	106
2.3.4	Zur Verwendung von LMO’s	108
2.3.5	Ausgesuchte LMO–Beispiele	112
2.4	Zur kontinuierlichen Entartung bei LMO–Sätzen	122
2.5	Zur Spezifizierung von LMO’s	123
2.6	Beispiele und Gegenbeispiele zu England’s Symmetrie–Theorem	127
2.6.1	Cyclobutadien und sein Dianion	127

2.6.2	Benzol und Coronen	131
2.6.3	Kekulé-Benzol, sein Tetraanion sowie Borazin	134
2.6.4	Anthracen	135
2.7	Schlussbetrachtungen	138
3	Zur kontinuierlichen Entartung bei LMO-Sätzen	141
3.1	Zusammenfassung	141
3.2	Einleitung	142
3.3	Bedingungen für die kontinuierliche Entartung bei LMO-Sätzen	144
3.3.1	von Niessen-Lokalisierung	146
3.3.2	Foster-Boys-Lokalisierung	148
3.3.3	Edmiston-Ruedenberg-Lokalisierung	151
3.4	Schlussbetrachtungen	152
4	Metastabile Stickstoff-Cluster	153
4.1	Zusammenfassung	153
4.2	Einleitung	154
4.3	Rechendetails	158
4.4	Energien und Strukturen	160
4.4.1	N_4	162
4.4.2	N_6	168
4.4.3	N_8	169
4.4.4	N_{10}	170

4.4.5	N_{12} etc.	171
4.5	Bindungssituationen	172
4.5.1	Lineare und verzweigte Ketten	172
4.5.2	Ringe und mesomeriestabilisierte Verbindungen	183
4.5.3	Geschlossene Cluster	187
4.6	Schlussbetrachtungen	189
4.6.1	Was ist experimentell bekannt?	193
5	LMO–Analyse der Bindungsverhältnisse ausgesuchter Moleküle	198
5.1	Zusammenfassung	198
5.2	LMO's bei der Diskussion "Hypervalenz, 4e3c– Bindung, polare 2e2c– Bindung"	199
5.2.1	Hypervalenz	200
5.2.2	Zur Valenzaufweitung: 4e3c– bzw. stark polare 2e2c– Bindungen versus sp^3d –Hybride	204
5.2.3	Die CMO's bzw. LMO's der 4e3c– bzw. der stark polaren 2e2c– Bindungen	205
5.2.4	XeF_2 , NF_5 , PF_5	208
5.2.5	H_2CYN ($Y = N, P, As$)	219
5.3	LMO's diverser Hexatrien–Motive	222
5.3.1	Das Konzept der Aromatizität und ihre Problematik	223
5.3.2	LMO's bei der Diskussion "aromatisch oder olefinisch"	228
5.4	Schlussbetrachtungen	239

Schlussbetrachtungen	242
Literaturverzeichnis	246
A Einheiten	288
Publikationsliste	289
Lebenslauf	290

Verwendete Abkürzungen

ABO	Durchschnittliche Bindungsordnung
ACN	Durchschnittliche Koordinationszahl
AO	Atomorbital
AR	Durchschnittlicher Bindungsabstand
B	Becke
BLA	Bindungslängenalternanz
BSSE	Basissatz–Superpositionsfehler
BW	Brillouin–Wigner
B3LYP	Becke’s drei Parameter HF–DFT–Hybrid–Austauschfunktional kombiniert mit dem nichtlokalen Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr
CASSCF	Complete Active Space Self Consistent Field
CC	Coupled–Cluster (Clusterentwicklung)
CEPA	Coupled Electron–Pair Approximation
CI	Configuration–Interaction (Konfigurationsmischung)
CMO	Kanonisches Molekülorbital
CS	Colle–Salvetti
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ER	Edmiston–Ruedenberg
FB	Foster–Boys
GAPT	Generalized Atomic Polar Tensors

GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian-Type-Orbital
HEDM	High Energy Density Materials
HF	Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothaan
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IEPA	Independent Electron-Pair Approximation
KS	Kohn-Sham
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LMO	Lokalisiertes Molekülorbital
LP	Lone Pair
LSD	Local-Spin-Density
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LYP	Lee-Yang-Parr
MAO	Modifiziertes Atomorbital
MCSCF	Multiconfiguration Self Consistent Field
MO	Molekülorbital
MOP	Mulliken-Überlapp-Population
MP_n	Møller-Plesset-Störungstheorie n-ter Ordnung
NAO	Natürliches Atomorbital
NBO	Natürliches Bindungsorbital
NICS	Nucleus Independent Chemical Shift
NLMO	Natürliches Lokalisiertes Molekülorbital
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NO	Natürliches Orbital
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PES	Potential-Energy-Surface
PT	Perturbation Theory

PW	Perdew–Wang
QCI	Quadratic Configuration Interaction
QMRE	Quantenmechanische Resonanzenergie
RHF	Restricted–Hartree–Fock
RK	Reaktionskoordinate
RS	Rayleigh–Schrödinger
SCF	Self Consistent Field
SPP	Stoll–Pavlidou–Preuß
STO	Slater–Type–Orbital
UHF	Unrestricted Hartree–Fock
VB	Valence Bond
VN	Von Niessen
VWN	Vosko–Wilk–Nusair
ZPE	Nullpunktsenergie
2e2c	2–Elektronen–2–Zentren
4e3c	4–Elektronen–3–Zentren
4epc	4–Elektronen–Polyzentren
6–31G*	Eingefrorene Orbitale der inneren Schalen, approximiert durch je 6 Gaussfunktionen; Valenzorbitale dargestellt durch je 2 Basisfunktionen pro AO, aus 3 bzw. 1 Gaussfunktion zusammengesetzt; dazu je 1 Satz Polarisationsfunktionen (d) pro Atom für die Valenzorbitale

Verwendete Symbole

\hat{A}	Operator zur Größe A
$\langle A \rangle$	Erwartungswert des Operators \hat{A}
a, b, A, B	Symmetriebezeichnung nicht-entarteter Orbitale (symmetrisch (A) bzw. antisymmetrisch (B) hinsichtlich C_n)
a_a^r	Koeffizienten einer CI-Entwicklung
a_i	Eigenwert des Operators \hat{A}
B_a, B_{ab}	Besetzungszahlen nach Davidson
BLA	Bindungslängenalternanz-Parameter
b^G	Gaussfunktion
b^S	Slaterfunktion
b_p	Basisfunktionen
C, D, S, T, O, I	Symmetriegruppen
C_i, \mathbf{C}	Kanonische Molekülorbitale
c_i	Koeffizienten
D_e	Dissoziationsenergie
d_i	Länge der i -ten Bindung
$d_{p\nu}$	Linearkombinationskoeffizienten
E	Energie, insbesondere Gesamtenergie; Energieeigenwert
E_a	Aktivierungsenergie
E_c	Korrelations-Energie

E_{HF}	Hartree-Fock-Energie
E_{HFR}	Hartree-Fock-Roothaan-Energie
$E_j(\vec{R})$	Eigenwerte der elektronischen adiabatischen Schrödingergleichung, Potentialhyperfläche
$E_{kor.}$	Korrelationsenergie
E_{MPn}	Møller-Plesset-Energie n-ter Ordnung
$E_n^{(k)}$	Störenergie k-ter Ordnung
$E_n^{(0)}$	Energie des ungestörten Problems
E_x	Austausch-Energie
E_{xc}	Austausch-Korrelations-Energie
\hat{E}	Operator der Energie
e, E	Symmetriebezeichnung 2-fach-entarteter Orbitale
EN	Elektonegativität
$F_{\mu\nu}$	Fock-Matrix
\hat{F}	Fock-Operator
\hat{F}_{KS}	Kohn-Sham-Operator
f_i	i -te Komponente des Energiegradienten (\rightarrow Kräfte, die auf die Kerne wirken)
$\hat{f}(i)$	Fock-Operator, der über die Spinorbitale definiert ist
G_i, \mathbf{G}	Orthonormale Guess-Orbitale
G'_i, \mathbf{G}'	Nicht-orthonormale Guess-Orbitale
$g_{\mu j}, \mathbf{g}$	Zu orthonormalen Guess-Orbitalen gehörende LCAO-MO-Koeffizienten
$g'_{\mu j}, \mathbf{g}'$	Guess-LCAO-MO-Koeffizienten
$g_{\mu\nu\kappa\lambda}$	Zweiteilchen-Basisintegrale
H_{kl}	Matrixdarstellung des Hamilton-Operators in der Basis der Konfigurationsfunktionen Φ_l
H'_{mn}	Störmatrix des Störoperators \hat{H}'
\hat{H}	Hamilton-Operator
\hat{H}_e	Elektronischer Hamilton-Operator
\hat{H}_λ	Hamilton-Operator, der vom Parameter λ abhängt
\hat{H}^0	Hamilton-Operator des ungestörten Problems

\hat{H}'	Störoperator
\hat{h}	Einteilchen-Operator
h_{ii}	Einteilchenenergie
h_{xc}^λ	Austausch-Korrelations-Loch
$h_{\mu\nu}$	Einteilchen-Operator-Matrix
I	Ritz-Quotient
IP	Ionisationspotential
\hat{J}_j	Coulomb-Operator
J_{ij}	Coulombintegral
\hat{j}_j	Coulomb-Operator, der über die Spinorbitale definiert ist
K	Anzahl der Kerne
K_{ij}	Austauschintegral
\hat{K}_j	Austausch-Operator
k_{ij}	Hessesche Matrix
\hat{k}_j	Austausch-Operator, der über die Spinorbitale definiert ist
L	Anzahl der Basisfunktionen
L_i, \mathbf{L}	Lokalisierte Molekülorbitale
M	Kernmasse
M_{ab}	Bindungsordnung nach Mayer
m	Masse eines Teilchens; Anzahl der Atomorbitale
m_e	Elektronenmasse
N	Anzahl der Elektronen
\mathcal{N}	Normierungsfaktor
N_{AO}	Zahl der Valenz AO's eines Atoms, die an den Bindungen beteiligt sind
N_B	Zahl der bindenden Elektronenpaare eines Atoms
N_{BO}	Bindungsordnung
N_N	Zahl der Nachbarn
N_P	Zahl der Elektronenpaare eines Atoms (einschließlich LP's)
N_{VB}	Zahl der Valenzelektronen, die dem Atom für die Bindungen zur Verfügung stehen

N_{VP}	Zahl der Valenzelektronen eines Atoms (einschließlich LP-Elektronen)
N_a	Netto-Atom-Ladung am Kern a nach Mulliken
N_{ab}	Bindungsladung zwischen Kern a und Kern b nach Mulliken
N_{at}	Anzahl der Atome
n	Anzahl der besetzten Spinorbitale
$Op(1, 2)$	Zweielektronen-Operator
P	Lokalisierungssumme
$P_{\kappa\lambda}, \mathbf{P}$	Dichtematrix
\hat{P}	Projektionsoperator
p_x	Der zu x kanonisch konjugierte Impuls
\hat{p}	Impuls-Operator
Q^{GAPT}	Generalized Atomic Polar Tensors-Atomladungen
Q_a	Natürliche Atomladung nach Weinhold
q_i	Ortskoordinaten
\hat{q}	Orts-Operator
\vec{q}	Ortsvektor
\mathbf{R}	Skalarprodukt $\vec{\rho}(1) \cdot \vec{\rho}(2)$
\vec{R}	Kernkoordinaten
R_a	MAO-Atomladung nach Ahlrichs
R_{ab}	Abstand zwischen Kern a und Kern b
R_e	Gleichgewichtsgeometrie
\vec{r}	Elektronenkoordinaten; Ortsvektor
r_{ai}	Abstand zwischen Kern a und Elektron i
r_{ij}	Abstand zwischen Elektron i und Elektron j
S	Weichheit (softness)
$S_{ij}, \mathbf{S}, s_{\mu\nu}, \mathbf{s}$	Überlappmatrix
S_{iii}	Selbstüberlappungs-Integrale
s, α, β	Spinfunktionen
\mathbf{T}	Transformationsmatrix
T	Kinetische Energie

\hat{T}	Operator zur kinetischen Energie; Cluster-Operator
\hat{T}_e	Operator zur kinetischen Energie der Elektronen
\hat{T}_k	Operator zur kinetischen Energie der Kerne
t	Zeit
t_a^r	Koeffizienten einer CC-Entwicklung
t_{HF}	Lokale Dichte der kinetischen Energie in HF-Näherung
t_{TF}	Lokale Dichte der kinetischen Energie nach Thomas und Fermi
t_W	Lokale Dichte der kinetischen Energie nach von Weizsäcker
U_{ij}, \mathbf{U}	Unitäre Transformationsmatrix
V	Potentielle Energie
\hat{V}	Operator der potentiellen Energie
V_a, V_a^{tot}, V_a^f	Valenz-, Gesamtvalenz-, freie Valenz-Index nach Mayer
V_{ee}	Potentielle Energie der Elektronenabstoßung
V_{ek}	Potentielle Energie der Anziehung zwischen Kernen und Elektronen
V_{kk}	Potentielle Energie der Kernabstoßung
W_{ab}	Bindungsordnung nach Wiberg
\vec{X}	Kartesische Kernkoordinaten
\mathbf{X}	Eigenvektor von \mathbf{S}
x	Ortskoordinate
\vec{x}	Raum- und Spinkoordinaten
$Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$	Kugelfunktion
Z	Kernladung
z_i	Axiale Komponente des Orbital-Dipolmoments
Γ	Einteilchen-Dichtematrix; Irreduzible Darstellung
$\Gamma_{ij}, \mathbf{\Gamma}$	Matrixdarstellung der Einteilchen-Dichtematrix
γ_i	Besetzungszahlen der natürlichen Spinorbitale η_i
Δ	Laplace-Operator
ΔE	Energiedifferenz; Zerfallsenergie der N_{2n} -Cluster pro N_2 -Molekül
$\Delta\vec{p}$	Impuls-Unschärfe
$\Delta\vec{r}$	Orts-Unschärfe

δ	Chemische Verschiebung
δ_{ij}	Kronecker-Symbol ($= 1$ für $i = j$; $= 0$ für $i \neq j$)
ε_i	Hartree-Fock-Orbitalenergien der kanonischen Orbitale
ε_{xc}	Austausch-Korrelations-Energie pro Elektron für ein homogenes Elektronengas
η	Härte (hardness)
η_i	Natürliche Spinorbitale; Natürliche Atomorbitale
Θ	Elektronisches Trägheitsmoment
θ	Rotationswinkel
λ	Parameter, insbesondere Störparameter
$\boldsymbol{\lambda}$	Matrix der Lagrange-Multiplikatoren; Eigenwert von \mathbf{S}
λ_{ij}	Lagrange-Multiplikatoren
μ	Lagrange-Multiplikator; chemisches Potential
$\vec{\mu}$	Dipolmoment
μ_{xc}	Austausch-Korrelations-Potential
$\pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$	Paardichte
$\rho(\vec{r})$	Wahrscheinlichkeitsdichte, Einteilchendichte, Elektronendichte
\vec{r}	Äquatorialer Vektor (x, y)
$\vec{\sigma}$	Spinvektor
σ_{ab}	Shared Electron Numbers nach Davidson
Φ	Slaterdeterminante, Konfigurationsfunktion
ϕ	Matrix-Form der Spinorbitale
ϕ	Spinorbital; Einelektronen-Ortsfunktion, Molekülorbital, HF-Orbital; KS-Orbital
φ	Atomorbital
χ	Kernwellenfunktion
Ψ	Zeitabhängige Wellenfunktion
ψ	Zeitunabhängige Wellenfunktion; adiabatische elektronische Wellenfunktion
$\psi_n^{(k)}$	Störfunktion k-ter Ordnung
$\psi_n^{(0)}$	Wellenfunktion des ungestörten Problems
$\vec{\nabla}$	Nabla-Operator

Einleitung

*“Eitel und voller Irrtümer
ist alle Wissenschaft, die nicht
von der Erfahrung, der Mutter
aller Gewissheit, getragen wird, die
nicht geprüft wird durch Erfahrung ...“* [1]

Leonardo da Vinci (1452 – 1519)

Seit Sir Isaak Newton, dem Begründer der modernen Naturwissenschaft, hat das Verständnis der Naturvorgänge stetig zugenommen.

Die beiden bedeutendsten naturwissenschaftlichen Theorien–Weiterentwicklungen im 20. Jahrhundert sind zum einen die Relativitätstheorie, verbunden mit dem Namen Albert Einstein, die als Spezialfall die Newtonsche Mechanik enthält, aber darüber hinaus auch Naturvorgänge korrekt wiedergibt, bei denen sich Massen mit annähernder Lichtgeschwindigkeit bewegen, und zum anderen die Quantentheorie, die das Verhalten atomarer Objekte beschreibt, verbunden mit Namen wie Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger, Niels Bohr, Paul Dirac, Max Born, Wolfgang Pauli, Louis de Broglie, Albert Einstein,

Die Bedeutung der Relativitätstheorie für die Chemie ist erst vor ca. zweieinhalb Jahrzehnten erkannt worden. Bei schweratomigen Systemen treten beträchtliche relativistische Effekte auf, weil nicht nur die Rumpf-, sondern auch die Valenzelektronen solcher Systeme in der Nähe des Kerns hohe Geschwindigkeiten aufweisen. So wird z.B. die Spin-Bahn-Wechselwirkung erst durch eine relativistische Beschreibung richtig wiedergegeben. Nachfolgend soll auf die Relativitätstheorie nicht weiter eingegangen werden, da schweratomige Systeme nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

Hingegen schon kurz nach ihrer Entwicklung ist erkannt worden, dass die Quantenmechanik das geeignete Beschreibungswerkzeug der Chemie darstellt, da sich chemische Reaktionen im Bereich atomarer Dimensionen abspielen. Leider lässt sich die Schrödingergleichung, das Fundament der Quantenmechanik, zur Zeit nur für Wasserstoff und wasserstoffähnliche Systeme geschlossen lösen, da die resultierenden Gleichungen zu kompliziert sind, so dass Näherungsmethoden entwickelt werden mussten, um chemierelevante Systeme zufriedenstellend zu beschreiben. Das daraus hervorgegangene Wissenschaftsgebiet, welches eine Verbindung zwischen der Quantentheorie und der Chemie herstellt, wird als Quantenchemie, theoretische Molekülphysik oder Theoretische Chemie im engeren Sinne bezeichnet. Mit dem Aufkommen leistungsstarker Computer konnten die Näherungsmethoden programmiertechnisch umgesetzt und auf ihre Eignung am Experiment überprüft werden. Quantenchemische Rechnungen werden heutzutage auch von vielen nichttheoretischen Chemikern routinemäßig durchgeführt. Die Theoretische Chemie stellt zweifellos eine wichtige Disziplin der Chemie dar und nimmt von Jahr zu Jahr an Bedeutung zu, was nicht zuletzt durch die Nobelpreise (L. Pauling, R.S. Mulliken, R. Hoffmann, K. Fukui, R. Marcus, J.A. Pople, W. Kohn), die auf diesem Gebiet vergeben wurden, bekundet wird.

Ziel dieser Dissertation ist es, einen kleinen Beitrag zu diesem jungen und spannenden Zweig der Naturwissenschaften beizusteuern, indem die Bindungsverhältnisse ausgesuchter Moleküle in ungewöhnlichen Valenzzuständen mit dem Konzept der "lokalisierten Molekülorbitale (LMO's)" analysiert werden.

Im ersten Kapitel, der Theorie, wird referiert, wie man von den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Quantentheorie über die Born–Oppenheimer–Näherung zu den für die Chemie so wichtigen quantenchemischen Näherungsgleichungen gelangt. Es werden ausgesuchte korrelierte und nichtkorrelierte Verfahren vorgestellt. Eine solche Arbeit erlaubt keine (auch nur annähernd) vollständige Wiedergabe der heutigen Quantenchemie, die von Jahr zu Jahr an Komplexität zunimmt.

Im zweiten Kapitel wird auf die lokalisierten Molekülorbitale eingegangen, die die Brücke zwischen der Eindeterminantennäherung der Quantenchemie (z.B. im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie) und dem traditionell–chemischen Lewis–Strich–Schema herstellen. Häufig sind die LMO–Sätze stetig, diskret oder fast entartet; d.h., unendlich oder endlich viele LMO–Sätze haben den gleichen oder fast gleichen Lokalisierungsgrad nach einem der gängigen internen Kriterien. Bekannte Beispiele sind die LMO–Sätze von Benzol oder σ & π – bzw. zwei Bananen–LMO’s von Doppelbindungen. Häufig lassen die Symmetrie, die chemische Tradition oder ein chemisches Modellkonzept die Auswahl eines bestimmten Typs von äquivalenten oder fast–äquivalenten LMO–Sätzen günstig erscheinen. Es ist gelungen, einen Algorithmus zu entwickeln und in das quantenchemische Programmpaket GAUSSIAN zu implementieren, um aus einer Slaterdeterminante einen LMO–Satz zu erhalten, der einem vorgegebenen Satz maximal ähnelt. Dies kann als externes Lokalisierungskriterium oder als Start bei internem Lokalisierungskriterium (hier Foster–Boys) dienen. Unter Zuhilfenahme des neuen Lokalisierungsverfahrens konnten viele Gegenbeispiele zu einem Symmetrie–Theorem gefunden werden.

Aufgrund einer gruppentheoretischen Analyse konnten korrigierte Symmetrie–Bedingungen zur kontinuierlichen Entartung bei LMO–Sätzen aufgestellt werden (Kapitel drei).

In Kapitel vier wird die hypothetische Verbindungsklasse der metastabilen Stickstoff–Cluster vorgestellt, die als “Environmentally Safe High Energy Density Materials“ Interesse gefunden haben. Dieses Thema wurde in einem der letzten Hefte der ‘Angewandten’ aufgegriffen, da kürzlich K. Christe und Mitarbeiter erstmalig einen Stickstoff–Cluster

synthetisieren konnten. Es werden sowohl neue Stickstoff-Cluster präsentiert als auch die Bindungssituation dieser neuen, vielversprechenden Energiespeicher-Moleküle aufgezeigt.

Im letzten Kapitel werden die Bindungsverhältnisse ausgesuchter Moleküle unter Zuhilfenahme ihrer LMO's analysiert. Dabei gehen wir der Frage nach, ob bei den Verbindungen H_2CYN ($Y = \text{N}, \text{P}, \text{As}$), NF_5 , PF_5 , XeF_2 eine $4e3c-$ oder eine polare $2e2c-$ Bindungssituation vorliegt und ob es gerechtfertigt erscheint, in diesem Zusammenhang von Hypervalenz zu sprechen. Ausserdem wird gezeigt, dass die LMO's diverser Hexatrien-Motive den Übergang von aromatischem zu olefinischem Verhalten charakterisieren. Diese Untersuchungen weisen darauf hin, dass Aromatizität ein mehrdimensionales Phänomen ist.

Abgerundet wird diese Arbeit durch eine allgemeine Schlussbetrachtung.

In dieser Arbeit wird in atomaren Einheiten (a.u.) gerechnet, Energien werden in Elektronenvolt (eV) und Bindungsabstände in Pikometer (pm) angegeben (siehe Anhang A).

Kapitel 1

Theorie

“Die Philosophie ist in dem großen Buch niedergeschrieben, das immer offen vor unseren Augen liegt, dem Universum. Aber wir können es erst lesen, wenn wir die Sprache erlernt und uns die Zeichen vertraut gemacht haben. Es ist in der Sprache der Mathematik geschrieben, deren Buchstaben Dreiecke, Kreise und andere geometrische Figuren sind; ohne diese Mittel ist es dem Menschen unmöglich, auch nur ein einziges Wort zu verstehen.“ [2]

Galileo Galilei (1564 – 1642)

1.1 Zeitabhängige und zeitunabhängige Schrödingergleichung

Das Fundament der Quantenmechanik wurde um das Jahr 1925 gelegt. Dabei wurden zwei äquivalente Formulierungen entwickelt: die Matrizenmechanik und die Wellenme-

chanik.

Die Matrizenmechanik von Heisenberg, Born und Jordan [3] geht ausschließlich von physikalisch beobachtbaren Größen aus und ordnet diesen physikalischen Größen bestimmte Matrizen zu, die einer nichtkommutativen Algebra gehorchen. Bei dieser Art der Formulierung wird der Begriff der Elektronenbahn aufgegeben. Dem sehr eleganten Formalismus der Matrizenmechanik steht die Handhabung ihrer abstrakten mathematischen Symbolik entgegen.

In der Wellenmechanik von Schrödinger [4], die den geläufigen Wellenbegriff und partielle Differentialgleichungen benutzt, wird von der de Broglieschen [5] Welle-Teilchen-Dualität mikroskopischer Objekte ausgegangen und unter Zuhilfenahme einfacher Korrespondenzregeln eine Gleichung aus der Hamilton-Funktion des zugehörigen klassischen Systems hergeleitet. Die Schrödinger-Gleichung ist das wesentliche Element der Wellenmechanik und ermöglicht wie die Matrizenmechanik die Beschreibung eines Quantensystems.

Die Basis der Quantenmechanik bilden Postulate, also unbeweisbare, aufeinander nicht zurückführbare Annahmen, die auch nicht unmittelbar einsichtig zu sein brauchen, von denen wir aber quantitative Beziehungen ableiten können, die in Übereinstimmung mit den Ergebnissen physikalischer Beobachtungen stehen.

Postulat I: Der Zustand eines physikalischen Systems wird beschrieben durch eine Funktion $\Psi(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_n, \vec{\sigma}_1 \dots \vec{\sigma}_n; t)$, die abhängig ist von den Orts- oder Impulskoordinaten, den Spinkoordinaten und der Zeit. Die Funktion heisst Zustands- oder Wellenfunktion und enthält alle Informationen, die über das System bestimmt werden können. Ψ ist eine komplexe, differenzierbare, quadratintegrale (normierbare) Funktion.

Postulat II: Zu jeder physikalisch messbaren Größe (Observablen) korrespondiert ein linearer hermitescher Operator. Um den Operator aufzustellen, drücken wir die klassisch-mechanische Funktion für diese physikalische Größe durch die Orts- und die korrespon-

dierenden Impulskoordinaten (bzw. Zeit-/Energiekoordinaten) aus, und ersetzen z.B.:

$$q_j \rightarrow \hat{q}_j = q_j \cdot \quad \text{und} \quad p_j \rightarrow \hat{p}_j = -i \frac{\partial}{\partial q_j} \quad \text{bzw.} \\ t \rightarrow \hat{t} = t \cdot \quad \text{und} \quad E \rightarrow \hat{E} = +i \frac{\partial}{\partial t} . \quad (1.1)$$

Dies nennt man die (q, t) -Darstellung, hier also die Orts-Darstellung. Für Operatoren konjugierter Observablen nämlich gilt ganz allgemein die Heisenbergsche Kommutatorbeziehung:

$$[\hat{q}, \hat{p}] = \hat{q}\hat{p} - \hat{p}\hat{q} = i \cdot \quad (\text{bzw. } i\hbar \cdot) . \quad (1.2)$$

Postulat III: Die einzigen möglichen Werte, die wir bei einer Messung einer physikalisch beobachtbaren Größe A erhalten können, sind die Eigenwerte a_i der Eigenwertgleichung:

$$\hat{A} f_i = f_i a_i , \quad (1.3)$$

wobei \hat{A} der zur physikalischen Größe A korrespondierende Operator ist.

Postulat IV: Wenn Ψ die auf Eins normierte Zustandsfunktion (eine Normierung ist notwendig, um Ψ als relative Wahrscheinlichkeitsamplitude interpretieren zu können) eines Systems zur Zeit t ist, dann erhalten wir für den Erwartungswert (Messmittelwert) der physikalisch zu beobachtenden Größe A zur Zeit t :

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle . \quad (1.4)$$

Wenn das System durch die Zustandsfunktion Ψ_i beschrieben wird und Ψ_i eine Eigenfunktion von \hat{A} mit dem Eigenwert a_i ist, dann liefert eine Messung der physikalischen Größe A mit Sicherheit den Wert a_i .

Postulat V: Die zeitliche Entwicklung des Zustandes, ausgedrückt durch die Wellenfunktion Ψ eines (nichtrelativistischen) quantenmechanischen Systems, wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung beschrieben:

$$\hat{H}\Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t} . \quad (1.5)$$

\hat{H} entspricht dem Hamilton–(Energie–)Operator des Systems. Gleichung (1.5) ist ein Spezialfall von Gleichung (1.2) bzw. (1.1).

Postulat VI: Alle Elektronenzustandsfunktionen sind bezüglich der Vertauschung zweier Elektronenkoordinaten (Orts– und Spinkoordinaten) antisymmetrisch:

$$\Psi(1, 2, \dots) = -\Psi(2, 1, \dots) . \quad (1.6)$$

Dieses wichtige Postulat wird Pauli–Prinzip genannt. Es folgt aus einer relativistischen quantenmechanischen Feldtheorie automatisch.

Den Hamilton–Operator der zeitabhängigen Schrödingergleichung erhalten wir aus der klassischen Hamilton–Beziehung unter Zuhilfenahme der in Postulat II aufgestellten Korrespondenzregeln (KR). Für den Fall eines Teilchens, welches nur konservativen Kraftfeldern unterworfen ist, ergibt sich die klassische Hamilton–Beziehung als Summe der Operatoren der kinetischen und der potentiellen Energie des Teilchens (aus Gründen der Einfachheit betrachten wir nur eine Dimension):

$$\begin{aligned} H &= T + V = \frac{p_x^2}{2m} + V(x; t) \\ \xrightarrow{\text{KR}} \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} = -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x; t) . \end{aligned} \quad (1.7)$$

Die zeitabhängige Schrödingergleichung lautet dann:

$$-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x; t)}{\partial x^2} + V(x; t) \Psi(x; t) = i \frac{\partial \Psi(x; t)}{\partial t} . \quad (1.8)$$

Wenn von aussen keine zeitabhängige Kraft auf das Teilchen wirkt, dann ist die potentielle Energie zeitunabhängig, d.h., sie hängt nur vom Ort ab ($V = V(x)$, $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$). Für diesen Fall lassen sich unter anderem auch Wellenfunktionen finden, die als Produkt einer Zeitfunktion und einer Ortsfunktion darstellbar sind:

$$\Psi(x; t) = e^{-iEt} \psi(x) . \quad (1.9)$$

Diese speziellen Zustände heissen stationär (siehe unten). Durch Einsetzen dieses multiplikativ separierbaren Lösungsansatzes in die entsprechende zeitabhängige Schrödinger-

gleichung (mit $V = V(x)$) gelangen wir zur zeitunabhängigen Schrödingergleichung:

$$-\frac{1}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) . \quad (1.10)$$

E entspricht hierbei der Energie des Teilchens.

Wellenfunktionen der Form (1.9) weisen zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsdichten und Erwartungswerte auf:

$$\rho(x; t) = |\Psi(x; t)|^2 = |\psi(x)|^2, \quad \langle A(t) \rangle = \langle \Psi(x; t) | \hat{A} | \Psi(x; t) \rangle = \langle \psi(x) | \hat{A} | \psi(x) \rangle, \quad (1.11)$$

d.h., sie korrespondieren zu Zuständen konstanter Energie E (\rightarrow stationäre (nichtstrahlende) Zustände). Der Ausdruck “stationärer Zustand“ sollte nicht zu der Annahme verleiten, dass das Teilchen sich in einem Ruhezustand befindet, die Wahrscheinlichkeitsdichte und die Erwartungswerte, etwa der Geschwindigkeit, sind stationär und nicht das Teilchen selber.

In dieser Arbeit werden ausschließlich Systeme in stationären Zuständen behandelt, daher wird für alle folgenden Betrachtungen die zeitunabhängige Schrödingergleichung die Grundlage bilden. Nachfolgend soll die Verbindung zwischen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung und der für den Chemiker so wichtigen Molekülstruktur aufgezeigt werden, um dem erklärten Ziel, chemierelevante Systeme quantenmechanisch zu behandeln, einen Schritt weiterzukommen.

1.2 Born–Oppenheimer–Näherung

Aus rein quantenmechanischen Betrachtungen folgt, dass der Materie aufgrund von Einstein–Podolsky–Rosen–Korrelationen [6] keine Individualität zukommt. D.h., Begriffe wie Molekül, Kerngerüst, Elektronen, als individuelle Objekte, und ein damit verbundener Begriff wie Potentialhyperfläche sind auf dieser Betrachtungsebene gegenstandslos. Erst durch die Vernachlässigung der dynamischen Kopplung von Elektronen und Kernen,

wie dies in der Born–Oppenheimer–Näherung [7] geschieht, erhält der für die Chemie so wichtige Begriff der Molekülstruktur einen physikalischen Sinn.

Der Hamilton–Operator eines Systems aus K Kernen und N Elektronen lautet:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_a^K \frac{1}{M_a} \Delta_a - \frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i - \sum_i^N \sum_a^K \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a<b}^K \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \\ &= \hat{T}_k + \hat{T}_e + V_{ek} + V_{ee} + V_{kk} .\end{aligned}\quad (1.12)$$

Hierbei bedeuten Z_a die Ladung und M_a die Masse des Kernes a , \hat{T}_k und \hat{T}_e die kinetische Energie der Kerne bzw. der Elektronen, V_{ek} die Elektron/Kern–Anziehung, V_{ee} die Elektron/Elektron–Abstoßung und V_{kk} die Kern/Kern–Abstoßung.

Da obiger Hamilton–Operator sowohl die Elektronen– als auch die Kernkoordinaten als Variable enthält, ist es theoretisch sehr schwierig und praktisch unmöglich, das Eigenwertproblem exakt zu lösen. Glücklicherweise kann eine Näherung vorgenommen werden, die auf Born und Oppenheimer [7] zurückgeht und sich in den meisten Fällen bewährt hat. Weil die Kerne sehr viel schwerer als die Elektronen sind ($M_k \gg m_e$), bewegen sich die Elektronen sehr viel schneller als die Kerne, und es erscheint daher gerechtfertigt, die Kerne im Vergleich zur Elektronenbewegung als ruhend zu betrachten. D.h., da die kinetische Energie der Kerne \hat{T}_k wegen der großen Kernmassen M_k klein gegenüber den anderen Termen der Gleichung (1.12) ist, erweist sich eine Zerlegung von \hat{H} in einen Elektronen– und einen Kernanteil:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_k \quad \text{mit} \quad \hat{H}_e = \hat{T}_e + V_{ek} + V_{ee} + V_{kk} \quad \text{und} \quad \hat{H}_k = \hat{T}_k \quad (1.13)$$

als möglich (\rightarrow störungstheoretischer Ansatz).

Der Hamilton–Operator \hat{H}_e beschreibt die Elektronenbewegung im Feld ruhender Kerne, die zugehörige Eigenwertgleichung (elektronische adiabatische Schrödingergleichung):

$$\hat{H}_e(\vec{r}; \vec{R}) \psi_j(\vec{r}; \vec{R}) = E_j(\vec{R}) \psi_j(\vec{r}; \vec{R}) \quad (1.14)$$

liefert Eigenfunktionen $\psi_j(\vec{r}; \vec{R})$, sogenannte “adiabatische elektronische Wellenfunktionen“, die von den Elektronenkoordinaten (alle zusammen hier mit \vec{r} bezeichnet)

abhängen und wegen der vorgegebenen Festlegung von V_{ek} und V_{kk} in \hat{H}_e die Kernabstände \vec{R} nur als Parameter enthalten, wodurch die Eigenwerte ebenfalls von \vec{R} abhängig werden ($E_j = E_j(\vec{R})$).

Born und Oppenheimer [7] konnten nun zeigen, dass die molekulare Wellenfunktion:

$$\Psi_j(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_j(\vec{r}; \vec{R}) \chi_j(\vec{R}) \quad \text{mit} \quad \chi_j(\vec{R}) = \text{Kernwellenfunktion} \quad (1.15)$$

als Ansatz für die Lösungsfunktion des gesamten Hamilton-Operators \hat{H} in vielen Fällen eine angemessene Näherung darstellt, wenn $\sqrt{\frac{m_e}{M_k}} \ll 1$ ist. Da auch dies noch eine Näherung darstellt, setzten Born und Huang [8], um zur exakten Lösung zu kommen, anstatt Gleichung (1.15) eine Linearkombination an:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_j \chi_j(\vec{R}) \psi_j(\vec{r}; \vec{R}), \quad (1.16)$$

weil für jedes \vec{R} die $\psi_j(\vec{r}; \vec{R})$ aus Gleichung (1.14) ein vollständiges Basissystem für Funktionen von \vec{r} bilden, so dass die Summe über die verschiedenen Eigenzustände der elektronischen adiabatischen Schrödingergleichung (1.14) läuft. Gleichung (1.16) wird nicht-adiabatischer Ansatz (d.h. über die adiabatische Näherung hinausgehend) genannt.

Durch Einsetzen in die zeitunabhängige Schrödingergleichung des Gesamtsystems $\hat{H}\Psi = E\Psi$ und anschließende Multiplikation und Integration von links mit $\langle \psi_i(\vec{r}; \vec{R}) |$ ergibt sich unter Berücksichtigung der Orthonormalität der $\psi_i(\vec{r}; \vec{R})$'s ein gekoppeltes Gleichungssystem für die Kernwellenfunktionen $\chi_i(\vec{R})$:

$$\begin{aligned} & (\hat{T}_k + E_i(\vec{R})) \chi_i(\vec{R}) = E \chi_i(\vec{R}) + \\ & + \sum_a \frac{1}{M_a} \sum_j \left[\langle \psi_i(\vec{r}; \vec{R}) | \frac{\Delta_a}{2} | \psi_j(\vec{r}; \vec{R}) \rangle \chi_j(\vec{R}) + \langle \psi_i(\vec{r}; \vec{R}) | \vec{\nabla}_a | \psi_j(\vec{r}; \vec{R}) \rangle \vec{\nabla}_a \chi_j(\vec{R}) \right]. \end{aligned} \quad (1.17)$$

$E_i(\vec{R})$ ist durch die Eigenwerte der elektronischen adiabatischen Schrödingergleichung (1.14) gegeben und enthält neben der Kern/Kern-Abstoßung V_{kk} einen Anteil, der von den Kräften herrührt, die die Elektronen auf die Kerne ausüben; so wirkt $E_i(\vec{R})$ wie ein Potential, in dem sich die Kerne unter der Wirkung der Elektronen bewegen. Die

Funktion dieser “potentiellen Energie“ wird häufig in einem weiteren Näherungsschritt, der harmonischen Oszillator–Näherung, in Parabelform angesetzt, oder man benutzt insbesondere für höhere Schwingungszustände ein Morsepotential.

Die Gesamtheit der Terme zwischen den großen eckigen Klammern der Gleichung (1.17) entspricht den nicht–adiabatischen Korrekturen zur Born–Oppenheimer–Näherung, die Diagonalterme ($j=i$) sind die adiabatischen Korrekturen. Die “nicht–adiabatische Kopplung“ mischt andere elektronische Zustände in die Gesamtwellenfunktion ein. Die Kern/Elektronen–Bewegung ist “praktisch entkoppelt“ (Born–Oppenheimer–Näherung), d.h., der elektronische Zustand ist “rein“, wenn die Masse der Kerne M_a sehr groß ist und gleichzeitig $\langle \psi_i | \Delta_a | \psi_j \rangle$, $\langle \psi_i | \vec{\nabla}_a | \psi_j \rangle$ und $\vec{\nabla}_a \chi_j$ von “normaler“ Größe sind. Die nicht–adiabatischen Korrekturen sind zu berücksichtigen, wenn sich die Kerne entweder sehr schnell bewegen (bei hohen Temperaturen, in der Strahlenchemie, bei bestimmten Molekularstrahlexperimenten), dann ist $\vec{\nabla}_a \chi_j$ groß, oder wenn sich die elektronische Wellenfunktion mit dem Kernabstand stark ändert, dann ist $\vec{\nabla}_a \psi_j$ und $\Delta_a \psi_j$ groß. Letzteres tritt auf bei vermiedenen Kreuzungen (z.B. beim Übergang von kovalenter zu ionischer Struktur), wenn Jahn–Teller oder Renner–Teller–Effekte auftreten oder direkt an der Kreuzung von zwei Potentialkurven zu verschiedener Symmetrie.

Wir wollen nicht näher auf die Wellengleichung der Kernbewegung (1.17) eingehen, sondern im folgenden nur die Elektronenbewegungen bei ruhenden Kernen, Gleichung (1.14), betrachten. Damit setzen wir die Gültigkeit des Born–Oppenheimer–Ansatzes in Gleichung (1.15) für alle in dieser Arbeit behandelten Moleküle als gegeben voraus. Somit sind wir im Bestreben, molekulare Systeme zu berechnen, wieder einen Schritt weitergekommen.

1.3 Berechnung und Analyse molekularer Systeme

1.3.1 Hartree–Fock–Gleichungen

Als nächstes soll gezeigt werden, wie wir, von Gleichung (1.14) ausgehend, zu den Hartree–Fock (HF)–Gleichungen [9, 10] gelangen, mit denen Moleküleigenschaften berechnet werden können.

Leider ist auch die elektronische adiabatische Schrödingergleichung (1.14) in geschlossener Form nicht lösbar, denn der elektronische Hamilton–Operator \hat{H}_e (1.13) enthält neben den Einteilchen–Operatoren ($\sum_i^N \hat{h}_i = \hat{T}_e + V_{ek}$) auch die Elektron/Elektron–Wechselwirkung V_{ee} , einen Zweiteilchen–Operator. Da also die “richtige“ Wellenfunktion ψ , die die Schrödingergleichung (1.14) exakt löst, unbekannt ist, muss an ihrer Stelle eine Näherungsfunktion gesucht werden, die es gestattet, einen Näherungswert für die Energie zu berechnen. Hierbei ist uns ein Theorem aus der Variationsrechnung behilflich.

Ritzsches Theorem: Der Ritz–Quotient

$$I = \frac{\langle g | \hat{H} | g \rangle}{\langle g | g \rangle}, \quad (1.18)$$

in dem g eine beliebige, reguläre Funktion der Koordinaten des Hamilton–Operators \hat{H} des zu lösenden Problems ist, liefert für die Energie E des wahren Grundzustands eine obere Schranke: $I \geq E$ ($I = E$ gilt, falls g Eigenfunktion von \hat{H} ist).

Das bedeutet, dass der Ritzquotient I für jede beliebige Funktion g stets größer oder gleich E ist. Die große Bedeutung des Variationsprinzips kommt daher, dass die Güte der Näherung energetisch kontrolliert werden kann, da das Variationsprinzip eine obere Schranke für die Energie liefert, so dass ein tieferer Erwartungswert der Energie gleichbedeutend mit einer energetisch besseren Näherung ist. Das eigentliche Problem der Variationsrechnung ist die Auswahl geeigneter Ansätze für die Näherungsfunktion. Im allgemeinen wird für g eine Funktion oder eine Linearkombination von Funktionen bestimmter analytischer Form angesetzt, die von den Koordinaten des Systems abhängen

und daneben noch Parameter c_i enthalten, die durch Minimierung des Ritz-Quotienten:

$$\frac{\partial I}{\partial c_i} = 0 \quad \text{für alle } i \quad (1.19)$$

bestimmt werden. Durch diese Minimierung wird die obere Schranke I weiter nach unten korrigiert und dem "wahren" Wert E besser angenähert.

Welche Gestalt muss die Wellenfunktion in Gleichung (1.14) haben? Einem Produktansatz, d.h., dass die Gesamtwellenfunktion durch ein Produkt von N Eielektronen-Wellenfunktionen (sogenannten "Orbitalen") dargestellt wird, steht zunächst, wie schon oben angedeutet, entgegen, dass die Gestalt der Wellenfunktion eines bestimmten Elektrons wegen seiner Wechselwirkung mit allen anderen Elektronen (V_{ee}) nicht nur von seinen eigenen Koordinaten, sondern auch von denen aller anderen Elektronen abhängt. Demnach sind die verschiedenen Eielektronen-Wellenfunktionen untereinander gekoppelt und daher nicht separierbar, d.h., die Schrödingergleichung (1.14) lässt sich nicht in Eielektronen-Gleichungen separieren.

Der Produktansatz lässt sich hingegen verwenden, wenn die "Näherung der unabhängigen Teilchen", d.h., die Vorstellung, dass sich die Elektronen unabhängig voneinander in einem Molekül bewegen und die Gegenwart der anderen Elektronen nur in einer gemittelten Weise verspüren, eingeführt wird. Diese Näherung beruht darauf, dass über die Beiträge der Wechselwirkung eines Elektrons mit allen anderen gemittelt wird, d.h., die Eielektronen-Wellenfunktion soll so beschaffen sein, dass sie die Bewegung eines Elektrons im gemittelten Feld aller anderen Elektronen (und demjenigen der Kerne) beschreibt.

Um ausserdem das Pauli-Prinzip (Postulat VI, (1.6)) zu berücksichtigen, wird eine antisymmetrische Produktfunktion in Form einer Determinante [11] (mit $N =$ Anzahl der Elektronen) angesetzt:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) \cdot s_1(\vec{\sigma}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) \cdot s_2(\vec{\sigma}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_1) \cdot s_N(\vec{\sigma}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) \cdot s_1(\vec{\sigma}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) \cdot s_2(\vec{\sigma}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_2) \cdot s_N(\vec{\sigma}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N) \cdot s_1(\vec{\sigma}_N) & \phi_2(\vec{r}_N) \cdot s_2(\vec{\sigma}_N) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \cdot s_N(\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.20)$$

Diese Determinante trägt nach einem ihrer Entdecker den Namen Slaterdeterminante und wird aus sogenannten ‘‘Spinorbitalen‘‘ $\phi(\vec{r}) \cdot s(\vec{\sigma})$ aufgebaut, die ein Produkt aus einer Eielektronen–Ortsfunktion ϕ und einer Eielektronen–Spinfunktion s sind (mit $s = \alpha$ oder β , da die Spinkomponente entlang einer ausgezeichneten Achse zwei verschiedene Werte annehmen kann). Die N Elektronen befinden sich in ebenso vielen besetzten Spinorbitalen ($n = N$). Die Slaterdeterminante ändert nun beim Vertauschen zweier Zeilen (was hier dem Vertauschen zweier Elektronen entspricht) ihr Vorzeichen. Des weiteren verschwindet die Determinante, wenn zwei der Spinorbitale identisch sind. Diese Tatsache findet ihren Ausdruck in der normalerweise zitierten Form des Pauli–Postulats: ein bestimmtes Spinorbital darf ausschließlich zur Beschreibung des Verhaltens eines einzigen Elektrons herangezogen werden. Zwei Elektronen dürfen zwar das gleiche Ortsorbital ϕ ‘‘besetzen‘‘, müssen sich dann aber in der Spinfunktion s unterscheiden. Im folgenden soll ϕ für ein vollständiges Spinorbital stehen.

Setzen wir nun für die Wellenfunktion der elektronischen Schrödingergleichung (1.14) eine Slaterdeterminante Φ aus orthonormalen Spinorbitalen ϕ_i an und bilden den Erwartungswert $E_{HF} = \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle$, so erhalten wir die Hartree–Fock–Energie E_{HF} , die einem Näherungswert für die Energie entspricht, der nach dem Variationstheorem (1.18) für jedes beliebige Φ größer als der wahre Energiewert des Grundzustandes ist.

Hinweis: im Ein–Determinanten–Ansatz geht die Energiesumme über Einzelelektronen– und Paar–Beiträge über in eine über Orbital– und Orbitalpaar–Beiträge. Wegen $J_{ii} = K_{ii}$ ist $\sum'_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij})$.

$$E_{HF} = V_{kk} + \sum_i^n h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{mit} \quad (1.21)$$

$$h_{ii} = \langle \phi_i(1) | \hat{h}_1(1) | \phi_i(1) \rangle \quad \text{“Einteilchenenergie“,} \quad (1.22)$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | r_{12}^{-1} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle = [ii|jj] \quad \text{“Coulombintegral“,} \quad (1.23)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | r_{12}^{-1} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle = [ij|ji] \quad \text{“Austauschintegral“.} \quad (1.24)$$

Die Summen laufen über alle n Spinorbitale. Bei obiger Darstellung für Mehrelektronenintegrale ist zu beachten, dass bei der ersten Schreibweise die konjugiert komplexen Funktionen vor und die Grundfunktionen nach den Operatoren geschrieben werden. Bei der zweiten Schreibweise, nach Mulliken, werden die Funktionen zu Paaren zusammengefasst, die zu jeweils einem Elektron gehören.

1. Es resultieren Terme, die nur von den Koordinaten eines einzelnen Elektrons abhängen (Eielektronenintegrale), d.h., es lassen sich Erwartungswerte der Slaterdeterminante mit Eielektronen-Operatoren \hat{h}_i bilden. Die Energie eines Elektrons im Orbital ϕ_i , bestehend aus der Summe der kinetischen Energie des Elektrons und seiner potentiellen Energie im Feld der Kerne, heisst Einteilchenenergie.
2. Die Coulombintegrale (Zweielektronenterme) stellen die elektrostatische Wechselwirkung der “Ladungswolken“ $|\phi_i(1)|^2$ und $|\phi_j(2)|^2$ dar. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass infolge des Mittelungsverfahrens in jedem Integral J_{ij} die Beiträge bei allen Abständen der Elektronen dasselbe statistische Gewicht erhalten. Nun werden aber die Elektronen aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung ihre Bewegungen so korrelieren, dass sie jederzeit einen möglichst großen Abstand bewahren. Dies bedeutet aber umgekehrt, dass die Coulomb-Beiträge für kleine r_{12} zu stark gewichtet werden. Infolgedessen liegt die mit Hilfe eines Produktes von Eielektronen-Wellenfunktionen gewonnene Grundzustands-Gesamtenergie um einen bestimmten Betrag über der tatsächlichen Energie. Dieser Betrag wird Korrelationsenergie genannt. (Bei Gruppen fastentarteter Zustände kann der Obere Zustand eine Korrelationsenergie vom entgegengesetzten Vorzeichen haben.)

3. Die Austauschintegrale (Zweielektronenterme) entstehen im HF-Formalismus erst durch die Berücksichtigung des Pauli-Prinzips in Form einer Slaterdeterminante. Die Austauschintegrale sind also quantenmechanischer Natur, sie berücksichtigen, dass sich Elektronen gleichen Spins, nur bei diesen treten sie auf, ausweichen. Die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen gleichen Spins in unmittelbarer Nähe voneinander zu finden, ist nämlich geringer, als dies für Elektronen ungleichen Spins der Fall ist. Das bedeutet aber, dass die entsprechenden Beiträge für die gemittelte Coulomb-Abstoßung kleiner werden. Die Austauschintegrale lassen sich also als Korrekturterme für die gemittelte Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen gleichen Spins auffassen.

Physikalische sogenannte “geschlossenschalige Systeme“ sind solche, die ganz gut durch eine Slaterdeterminante beschrieben werden können, in der die Elektronen paarweise Spinorbitale mit identischem (oder sehr ähnlichem) Raumanteil besetzen. Geben wir diesen Spinorbitalen jeweils dieselben Indizes (was numerisch nichts ändert, da die Werte der relevanten Integrale ausschließlich vom Raumanteil der Spinorbitale abhängen), so resultiert für die Gesamtenergie eines solchen Systems (wobei die Summen über die $n/2$ doppelt besetzten Orbitale laufen):

$$E_{HF} = V_{kk} + 2 \sum_i^{n/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) . \quad (1.25)$$

Bei den Einteilchenenergien tritt ein Faktor 2 auf, weil jetzt jedes Orbital doppelt besetzt ist, und es gibt halb soviele Austauschintegrale wie Coulombintegrale, da die Austauschkorrekturen nur dann auftreten, wenn die beiden betrachteten Elektronen gleichen Spin haben (also nur bei $\alpha\alpha$, $\beta\beta$; nicht bei $\alpha\beta$, $\beta\alpha$).

Fassen wir alle Terme zusammen, die sich auf die Energie eines Elektrons, das ein Orbital ϕ_i besetzt, beziehen, so erhalten wir die sogenannte HF-Orbitalenergie ε_i :

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_j^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) . \quad (1.26)$$

Die Summe der Orbitalenergien der doppelt besetzten Orbitale lautet dann:

$$2 \sum_i^{n/2} \varepsilon_i = 2 \sum_i^{n/2} h_{ii} + 2 \sum_{i,j}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) , \quad (1.27)$$

d.h., die Gesamtenergie E_{HF} ist nicht gleich der Orbitalenergiesumme ($2 \sum_i^{n/2} \varepsilon_i$), da letztere die Elektronenabstoßung für jedes Paar zweimal enthält und die potentielle Energie der Kernabstoßung V_{kk} fehlt:

$$E_{HF} = 2 \sum_i^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i,j}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{kk} . \quad (1.28)$$

Wir haben in (1.25) zwar eine Gleichung, die uns gestattet, die Gesamtenergie eines Moleküls näherungsweise zu bestimmen, wir kennen aber noch nicht die in dieser Gleichung vorkommenden Orbitale ϕ_i , die die HF-Energie E_{HF} minimieren. Wir suchen deshalb als nächstes diese Orbitale unter der Nebenbedingung, dass die ϕ_i 's orthonormiert sind ($\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij} = 0$), da dies eine Voraussetzung zur Ableitung von Gleichung (1.25) war. Dies wird erreicht, indem wir die Gesamtenergie durch Variation der in der Funktion enthaltenen Orbitale minimieren. Dabei werden nicht irgendwelche Parameter fest vorgegebener Funktionen variiert, wie es Gleichung (1.19) nahelegt, sondern wir variieren ganz allgemein die analytische Form der Orbitalfunktionen ϕ_i . Zur gleichzeitigen Berücksichtigung der Nebenbedingungen bietet sich die Methode der Lagrange-Multiplikatoren an. Im folgenden wollen wir voraussetzen, dass die Orbitale reell sind ($\phi_i = \phi_i^*$). Wir bilden:

$$F = E_{HF}(\phi) - \sum_{i,j}^{n/2} \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (1.29)$$

mit E_{HF} aus Gleichung (1.25) und suchen davon das absolute Minimum:

$$\frac{\partial F}{\partial \phi_k} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial E_{HF}}{\partial \phi_k} = \sum_{i,j}^{n/2} \lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \phi_k} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad \text{für } k = 1, 2, \dots, \frac{n}{2} , \quad (1.30)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_{ij}} = 0 \quad \rightarrow \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \text{für } i, j = 1, 2, \dots, \frac{n}{2} . \quad (1.31)$$

Aus (1.31) ist ersichtlich, dass das absolute Minimum von F die Nebenbedingungen erfüllt, daher folgt aus Gleichung (1.29), dass am absoluten Minimum von F gilt: $F =$

E_{HF} . Also ist das absolute Minimum von F gleichbedeutend mit dem Minimum von E_{HF} (1.30) unter der Berücksichtigung der Nebenbedingungen (1.31). Die Variation der Gleichungen (1.30) liefert:

$$\hat{F}(\phi) \cdot \phi_k = \sum_j^{n/2} \phi_j \cdot \lambda_{jk} \quad \text{für } k = 1, 2, \dots, \frac{n}{2} . \quad (1.32)$$

Jede dieser Gleichungen ist eine Eielektronen-Integrodifferentialgleichung für Orbitalzustände eines Elektrons, die über die nichtdiagonalen Lagrange-Multiplikatoren λ_{jk} mit den anderen Differentialgleichungen für ϕ_1, ϕ_2, \dots gekoppelt ist. Im ganzen gibt es $n/2$ Differentialgleichungen, nämlich ebenso viele wie es besetzte Orbitale gibt, die alle die gleiche Form haben. Die ϕ 's der Gleichungen (1.32) sind zwar orthonormal (aufgrund der Nebenbedingung (1.31)), aber keine Eigenfunktionen des Fock-Operators \hat{F} (zur Definition von \hat{F} siehe später), denn wenden wir \hat{F} auf ϕ_k an, so erhalten wir nicht $\phi_k \cdot \text{const.}$, sondern eine Linearkombination der ϕ 's.

Da die Matrix der Lagrange-Multiplikatoren λ hermitesch ist und somit immer durch eine spezielle unitäre Transformationsmatrix U auf Diagonalform gebracht werden kann:

$$U^\dagger \lambda U = (\varepsilon)_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij} \quad \text{mit } UU^\dagger = \mathbf{1} , \quad (1.33)$$

verwenden wir diesen Trick, um die Gleichungen (1.32) zu entkoppeln und damit Pseudo-Eigenwertgleichungen zu erzeugen. Dazu schreiben wir die Gleichungen (1.32) zunächst in Matrix-Form:

$$\hat{F}(\phi) \phi = \phi \lambda \quad \text{mit } \phi = (\phi_1 \ \phi_2 \ \cdots \ \phi_{\frac{n}{2}}), \quad \lambda = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \cdots & \lambda_{1\frac{n}{2}} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \cdots & \lambda_{2\frac{n}{2}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \lambda_{\frac{n}{2}1} & \lambda_{\frac{n}{2}2} & \cdots & \lambda_{\frac{n}{2}\frac{n}{2}} \end{pmatrix}, \quad (1.34)$$

multiplizieren von rechts mit U und fügen UU^\dagger zwischen ϕ und λ ein:

$$\hat{F}(\phi) \cdot [\phi U] = [\phi U] \cdot [U^\dagger \lambda U] . \quad (1.35)$$

Aufgrund dieser Transformation werden nur Zeilen und Spalten der Slaterdeterminante linear kombiniert, so dass die Slaterdeterminanten aus den ursprünglichen und

den transformierten HF-Orbitalen identisch sind. Da $\hat{F}(\phi)$ nur von der Einteilchen-Gesamtdichtematrix abhängt, die sich bei der Transformation der ϕ_i nicht verändert, ist $\hat{F}(\phi) = \hat{F}(\phi \mathbf{U})$, so dass sich der Fock-Operator \hat{F} , die Gesamtenergie E_{HF} und die Gesamtelektronendichte ρ_{HF} nicht durch die unitäre Transformation ändern. Mit (1.33) und $\tilde{\phi} = \phi \mathbf{U}$ erhalten wir dann aus Gleichung (1.35) die Hartree-Fock-Gleichungen, wobei wir aus Gründen der Übersichtlichkeit die Schlange “ \sim ” bei den transformierten Orbitalen weglassen:

$$\hat{F}(\phi) \cdot \phi_i = \varepsilon_i \cdot \phi_i \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, \frac{n}{2} . \quad (1.36)$$

Die spezielle Form von \mathbf{U} , die die λ -Matrix diagonalisiert, wählt aus den vielen gleichwertigen Orbital-Sätzen einen speziellen aus, die sogenannten “kanonischen HF-Orbitale” ϕ_i . Diese Orbitale sind, wie die ursprünglichen Orbitale, orthonormal, da eine unitäre Transformation diese Eigenschaft nicht ändert.

Die Eigenwerte ε_i des Fock-Operators aus Gleichung (1.36) sind die sogenannten “Hartree-Fock-Orbitalenergien” der kanonischen HF-Orbitale ϕ_i (siehe auch Gleichung (1.26)). Der Fock-Operator lautet:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j^{n/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad \text{mit} \quad (1.37)$$

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta(1) - \sum_a^K \frac{Z_a}{r_{a1}} \quad \text{“Einteilchen-Operator“} , \quad (1.38)$$

$$\begin{aligned} \hat{J}_j \cdot \phi_i(1) &= \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d2 \cdot \phi_i(1) \quad \rightarrow \quad \langle \phi_i(1) | \hat{J}_j | \phi_i(1) \rangle = J_{ij} , \quad (1.39) \\ \hat{J}_j &= \text{“Coulomb-Operator“} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{K}_j \cdot \phi_i(1) &= \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d2 \cdot \phi_j(1) \quad \rightarrow \quad \langle \phi_i(1) | \hat{K}_j | \phi_i(1) \rangle = K_{ij} , \quad (1.40) \\ \hat{K}_j &= \text{“Austausch-Operator“} . \end{aligned}$$

Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung (1.38) gibt den Operator der kinetischen Energie eines Elektrons wieder; der zweite Term entspricht dem Operator der potentiellen Energie der Anziehung zwischen einem Elektron und den Kernen.

Der Coulomb-Operator \hat{J}_j (1.39) gibt die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen Elektron 1 und der "Ladungswolke" des Elektrons 2 wieder. Die "Ladungswolke" rührt von der Integration über die Elektronendichte $\phi_j^*(2)\phi_j(2)$ her, die das Potential vom Ort des Elektrons 2 unabhängig macht und damit ein gemitteltes (effektives) Potential erzeugt, in dem sich das Elektron 1 bewegt. Da in (1.37) über alle besetzten Orbitale summiert wird ($\sum_j^{n/2}$), befindet sich das Elektron im gemittelten Potential aller Elektronen, also auch im eigenen. Dies wird jedoch durch das Austauschglied korrigiert, das für $i = j$ mit dem Coulombausdruck identisch wird und daher die Wechselwirkung des Elektrons mit sich selbst eliminiert. Aufgrund des gemittelten Molekülpotentials sind die kanonischen Orbitale meist über weite Bereiche des Moleküls delokalisiert.

Der Austausch-Operator \hat{K}_j (1.40) für $i \neq j$ hat wiederum einen rein quantenmechanischen Ursprung, nämlich das Einanderausweichen von identischen Elementarteilchen mit halbzahligem Spin, wie wir es bei den Austauschintegralen bereits gesehen haben (siehe Seite 26, Punkt 3).

Eine direkte Lösung der Integrodifferentialgleichung (1.36) ist nicht möglich, da der Fock-Operator $\hat{F}(\phi)$ selbst von den Lösungsfunktionen abhängt. Die HF-Gleichungen (1.36) sind von 3. Ordnung in den ϕ 's und stellen damit kein lineares, sondern nur ein pseudolineares Gleichungssystem dar. Man verwendet deshalb iterative Verfahren, die in mehreren zyklischen Schritten die Lösung annähern und schließlich einen Grenzwert, die Hartree-Fock-Grenze (Limit), liefern. Das Verfahren:

$$\hat{F}(\phi_1^{(m)}, \phi_2^{(m)}, \dots, \phi_{n/2}^{(m)}) \cdot \phi_i^{(m+1)} = \varepsilon_i^{(m+1)} \cdot \phi_i^{(m+1)} \quad (1.41)$$

stellt eine besonders primitive, sehr oft nicht konvergierende Iteration dar. So können bei den Berechnungen von größeren Molekülen, angeregten Zuständen oder Systemen mit offenen Schalen während der Iteration Unregelmäßigkeiten oder eine nur langsame Konvergenz auftreten; manchmal ergibt sich sogar ein oszillatorisches Verhalten, d.h., die Ergebnisse pendeln innerhalb bestimmter Bandbreiten hin und her, so dass kein Ende der Rechnung abzusehen ist. In solchen Fällen halten die meisten Programme ein Verfahren bereit, das aus den Ergebnissen der vorhergehenden Iterationsschritte ein gewichtetes

Mittel bildet und dieses in den neuen Zyklus einbringt. Dadurch wird die Konvergenz beschleunigt und eine Dämpfung der Oszillation erreicht. Ausserdem können auch durch die Vernachlässigung von Werten, die nicht in die gewünschte Richtung führen, eventuelle Divergenzen vermieden werden. Auf andere Möglichkeiten zur Erreichung von Konvergenz und Stabilität der Ergebnisse sei auf Richards und Cooper [12] verwiesen.

Zur Lösung der HF-Gleichung gehen wir von einem sinnvollen Satz von Näherungsfunktionen $\phi_1^{(0)}, \phi_2^{(0)}, \dots, \phi_{n/2}^{(0)}$ aus, die mehr oder weniger beliebig angesetzt werden können und z.B. die Lösungen eines einfacheren Verfahrens sind oder von kleineren Systemen übernommen werden. Damit berechnen wir die Operatoren $\hat{J}_j^{(0)}$ und $\hat{K}_j^{(0)}$ nach (1.39) und (1.40) und lösen mit dem entsprechenden Operator $\hat{F}^{(0)}$ die HF-Gleichung (1.36). Aus den erhaltenen Lösungsfunktionen wählen wir entweder die $n/2$ Funktionen $\phi_i^{(1)}$ zu den niedrigsten Orbitalenergien $\varepsilon_i^{(1)}$ aus (die übrigen virtuellen Orbitale werden verworfen) oder die $\phi_i^{(1)}$, die den $\phi_i^{(0)}$ ähnlich sind, oder wir konstruieren aus den $\phi_i^{(m)}$ nach einer konvergenten Methode die $\phi_i^{(m+1)}$, und berechnen daraus mit (1.39) und (1.40) neue $\hat{J}_j^{(1)}$ und $\hat{K}_j^{(1)}$. Der zugehörige Fock-Operator $\hat{F}^{(1)}$ liefert mit Gleichung (1.36) neue Funktionen $\phi_i^{(2)}$ usw. Wir iterieren so lange, bis sich die Ergebnisse für die Wellenfunktionen $\phi_i^{(m)}$ und die Energien $\varepsilon_i^{(m)}$ durch den nächsten Zyklus im Rahmen einer gegebenen Genauigkeitsgrenze nicht mehr verändern. Wenn der Fock-Operator die gleichen Funktionen liefert wie die, aus denen er berechnet wurde, ist das Ergebnis in sich konsistent, solch ein Verfahren wird deshalb auch Self-Consistent-Field (SCF)-Verfahren genannt. Auf diese Weise gelangen wir zu den optimalen Funktionen für die Slaterdeterminante, und für die Energie ist das HF-Limit erreicht.

Die Mehrzahl der Moleküle hat einen Grundzustand mit geschlossenen Schalen. Bei vielen Verbindungen von Übergangsmetallen, bei vielen angeregten Zuständen und Molekülen mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen (z.B. Radikalen) müssen Verfahren für Systeme mit offenen Schalen verwendet werden. In diesem Fall kann die Wellenfunktion nicht durch eine einzige Slaterdeterminante ausgedrückt werden. Aus Symmetriegründen sind dazu mehrere solcher Determinanten mit jeweils anderen Spinorbitalsätzen

nötig, die die gleiche Hartree–Fock–Energie haben und durch eine Linearkombination mit festen Koeffizienten miteinander verknüpft sind. Daneben gibt es eine Reihe anderer SCF–Verfahren, mit denen offene Schalen berechnet werden können. Erwähnt sei das unbeschränkte HF–Verfahren (UHF: Unrestricted Hartree–Fock), in dem die Elektronen mit α – und β –Spin jeweils getrennt durch eine andere HF–Gleichung beschrieben werden. In diesem Modell haben Elektronen mit gepaarten Spins verschiedene Orbitalfunktionen (different orbitals for different spins).

In der Praxis lässt sich das HF–Problem für Atome durch numerische Integration lösen [13], da für Atome eine Separation der Wellenfunktion in Radialanteil und Winkelanteil vorgenommen werden kann. Diese mathematische Vereinfachung entfällt für Moleküle, daher können wir für Moleküle die HF–Gleichungen nicht unmittelbar lösen. Deshalb verwendet man für alle Systeme von quantenmechanischem Interesse meist das analytische SCF–Verfahren von Roothaan und Hall [14].

1.3.2 Roothaan–Verfahren

Roothaan hat als erster vorgeschlagen, die Einelektronen–Wellenfunktionen ϕ_i (sogenannte “Molekülorbitale (MO’s)“) als Linearkombination eines Satzes von m analytischen Basisfunktionen φ_ν anzusetzen, deren Koeffizienten $c_{\nu i}$ variationell zu bestimmen sind. Die Basisfunktionen sind jeweils weitgehend an einem einzigen Atom lokalisiert, deshalb nennt man sie auch “Atomorbitale (AO’s)“ und den Ansatz von Roothaan “LCAO–Ansatz (Linear Combination of Atomic Orbitals)“:

$$\phi_i = \sum_{\nu}^m \varphi_{\nu} c_{\nu i} . \quad (1.42)$$

In der Folge beziehen sich $\mu, \nu, \kappa, \lambda$ auf die Basis–AO’s φ und i, j, k, l auf die MO’s ϕ .

Es ist häufig günstig, eine Eigenwert–Differentialgleichung in Matrixform zu schreiben und durch Auffinden der Eigenwerte und Eigenvektoren zu lösen, da Rechenanlagen gut Vektoren und Matrizen verarbeiten können, aber kaum direkt irgendwelche Funktionen.

Deshalb stellen wir die HF-Gleichung (1.36), die schon variationell bestimmt wurde, in der AO-Basis dar, indem wir (1.42) in (1.36) einsetzen und von links mit φ_μ^* multiplizieren und über den ganzen Raum integrieren:

$$\langle \varphi_\mu | \hat{F} | \phi_i \rangle = \langle \varphi_\mu | \hat{F} \sum_\nu^m \varphi_\nu c_{\nu i} \rangle = \sum_\nu^m F_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad \text{mit } F_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \hat{F} | \varphi_\nu \rangle, \quad (1.43)$$

$$\langle \varphi_\mu | \varepsilon_i | \phi_i \rangle = \langle \varphi_\mu | \varepsilon_i \sum_\nu^m \varphi_\nu c_{\nu i} \rangle = \sum_\nu^m \varepsilon_i S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad \text{mit } S_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle \quad (1.44)$$

$$\rightarrow \sum_\nu^m (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad \text{mit } \mu = 1, 2, \dots, m. \quad (1.45)$$

Die Gleichungen (1.45) heissen ‘‘Roothaan-Gleichungen‘‘. $F_{\mu\nu}$ ist die Matrixdarstellung des Fock-Operators \hat{F} in der AO-Basis $\{\varphi\}$, sie heisst ‘‘Fock-Matrix‘‘. $S_{\mu\nu}$ entspricht der Überlappmatrix der Basisfunktionen und $c_{\nu i}$ ist der Spaltenvektor des i -ten MO's, d.h., die $c_{\nu i}$ stellen das MO ϕ_i (1.42) in der AO-Basis $\{\varphi\}$ dar. (1.45) ist ein lineares homogenes Gleichungssystem aus m Gleichungen für die m Unbekannten $c_{\nu i}$ ($\nu = 1, 2, \dots, m$), das nur dann nichttriviale Lösungen hat, wenn die Säkulardeterminante, die ein Polynom m -ten Grades in ε darstellt, verschwindet:

$$|F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0. \quad (1.46)$$

Das Lösungsproblem einer Differentialgleichung ist damit auf die Berechnung von Matrixelementen (Integralen) und die Lösung von linearen Gleichungssystemen zurückgeführt, d.h., es liegt nun ein algebraisches Eigenwertproblem vor. Das Gleichungssystem ist aber nur pseudolinear, da die Matrixelemente des Fock-Operators \hat{F} (1.37) über den Coulomb-Operator \hat{J} (1.39) und den Austausch-Operator \hat{K} (1.40) wiederum von den ϕ_i und damit den Koeffizienten $c_{\nu i}$ abhängen.

Um die Roothaan-Gleichungen (1.45) zu lösen, müssen wir also zunächst die Matrixelemente $F_{\mu\nu}$ (1.43) berechnen, mit (1.37) erhalten wir:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \langle \varphi_\mu(1) | \hat{F}(1) | \varphi_\nu(1) \rangle \\ &= \langle \varphi_\mu(1) | \hat{h}(1) | \varphi_\nu(1) \rangle + \sum_j^{n/2} \left(2 \langle \varphi_\mu(1) | \hat{J}_j(1) | \varphi_\nu(1) \rangle - \langle \varphi_\mu(1) | \hat{K}_j(1) | \varphi_\nu(1) \rangle \right). \end{aligned} \quad (1.47)$$

Daraus folgt mit (1.38), (1.39), (1.40), wenn ϕ_i durch φ_ν ersetzt wird, und (1.42):

$$\langle \varphi_\mu(1) | \hat{h}(1) | \varphi_\nu(1) \rangle = h_{\mu\nu} , \quad (1.48)$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_\mu(1) | \hat{J}_j(1) | \varphi_\nu(1) \rangle &= \int \varphi_\mu^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) \varphi_\nu(1) d1d2 \\ &= \sum_{\kappa,\lambda}^m c_{\kappa j}^* c_{\lambda j} \int \varphi_\mu^*(1) \varphi_\kappa^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\lambda(2) \varphi_\nu(1) d1d2 \\ &= \sum_{\kappa,\lambda}^m c_{\kappa j}^* c_{\lambda j} [\mu\nu|\kappa\lambda] , \end{aligned} \quad (1.49)$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_\mu(1) | \hat{K}_j(1) | \varphi_\nu(1) \rangle &= \int \varphi_\mu^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\nu(2) \phi_j(1) d1d2 \\ &= \sum_{\kappa,\lambda}^m c_{\kappa j}^* c_{\lambda j} \int \varphi_\mu^*(1) \varphi_\kappa^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\nu(2) \varphi_\lambda(1) d1d2 \\ &= \sum_{\kappa,\lambda}^m c_{\kappa j}^* c_{\lambda j} [\mu\lambda|\kappa\nu] . \end{aligned} \quad (1.50)$$

Setzen wir diese Terme in (1.47) ein, dann erhalten wir für die Matrixelemente $F_{\mu\nu}$ Integrale, die nur noch von der AO-Basis abhängen:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\kappa,\lambda}^m P_{\kappa\lambda} \cdot g_{\mu\nu\kappa\lambda} \quad \text{mit} \quad (1.51)$$

$$g_{\mu\nu\kappa\lambda} = [\mu\nu|\kappa\lambda] - \frac{1}{2} [\mu\lambda|\kappa\nu] \quad \text{“Zweiteilchen-Basisintegrale“} \quad \text{und} \quad (1.52)$$

$$P_{\kappa\lambda} = 2 \sum_j^{n/2} c_{\kappa j}^* c_{\lambda j} \quad \text{“Dichtematrix“}. \quad (1.53)$$

Die Lösung von Gleichung (1.46) ist wiederum nur iterativ möglich. Wir gehen von einem Basissatz $\{\varphi\}$ aus und berechnen damit die Integrale $h_{\mu\nu}$ und die Zweiteilchen-Basisintegrale $g_{\mu\nu\kappa\lambda}$, die im “traditionellen Verfahren“ nur einmal berechnet werden, da sie sich während des iterativen Prozesses nicht ändern. — Von den Vierzentrenintegralen $g_{\mu\nu\kappa\lambda}$ gibt es ca. $\frac{m^4}{8}$ Stück, d.h., bei 200 Basisfunktionen müssen wir bereits 200 Millionen Integrale berechnen, die im Zuge der Rechnung gleichzeitig verfügbar sein müssen. Für

die Berechnung größerer Moleküle muss ein entsprechend großer Basissatz verwendet werden, so dass wir schnell zu einem Rechenzeit- und Speicherplatzproblem gelangen, da die Zahl der Vierzentrenintegrale ins astronomische wächst.— Als nächstes wählen wir sinnvolle Koeffizientensätze $c_{\kappa i}^{(0)}$ für die nullte Näherung und berechnen daraus die genäherte Dichtematrix $P_{\kappa\lambda}^{(0)}$. Aus $h_{\mu\nu}$, $g_{\mu\nu\kappa\lambda}$ und $P_{\kappa\lambda}^{(0)}$ ermitteln wir die Matrixelemente $F_{\mu\nu}^{(0)}$ und lösen dann die Säkulargleichung (1.46).

Da die Eigenwerte einer Matrix unter Ähnlichkeitstransformation erhalten bleiben, können wir durch eine geeignete Folge von solchen die hermitesche F -Matrix auf Diagonalgestalt bringen, was bei symmetrischen Matrizen immer gelingt. Dann stehen auf der Diagonalen die gesuchten Eigenwerte ε_i , d.h. die Wurzeln der Säkulardeterminante (1.46). Für jedes ε_i lässt sich durch Einsetzen in das lineare Gleichungssystem (1.45) ein neuer Satz von Koeffizienten $c_{\kappa j}^{(1)}$, d.h. ein neuer Eigenvektor, erhalten. Mit den $c_{\kappa j}^{(1)}$ berechnen wir die verbesserte Dichtematrix $P_{\kappa\lambda}^{(1)}$ und verfahren zyklisch weiter wie vorher beschrieben. Ist die Basis $\{\varphi\}$ geeignet und groß genug gewählt, wird gegebenenfalls das Hartree-Fock-Limit ebenso gut erreicht wie bei der numerischen Integration, die wesentlich unwirtschaftlicher gelingt als die Ausführung einer Roothaan-Rechnung.

Um das oben angesprochene Speicherplatzproblem für große Moleküle zu umgehen, haben Almlöf und Mitarbeiter [15] die sogenannten "direkten SCF-Verfahren" entwickelt, bei denen die Vierzentrenintegrale nicht extern (auf Festplatte) abgespeichert werden, sondern von Fall zu Fall neu berechnet werden, sobald sie gebraucht werden. Den Aufwand für die Mehrberechnung nimmt man in Kauf, wenn man dadurch mit weniger externem Speicher auskommt. Die direkten SCF-Verfahren erlauben nicht nur die Berechnung großer Moleküle, sondern benötigen im Vergleich zu traditionellen Verfahren auch weniger Rechenzeit (ausser für kleine Moleküle). Zur Zeit sind verschiedene Gruppen [16, 17] dabei, unter Verwendung von lokalisierten MO's, "linear skalierende Algorithmen" zur Reduzierung der Rechenzeit, speziell für korrelierte Verfahren, zu entwickeln. Zum einen wird durch die LMO's die Konvergenz um einen Faktor 20 bis 40 beschleunigt, und zum anderen kann die Korrelationsenergie zwischen "weit" entfernten LMO-Paaren

vernachlässigt werden.

Um einen Ausdruck für die Hartree–Fock–Energie E_{HF} im Roothaan–Formalismus zu erhalten, bei dem die entsprechenden Integralterme nur noch von der AO–Basis abhängen, lösen wir zunächst Gleichung (1.27) nach $\sum_{ij}(2J_{ij} - K_{ij})$ auf, setzen das Ergebnis in (1.28) ein:

$$E_{HF} = \sum_i^{n/2} \varepsilon_i + \sum_i^{n/2} h_{ii} + V_{kk} \quad (1.54)$$

und drücken dann die Einteilchenenergien h_{ii} (1.22) unter Zuhilfenahme des LCAO–Ansatzes (1.42) durch die AO–Basis $\{\varphi\}$ aus:

$$\sum_i^{n/2} h_{ii} = \sum_i^{n/2} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle = \sum_i^{n/2} \sum_{\mu, \nu}^m c_{\mu i}^* c_{\nu i} \langle \varphi_\mu | \hat{h} | \varphi_\nu \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu}^m P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} \quad \text{mit}$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{n/2} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad , \quad (1.55)$$

$h_{\mu\nu}$ entspricht der Matrixdarstellung des Einteilchen–Operators \hat{h} (1.38). Damit ergibt sich für die Hartree–Fock–Roothaan–Energie:

$$E_{HFR} = \sum_i^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu}^m P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + V_{kk} \quad (1.56)$$

mit den schon aus den Gleichungen (1.45) und (1.46) iterativ bestimmten Eigenwerten ε_i .

1.3.3 Populations–Analyse

Mulliken–Populationen

Die Interpretation der Roothaan–Gleichungen im Hinblick auf ihre physikalische Bedeutung stützt sich weitgehend darauf, dass sich nach Mulliken [18] die gesamte Elektronendichte in einem Molekül in Beiträge aufspalten lässt, die von einzelnen AO's oder aber von Überlappungsregionen zweier AO's herrühren.

Für ein geschlossenschaliges Molekül, welches durch eine Ein-Determinanten-Wellenfunktion Φ beschrieben wird, ist die Gesamtelektronendichte ϱ durch die Summe der MO-Dichten aller $\frac{n}{2}$ doppelt besetzten MO's gegeben; mit (1.42) und (1.55) erhalten wir:

$$\varrho = 2 \sum_i^{n/2} \phi_i^* \phi_i = 2 \sum_{\mu,\nu}^m \sum_i^{n/2} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \varphi_\mu^* \varphi_\nu = \sum_{\mu,\nu}^m P_{\mu\nu} \varphi_\mu^* \varphi_\nu . \quad (1.57)$$

Die Dichtematrix $P_{\mu\nu}$ stellt in der Roothaan-Näherung ein Maß dafür dar, wie groß die einzelnen Beiträge der nach $\varphi_\mu^* \varphi_\nu$ "verteilten" Elektronen zur gesamten Elektronendichte sind.

Die über den ganzen Raum integrierte Gesamtelektronendichte ϱ muss gerade die Gesamtelektronenzahl N des Moleküls ergeben:

$$\int \varrho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\mu,\nu}^m P_{\mu\nu} \int \varphi_\mu^* \varphi_\nu d\vec{r} = \sum_{\mu,\nu}^m P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu}^m (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \text{tr}(\mathbf{PS}) = N , \quad (1.58)$$

d.h., auch die Summe aller Matrixelemente $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$ entspricht der Gesamtzahl der Elektronen N im Molekül, also entspricht jedem Matrixelement $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$ ein Bruchteil der Gesamtelektronenzahl. Dieses Resultat legt nahe, die Gesamtelektronenzahl (oder Gesamtelektronendichte) zu splitten und zum einen Molekülbereichen zuzuordnen, die sich an den Kernen befinden und zum anderen Molekülbereichen zuzuordnen, die sich zwischen den Kernen befinden.

So lässt sich die Anzahl der Elektronen, die sich am Kern a befinden, beispielsweise durch:

$$N_a = \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu \in a} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad \text{"Netto-Atom-Ladung"} \quad (1.59)$$

ermitteln, d.h., wir summieren alle die Matrixelemente $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$ auf, die sich auf die AO's φ beziehen, die am Kern a zentriert sind. Die Anzahl der Elektronen, die sich zwischen Kern a und Kern b befinden und die Bindung zwischen diesen beiden Kernen charakterisieren, erhalten wir dann durch:

$$N_{ab} = \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu \in b} (P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} + P_{\nu\mu} S_{\nu\mu}) = 2 \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu \in b} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (1.60)$$

"Bindungs-Ladung" oder "Überlapp-Population",

d.h., wir summieren alle die Matrixelemente $P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$ auf, bei denen die AO's φ_μ am Kern a und die AO's φ_ν am Kern b zentriert sind, und multiplizieren mit 2, da $P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$ symmetrisch ist.

Befinden sich z.B. die AO's φ_1 und φ_2 am Kern a und die AO's φ_3 und φ_4 am Kern b , so erhalten wir:

$$\begin{aligned} N_a &= P_{11}S_{11} + P_{12}S_{12} + P_{21}S_{21} + P_{22}S_{22} \ , \\ N_b &= P_{33}S_{33} + P_{34}S_{34} + P_{43}S_{43} + P_{44}S_{44} \ , \\ N_{ab} &= 2(P_{13}S_{13} + P_{14}S_{14} + P_{23}S_{23} + P_{24}S_{24}) \ , \end{aligned} \quad (1.61)$$

d.h., die entsprechende $P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$ -Matrix wird folgendermaßen aufgeteilt:

$$\left(\begin{array}{cc|cc} \boxed{\begin{array}{cc} P_{11}S_{11} & P_{12}S_{12} \\ & \mathbf{a} \\ P_{21}S_{21} & P_{22}S_{22} \end{array}} & \boxed{\begin{array}{cc} P_{13}S_{13} & P_{14}S_{14} \\ & \mathbf{ab} \\ P_{23}S_{23} & P_{24}S_{24} \end{array}} & & \\ \hline \boxed{\begin{array}{cc} P_{31}S_{31} & P_{32}S_{32} \\ & \mathbf{ab} \\ P_{41}S_{41} & P_{42}S_{42} \end{array}} & \boxed{\begin{array}{cc} P_{33}S_{33} & P_{34}S_{34} \\ & \mathbf{b} \\ P_{43}S_{43} & P_{44}S_{44} \end{array}} & & \end{array} \right) . \quad (1.62)$$

Offenbar gilt für die Gesamtelektronenzahl N auch die folgende Beziehung:

$$\sum_a^K N_a + \sum_{a<b}^K N_{ab} = N \ , \quad (1.63)$$

wobei die Summen über alle Kerne laufen.

Die wesentlichen Nachteile der Mulliken-Populationsanalyse sind:

- Die "Bindungsladung" (1.60) wird zu gleichen Teilen zwischen die Kerne verteilt. Damit kann die bei heteroatomaren Bindungen vorliegende Polarität der "Bindungsdichte" in der elektronischen Ladungsverteilung nicht adäquat erfasst werden.

- Die “Netto-Atom-Ladung“ (1.59) wird vollständig einem Atom zugeordnet, obwohl das Maximum der auf der Basis der am Kern lokalisierten Funktionen berechneten Ladungsdichte in einer größeren Entfernung vom Kern (vielleicht in der Nähe eines Nachbarkerns) liegen kann.
- Es tritt häufig der Fall ein, dass der Beitrag eines Atombasisorbitals zur Elektronenpopulation eines Atoms negativ oder größer als 2 wird.

Da ein Molekül nur ein Gesamt-Elektronensystem besitzt und die Werte für N_a und N_{ab} stark von der gewählten Basis $\{\varphi\}$ abhängen, gibt es keine willkürfreie Aufteilung und Zuordnung der Gesamtelektronendichte zu Bindungen oder Atomen. Entsprechend sind Atomladungen und Bindungspolaritäten so nicht eindeutig definiert. Ein solches Aufspaltungsschema ist jedoch sinnvoll, wenn es der qualitativen chemischen Anschauung entspricht.

Wiberg-Populationen

Neben der Mulliken-Populationsanalyse wurden eine Reihe anderer Aufspaltungsschemata entwickelt. Z.B. hat Wiberg [19] für den Ein-Determinanten-Fall unter Berücksichtigung einer orthonormalen AO-Basis ($S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$, $\mathbf{S} = \mathbf{1}$) und der damit verbundenen Idempotenzbedingung der Dichtematrix: $\mathbf{P} = \frac{1}{2}\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}$ einen Index W_{ab} zur Charakterisierung der “Bindungsordnung“ zwischen Atom a und Atom b vorgeschlagen. Gehen wir von Gleichung (1.58) aus und berücksichtigen die Orthonormalität der AO-Basis und die Idempotenzbedingung, so erhalten wir:

$$N = \text{tr}(\mathbf{P} \mathbf{S}) = \text{tr}(\mathbf{P}) = \frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}) = \frac{1}{2} \sum_{\mu} (\mathbf{P} \mathbf{P})_{\mu\mu} = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} P_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}^2 = ,$$

analog zu Mulliken ((1.59), (1.60), (1.63)) lässt sich dies weiter aufteilen:

$$= \frac{1}{2} \sum_a^K \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu \in a} P_{\mu\nu}^2 + \frac{1}{2} \cdot 2 \sum_{a < b}^K \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu \in b} P_{\mu\nu}^2 = \sum_a^K W_a + \sum_{a < b}^K W_{ab} \quad \text{mit}$$

$$W_{ab} = \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu \in b} P_{\mu\nu}^2 . \quad (1.64)$$

Der Wiberg-Index W_{ab} entspricht der Summe der quadrierten Ausserdiagonalelemente der Dichtematrix zwischen Atom a und Atom b . Die Wiberg-Indizes sind notwendigerweise positive Zahlen und ein großer W_{ab} -Wert deutet auf eine starke Bindung hin.

Mayer-Populationen

Mayer [20] hat das Konzept von Wiberg für den Fall einer nichtorthogonalen AO-Basis verallgemeinert. Für die "Bindungsordnung" M_{ab} zwischen Atom a und Atom b gibt er für ein "closed shell" Molekül an:

$$M_{ab} = \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu \in b} (\mathbf{PS})_{\mu\nu} (\mathbf{PS})_{\nu\mu} . \quad (1.65)$$

M_{ab} geht für den Fall $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ in den Wiberg-Index W_{ab} (1.64) über. Weiter definiert Mayer für ein "closed shell" Molekül die Valenz V_a des Atoms a als die Summe aller "Bindungsordnungen" M_{ab} :

$$V_a = \sum_{b \neq a} M_{ab} . \quad (1.66)$$

Der Valenz-Index V_a wird verallgemeinert, indem zwischen der Gesamtvalenz V_a^{tot} und der freien Valenz V_a^f des Atoms a unterschieden wird. Beispielsweise beträgt die Gesamtvalenz V_a^{tot} bzw. die freie Valenz V_a^f für das Kohlenstoffatom des Methylradikals $\cdot\text{CH}_3$ 4 bzw. 1. Für die entsprechenden Formeln gibt Mayer an:

$$V_a^{tot} = 2 \sum_{\mu \in a} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} - \sum_{\mu, \nu \in a} (\mathbf{PS})_{\mu\nu} (\mathbf{PS})_{\nu\mu} \quad \text{und} \quad (1.67)$$

$$V_a^f = V_a^{tot} - V_a \quad \text{mit } V_a \text{ aus Gleichung (1.66)}. \quad (1.68)$$

Für ein "closed shell" Molekül ist $V_a^{tot} = V_a$, so dass der freie Valenz-Index V_a^f sich dann nach Gleichung (1.68) automatisch zu 0 ergibt.

Natürliche Populationen

Die Grundlage dieser Populationsanalyse bilden die sogenannten "Natürlichen Orbitale (NO's)" nach Löwdin [21]. Zur Ableitung der NO's schauen wir uns zunächst einmal die

Einteilchen-Dichtematrix $\Gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1)$ an:

$$\Gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) = N \int \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \cdot \psi(\vec{x}'_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N , \quad (1.69)$$

wobei \vec{x}_i für die Raum- und Spinkoordinaten \vec{r}_i und $\vec{\sigma}_i$ des i -ten Elektrons steht. Das Diagonalelement der Einteilchen-Dichtematrix entspricht der Elektronendichte $\varrho(\vec{x}_1)$ (mit Hinweis auf den Spin, siehe auch Gleichung (1.115)):

$$\Gamma(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = \varrho(\vec{x}_1) . \quad (1.70)$$

Die Einteilchen-Dichtematrix lässt sich in einer orthonormalen Basis $\{\phi\}$ entwickeln:

$$\Gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) = \sum_{i,j} \phi_i(\vec{x}_1) \Gamma_{ij} \phi_j^*(\vec{x}'_1) , \quad (1.71)$$

wobei Γ_{ij} der Matrixdarstellung der Einteilchen-Dichtematrix $\Gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1)$ in der Basis $\{\phi\}$ entspricht:

$$\Gamma_{ij} = \int \phi_i^*(\vec{x}_1) \Gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) \phi_j(\vec{x}'_1) . \quad (1.72)$$

Für den Fall, dass Γ_{ij} hermitesch ist, lässt sich die orthonormale Basis $\{\phi\}$ so unitär transformieren, dass Γ_{ij} in der transformierten orthonormalen Basis $\{\eta\}$ Diagonalgestalt annimmt:

$$\eta_i = \sum_k \phi_k U_{ki} , \quad \mathbf{U}^\dagger \mathbf{\Gamma} \mathbf{U} = (\gamma)_{ij} = \gamma_i \delta_{ij} \quad \text{mit} \quad \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{1} . \quad (1.73)$$

Die nach den Gleichungen (1.73) definierten Spinorbitale η_i sind dann gerade die natürlichen Spinorbitale. Drücken wir Gleichung (1.71) durch die natürlichen Spinorbitale aus, so nehmen die Einteilchen-Dichtematrix $\Gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1)$ bzw. die Elektronendichte $\varrho(\vec{x}_1)$ die einfachen Formen:

$$\Gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) = \sum_i \gamma_i \eta_i(\vec{x}_1) \eta_i^*(\vec{x}'_1) \quad \text{bzw.} \quad \varrho(\vec{x}_1) = \sum_i \gamma_i |\eta_i(\vec{x}_1)|^2 \quad \text{an.} \quad (1.74)$$

Die γ_i werden als Besetzungszahlen der natürlichen Spinorbitale η_i der Wellenfunktion ψ bezeichnet und liegen zwischen 0 und 1 (die γ_i brauchen also keine ganzen Zahlen zu sein); die Summe der Besetzungszahlen entspricht gerade der Anzahl der Elektronen N :

$$0 \leq \gamma_i \leq 1 \quad \text{und} \quad \sum_i \gamma_i = N . \quad (1.75)$$

Die natürlichen Spinorbitale η_i und die Bestetzungszahlen der natürlichen Spinorbitale γ_i entsprechen nach Gleichung (1.74) den Eigenfunktionen und Eigenwerten der Einteilchen-Dichtematrix $\Gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1)$:

$$\Gamma \eta_j = \gamma_j \eta_j \quad . \quad (1.76)$$

Die Gleichungen (1.74) gelten nicht nur für den Ein-Determinanten-Ansatz der HF-Theorie (hier wären die γ_i für die besetzten Orbitale immer 1 und für die virtuellen Orbitale immer 0, und die NO's η_i würden den HF-MO's entsprechen), sondern ganz allgemein auch für korrelierte Wellenfunktionen, wie die CI-Wellenfunktionen aus Abschnitt 1.4.1, so dass sich die NO's auch zur Durchführung einer Populationsanalyse und zur Berechnung von Eielektronen-Eigenschaften für korrelierte Wellenfunktionen eignen.

Für Moleküle entsprechen die NO's orthonormalen Molekülorbitalen, die sich über das ganze Molekül erstrecken, da die NO's symmetrieadaptiert sind, d.h. sich wie die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Moleküls transformieren. Weinhold und Mitarbeiter [22] verwenden nun für ihre Populationsanalyse anstatt der NO's sogenannte "Natürliche Atomorbitale (NAO's)". Im Gegensatz zu den NO's sind die NAO's orthonormale Atom(Einzentren)-Orbitale, die sich nicht wie symmetrieadaptierte Orbitale des Moleküls transformieren und deshalb an einzelnen Zentren des Moleküls lokalisiert bleiben. Die NAO's werden als Eigenfunktionen einzelner Ein-Atom-Blöcke der Einteilchen-Dichtematrix, die durch einen AO-Basis-Satz konstruiert wurde, erhalten. So wird das NAO, welches an Atom a zentriert ist, erhalten, indem der Block $\Gamma^{(a)}$ der Einteilchen-Dichtematrix Γ diagonalisiert wird.

Die "Natürliche Atomladung" Q_a für das Atom a entspricht nach Weinhold und Mitarbeitern [22] den Diagonal-Dichtematrixelementen in der NAO-Basis η_i , summiert über alle NAO's η_i , die an Atom a zentriert sind:

$$Q_a = \sum_{i=a} \langle \eta_i | \Gamma | \eta_i \rangle \quad . \quad (1.77)$$

Diese Populationsanalyse erfüllt automatisch das Pauli-Prinzip: ($0 \leq \langle \eta_i | \Gamma | \eta_i \rangle \leq 2$, die η_i sind hier nicht als Spinorbitale sondern als Raumorbitale definiert), und die Summe der “Natürlichen Atomladungen“ entspricht der Anzahl der Elektronen: $\sum_a Q_a = N$.

Bei der “Natürlichen Bindungsorbital (NBO)“-Analyse [22] werden durch eine Reihe von Transformationen T aus dem Input-Basissatz verschiedenartige lokalisierte Basissätze (“NAO’s“, “Natürliche Bindungsorbitale (NBO’s)“ und “Natürliche Lokalisierte Molekülorbitale (NLMO’s)“) erzeugt:

$$\text{Input-Basis} \xrightarrow{T} \text{NAO's} \xrightarrow{T} \text{NBO's} \xrightarrow{T} \text{NLMO's} . \quad (1.78)$$

Die NBO's erhalten wir durch Diagonalisierung von 1- und 2-Zentren Blöcken der Einteilchen-Dichtematrix Γ in der NAO-Basis. So wird das NBO, welches zwischen Atom a und Atom b zentriert ist, erhalten, indem der Block $\Gamma^{(ab)}$ der Einteilchen-Dichtematrix in der NAO-Basis diagonalisiert wird. Um die NLMO's zu erzeugen, werden die NBO's zunächst in 2 Gruppen eingeteilt: A) die NBO's, die stark besetzt sind; B) die NBO's die schwach besetzt sind. Die Anzahl der Orbitale der 1. Gruppe ist gleich der Anzahl der besetzten MO's, während der 2. Satz gleich der Anzahl der virtuellen MO's ist. Die unitäre Transformation T_{NLMO} erhalten wir dann, indem wir den Ausserdiagonal(AB)-Block der Einteilchen-Dichtematrix Γ , also $\Gamma^{(AB)}$, durch ein Jacobi-Verfahren zu Null werden lassen. Wird für eine Ein-Determinanten-SCF-Wellenfunktion der Ausserdiagonalblock $\Gamma^{(AB)}$ zu Null, so wird auch $\Gamma^{(BB)}$ zu Null, und $\Gamma^{(AA)}$ nimmt Diagonalgestalt an. Lassen wir hingegen für eine CI-Wellenfunktion $\Gamma^{(AB)}$ zu Null werden, so bleiben $\Gamma^{(AA)}$ und $\Gamma^{(BB)}$ nichtdiagonal, und die NLMO's sind dann keine NO's mehr. Deshalb muss für eine CI-Wellenfunktion zusätzlich die Einteilchen-Dichtematrix Γ in der NLMO-Basis diagonalisiert werden: NLMO's \xrightarrow{T} NO's.

Das Aussehen der NBO's und NLMO's kommt (analog den LMO's aus Kapitel 2) den Vorstellungen des Lewis-Strich-Schema mit Bindungs-Elektronenpaaren und einsamen Elektronenpaaren als Basiseinheiten der Molekülstruktur sehr nahe. Es hat sich gezeigt, dass die “Natürliche Populationsanalyse“ weniger basissatzabhängig ist als die “Mulliken Populationsanalyse“.

Modifizierte Populationen

Ahlrichs und Heinzmann [23] haben eine Populationsanalyse entwickelt, die auf den Besetzungszahlen von sogenannten "Modifizierten Atomorbitalen (MAO's)" basiert, aufbauend auf Arbeiten von Davidson [24] und Roby [25].

Seien \hat{P}_x bzw. \hat{P}_{xy} , \hat{P}_{xyz} etc. die Projektionsoperatoren auf den Raum, der durch die AO's φ_μ des Atoms x bzw. der Atome x und y , x und y und z etc. aufgespannt wird:

$$\hat{P}_{xy\dots} = \sum_{\mu,\nu} |\varphi_\mu\rangle S_{\mu\nu}^{-1} \langle\varphi_\nu| \quad \text{mit} \quad S_{\mu\nu} = \langle\varphi_\mu|\varphi_\nu\rangle, \quad (1.79)$$

wobei die Indizes μ, ν über alle AO's φ der Atome x, y, \dots laufen ($\mu, \nu \in x, y, \dots$). Die MAO's φ_μ werden durch die Bedingung:

$$\text{tr}(\Gamma\hat{P}) = \text{max.} = N \quad (1.80)$$

festgelegt; mit \hat{P} = Projektionsoperator auf den Raum, der durch alle AO's φ_μ aufgespannt wird, Γ = Einteilchen-Dichtematrix (1.69) und N = Anzahl der Elektronen. Es lässt sich dann die Besetzungszahl B_a für das Atom a , die Besetzungszahl B_{ab} für das Atom-Paar ab etc. nach:

$$B_a = \text{tr}(\Gamma\hat{P}_a), \quad B_{ab} = \text{tr}(\Gamma\hat{P}_{ab}), \quad B_{abc} = \text{tr}(\Gamma\hat{P}_{abc}) \quad \text{etc.} \quad (1.81)$$

definieren. Weiter lassen sich aus den Besetzungszahlen sogenannte "Shared Electron Numbers" σ bestimmen, also die Anzahl der Elektronen, die mehreren Atomen zugeordnet werden kann:

$$\begin{aligned} \sigma_{ab} &= B_a + B_b - B_{ab} = \sum_x B_x - \frac{1}{2} \sum'_{x,y} B_{xy}, \\ \sigma_{abc} &= B_a + B_b + B_c - B_{ab} - B_{ac} - B_{bc} + B_{abc} \\ &= \sum_x B_x - \frac{1}{2} \sum'_{x,y} B_{xy} + \frac{1}{3!} \sum'_{x,y,z} B_{xyz} \quad \text{etc.} \end{aligned} \quad (1.82)$$

σ_{ab} bezieht sich auf das Atom-Paar ab und stellt ein Maß für die Bindungsstärke zwischen Atom a und Atom b dar, und σ_{abc} bezieht sich auf das Atom-Tripel abc und ist

im allgemeinen vernachlässigbar, ausser für Moleküle mit 3-Zentren-Bindungen wie bei B_2H_6 .

Als ein Maß für die Ladung des Atoms a geben Ahlrichs und Heinzmann [23] ausserdem an:

$$R_a = B_a - \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \sigma_{ab} + \frac{1}{3} \sum_{b > c (\neq a)} \sigma_{abc} - \dots \quad \text{mit} \quad \sum_a R_a = N \quad (1.83)$$

Die Besetzungszahl eines MAO's ist immer positiv und ≤ 2 :

$$0 \leq B_a \leq 2 m_a, \quad 0 \leq B_{ab} \leq 2(m_a + m_b) \quad \text{etc.} \quad (1.84)$$

mit $m_a =$ Anzahl der AO's des Atoms a ; gleiches gilt für R_a ($0 \leq R_a \leq 2 m_a$). Die so berechneten Populationen erweisen sich (ganz anders als die Populationen nach Mulliken) als ausserordentlich stabil gegenüber Änderungen in der Ausgangsbasis, selbst wenn diese völlig unausgeglichen ist.

1.3.4 Basis-Sätze

Um die Roothaan-Gleichungen zu lösen, muss noch ein letzter Punkt geklärt werden. Die gesuchten Molekülorbitale ϕ_i haben wir nach Gleichung (1.42) als Linearkombinationen von AO's φ_ν dargestellt. Die AO's können ihrerseits als Linearkombinationen von Funktionen b_p einer festen Basis dargestellt werden, d.h., die Basisfunktionen sind mit festen Linearkombinationskoeffizienten $d_{p\nu}$ versehen:

$$\varphi_\nu = \sum_p^L b_p d_{p\nu} \quad \text{mit} \quad L = \text{Anzahl der Basisfunktionen.} \quad (1.85)$$

Die Frage ist nun, welche Funktionen b_p wir für die AO's φ_ν ansetzen? Wie wir wissen, kann grundsätzlich jede Art von regulären (quadratisch integrierbaren) Funktionen verwendet werden, doch mit der Wahl der AO-Basis legen wir fest, wie gut die Rechnung bestenfalls werden kann. In der Praxis haben sich vor allem zwei Klassen von Basisfunktionen durchgesetzt.

- Slaterfunktionen (STO: Slater–Type–Orbitals):

$$b^S = \mathcal{N} r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad \text{mit} \quad (1.86)$$

- n, l, m : Quantenzahlen,
- \mathcal{N} : Normierungsfaktor,
- Y_{lm} : Kugelflächenfunktionen,
- r, ϑ, φ : Kugelkoordinaten,
- α : Orbitalexponent.

Die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms weisen einen slaterfunktionsartigen Verlauf auf.

- Gaussfunktionen (GTO: Gaussian–Type–Orbitals):

- Kartesische Gaussfunktionen, zentriert am Kern a :

$$b^G = \mathcal{N} x_a^{n_x} y_a^{n_y} z_a^{n_z} e^{-\alpha r^2} \quad \text{mit} \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots \quad (1.87)$$

Für $n_x + n_y + n_z = 0, 1, 2$ erhalten wir sogenannte s -, p -, d -artige Gaussfunktionen.

- Reine Gaussfunktionen (lobe functions), die nicht auf den Zentren der Atomkerne lokalisiert sein müssen, so dass sich diesbezüglich eine höhere Flexibilität für die Basis ergibt:

$$b^G = e^{-\alpha r^2} \quad (1.88)$$

Die Gaussfunktionen unterscheiden sich erheblich von den Slater- oder Wasserstofffunktionen; insbesondere fehlt den s -artigen Gaussfunktionen die zur Beschreibung von Molekülfunktionen erforderliche Spitze (cusp) am Kern, zudem fallen die Kurven nach außen stärker als exponentiell ab. Die Slaterfunktionen sind deshalb zur Beschreibung molekularer Systeme besser geeignet. Die physikalischen Vorzüge der Slaterfunktionen werden aber durch die numerischen Vorteile der Gaussfunktionen mehr als ausgeglichen,

da bei der Verwendung von Slaterfunktionen die Vierzentrenintegrale (1.52) sehr kompliziert zu berechnen sind und andererseits die Gaussfunktionen die bemerkenswerte Eigenschaft besitzen, dass das Produkt zweier Gaussfunktionen wieder eine Gaussfunktion ergibt. Somit vereinfacht sich bei der Verwendung von Gaussfunktionen die Berechnung der Vierzentrenintegrale auf die Berechnung von Zweizentrenintegrale, die sogar analytische, geschlossene Lösungen besitzen.

Darüber hinaus kann eine Linearkombination von Gaussfunktionen eine Slaterfunktion approximativ darstellen. Aus diesen Gründen ist es üblich, für die Basisfunktionen der AO's Linearkombinationen von Gaussfunktionen ((1.87) oder (1.88), sogenannte "primitive Gaussfunktionen") mit festen Linearkombinationskoeffizienten und Orbital-exponenten, die durch Optimierung der zugehörigen SCF-Atomprobleme bestimmt werden, anzusetzen. Die entsprechende Basisfunktion wird dann als kontrahierte Gaussfunktion (CGTO: Contracted Gaussian-Type-Orbital) bezeichnet. In der weiteren Rechnung treten dann nur so viele lineare Variationsparameter wie kontrahierte Gaussfunktionen auf. Der Rechenaufwand kann dadurch erheblich reduziert werden.

Für die Kennzeichnung der Basissätze hat sich folgende Terminologie eingebürgert: Bei dem "Minimal-Basissatz" wird ein AO durch eine Basisfunktion dargestellt, bei dem "Double-Zeta-Basissatz" bzw. "Triple-Zeta-Basissatz" wird ein AO durch zwei bzw. drei Basisfunktionen mit variablen Koeffizienten dargestellt. So verwendet man z.B. bei dem sogenannten "6-31G-Basissatz" einen minimalen Basissatz für die inneren Atom-schalen, wobei jedes AO durch 6 Gaussfunktionen approximiert wird (\rightarrow eingefrorene Orbitale), und einen "Double-Zeta-Basissatz" von kontrahierten Gaussfunktionen für die Valenzorbitale, d.h., die Valenzorbitale werden durch je zwei Basisfunktionen pro AO dargestellt, wobei die eine Basisfunktion aus 3 und die andere Basisfunktion aus 1 Gaussfunktion zusammengesetzt ist.

Populationen, die direkt aus den Wellenfunktionen berechnet werden, lassen sich schon aus verhältnismäßig bescheidenen Basissätzen gewinnen. Dasselbe gilt, wenn auch eingeschränkt, für Molekülstrukturen im Grundzustand, für Bindungsabstände und Bindungs-

winkel, Potentialbarrieren und Isomerisierungsenergien. Andere Eigenschaften müssen dagegen mit erweiterten Basissätzen berechnet werden. Bei polaren Molekülen, negativen Ionen oder angeregten Zuständen werden sogenannte “Diffuse Funktionen“ mitgenommen, die relativ kleine Orbitalexponenten enthalten und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in größerem Abstand von den Kernen besser berücksichtigen. Zur Beschreibung der Deformation der Atome im Molekül, von Dipolmomenten und bestimmten Reaktionsenergien (wie Protonenaffinitäten und Hydrierungswärmen) werden sogenannte “Polarisationsfunktionen“ angesetzt, die zu größeren Drehimpulsquantenzahlen gehören. D.h., man nimmt für Wasserstoffatome neben s -Funktionen auch p -Funktionen (und d -Funktionen) und für Atome der ersten Hauptperioden ausserdem Funktionen vom d - (und f -)Orbitaltyp mit.

1.3.5 Stationäre Punkte auf der Potentialhyperfläche

Als nächstes interessieren wir uns für die Struktur eines Moleküls, die charakterisiert ist durch die Abstände zwischen den Atomen und den Winkeln, die sie miteinander bilden. Wir möchten, ausgehend von einer von uns vorgegebenen Molekülstruktur (Startstruktur), die Struktur niedrigster Energie finden. Die HF-Roothaan-Gleichungen (1.45) sind dazu alleine nicht ausreichend, da sie nur die zur Molekülstruktur zugehörige Energie liefern. Deshalb benötigen wir zusätzlich das Potential der Kernbewegung $E_j(\vec{R})$ aus Gleichung (1.14) (siehe auch Gleichung (1.17)), das eine Funktion der K Kernkoordinaten $\vec{R} \equiv \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_K\}$ ist. Der Index j charakterisiert den Elektronenzustand des Systems. Wir können die Positionen der Kerne des betrachteten molekularen Systems auch durch $3K$ kartesische Kernkoordinaten $\vec{X} \equiv \{X_1, X_2, \dots, X_{3K}\}$ beschreiben:

$$E_j(\vec{R}) \equiv E_j(X_1, X_2, \dots, X_{3K}) . \quad (1.89)$$

(1.89) stellt eine $3K$ -dimensionale Hyperfläche in einem $(3K + 1)$ -dimensionalen Raum dar und wird deshalb auch als “Potentialhyperfläche“, “Born-Oppenheimer-Hyperfläche“ oder “Potential-Energy-Surface (PES)“ bezeichnet.

Die Minima von E_j entsprechen Kernabständen minimaler Energie und charakterisieren stabile Kernlagen des Moleküls im j -ten elektronischen Zustand. Um nun gewisse ausgezeichnete Punkte (wie Minima oder Sattelpunkte) auf der PES zu bestimmen, werden Energiegradien berechnet (der Index j zur Kennzeichnung des Elektronenzustands wird der Einfachheit halber weggelassen):

$$\vec{\nabla}E(X_1, X_2, \dots, X_{3K}) \equiv \{f_1, f_2, \dots, f_{3K}\} \quad \text{mit}$$

$$f_i = \frac{\partial E}{\partial X_i} \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, 3K . \quad (1.90)$$

$\vec{\nabla}E$ entspricht dem Vektor der $3K$ ersten Ableitungen des Potentials nach den Kernkoordinaten. Pulay [26] hat für die direkte Berechnung von Energiegradien analytische Ausdrücke abgeleitet; erst dadurch kann die quantenmechanische Bestimmung von Molekülstrukturen routinemäßig durchgeführt werden. An einem stationären Punkt $\vec{X}^0 \equiv \{X_1^0, X_2^0, \dots, X_{3K}^0\}$ der Born–Oppenheimer–Hyperfläche verschwinden sämtliche erste Ableitungen des Born–Oppenheimer–Potentials E :

$$f_i^0 = \left. \frac{\partial E}{\partial X_i} \right|_{\vec{X}=\vec{X}^0} = 0 \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, 3K . \quad (1.91)$$

Die negativen f_i entsprechen den Kräften, die auf die Kerne wirken. Schauen wir uns einen nicht–Gleichgewichtspunkt auf der PES an, so zeigen die Kräfte in die Richtung der stationären Punkte. An einem stationären Punkt angelangt, verschwinden die Kräfte.

Um eine Klassifizierung der stationären Punkte nach verschiedenen Typen (Minima, Maxima, Sattelpunkte) vorzunehmen, müssen zusätzlich die zweiten Ableitungen des Potentials am stationären Punkt \vec{X}^0 bestimmt werden:

$$k_{ij}^0 = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial X_i \partial X_j} \right|_{\vec{X}=\vec{X}^0} \quad \text{für } i, j = 1, 2, \dots, 3K . \quad (1.92)$$

Die k_{ij} –Matrix wird Hessesche Matrix oder Kraftkonstantenmatrix genannt. Das Verhalten der Kerne in der Nähe eines stationären Punktes der PES wird entscheidend von den Eigenwerten der k_{ij} –Matrix bestimmt. Die $(3K \times 3K)$ –Matrix k_{ij} ist reell und symmetrisch und hat $3K$ reelle Eigenwerte. Für eine nichtlineare Kernanordnung sind

mindestens sechs Eigenwerte der k_{ij} -Matrix gleich Null (für eine lineare Kernanordnung mindestens fünf). Das kommt daher, dass das Potential E von den Koordinaten, welche die Translation und die Rotation des Gesamtsystems beschreiben, nicht abhängt und dass an einem stationären Punkt die Gleichungen (1.91) gelten.

- Wenn die Matrix k_{ij}^0 *keinen* negativen Eigenwert hat, dann ist der stationäre Punkt \vec{X}^0 ein *lokales Minimum* und es treten bei einer infinitesimalen Verrückung aus dem stationären Punkt nur rüchtreibende Kräfte auf. Ist das Minimum ausserdem so tief, dass wenigstens ein Quantenzustand der Kernbewegung (Nullpunktschwingung) gut “hineinpasst“, so liegt ein lokal stabiles Molekül vor, welches auch als Born–Oppenheimer–Molekül bezeichnet wird.
- Hat die Matrix k_{ij}^0 *einen* negativen Eigenwert, so weist die Potentialfläche am stationären Punkt \vec{X}^0 einen *einfachen Sattelpunkt* auf; es gibt dann eine Richtung (definiert durch den zum Eigenwert gehörenden Eigenvektor), in der das Potential nach unten gekrümmt, d.h. konkav ist. Stationäre Punkte, in denen die k_{ij}^0 -Matrix zwei negative Eigenwerte besitzt, heissen zweifache Sattelpunkte usw. Von besonderem Interesse sind einfache Sattelpunkte; sie entsprechen Übergangskonfigurationen zwischen Gebieten niedrigeren Potentials und kennzeichnen entweder den Übergang zwischen zwei Konformationen eines Moleküls oder eine andere chemische Umlagerung. Die Kenntnis der Übergangskonfiguration erlaubt eine einfache Abschätzung von Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen.

1.3.6 Virial–Theorem, Hellmann–Feynman–Theorem und chemische Bindung

Virial–Theorem

Betrachten wir ein System in einem gebundenen stationären Zustand ψ , welcher der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (1.10): $\hat{H}\psi = E\psi$ genügt. Ausserdem sei \hat{A} irgendein

linearer, zeitunabhängiger Operator. Dann ist der Erwartungswert des Kommutators von \hat{H} und \hat{A} null:

$$\begin{aligned} \int \psi^* [\hat{H}, \hat{A}] \psi d\tau &= \langle \psi | \hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} \hat{A} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} \hat{H} | \psi \rangle \\ &= \langle \hat{H} \psi | \hat{A} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} \hat{H} | \psi \rangle = E \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle - E \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\ &= 0 \quad \text{“Hypervirial-Theorem“ [27].} \end{aligned} \quad (1.93)$$

Für obige Ableitung haben wir ausgenutzt, dass \hat{H} hermitesch ist; dies gilt, falls ψ für $\pm\infty$ zu 0 wird. Das Theorem gilt nicht für kontinuierliche stationäre Zustände. Die Aussage des Hypervirial-Theorems ist die, dass die Erwartungswerte zeitunabhängiger Operatoren von Systemen in stationären Zuständen sich mit der Zeit nicht ändern.

Berücksichtigen wir nun den Spezialfall, dass \hat{A} gegeben ist durch:

$$\hat{A} = \sum_i \hat{q}_i \hat{p}_i = -i \sum_i q_i \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (1.94)$$

mit den Orts- und Impulsoperatoren \hat{q}_i und \hat{p}_i und den Ortskoordinaten q_i , so erhalten wir aus dem Hypervirial-Theorem das sogenannte “quantenmechanische Virial-Theorem“:

$$\left\langle \psi \left| \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right| \psi \right\rangle = 2 \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle \quad \longleftrightarrow \quad \left\langle \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = 2 \langle T \rangle, \quad (1.95)$$

welches, wie schon erwähnt, nur für gebundene stationäre Zustände gilt. Ist die potentielle Energie V darüber hinaus eine homogene Funktion n -ten Grades, so ergibt sich durch die Berücksichtigung von Euler’s-Theorem:

$$\sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} = nV, \quad (1.96)$$

und das Virial-Theorem vereinfacht sich zu:

$$2 \langle T \rangle = n \langle V \rangle. \quad (1.97)$$

Für stationäre Zustände gilt ausserdem: $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$, d.h., die Gesamtenergie ist die Summe aus dem Erwartungswert der kinetischen Energie und dem Erwartungswert

der potentiellen Energie. Berücksichtigen wir dies, so lässt sich Gleichung (1.97) auch folgendermaßen schreiben:

$$\langle V \rangle = \frac{2E}{n+2} \quad \text{oder} \quad \langle T \rangle = \frac{nE}{n+2} . \quad (1.98)$$

Die potentielle Energie eines Atoms ist (bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung) eine homogene Funktion -1 . Grades. Das Virial-Theorem (1.98) liefert dann:

$$E = \frac{1}{2}\langle V \rangle = -\langle T \rangle , \quad \text{also das Verhältnis:} \quad \begin{array}{ccc} E & : & \langle V \rangle & : & \langle T \rangle \\ -1 & : & -2 & : & 1 \end{array} . \quad (1.99)$$

Für Moleküle hat das Virial-Theorem nicht mehr die einfache Form (1.97), die für Atome gilt, da die potentielle Energie eines Moleküls keine homogene Funktion n -ten Grades ist und somit das Euler-Theorem nicht angewendet werden kann. Hellmann [28] und Slater [29] haben das Virial-Theorem für mehratomige Moleküle (in Born-Oppenheimer-Näherung) abgeleitet:

$$2\langle T_e \rangle = -\langle V \rangle - \sum_{a<b}^K R_{ab} \frac{\partial E}{\partial R_{ab}} , \quad (1.100)$$

$$\langle T_e \rangle = -E - \sum_{a<b}^K R_{ab} \frac{\partial E}{\partial R_{ab}} , \quad (1.101)$$

$$\langle V \rangle = 2E + \sum_{a<b}^K R_{ab} \frac{\partial E}{\partial R_{ab}} . \quad (1.102)$$

E entspricht dem Potential der Kernbewegung aus Gleichung (1.14), den Index j zur Kennzeichnung des Elektronenzustands lassen wir der Einfachheit halber weg. R_{ab} entspricht dem Abstand zwischen Kern a und Kern b , die Summe läuft über alle Kernpaare. $\langle T_e \rangle$ ist der Erwartungswert der kinetischen Energie der Elektronen (die Kerne werden als ruhend betrachtet und weisen somit keine kinetische Energie auf), und $\langle V \rangle$ ist der Erwartungswert der elektronischen potentiellen Energie.

Befindet sich das Molekül im Gleichgewichtszustand, so verschwinden die Ableitungen

des Potentials der Kernbewegung nach den Kernabständen:

$$\sum_{a < b}^K R_{ab} \left. \frac{\partial E}{\partial R_{ab}} \right|_{R_e} = 0 . \quad (1.103)$$

Das Virial–Theorem gilt somit für Moleküle im Gleichgewicht in der einfachen Form wie für Atome:

$$2\langle T_e \rangle|_{R_e} = -\langle V \rangle|_{R_e} , \quad (1.104)$$

$$\langle T_e \rangle|_{R_e} = -E(R_e) , \quad (1.105)$$

$$\langle V \rangle|_{R_e} = 2E(R_e) \quad (1.106)$$

$$\rightarrow \begin{array}{ccc} E(R_e) & : & \langle V \rangle|_{R_e} & : & \langle T_e \rangle|_{R_e} \\ -1 & : & -2 & : & 1 \end{array} . \quad (1.107)$$

Führen wir eine quantenmechanische Näherungsrechnung für ein Molekül im Gleichgewichtszustand durch, so lässt sich die Güte der Rechnung nach dem Virial–Theorem durch das Verhältnis $-\frac{\langle V \rangle|_{R_e}}{\langle T_e \rangle|_{R_e}} = 2$ überprüfen.

Chemische Bindung

Nachfolgend wird eine qualitative Erklärung für das Wechselspiel zwischen kinetischer und potentieller Energie beim Zustandekommen der chemischen Bindung gegeben, die auf Hellmann [28,30] und Ruedenberg [31] zurückgeht. Der Erwartungswert des Impulses der Elektronen ist für einen stationären Zustand null ($\langle \vec{p} \rangle = 0$), also gilt folgender Zusammenhang zwischen der Unschärfe des Impulses und der kinetischen Energie der Elektronen:

$$(\Delta \vec{p})^2 = \left\langle (\vec{p} - \langle \vec{p} \rangle)^2 \right\rangle = \langle \vec{p}^2 \rangle = 2m \cdot \langle T_e \rangle . \quad (1.108)$$

Betrachten wir nun zwei Atome, die sich annähern. Sind die Atome nahe genug, dass ihre Atomwellenfunktionen genügend überlappen können (\rightarrow “quantenmechanische Interferenz“), so haben die Elektronen nun mehr Raum zur Verfügung im Vergleich zu den

separierten Atomen, d.h., die Ortsunschärfe $(\Delta\vec{r})^2$ wird größer. Wegen der Heisenbergschen Unschärfebeziehung wird die Impulsunschärfe $(\Delta\vec{p})^2$ deshalb kleiner und somit nach Gleichung (1.108) auch die kinetische Energie der Elektronen $\langle T_e \rangle$:

$$(\Delta\vec{r})^2 (\Delta\vec{p})^2 \geq \frac{1}{4} \quad \text{und} \quad (\Delta\vec{r})^2 \uparrow \quad \longrightarrow \quad (\Delta\vec{p})^2 \downarrow \quad \text{und} \quad \langle T_e \rangle \downarrow . \quad (1.109)$$

Gleichzeitig werden die Elektronen aus ihrem energetisch günstigen Potential in Kernnähe auf die Bindungsmittle "gezogen", wo ein ungünstigeres Potential herrscht, d.h., die potentielle Energie wird erhöht: $\langle V \rangle \uparrow$.

Da die kinetische Energie der Elektronen erniedrigt wird und somit die Elektronen sich langsamer bewegen, kontrahiert sich nun die "Elektronenwolke", d.h., die Ortsunschärfe $(\Delta\vec{r})^2$, speziell in Richtung der Kernverbindungsline, wird nun kleiner, und dadurch steigt die kinetische Energie der Elektronen, speziell die Komponenten senkrecht zur Kernverbindungsline, wieder an:

$$(\Delta\vec{r})^2 \downarrow \quad \longrightarrow \quad (\Delta\vec{p})^2 \uparrow \quad \text{und} \quad \langle T_e \rangle \uparrow . \quad (1.110)$$

Da die Elektronen durch die Kontraktion der "Elektronenwolke" nun auch in Kernnähe angehäuft werden, wird die potentielle Energie günstiger, d.h., sie sinkt: $\langle V \rangle \downarrow$.

Sinkt die potentielle Energie $\langle V \rangle$ stärker als die kinetische Energie der Elektronen $\langle T_e \rangle$ steigt, so erhalten wir aus den separierten Atomen ein gebundenes Molekül, falls zusätzlich mindestens ein Schwingungsniveau vorliegt. Fassen wir noch einmal kompakt zusammen, wobei mit "M" das Molekül und mit "A" die Atome bezeichnet werden:

$$\begin{aligned} \text{Es gilt: } (\Delta\vec{r})_M < (\Delta\vec{r})_A &\longrightarrow \langle T_e \rangle_M > \langle T_e \rangle_A \quad \mathbf{aber} \quad \langle V \rangle_M \ll \langle V \rangle_A \\ &\longrightarrow E_M < E_A \quad \rightarrow \text{ gebundenes Molekül.} \end{aligned} \quad (1.111)$$

Weiter gilt für ein gebundenes Molekül im Gleichgewichtszustand unter Berücksichtigung des Virial-Satzes:

$$\begin{aligned} \Delta E = E_M - E_A < 0 \quad \text{und} \quad \Delta V = \langle V \rangle_M - \langle V \rangle_A = 2 \Delta E < 0 \quad \text{und} \\ \Delta T = \langle T_e \rangle_M - \langle T_e \rangle_A = -\Delta E > 0 . \end{aligned} \quad (1.112)$$

Hellmann–Feynman–Theorem

Bei der obigen Diskussion über die chemische Bindung haben wir die kinetische Energie ins Zentrum der Diskussion gerückt. Mit dem “Hellmann–Feynman–Theorem“ [30, 32] können wir aber auch einen völlig entgegengesetzten Standpunkt zu Wort kommen lassen, bei dem die kinetische Energie scheinbar völlig unberücksichtigt bleibt. In seiner allgemeinen Form lautet das Hellmann–Feynman–Theorem:

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \psi d\tau . \quad (1.113)$$

ψ ist die **exakte** Wellenfunktion eines Moleküls in einer bestimmten festen Kern–Anordnung und Eigenfunktion zum Hamilton–Operator \hat{H}_λ , der vom Parameter λ abhängt.

Wir können die Kraft, die auf einen Kern wirkt, berechnen, indem wir die Potentialfläche $E(R)$ aus Gleichung (1.14) nach den Kernkoordinaten differenzieren. Betrachten wir ein 2–atomiges Molekül mit dem Kernabstand R_{ab} , welches in z –Richtung liegt, dann erhalten wir aus dem allgemeinen Hellmann–Feynman–Theorem (1.113) das “Elektrostatische Theorem“:

$$\frac{\partial E_z}{\partial z} = -f_z = \int \frac{\partial V_{ek}}{\partial z} \varrho(\vec{r}) d\tau - \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}^2} . \quad (1.114)$$

V_{ek} entspricht der Kern/Elektron–Anziehung und $\varrho(\vec{r})$ der Elektronendichte. Diese Gleichung stellt die Kraft dar, die die übrigen Kerne sowie die Ladungsverteilung der Elektronen rein elektrostatisch auf den betrachteten Kern ausüben. Bei Kenntnis der Ladungsverteilung der Elektronen können wir alle im Molekül auftretenden Kräfte berechnen. Somit lassen sich Stabilitätsfragen einfach nach den Regeln der klassischen Elektrostatik berechnen. Da die effektive Kraft, die auf den betrachteten Kern wirkt, rein elektrostatischer Natur ist, bestätigt sich, dass keine “mysteriösen quantenmechanischen Kräfte“ im Molekül wirken.

So schön das Hellmann–Feynman–Theorem vom theoretischen Standpunkt ist, so unbrauchbar ist es häufig für die Praxis. Das liegt daran, dass bei seiner Ableitung davon Gebrauch gemacht wird, dass die Wellenfunktion ψ die Schrödingergleichung **exakt**

löst. Solche Wellenfunktionen kennt man aber in der Regel nicht, und wir können völlig falsche Ergebnisse erhalten, wenn wir, ausgehend von genäherten Ladungsdichten, die Kräfte nach ihm berechnen möchten. Die Eliminierung der kinetischen Energie ist auch nur scheinbar, da wir diese zur Berechnung der Ladungsverteilung benötigen. Ohne den Term der kinetischen Energie, nur dem Gesetz der Elektrostatik überlassen, würde ausserdem jede statische Ladungsverteilung in sich zusammenfallen.

1.4 Elektronenkorrelation

Die HF-Näherung liefert zwar für die Gesamtenergie eines Moleküls recht gute Werte (Fehler unter 1%), aber die Bindungsenergie als Differenz zwischen der Energie der Atome und der Energie des Moleküls kommt um mehrere Elektronenvolt (eV) zu klein heraus (F_2 ist auf HF-Niveau sogar instabil). Schwingungsfrequenzen kommen um ca. 10% zu groß heraus, und für Anregungsenergien erhalten wir keine verlässlichen Werte. Die auf HF-Niveau ermittelten Elektronendichteverteilungen sind hingegen meist akzeptabel, und Gleichgewichtsgeometrien kommen recht gut heraus. So erhalten wir Dipolmomente mit einer Genauigkeit von wenigen zehntel Debye und Gleichgewichtsgeometrien mit einer Genauigkeit von wenigen Pikometern.

Das HF-Verfahren liefert häufig für Energieunterschiede keine akzeptablen Ergebnisse, weil es darauf beruht, dass die Gesamtwellenfunktion durch ein Produkt von N Eielektronen-Wellenfunktionen dargestellt wird. Nun ist aber aus der mathematischen Statistik bekannt, dass ein Produkt-Ansatz $g(x, y) = f_1(x) \cdot f_2(y)$ nur dann gültig ist, wenn die Variablen x und y unabhängig voneinander sind, andernfalls bezeichnen wir die Variablen als korreliert. Da die Elektronen sich nicht unabhängig voneinander bewegen, können mit dem Produkt-Ansatz die Elektronenkorrelationen nicht erfasst werden.

Für die Elektronenkorrelation gibt es im wesentlichen zwei bzw. drei Ursachen. Die eine hat damit zu tun, dass sich Elektronen gleichen Spins aufgrund des Pauliprinzips ausweichen (\rightarrow Fermi-Korrelation, siehe auch Seite 26, Punkt3). Die andere Ursache

der Elektronenkorrelation beruht auf der Coulombschen Abstoßung der Elektronen (\rightarrow Coulomb-Korrelation, siehe auch Seite 25, Punkt 2); und zwar gibt es eine mehr unspezifische "Ausweichbewegung", die dynamische Korrelation, und zum Teil drastische Kopplungen von Bewegungszuständen fast gleicher Energie, die Entartungs- oder nicht-dynamische Korrelation. Um uns die Korrelations-Effekte zu veranschaulichen, führen wir die Einteilchendichte $\varrho(\vec{r}_1)$ und die Paardichte $\pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ein.

Die Wahrscheinlichkeit, irgendeines der N Elektronen eines Moleküls ohne Hinweis auf den Spin an der Stelle \vec{r}_1 zu finden, ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \varrho(\vec{r}_1) &= N \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{\sigma}_N) \cdot \\ &\quad \cdot \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{\sigma}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N d\vec{\sigma}_1 d\vec{\sigma}_2 \dots d\vec{\sigma}_N \quad . \quad (1.115) \end{aligned}$$

Analog ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, gleichzeitig ein Elektron an der Stelle \vec{r}_1 und ein beliebiges anderes an der Stelle \vec{r}_2 zu finden, durch:

$$\begin{aligned} \pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{N(N-1)}{2} \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{\sigma}_N) \cdot \\ &\quad \cdot \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{\sigma}_N) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N d\vec{\sigma}_1 d\vec{\sigma}_2 \dots d\vec{\sigma}_N \quad . \quad (1.116) \end{aligned}$$

Würden sich nun die Elektronen unabhängig voneinander bewegen, so müsste gelten:

$$\pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N-1}{2 \cdot N} \varrho(\vec{r}_1) \varrho(\vec{r}_2) \quad \rightarrow \quad \frac{\pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\varrho(\vec{r}_1) \varrho(\vec{r}_2)} = \text{const.} \quad . \quad (1.117)$$

Tatsächlich hängt die Paardichte $\pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ von den Einteilchendichten $\varrho(\vec{r}_1)$ und $\varrho(\vec{r}_2)$ nicht nach Gleichung (1.117) ab, sondern ist für den Fall, dass die Elektronen sich nahe kommen, im allgemeinen kleiner, als wir nach obiger Gleichung erwarten würden, da für kleine Abstände die Elektronen im allgemeinen einander etwas mehr ausweichen, als statistisch unabhängige Teilchen dies tun würden.

Betrachten wir als erstes die Fermi-Korrelation. Tragen wir die Wahrscheinlichkeitsdichte $\pi^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, gleichzeitig ein Elektron mit α -Spin an der Stelle \vec{r}_1 und ein anderes auch mit α -Spin an der Stelle \vec{r}_2 zu finden, gegen den Abstand der beiden Elektronen schematisch auf, so erhalten wir die Abbildung 1.1.

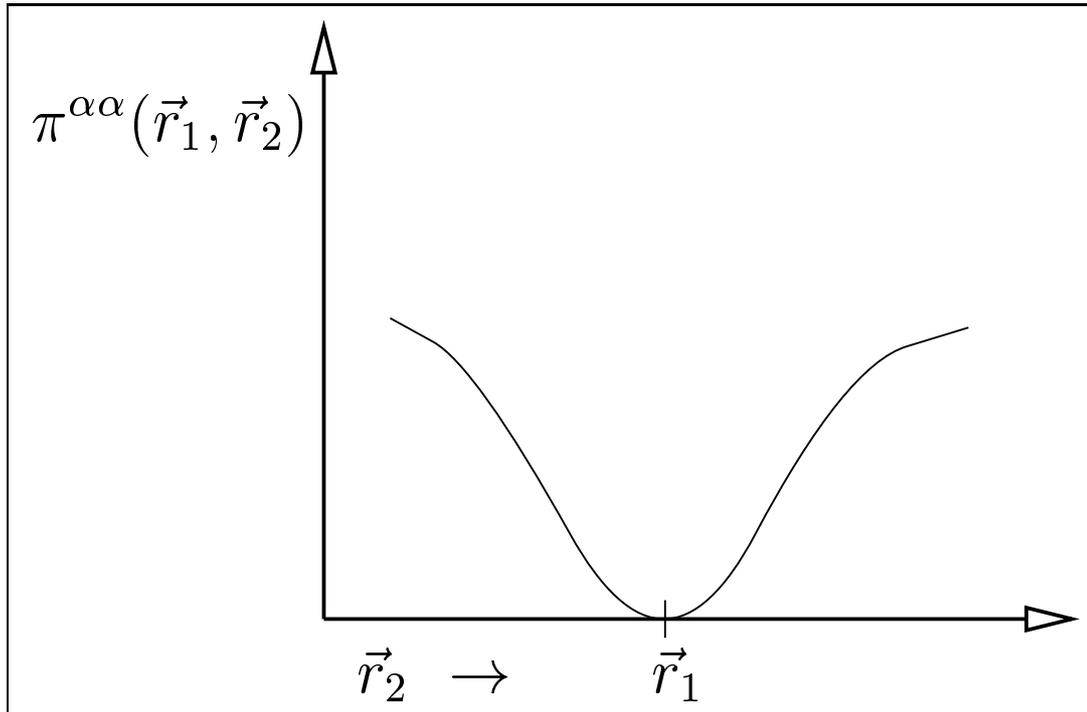


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Fermi-Lochs nach W. Kutzelnigg [33]

Die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen mit gleichem Spin an derselben Stelle zu finden, verschwindet. Zwei Elektronen mit gleichem Spin können sich nicht beliebig nahe kommen. Jedes Teilchen ist gewissermaßen von einem Loch in der Verteilung der anderen Elektronen umgeben. Dieses Loch wird Fermi-Loch genannt. Die Fermi-Korrelation wird bereits in der HF-Näherung durch die Verwendung einer antisymmetrischen Wellenfunktion (\rightarrow Pauli-Prinzip) berücksichtigt, dies führt ja gerade zu den Austauschintegralen. Die in der HF-Näherung nicht berücksichtigte Elektronenkorrelation beruht deshalb darauf, dass das Ausweichen der Elektronen als Folge ihrer Coulombschen Abstoßung vernachlässigt wird. Die Coulomb-Korrelation führt dazu, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte $\pi^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, gleichzeitig ein Elektron mit α -Spin an der Stelle \vec{r}_1 und ein anderes mit β -Spin an der Stelle \vec{r}_2 zu finden, in der Nähe von $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ oft kleiner ist (\rightarrow Coulomb-Loch) als für statistisch unabhängige Teilchen ($\varrho^\alpha(\vec{r}_1) \cdot \varrho^\beta(\vec{r}_2)$). Im Gegensatz zur Paardichte der Fermi-Korrelation $\pi^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ verschwindet $\pi^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ für $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$

nicht, da sich Elektronen mit parallelem Spin mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit am gleichen Ort aufhalten können, siehe Abbildung 1.2.

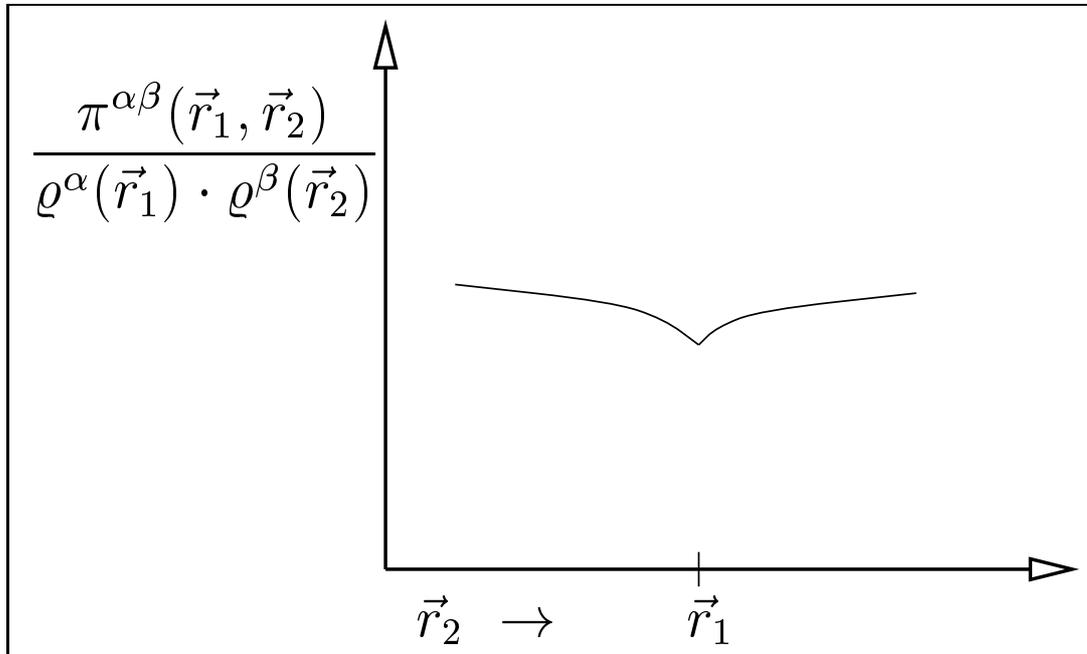


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Coulomb-Lochs nach W. Kutzelnigg [33]

Um der Elektronenkorrelation Rechnung zu tragen, wurden deshalb Verfahren entwickelt, die über die HF-Näherung hinausgehen. Diese weiterführenden Theorien gehen im allgemeinen von den HF-Rechnungen aus und benutzen deren Ergebnisse als Ansatz für die nullte Näherung. Dementsprechend können eine sogenannte Korrelationsenergie und Korrelationsfunktion:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{kor.}} &= E_{\text{nrel.}} - E_{\text{HF}} , \\
 \psi_{\text{kor.}} &= \psi_{\text{nrel.}} - \Phi_{\text{HF}}
 \end{aligned}
 \tag{1.118}$$

angegeben werden, die jeweils durch die Differenz aus den (nicht-relativistischen (nrel.)) "exakten" Ergebnissen und den entsprechenden HF-Grenzwerten definiert sind. In beiden Näherungsstufen wird die nicht-relativistische Näherung vorausgesetzt und die Elek-

tronenbewegung nur im Feld der ruhenden Kerne berechnet (\rightarrow Born–Oppenheimer–Näherung). Die drei wichtigsten Verfahren zur Verbesserung der HF–Näherung sind die Konfigurationsmischung (CI: Configuration–Interaction) einschließlich ihrer verwandten Verfahren, auf die nachfolgend eingegangen wird, die Clusterentwicklung (CC: Coupled Cluster), die in Abschnitt 1.4.2 besprochen wird, und die Störungstheorie (PT: Perturbation Theory), die in Abschnitt 1.4.3 behandelt wird.

1.4.1 Konfigurationsmischung

In der HF–Theorie wird für die Wellenfunktion ψ (1.14) eine einzige Slaterdeterminante Φ (1.20) angesetzt. Bei der Rechnung wird jedesmal nach optimalen Orbitalen gesucht, die die Energie des betrachteten Zustandes minimieren. Eine Erweiterung über diese Näherung hinaus besteht darin, dass für die Wellenfunktion ψ eine Linearkombination von Slaterdeterminanten Φ_l (Konfigurationsfunktionen) angesetzt wird, die jeweils aus besetzten und unbesetzten (virtuellen) HF–MO's ϕ bestehen [34]:

$$\psi = \sum_l a_l \Phi_l . \quad (1.119)$$

Jede Konfigurationsfunktion Φ_l repräsentiert eine andere Elektronenverteilung. Mit Gleichung (1.119) schaffen wir die Möglichkeit, die Gesamtwellenfunktion ψ durch eine Überlagerung von verschiedenen Elektronenverteilungen aufzubauen, von denen jede einzelne zwar die Elektronenkorrelation vernachlässigt; bestimmen wir aber die Parameter a_l durch Energieminimierung, so bildet sich eine Gesamtwellenfunktion heraus, die der Elektronenkorrelation Rechnung trägt. Eine Variation der Koeffizienten a_l führt analog zu den Roothaan–Gleichungen (1.45) und (1.46) auf ein lineares homogenes Gleichungssystem und die zugehörige Säkulardeterminante:

$$\sum_l (H_{kl} - ES_{kl})a_l = 0 \quad \text{und} \quad |H_{kl} - ES_{kl}| = 0 \quad (1.120)$$

$$\text{mit} \quad H_{kl} = \langle \Phi_k | \hat{H} | \Phi_l \rangle \quad \text{und} \quad S_{kl} = \langle \Phi_k | \Phi_l \rangle .$$

Um eine CI-Rechnung durchzuführen, lösen wir zunächst die Roothaan-Gleichungen (1.45), um die Eielektronen-Molekülorbitale ϕ_i als Linearkombinationen der AO's φ_ν zu bestimmen. Aus den MO's ϕ_i konstruieren wir dann die Mehrelektronen-Konfigurationsfunktionen Φ_l und drücken die Gesamtwellenfunktion ψ durch eine Linearkombination dieser Slaterdeterminanten aus. Da die verschiedenen Slaterdeterminanten orthogonal sind (falls dies für die MO's ϕ_i zutrifft), können die Eigenwerte der Säkulardeterminante (1.120) wiederum durch Diagonalisierung der H_{kl} -Matrix gewonnen werden. Setzen wir den tiefsten Eigenwert in das lineare Gleichungssystem (1.120) ein, so erhalten wir die Koeffizienten a_l und mit (1.119) die Gesamtwellenfunktion ψ , die den tiefsten Zustand des betrachteten Systems beschreibt. Die anderen Eigenwerte gehören jeweils zu einem energetisch höheren (angeregten) Zustand des Moleküls.

Zur Konstruktion der Wellenfunktion ψ gehen wir von der Slaterdeterminante Φ^{HF} der HF-Näherung aus, verwenden diese Referenzfunktion als erste in der Entwicklung entsprechend Gleichung (1.119) und ordnen die weiteren Summanden nach dem Grad der Substitution, bei der nacheinander die besetzten MO's von Φ^{HF} durch die virtuellen MO's ersetzt werden (die Indizes a, b, \dots bzw. r, s, \dots beziehen sich auf die besetzten bzw. virtuellen MO's):

$$\psi = a_0 \Phi^{HF} + \sum_{a,r} a_a^r \Phi_a^r + \sum_{a<b} \sum_{r<s} a_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \sum_{a<b<c} \sum_{r<s<t} a_{abc}^{rst} \Phi_{abc}^{rst} + \dots \quad (1.121)$$

Dabei bedeuten Φ_a^r eine Determinante, in der das besetzte MO ϕ_a durch das virtuelle MO ϕ_r ersetzt ist, Φ_{ab}^{rs} eine mit zwei solchen Substitutionen etc. Wir sprechen hier auch von "singly excited (oder substituted) (S)", "doubly excited (D)", "triply excited (T)", ..., je nachdem ob 1, 2, 3, ... Elektronen von besetzten zu virtuellen MO's "angeregt" wurden.

Berücksichtigen wir alle möglichen Konfigurationen (full CI), so erhalten wir den exakten (nicht-relativistischen) Energiewert des betrachteten Systems. Die Grenzen der rigorosen Anwendung eines solchen Verfahrens sind wiederum technischer Natur, denn die Anzahl der möglichen Konfigurationsfunktionen erreicht bereits für kleine Systeme

astronomische Werte. Berechnen wir z.B. Ethan auf full CI-Niveau mit einem 6-31G**-Basissatz, so müssen schon ungefähr 10^{20} Konfigurationsfunktionen berücksichtigt werden, wenn wir keinerlei Symmetrie ausnutzen. In der Praxis verwendet man deshalb meistens nur einfach und zweifach substituierte Slaterdeterminanten (CISD) und bedient sich ausserdem einiger Regeln, die eine Abschätzung erlauben, welche Konfigurationen ein großes bzw. vernachlässigbares Gewicht haben werden. Die Regeln zur Berechnung der H_{kl} -Matrixelemente, bei denen Ein- und Zwei-Elektronen-Operatoren zwischen Slaterdeterminanten stehen, heissen Condon-Slater-Regeln. Daraus ist zu entnehmen, dass alle Matrixelemente des Hamilton-Operators zwischen Slaterdeterminanten, die sich um mehr als 2 MO's unterscheiden, verschwinden:

$$\langle \Phi^{HF} | \hat{H} | \Phi_{abc}^{rst} \rangle = 0, \quad \langle \Phi^{HF} | \hat{H} | \Phi_{abcd}^{rstu} \rangle = 0, \quad \langle \Phi_a^r | \hat{H} | \Phi_{bcde}^{stuv} \rangle = 0 \dots \quad (1.122)$$

Ausserdem mischen nach dem "Brillouin-Theorem" einfach substituierte Slaterdeterminanten Φ_a^r nicht mit der HF-Slaterdeterminante Φ^{HF} :

$$\langle \Phi^{HF} | \hat{H} | \Phi_a^r \rangle = 0 \quad (1.123)$$

Das CI-Verfahren besitzt gegenüber anderen Verfahren, die auch der Elektronenkorrelation Rechnung tragen (wie z.B. der Störungstheorie), den Vorteil, dass die Energie variationell bestimmt wird, d.h., die berechnete Energie liegt immer höher als die exakte Energie. Dies gilt für Grund- und (weitestgehend auch) für angeregte Zustände. Ein Nachteil ist hingegen, dass das CI-Verfahren (wenn es nicht als full CI-Verfahren durchgeführt wird) nicht "size-consistent" ist. Ein size-consistent-Verfahren berücksichtigt, dass die Gesamtenergie ebenso wie die Korrelationsenergie eines Systems in etwa proportional der Anzahl der darin enthaltenen Elektronen bzw. Atome sind; oder noch restriktiver formuliert: Verfahren, die die Eigenschaft besitzen, dass die berechnete Energie eines Systems mit zunehmender Zahl der untereinander nicht wechselwirkenden Moleküle oder Atome dieses Systems linear zunimmt, werden als size-consistent bezeichnet. D.h., für den Fall eines "Super-Moleküls", welches aus N gleichen, untereinander nicht wechselwirkenden Molekülen mit jeweils abgeschlossenen Schalen besteht, würde

ein size-consistent-Verfahren für das “Super-Molekül“ eine Energie liefern, die N mal der eines einzigen Moleküls entspricht. Size-consistency ist wichtig, wenn die Energien von Molekülen verschiedener Größe verglichen werden sollen, wie die Berechnung der Energieänderung bei Dissoziationsreaktionen vom Typ $A \rightarrow B + C$.

Um zu sehen, dass ein CISD-Verfahren nicht size-consistent ist, betrachten wir zwei unendlich entfernte Heliumatome He_a und He_b . Wenn wir für He_a eine CISD-Rechnung unter Verwendung eines vollständigen Basissatzes durchführen, dann erhalten wir die exakte Energie E_a , da eine CISD-Rechnung für ein 2-Elektronenatom gleich einer full CI-Rechnung ist. Das gleiche Resultat erhalten wir für He_b . Berechnen wir nun die Energie des zusammengesetzten Systems der unendlich entfernten Heliumatome He_a und He_b wiederum nach dem CISD-Verfahren unter Berücksichtigung eines vollständigen Basissatzes, so führt die CISD-Rechnung nicht zum gleichen Resultat wie eine full CI-Rechnung (bei der auch 3-fach- und 4-fach-“Anregungen“ berücksichtigt werden), da wir es jetzt mit einem 4-Elektronensystem zu tun haben, d.h., erst eine CISDTQ-Rechnung würde zum gleichen Resultat führen. Die Energie, die uns die CISD-Rechnung für das zusammengesetzte System liefert, liegt höher als die exakte Energie $E_a + E_b$, da die CI-Wellenfunktion variationell bestimmt wird. Das CISD-Verfahren ist also für das betrachtete Beispiel nicht size-consistent.

Tabelle 1.1: HF: Hartree-Fock, CI: Configuration-Interaction, PT: Perturbation Theory, CC: Coupled-Cluster, DFT: Dichtefunktionaltheorie

	HF	CI	full CI	PT	CC	DFT
size-consistent	ja	nein	ja	ja	ja	ja
obere Schranke für E	ja	ja	ja	nein	nein	nein

Der Tabelle 1.1 ist zu entnehmen, welche quantenchemischen Verfahren size-consistent sind und eine obere Schranke für die exakte Energie des Systems liefern. Im Prinzip ist keine CI-Rechnung (mit Ausnahme von full CI) size-consistent. Berücksichtigen wir aber

neben den 2-fach-“Anregungen“ die ebenfalls wichtigen 4-fach-“Anregungen“, so lassen sich für Moleküle, die aus nicht mehr als 50 Elektronen bestehen, durch eine CISDTQ-Rechnung ca. 90 – 96% der Korrelationsenergie erfassen. D.h., eine CISDTQ-Rechnung liefert für solche Systeme ungefähr die Energie einer full CI-Rechnung und ist somit näherungsweise size-consistent.

Um den Energiebeitrag ΔE_Q der 4-fach-“Anregung“ abzuschätzen, wird häufig die Näherungsformel von Davidson [35] verwendet:

$$\Delta E_Q \approx (1 - a_0^2) (E_{CISD} - E_{HF}) . \quad (1.124)$$

a_0 entspricht dem Koeffizienten der HF-Slaterdeterminante Φ^{HF} der normierten CI-Entwicklung (1.121), E_{CISD} und E_{HF} entsprechen den CISD- und HF-Energien.

Das CI-Verfahren beschränkt sich darauf, nur die Entwicklungskoeffizienten a_l der Wellenfunktion (1.121) zu variieren. Als weiterer Schritt bietet sich an, die Entwicklungskoeffizienten a_l und die MO's ϕ_i der Slaterdeterminanten Φ_l von Gleichung (1.121) nunmehr gleichzeitig zu variieren, so dass sich eine höhere Flexibilität der Basis ergibt, die eine schnellere Konvergenz erlaubt. Dieses sogenannte “Multiconfiguration-SCF (MCSCF)“-Verfahren [36] ist besonders erfolgversprechend, wenn in der Nähe des betrachteten Zustands andere dazu beinahe entartete Zustände liegen, also eine Situation gegeben ist, für die ein Ansatz von mehreren HF-Determinanten mit vergleichbarem Gewicht erforderlich ist, wie z.B. bei Rechnungen an Molekülen kurz vor deren Dissoziation oder wenn Auswirkungen der Nichtkreuzungsregel untersucht werden sollen. Die Minimierung des Energieausdrucks unter Beibehaltung der Orthonormierungsbedingungen für die MO's ϕ_i und die Gesamtfunktion ψ liefert einen Satz gekoppelter Gleichungen, zwei Differentialgleichungen für die Spinorbitale und wie in der CI-Rechnung ein lineares Gleichungssystem für die Koeffizienten a_l , deren Lösung ebenfalls iterativ erfolgt. Das gesamte Gleichungssystem ist aber so komplex, dass es effektiv nur für relativ wenige Konfigurationen gelöst werden kann.

Heutzutage wird häufig eine modifizierte Form des MCSCF-Verfahrens verwendet, das sogenannte “Fully Optimized Reaction Space (FORS)“-Verfahren nach Ruedenberg

und Mitarbeitern [37,38] oder das dazu äquivalente “Complete Active Space SCF (CAS-SCF)“-Verfahren nach Siegbahn und Roos [39]. Bei diesen Verfahren werden die MO’s ϕ_i der Slaterdeterminante Φ in aktive und inaktive MO’s aufgeteilt. Für die aktiven MO’s verwenden wir einige besetzte und einige virtuelle MO’s. Die restlichen besetzten und virtuellen MO’s bilden dann die inaktiven MO’s. Die inaktiven MO’s werden nicht zur Konstruktion von Slaterdeterminanten benutzt, wohl aber zur Mischung mit den aktiven MO’s, um die voll- und teil-besetzten MO’s zu optimieren. Die Gesamtwellenfunktion wird dann wie in Gleichung (1.121) als Linearkombination aller möglichen Konfigurationsfunktionen Φ_l , die aus den aktiven MO’s gebildet werden können und die gleiche Spinmultiplizität sowie dass gleiche Symmetrieverhalten wie der betrachtete Zustand aufweisen, angesetzt. Die anschließende MCSCF-Rechnung liefert dann optimale MO-Koeffizienten $c_{\nu i}$ (1.42) und Konfigurationsfunktions-Koeffizienten a_l (1.121).

1.4.2 Clusterentwicklung

Eine andere Möglichkeit, die exakte (nichtrelativistische) Wellenfunktion ψ darzustellen, besteht in einer Clusterentwicklung [40]. Die fundamentale Gleichung des Coupled-Cluster (CC)-Verfahrens ist:

$$\psi = e^{\hat{T}} \Phi^{HF} . \quad (1.125)$$

Dabei entspricht Φ^{HF} der HF-Slaterdeterminante des Grundzustands und \hat{T} dem sogenannten “Cluster-Operator“ (nicht zu verwechseln mit dem Operator der kinetischen Energie):

$$\hat{T} = \sum_i^N \hat{T}_i = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N \quad \text{mit } N = \text{Anzahl der Elektronen.} \quad (1.126)$$

Die $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots, \hat{T}_N$ stellen hierbei Anregungs-Operatoren dar, die alle möglichen 1-fach, 2-fach, \dots , N -fach angeregten Slaterdeterminanten erzeugen. Z.B. sind die Operatoren \hat{T}_1 und \hat{T}_2 der 1-fach und 2-fach Anregung definiert durch:

$$\hat{T}_1 \Phi^{HF} = \sum_{a,r} t_a^r \Phi_a^r \quad \text{und} \quad \hat{T}_2 \Phi^{HF} = \sum_{a<b} \sum_{r<s} t_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} . \quad (1.127)$$

Die Konfigurationsfunktionen Φ_a^r und Φ_{ab}^{rs} haben die gleiche Bedeutung wie in der CI-Wellenfunktion (1.121). Die Operatoren \hat{T}_1 bzw. \hat{T}_2 wandeln die HF-Slaterdeterminante Φ^{HF} in eine Linearkombination aller möglichen 1-fach bzw. 2-fach angeregter Slaterdeterminanten um. Für die Operatoren $\hat{T}_3, \dots, \hat{T}_N$ gelten analoge Definitionen. Die Entwicklungskoeffizienten $t_a^r, t_{ab}^{rs}, \dots$ (sogenannte ‘‘Amplituden‘‘) der Linearkombinationen ergeben sich ebenso wie beim CI-Verfahren aus der Minimierung des zugehörigen Energieausdrucks. Sind die Koeffizienten gefunden, so ist die Wellenfunktion (1.125) bekannt. Um uns die Bedeutung des Ansatzes (1.125) zu veranschaulichen und uns später den Unterschied zum CI-Verfahren klarzumachen, entwickeln wir $e^{\hat{T}}$ in eine Taylor-Reihe:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} . \quad (1.128)$$

Die Wirkung von $e^{\hat{T}}$ in (1.125) besteht darin, ψ durch eine Linearkombination von Slaterdeterminanten auszudrücken, die den Grundzustand Φ^{HF} und alle möglichen angeregten Zustände $\Phi_a^r, \Phi_{ab}^{rs}, \dots$ berücksichtigen, analog zu einer full CI-Rechnung. Da eine full CI-Rechnung bei Verwendung eines vollständigen Basissatzes das exakte ψ liefert, ist auch die Gültigkeit der Gleichung (1.125) einleuchtend. Vergleichen wir die CC-Entwicklung (1.125) und (1.128) mit der CI-Entwicklung (1.121), so stellen wir einen Unterschied in der Normierung fest. In der CC-Entwicklung wird der Entwicklungskoeffizient zur HF-Slaterdeterminante Φ^{HF} gleich 1 gesetzt statt a_0 bei der CI-Entwicklung.

Um das CC-Verfahren anzuwenden, müssen 3 Näherungen vorgenommen werden. Erstens wird wie bei der praktischen Durchführung aller quantenchemischen Verfahren anstatt eines vollständigen Basissatzes ein endlicher Basissatz verwendet. Zweitens wird die Taylor-Reihe (1.128) nach einem endlichen Glied abgebrochen, und drittens wird der Cluster-Operator \hat{T} nur durch einige Anregungs-Operatoren \hat{T}_i approximiert. Die Theorie zeigt, dass der wichtigste Beitrag zu \hat{T} der Anregungs-Operator \hat{T}_2 , der die 2-fach Anregungen erzeugt, liefert. Berücksichtigen wir zur Approximation von \hat{T} nur den Operator \hat{T}_2 ($\hat{T} \approx \hat{T}_2$), so gelangen wir zu einer Paarthorie, zum sogenannten ‘‘Coupled-Cluster-Doubles (CCD)‘‘-Verfahren. Da das Pauli-Prinzip verbietet, dass mehr als zwei Elektronen sich allzu nahe kommen, können wir erwarten, dass Paarkorrelationen den

dominanten Anteil ausmachen. Die Korrelationsenergie eines Systems lässt sich durch die Summe aus solchen Paarbeiträgen und den zugehörigen Paarkopplungstermen darstellen, die die Wechselwirkung zwischen korrelierten Elektronenpaaren beschreiben; sie sind vergleichsweise klein, können aber zusammen bis zu 20% der Korrelationsenergie ausmachen. Die CCD–Wellenfunktion lautet dann:

$$\psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2} \Phi^{HF} = \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_2^2}{2!} + \frac{\hat{T}_2^3}{3!} + \dots \right) \Phi^{HF} . \quad (1.129)$$

Mit (1.127) ergibt dies:

$$\psi_{CCD} = \Phi^{HF} + \sum_{a<b} \sum_{r<s} t_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \frac{1}{2} \sum_{a<b} \sum_{c<d} \sum_{r<s} \sum_{t<u} t_{ab}^{rs} t_{cd}^{tu} \Phi_{abcd}^{rstu} + \dots . \quad (1.130)$$

Vergleichen wir (1.121) mit (1.130), so wird der Unterschied zum CI–Verfahren deutlich. Obwohl beim CCD–Verfahren nur der Anregungs–Operator \hat{T}_2 verwendet wird, werden im Unterschied zu einem CISD–Verfahren durch die Terme $\hat{T}_2^2, \hat{T}_2^3, \dots$ auch beträchtliche Anteile der 4–fach, 6–fach, ... Anregungen in der CCD–Wellenfunktion (1.130) berücksichtigt. Im Gegensatz zum CI–Verfahren, bei dem die Koeffizienten der Determinanten unabhängig voneinander bestimmt werden, werden beispielsweise die Koeffizienten der 4–fach substituierten Determinanten des CCD–Verfahrens als Produkte der Koeffizienten der 2–fach substituierten Determinanten bestimmt.

Während der CI–Ansatz zu einem linearen Gleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten $a_a^r, a_{ab}^{rs}, \dots$ führt, sind die gekoppelten Gleichungen für die im $e^{\hat{T}}$ –Ansatz auftretenden $t_a^r, t_{ab}^{rs}, \dots$, die iterativ bestimmt werden, nichtlinear und damit komplizierter. Das CCD–Verfahren ist zwar nicht mehr variationell (was wegen der Genauigkeit der Resultate nicht weiter tragisch ist), dafür aber aufgrund der automatischen Berücksichtigung von Mehrfachanregungen durch den exponentiellen Ansatz der Wellenfunktion ψ size–consistent. Das CCD–Verfahren ist rechenzeitintensiver als ein CID–Verfahren, liefert aber im Vergleich zur CID–Rechnung beträchtlich verbesserte Resultate, und obwohl das CCD–Verfahren unter anderem auch 4–fach Anregungen berücksichtigt, benötigt es nicht den riesigen Rechenaufwand eines CISDTQ–Verfahrens.

Zur Reduzierung der Rechenzeit sind eine Reihe von Näherungs-Verfahren zur CCD-Methode entwickelt worden, die darauf beruhen, dass bestimmte Entwicklungskoeffizienten $t_a^r, t_{ab}^{rs}, \dots$ vernachlässigt werden. Bei der “Independent Electron-Pair Approximation (IEPA)” wird die Gesamtkorrelationsenergie als Summe von Paarbeiträgen angesetzt, welche aus effektiven Zwei-Elektronen-Gleichungen berechnet werden. Das IEPA-Verfahren vernachlässigt unter anderem die Korrelation zwischen verschiedenen Elektronenpaaren. Beziehen wir diese in geeigneter Weise mit ein, so gelangen wir zur Familie der “Coupled Electron-Pair Approximation (CEPA)”-Verfahren.

Der nächste Schritt zur Verbesserung des CCD-Verfahrens besteht darin, neben der Verwendung von \hat{T}_2 auch die Anregungs-Operatoren \hat{T}_1 bzw. \hat{T}_3 für den $e^{\hat{T}}$ -Ansatz zu berücksichtigen. Dies führt zu den CCSD- bzw. CCSDT-Verfahren.

Die CI- oder CC-artigen Methoden konvergieren nur langsam mit zunehmender Größe der Basis. Um die “Cusps” der Mehrelektronen-Wellenfunktion für die interelektronischen Abstände $r_{ij} = 0$ ($\vec{r}_i = \vec{r}_j$) halbwegs korrekt zu beschreiben, benötigen wir bei Verwendung der üblichen Basisfunktionen viele Basisfunktionen mit hohem Drehimpuls. Deshalb sind Methoden entwickelt worden (\rightarrow MP2-R12, CCSD-R12 etc. [41]), bei denen Wellenfunktionen verwendet werden, die wie die Hylleraas-Wellenfunktionen [42] explizit vom interelektronischen Abstand abhängen (Ansätze mit linearen r_{12} -Termen), wodurch eine korrekte Beschreibung des interelektronischen “Cusps” möglich wird, und bei denen die langsame Konvergenz der CI-Entwicklung vermieden wird. Bei CCSD-R12 wird der Fehler der Energie etwa um einen Faktor 10 reduziert (bei praktisch unverändertem Rechenaufwand) gegenüber konventionellem CCSD mit der gleichen Basis [43], so lassen sich Reaktionsenthalpien mittels der CCSD(T)-R12-Methode mit einer sehr hohen Genauigkeit (Fehler < 1 kJ/mol) berechnen [44]. Die dabei auftretenden “komplizierten” verkoppelten Integrale lassen sich durch Einschieben der “Einheit in der Basis“ ($\mathbf{1} = \sum_p |b_p\rangle\langle b_p|$ mit $b_p =$ Basisfunktionen) effizient lösen.

1.4.3 Störungstheorie

Wir betrachten ein System mit einem zeitunabhängigen Hamilton–Operator \hat{H} . Die Schrödinger–Gleichung:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad , \quad (1.131)$$

die die stationären Zustände des Systems bestimmt, sei nicht geschlossen lösbar, jedoch existiere ein ähnliches Problem, das sich vom betrachteten Problem nur wenig unterscheidet:

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad , \quad (1.132)$$

das exakt lösbar ist oder für das zumindest gute Näherungslösungen vorliegen, dessen Eigenfunktionen $\psi_n^{(0)}$ und Eigenwerte $E_n^{(0)}$ also bekannt sind.

Gleichung (1.131) beschreibt das gestörte Problem und Gleichung (1.132) das ungestörte Problem. Bei stetiger Verkleinerung der Störung möge jeder Eigenwert E_n von \hat{H} in einen bestimmten Eigenwert $E_n^{(0)}$ von \hat{H}^0 übergehen, entsprechend jede Eigenfunktion ψ_n von \hat{H} in eine bestimmte Eigenfunktion $\psi_n^{(0)}$ von \hat{H}^0 . Dies legt die Einführung eines Störoperators \hat{H}' und eines Störparameters λ nahe:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' \quad \text{mit} \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \quad , \quad (1.133)$$

wobei mit λ die Störung kontinuierlich ein– oder ausgeschaltet werden kann. Für $\lambda \rightarrow 0$ gehen die Systeme \hat{H} und \hat{H}^0 ineinander über; ist $\lambda = 1$, wird die Störung durch die Korrekturterme voll wirksam, für $\lambda = 0$ wird die Störung ausgeschaltet.

Ist der Hamilton–Operator \hat{H} gemäß Gleichung (1.133) abhängig von λ , werden auch seine Eigenwerte E_n und Eigenfunktionen ψ_n von λ abhängig:

$$\hat{H}(\lambda)\psi_n(\lambda) = E_n(\lambda)\psi_n(\lambda) \quad . \quad (1.134)$$

Da $E_n(\lambda)$ und $\psi_n(\lambda)$ sich nur wenig von $E_n^{(0)}$ und $\psi_n^{(0)}$ unterscheiden sollen, ist eine Potenzreihenentwicklung nach λ möglich, die in günstigen Fällen nach wenigen Termen

abgebrochen werden kann:

$$\psi_n(\lambda) = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k\psi_n^{(k)} + \dots \quad \text{mit} \quad (1.135)$$

$$\psi_n^{(0)} = \psi_n(\lambda)|_{\lambda=0} \quad \text{und} \quad \psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k \psi_n(\lambda)}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0},$$

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad \text{mit} \quad (1.136)$$

$$E_n^{(0)} = E_n(\lambda)|_{\lambda=0} \quad \text{und} \quad E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{d^k E_n(\lambda)}{d\lambda^k} \right|_{\lambda=0}.$$

Für $\lambda \rightarrow 0$ soll $\psi_n, E_n \rightarrow \psi_n^{(0)}, E_n^{(0)}$ gehen. $\psi_n^{(k)}$ und $E_n^{(k)}$ sind die Korrekturen zur Wellenfunktion und Energie k -ter Ordnung und sind von λ unabhängig. Die Entwicklung führt allerdings nur zum Ziel, wenn die Reihen konvergieren. In der üblichen Rechenpraxis wird die Konvergenz der Störreihen stillschweigend vorausgesetzt, da man annehmen kann, dass kleine Störungen keine größeren Änderungen am (ungestörten) Ausgangssystem bewirken. Da die Wirkung einer Störung nicht immer abzusehen ist, sind die Ergebnisse einer Störungsrechnung, die ohne Konvergenzbetrachtungen durchgeführt wird, mit einem gewissen Unsicherheitsfaktor behaftet.

Aufgabe der Störungsrechnung ist es nun, die Störenergien $E_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \dots$ und die Störfunktionen $\psi_n^{(1)}, \psi_n^{(2)}, \dots$ zu bestimmen, um damit Näherungen für die Energie E_n und die Wellenfunktion ψ_n des gestörten Systems zu erhalten. Hierzu gibt es verschiedene Vorgehensweisen, je nachdem welche Wellenfunktionen auf 1 normiert sein sollen. Die beiden wichtigsten sind die Rayleigh–Schrödinger (RS)–Störungstheorie und die Brillouin–Wigner (BW)–Störungstheorie.

Betrachten wir vereinfacht ein System, dessen Hilbertraum aus:

$$\begin{aligned} \psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)} &\equiv \text{ungestörte Wellenfunktionen,} \\ \psi_1, \psi_2 &\equiv \text{gestörte Wellenfunktionen,} \\ \psi_1^{(1)}, \psi_2^{(1)} &\equiv \text{Störfunktionen.} \end{aligned} \quad (1.137)$$

besteht. Die gestörte Wellenfunktion ergibt sich aus der Summe der ungestörten Wellen-

funktion und der Störfunktion zu:

$$\psi_1 = \psi_1^{(0)} + \psi_1^{(1)} . \quad (1.138)$$

Die ungestörten Wellenfunktionen sind auf 1 normiert und orthogonal (siehe Abbildung 1.3):

$$\langle \psi_1^{(0)} | \psi_1^{(0)} \rangle = 1 \quad \text{und} \quad \langle \psi_1^{(0)} | \psi_2^{(0)} \rangle = 0 . \quad (1.139)$$

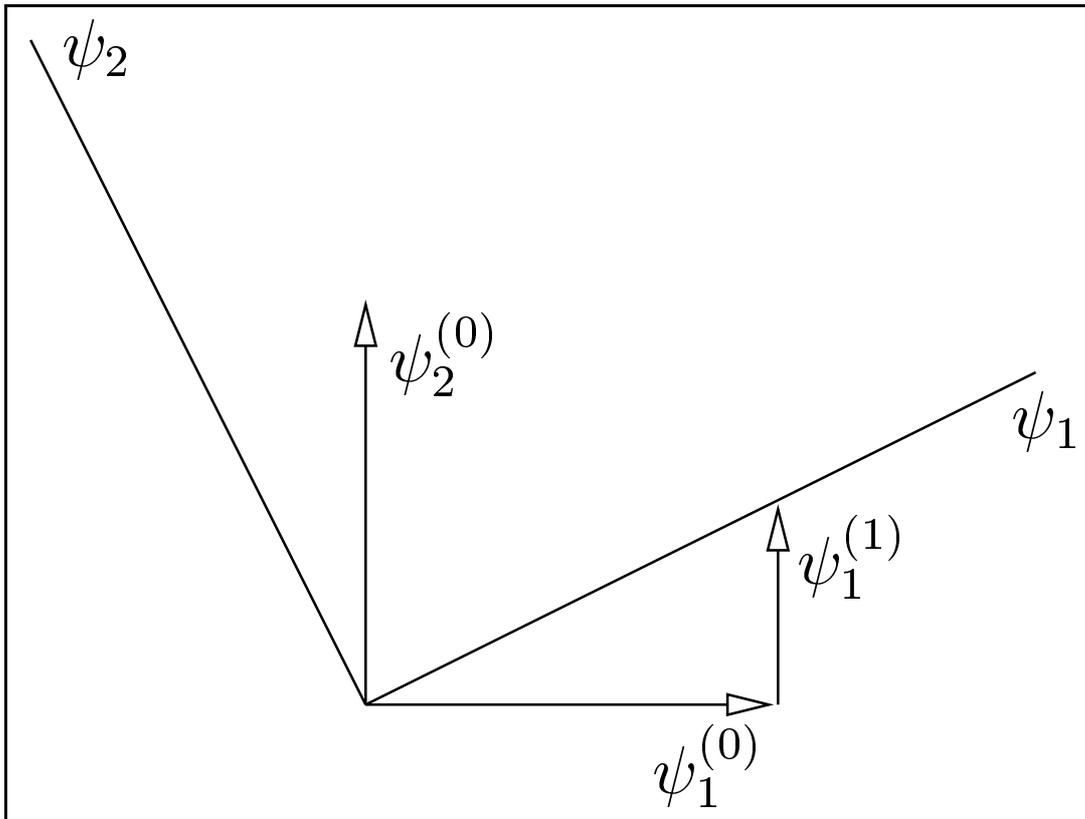


Abbildung 1.3: Zu den Normierungsbedingungen der RS-Störungstheorie

Nach Rayleigh-Schrödinger (siehe Abbildung 1.3) soll das Skalarprodukt der gestörten Wellenfunktion ψ_1 und der ungestörten Wellenfunktion $\psi_1^{(0)}$ eins ergeben (\rightarrow intermediäre Normierung):

$$\begin{aligned} \langle \psi_1^{(0)} | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_1^{(0)} | \psi_1^{(0)} + \psi_1^{(1)} \rangle = \underbrace{\langle \psi_1^{(0)} | \psi_1^{(0)} \rangle}_1 + \langle \psi_1^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle = 1 \\ \rightarrow \langle \psi_1^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle &= 0 \quad , \text{ d.h.,} \end{aligned} \quad (1.140)$$

1. die Störfunktion $\psi_1^{(1)}$ ist orthogonal zur ungestörten Wellenfunktion $\psi_1^{(0)}$, d.h., die Störfunktion enthält keine Komponente der Ausgangsfunktion, und
2. die gestörte Wellenfunktion ψ_1 ist im Gegensatz zur ungestörten Wellenfunktion $\psi_1^{(0)}$ nicht auf 1 normiert, sondern ist größer als 1:

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_1^{(0)} + \psi_1^{(1)} | \psi_1^{(0)} + \psi_1^{(1)} \rangle \\
 &= \underbrace{\langle \psi_1^{(0)} | \psi_1^{(0)} \rangle}_1 + 2 \underbrace{\langle \psi_1^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle}_0 + \underbrace{\langle \psi_1^{(1)} | \psi_1^{(1)} \rangle}_{>0} > 1 . \quad (1.141)
 \end{aligned}$$

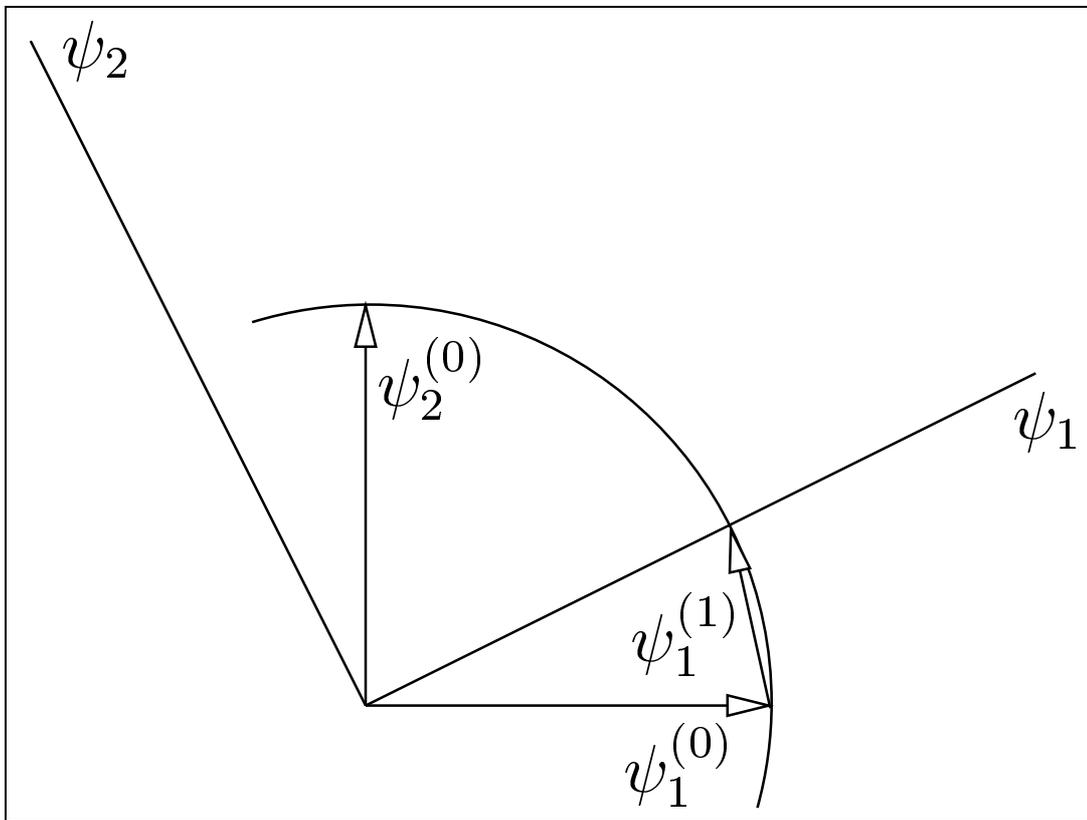


Abbildung 1.4: Zu den Normierungsbedingungen der BW-Störungstheorie

Nach Brillouin–Wigner (siehe Abbildung 1.4) soll die Störfunktion $\psi_1^{(1)}$ so gewählt werden, dass die gestörte Wellenfunktion ψ_1 auch auf 1 normiert ist:

$$\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1^{(0)} + \psi_1^{(1)} | \psi_1^{(0)} + \psi_1^{(1)} \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \underbrace{\langle \psi_1^{(0)} | \psi_1^{(0)} \rangle}_1 + 2 \langle \psi_1^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle + \underbrace{\langle \psi_1^{(1)} | \psi_1^{(1)} \rangle}_{>0} = 1 \\
&\rightarrow \langle \psi_1^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \psi_1^{(1)} | \psi_1^{(1)} \rangle < 0 \quad , \text{ d.h.}, \quad (1.142)
\end{aligned}$$

1. die Störfunktion $\psi_1^{(1)}$ ist nicht mehr orthogonal zur ungestörten Wellenfunktion $\psi_1^{(0)}$, d.h., die Störfunktion enthält Komponenten der Ausgangsfunktion, und
2. das Skalarprodukt der gestörten Wellenfunktion ψ_1 und der ungestörten Wellenfunktion $\psi_1^{(0)}$ ist nun ungleich 1, d.h., die intermediäre Normierung ist nicht mehr gegeben:

$$\langle \psi_1^{(0)} | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1^{(0)} | \psi_1^{(0)} + \psi_1^{(1)} \rangle = \underbrace{\langle \psi_1^{(0)} | \psi_1^{(0)} \rangle}_1 + \underbrace{\langle \psi_1^{(0)} | \psi_1^{(1)} \rangle}_{<0} < 1 \quad . \quad (1.143)$$

Die BW-Störungstheorie hat zwei wesentliche Mängel. Sie liefert erstens keine explizite Störungsentwicklung, da die Energienenner von der gestörten Energie E_n abhängen. Wir erhalten dadurch nur implizite Ausdrücke in E_n der Form $E_n = f(E_n)$ und müssen deshalb die Störungsentwicklung iterativ lösen. Ferner ist die Kenntnis aller Eigenfunktionen des ungestörten Problems erforderlich. Zweitens weist die so erhaltene Energie, wie die CISD-Ansätze, eine falsche Teilchenzahlabhängigkeit auf, d.h., size-consistency ist nicht gegeben. Die RS-Störungstheorie ist frei von diesen Unzulänglichkeiten und daher für die Erfassung der Elektronenkorrelation im allgemeinen technisch besser geeignet.

Für die nachfolgenden Betrachtungen nehmen wir an, dass der Energieterm $E_n^{(0)}$ des ungestörten Systems nicht entartet ist und wählen die Vorgehensweise nach Rayleigh-Schrödinger. Setzen wir (1.133), (1.135) und (1.136) in die Schrödingergleichung (1.131) des gestörten Systems ein und ordnen nach steigenden Potenzen von λ :

$$\begin{aligned}
&(\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}) \\
&+ \lambda (\hat{H}^0 \psi_n^{(1)} + \hat{H}' \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}) \\
&+ \lambda^2 (\hat{H}^0 \psi_n^{(2)} + \hat{H}' \psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \psi_n^{(0)}) + \dots = 0 \quad . \quad (1.144)
\end{aligned}$$

Diese Gleichung kann für beliebige λ nur dann erfüllt werden, wenn jeder Klammerausdruck “()“ zu λ^k einzeln null wird. Der erste Klammerausdruck von $\lambda^0 \equiv 1$ in der ersten Zeile von Gleichung (1.144) liefert die ungestörte Schrödingergleichung (1.132) für den Zustand $\psi_n^{(0)}$ und ist somit die nullte Näherung. Analog erhalten wir für die Zeilen zwei und drei:

$$\left(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}\right)\psi_n^{(1)} + \left(\hat{H}' - E_n^{(1)}\right)\psi_n^{(0)} = 0 \quad \text{und} \quad (1.145)$$

$$\left(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}\right)\psi_n^{(2)} + \left(\hat{H}' - E_n^{(1)}\right)\psi_n^{(1)} - E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} = 0 \quad . \quad (1.146)$$

Multiplizieren wir Gleichung (1.145) von links mit $\psi_n^{(0)*}$, integrieren über den ganzen Raum, berücksichtigen die Hermitezität von \hat{H}^0 sowie, dass nach (1.139) die ungestörte Wellenfunktion $\psi_n^{(0)}$ auf 1 normiert ist, und nach Rayleigh–Schrödinger die Gleichung (1.140), d.h., dass die Störfunktion $\psi_n^{(1)}$ orthogonal zur ungestörten Wellenfunktion $\psi_n^{(0)}$ ist, so erhalten wir für die Störenergie 1. Ordnung:

$$E_n^{(1)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle = H'_{nn} \quad . \quad (1.147)$$

Die Energiekorrektur 1. Ordnung $E_n^{(1)}$ ist gleich dem Erwartungswert des Störoperators \hat{H}' , gebildet mit der ungestörten Eigenfunktion $\psi_n^{(0)}$. Sowohl \hat{H}' als auch $\psi_n^{(0)}$ sind laut Voraussetzung bekannt. Für das Integral führen wir zur Vereinfachung der Schreibweise das doppelt indizierte Symbol H'_{nn} ein, es entspricht dem Diagonalelement einer Matrix, der sogenannten “Störmatrix“.

Zur Ermittlung der Störfunktion 1. Ordnung $\psi_n^{(1)}$ wird diese nach dem vollständigen Satz der ungestörten Wellenfunktionen $\psi_m^{(0)}$ entwickelt: $\psi_n^{(1)} = \sum_m c_m \psi_m^{(0)}$. Damit ergibt sich ebenfalls aus Gleichung (1.145) nach einigen Umformungen:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left\langle \psi_m^{(0)} \left| \hat{H}' \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad , \quad (1.148)$$

dabei läuft die Summe über alle ungestörten Zustände (auch Kontinuumszustände) mit Ausnahme des Zustands n .

Die Berechnung der Störenergie 2. Ordnung $E_n^{(2)}$ erfolgt entsprechend. Berücksichtigen wir, dass der Störoperator \hat{H}' hermitesch ist, so lautet das Ergebnis:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn} H'^*_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (1.149)$$

Darin kommen in erster Linie Nichtdiagonalelemente der Störmatrix vor.

Es ist interessant zu bemerken, dass die Störenergie 3. Ordnung ebenfalls nur die Störfunktion 1. Ordnung benötigt:

$$E_n^{(3)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - E_n^{(1)} \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (1.150)$$

Entwickeln wir die Störfunktion 1. Ordnung $\psi_n^{(1)}$ nach dem vollständigen Satz der ungestörten Wellenfunktionen $\psi_l^{(0)}$: $|\psi_l^{(1)}\rangle = \sum_{l \neq n} |\psi_l^{(0)}\rangle \langle \psi_l^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle$ und berücksichtigen $(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$ sowie (1.147), so erhalten wir:

$$\begin{aligned} E_n^{(3)} &= \sum_{l, m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_l^{(0)} \rangle \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} - E_n^{(1)} \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \\ &= \sum_{l, m \neq n} \frac{H'_{nm} H'_{ml} H'_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} - \sum_{m \neq n} \frac{H'_{nn} |H'_{nm}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2}. \end{aligned} \quad (1.151)$$

Møller und Plesset (MP) [45] haben bereits 1934 erkannt, dass auch die Elektronenkorrelation störungstheoretisch erfasst werden kann. Ausgehend von den HF-Ergebnissen wird der ungestörte Hamilton-Operator \hat{H}^0 als Summe der Einelektronen-Fock-Operatoren $\hat{f}(i)$ angesetzt (\hat{f} bezieht sich auf die **Spinorbitale** und ist analog dem Fock-Operator der **Ortsorbitale** \hat{F} (1.37) definiert):

$$\hat{H}^0 = \sum_i^N \hat{f}(i) \quad \rightarrow \quad \hat{H}^0 \Phi^{HF} = E^{(0)} \Phi^{HF} \quad \rightarrow \quad E^{(0)} = \sum_i^N \varepsilon_i \neq E_{HF} \quad (1.152)$$

mit $N = \text{Anzahl der Elektronen}$. $E^{(0)}$ entspricht hierbei nicht der HF-Energie E_{HF} , da $E^{(0)}$ die Elektronenabstoßung für jedes Paar zweimal enthält, wie schon in Abschnitt 1.3.1 angedeutet (siehe hierzu auch Gleichung (1.28) für doppelt besetzte Orbitale).

Mit Gleichung (1.152) ist das ungestörte Problem definiert, seine Eigenfunktionen und Eigenwerte sind bekannt. Der MP-Störoperator \hat{H}' ergibt sich dann aus der Differenz zum "exakten" Hamilton-Operator \hat{H} (mit Gleichung (1.133) und $\lambda = 1$):

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_j [\hat{j}_j(i) - \hat{k}_j(i)] + V_{kk} . \quad (1.153)$$

\hat{H} entspricht hierbei dem elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}_e aus Gleichung (1.13) und (1.12). Der Störoperator \hat{H}' entspricht also der Differenz zwischen der tatsächlichen Elektron/Elektron-Wechselwirkung und der doppelten Elektron/Elektron-Wechselwirkung in der "Näherung der unabhängigen Teilchen" der HF-Theorie. Die Coulomb- und Austausch-Operatoren $\hat{j}_j(i)$ und $\hat{k}_j(i)$ sind hier über die Spinorbitale analog den Gleichungen (1.39) und (1.40) definiert.

Mit dem MP-Störoperator \hat{H}' und den HF-Funktionen als Basis erhalten wir in 1. störungstheoretischer Näherung (MP1) mit Gleichung (1.147) gerade die HF-Energie E_{HF} :

$$\begin{aligned} E_{MP1} = E^{(0)} + E^{(1)} &= \langle \Phi^{HF} | \hat{H}^0 | \Phi^{HF} \rangle + \langle \Phi^{HF} | \hat{H}' | \Phi^{HF} \rangle = \langle \Phi^{HF} | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Phi^{HF} \rangle \\ &= \langle \Phi^{HF} | \hat{H} | \Phi^{HF} \rangle = E_{HF} , \end{aligned} \quad (1.154)$$

da $\langle \Phi^{HF} | \hat{H} | \Phi^{HF} \rangle$ gerade dem Variationsintegral der HF-Slaterdeterminante Φ^{HF} entspricht.

Um der Elektronenkorrelation Rechnung zu tragen und damit über die HF-Näherung hinauszugehen, müssen wir die Energiekorrektur 2. Ordnung (1.149) berücksichtigen:

$$E^{(2)} = \sum_{r < s} \sum_{a < b} \frac{|\langle \Phi_{ab}^{rs} | \hat{H}' | \Phi^{HF} \rangle|^2}{E^{(0)} - E_{ab}^{rs}} = \sum_{r < s} \sum_{a < b} \frac{|\langle rs | r_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle rs | r_{12}^{-1} | ba \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (1.155)$$

mit den HF-Orbitalenergien ε_a und ε_b für besetzte und ε_r und ε_s für virtuelle Orbitale. Die Wellenfunktionen Φ_{ab}^{rs} sind die bezüglich Φ^{HF} 2-fach substituierten Slaterdeterminanten aus Gleichung (1.121) (\rightarrow Paarkorrelation). 1-fach, 3-fach, 4-fach ... substituierte Slaterdeterminanten brauchen für Gleichung (1.155) nicht berücksichtigt zu werden,

da die entsprechenden Integrale $\langle \Phi_s^r | \hat{H}' | \Phi^{HF} \rangle, \dots$ nach dem Brillouin–Theorem (1.123) bzw. den Condon–Slater–Regeln (1.122) verschwinden. Die Nichtdiagonalelemente der Störmatrix enthalten wegen der Orthogonalität der Spinorbitale nur Integralanteile über die Zweielektronenoperatoren r_{ij}^{-1} von Gleichung (1.153). Der Eigenwert der 2–fach substituierten Slaterdeterminante Φ_{ab}^{rs} zum ungestörten Hamilton–Operator \hat{H}^0 ($\rightarrow E_{ab}^{rs}$) unterscheidet sich vom entsprechenden Eigenwert der HF–Slaterdeterminante des Grundzustands Φ^{HF} ($\rightarrow E^{(0)}$) dadurch, dass in $E^{(0)}$ ε_a und ε_b durch ε_r und ε_s ersetzt werden; diese Differenz steht gerade im Nenner von Gleichung (1.155). In 2. störungstheoretischer Näherung (MP2) ergibt sich dann für die Energie: $E_{MP2} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)}$.

Die Störreihe kann rechnerisch “relativ leicht“ durch die Berücksichtigung von Gliedern höherer Ordnung weitergeführt werden. Der Beitrag 3. Ordnung (\rightarrow MP3) besteht ebenfalls nur aus Paarkorrelationen (2–fach substituierte Slaterdeterminanten) [46], siehe Gleichungen (1.150) und (1.151). Erst Glieder 4. Ordnung (\rightarrow MP4) liefern Beiträge von 3– und 4–fach substituierten Slaterdeterminanten [46]. Der Vorteil des Verfahrens liegt ausserdem darin, dass es in jeder Ordnung size–consistent ist. Als Nachteil der MP–Störungstheorie ist anzuführen, dass ihre Beiträge in jeder Ordnung keine oberen Schranken der “wahren“ Energie sind, bei Verwendung von UHF (Unrestricted Hartree–Fock)–Funktionen ist wegen der “Spin–Kontamination“ die Güte der Näherung bei der Berechnung von Eigenschaften kaum einzuschätzen. Weiterhin erhalten wir unbefriedigende Ergebnisse für Molekülstrukturen weit ab von den Gleichgewichts–Bindungslängen. Wegen der Größe von \hat{H}' ist die Konvergenz schwer abzuschätzen und in manchen Fällen unbefriedigend.

Die MP–Störungstheorie nähert sich, falls die Rechnung konvergiert, mit zunehmender Ordnung der exakten Energie des betrachteten Systems immer mehr an, die bei unendlicher Ordnung erreicht wird. Full CI sowie CC unter Berücksichtigung aller Anregungs–Operatoren \hat{T}_i liefern ebenfalls die exakte Energie.

Abschließend sei noch auf eine interessante Darstellung der Störungsentwicklungen durch Diagramme hingewiesen (\rightarrow diagrammatic representation). Diese Darstellung wur–

de von R.P. Feynman [47] entwickelt und zunächst in der Quantenelektrodynamik verwendet. Die Terme der Störungsentwicklungen zur Beschreibung der Korrelationsenergie können hierbei in sehr anschaulicher Weise durch sogenannte “Hugenholtz–“ oder “Goldstone–Diagramme“ dargestellt werden [48].

1.5 Dichtefunktionaltheorie und Hybridmethoden

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist eine (im Prinzip exakte) Theorie zur Beschreibung von Mehrelektronensystemen und basiert auf der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ anstatt auf der ungleich komplizierteren Mehrelektronen–Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N)$. Die Wellenfunktion eines N –Elektronen–Moleküls ist abhängig von $3N$ Raum– und N Spin–koordinaten und enthält alle Informationen über dieses Molekül, mehr als wir gewöhnlich benötigen. Die DFT versucht die Rechnung dadurch auf das Wesentliche zu beschränken, dass die Energie und andere Eigenschaften des Systems als Funktional der Elektronendichte dargestellt werden ($E[\rho]$ ist ein Beispiel für ein Funktional). Dadurch werden die für die Energie irrelevanten Informationen, die in der Wellenfunktion stecken, eliminiert. Ein Funktional haben wir bereits in dem Ritzquotienten $I[g]$ (1.18) kennengelernt, der von der Wahl der Näherungsfunktion g abhängt. Während eine Funktion eine Regel ist, welche einer Zahl x eine Zahl $f(x)$ zuweist, ist ein Funktional eine Regel, welche einer Funktion f eine Zahl $F[f]$ zuweist.

Die ersten “echten“ DFT–Ansätze wurden durch Thomas, Fermi, Dirac und Wigner [49] bereits kurz nach der Entwicklung der Quantenmechanik aufgestellt. Diese Ansätze basieren auf dem Modell des unabhängigen homogenen Elektronengases und sind für chemierelevante Systeme zu ungenau. So weisen beispielsweise Atome keine Schalenstruktur auf und Moleküle haben immer positive Bindungsenergien, d.h., das Entstehen eines Moleküls aus den Atomen kann durch diese Ansätze nicht korrekt wiedergegeben werden.

1.5.1 Hohenberg–Kohn–Theorem

1964 konnten Hohenberg und Kohn [50] beweisen, dass jede molekulare elektronische Eigenschaft eines Mehrelektronensystems, wie z.B. die Gesamtenergie E , die potentielle Energie V , die kinetische Energie T , die Wellenfunktion ψ , das Dipolmoment $\vec{\mu}$, eindeutig durch die Elektronendichte $\varrho(\vec{r})$, eine Funktion von nur 3 Variablen, bestimmt ist und somit der Ansatz von Thomas und Fermi, die Elektronendichte als zentrale Größe zur Berechnung der Energie zu verwenden, in der Tat physikalisch wohl begründet war.

Hohenberg und Kohn konnten zeigen: ist die Elektronendichte $\varrho(\vec{r})$ bekannt, so ist auch das “externe“ Potential V_{ek} (1.12) eindeutig bestimmt (bis auf eine physikalisch irrelevante additive Konstante) und damit auch die Kernanordnung. Aus der Elektronendichte $\varrho(\vec{r})$ lässt sich auch die Elektronenzahl N bestimmen, die wiederum den Operator der kinetischen Energie \hat{T} und das Potential der Elektron/Elektron–Abstoßung V_{ee} (1.12) festlegt. Damit ist der Hamilton–Operator \hat{H} des Moleküls vollständig bekannt und daher auch alle Eigenschaften die durch \hat{H} bestimmt werden können (siehe auch den Algorithmus von Levy [51]):

$$\varrho(\vec{r}) \rightarrow V_{ek} \text{ (eindeutig)}; \quad \int \varrho(\vec{r}) d\vec{r} = N \rightarrow \hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i, \quad V_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.156)$$

$$\Rightarrow \hat{H} \rightarrow \text{alle molekularen elektronischen Eigenschaften.}$$

So schön das Hohenberg–Kohn–Theorem zur Abrundung der Theorie ist, so wenig ist es hilfreich für die Formulierung einer Dichtefunktionaltheorie, da es uns nicht zeigt, wie wir die Gesamtenergie E aus der Elektronendichte $\varrho(\vec{r})$ bestimmen können oder wie wir $\varrho(\vec{r})$ ermitteln können, ohne zuerst die Wellenfunktion ψ zu bestimmen.

1.5.2 Kohn–Sham (KS)–Gleichungen

Es ist relativ leicht, bei den DFT–Ansätzen die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen V_{ek} sowie den Hauptanteil der Elektronenwechselwirkung V_{ee} als Funktional

der Elektronendichte darzustellen ($V_{ek}[\varrho]$, $V_{ee}[\varrho]$). Große Schwierigkeiten macht aber die Formulierung der kinetischen Energie als Funktional der Elektronendichte $T[\varrho]$, und auch Dichtefunktionale für Austausch und Korrelation $E_{xc}[\varrho]$ sind nicht leicht zu konstruieren. Kohn und Sham [52] umgingen diese Problematik, indem sie die kinetische Energie nicht als Dichtefunktional berechneten, sondern exakt quantenmechanisch für ein Modellproblem nicht-wechselwirkender Teilchen. Der darüber hinausgehende Anteil der kinetischen Energie wird zur Austausch–Korrelations–Energie geschlagen, wofür dann ein Potential mehr oder weniger semiempirisch konstruiert wird. In einer solchen Beschreibung ist die Energie eines Moleküls mit N Elektronen und K Kernen “exakt“ gegeben durch:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i(\vec{r}_1) | \Delta | \phi_i(\vec{r}_1) \rangle - \sum_a^K \frac{Z_a}{r_{a1}} \varrho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \\ + \frac{1}{2} \int \frac{\varrho(\vec{r}_1)\varrho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\varrho, \phi] \quad , \quad \text{d.h.}, \quad (1.157)$$

$$E = T[\phi] + V_{ek}[\varrho] + V_{ee}[\varrho] + E_{xc}[\varrho, \phi] \quad .$$

Gleichung (1.157) enthält Orbitale (deshalb sind die DFT–Ansätze vom Kohn–Sham–Typ eigentlich keine echten DFT–Ansätze) und Elektronendichten; letztere sind ausdrückbar durch die Summe über alle besetzten Orbitale:

$$\varrho = \sum_i^N \phi_i^* \phi_i \quad . \quad (1.158)$$

Die Orbitale ϕ_i sind DFT– oder KS–Einteilchen–Wellenfunktionen und nicht mit den MO’s zu verwechseln. $E_{xc}[\varrho]$ ist ein Funktional, das die Austausch– und Korrelationsenergie beschreibt. Die Bestimmungsgleichungen für die KS–Orbitale ϕ_i erhalten wir analog zu den HF–Gleichungen durch Anwendung des Variationsprinzips auf Gleichung (1.157). Dabei wird die Gesamtenergie durch Variation der Elektronendichte minimiert. Nach dem 2. Hohenberg–Kohn–Theorem [50] wird die Gesamtenergie des Grundzustands E für ihre Elektronendichte im Grundzustand ϱ_0 minimal:

$$\left. \frac{\delta E}{\delta \varrho} \right|_{\varrho_0} = 0 \quad \rightarrow \quad E[\varrho_0] \leq E[\varrho] \quad . \quad (1.159)$$

Zur gleichzeitigen Berücksichtigung der Nebenbedingung ($\int \varrho(\vec{r}) d\vec{r} - N = 0$) bietet sich wiederum die Methode der Lagrange-Multiplikatoren an:

$$\delta \left\{ E[\varrho] - \mu \left(\int \varrho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0 \quad \text{mit} \quad \mu = \text{Lagrange-Multiplikator.} \quad (1.160)$$

Dies führt auf eine effektive Einteilchen-Schrödingergleichung, die sogenannte ‘‘Kohn-Sham (KS)-Gleichung‘‘:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \sum_a^K \frac{Z_a}{r_{a1}} + \underbrace{\int \frac{\varrho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2}_{\sum_j^N \hat{J}_j(\vec{r}_1)} + \mu_{xc}(\vec{r}_1) \right) \phi_i(\vec{r}_1) = \hat{F}_{KS} \phi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_1), \quad (1.161)$$

in der $\hat{J}_j(\vec{r}_1)$ der Coulomboperator von Gleichung (1.39) ist mit der Dichteverteilung $\phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2)$, die, summiert über j , nach Gleichung (1.158) die Elektronendichte $\varrho(\vec{r}_2)$ liefert. $\mu_{xc}(\vec{r})$ ist das zu $E_{xc}[\varrho]$ gehörende Austausch-Korrelations-Potential und wird durch die Funktionalableitung:

$$\mu_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\varrho(\vec{r})]}{\delta \varrho(\vec{r})} \quad (1.162)$$

bestimmt. Der Kohn-Sham-Operator \hat{F}_{KS} ist bis auf das letzte Glied μ_{xc} mit dem Fock-Operator \hat{F} (1.37) der HF-Gleichung (1.36) identisch. In der HF-Theorie beschreibt dieser Term ($-\frac{1}{2} \sum_j^N \hat{K}_j$) die Austauschwechselwirkung, die unter anderem von den gesuchten Funktionen ϕ_i abhängt. Dagegen ist der entsprechende Ausdruck $\mu_{xc}(\vec{r})$ in der DFT ein effektiver Eielektronenoperator, der beides, das Austausch- und das Korrelationspotential am Ort dieses Elektrons, und dazu die kinetische Energie-Korrektur, enthält, aber von den ϕ_i nicht mehr formal explizit abhängt. Die DFT-Orbitale ϕ_i sind nach Gleichung (1.161) Eigenfunktionen des Hamilton-Operators mit diesem Potentialanteil zu den Eigenwerten ε_i .

In der DFT sind die notwendigen Näherungen in E_{xc} enthalten, während für die Wellenfunktion vom Modell her keine weiteren Näherungen mehr erforderlich sind, d.h., die KS-Gleichungen bestimmen im Prinzip einen genäherten Hamilton-Operator mit einer exakten Dichte. Dagegen stecken in der HF-Theorie die Näherungen primär in

den Wellenfunktionen, d.h., die HF-Gleichungen bestimmen im Prinzip mit dem exakten Hamilton-Operator genäherte Wellenfunktionen. Die Wellenfunktionen der HF-Resultate können sukzessive durch CI, MP oder CC verbessert werden, um die Korrelationseffekte zu erfassen. Die exakte Lösung wird in der DFT durch Verbesserung des Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[\rho]$ angestrebt. Das Hauptproblem ist offensichtlich der Ausdruck für $E_{xc}[\rho]$ bzw. $\mu_{xc}(\vec{r})$. Da die korrekten Funktionale unbekannt sind, noch ein systematisches Vorgehen für eine schrittweise Verbesserung bisher angegeben werden konnte, sind wir auf heuristische Ansätze angewiesen. Deshalb ist $E_{xc}[\rho]$ auch die größte Fehlerquelle in der DFT. Die wichtigste Aufgabe in der DFT ist deshalb die Verbesserung der Austausch-Korrelations-Funktionale $E_{xc}[\rho]$.

Die KS-Gleichung (1.161) wird in einer iterativen SCF-Prozedur gelöst. Beginnend mit einem Ansatz für die Elektronendichte $\rho^{(0)}(\vec{r})$, die üblicherweise aus einer Superposition der atomaren Dichten erhalten wird, berechnen wir daraus das Start-Austausch-Korrelations-Potential $\mu_{xc}^{(0)}(\vec{r})$, welches in der KS-Gleichung verwendet wird, um den ersten Satz DFT-Orbitale $\phi_i^{(1)}$ zu erhalten. Aus diesen Orbitalen erhalten wir mit Gleichung (1.158) eine verbesserte Elektronendichte $\rho^{(1)}(\vec{r})$, die wiederum ein verbessertes $\mu_{xc}^{(1)}(\vec{r})$ liefert, usw. Bei der Lösung der Integrale und der Differentialgleichung können die DFT-Orbitale ϕ_i gegebenenfalls in STO's oder GTO's entwickelt werden, oder die KS-Gleichung (1.161) kann ohne Basissatz-Entwicklung numerisch gelöst werden. Sind $\rho^{(n)}(\vec{r})$ und $\mu_{xc}^{(n)}(\vec{r})$ selbstkonsistent, ergibt sich dann mit Gleichung (1.157) und Gleichung (1.161) die Energie des Systems.

Bevor wir näher auf das Austausch-Korrelations-Funktional E_{xc} eingehen, betrachten wir noch einmal den Lagrange-Multiplikator μ aus Gleichung (1.160). Es lässt sich zeigen, dass μ gerade das chemische Potential des betrachteten Systems darstellt:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V_{ek}} . \quad (1.163)$$

Das chemische Potential charakterisiert die Neigung der Elektronen, sich vom Gleichgewichtszustand zu entfernen. Systeme (wie Atome oder Moleküle) mit unterschiedlichem

chemischen Potential, die sich vereinigen, müssen im Gleichgewichtszustand das gleiche chemische Potential aufweisen.

Tragen wir die Energie E gegen die Elektronenzahl N auf, so erhalten wir in üblicher DFT-Näherung im allgemeinen eine konvexe Kurve. Ihre Krümmung definiert eine weitere wichtige Eigenschaft, die sogenannte “Härte (hardness)” η [53]:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V_{ek}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V_{ek}} . \quad (1.164)$$

Die Härte η ist wegen der Konvexität der Kurve immer positiv. Das Reziproke der Härte ist die sogenannte “Weichheit (softness)” S [54]:

$$S = \frac{1}{2\eta} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V_{ek}} . \quad (1.165)$$

Die Härte η und die Weichheit S sind uns aus 2 Prinzipien der Chemie gut bekannt. 1) Das HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)–Prinzip: “harte“ Säuren bevorzugen “harte“ Basen und “weiche“ Säuren bevorzugen “weiche“ Basen sowohl thermodynamisch als auch kinetisch [55]. 2) Das Prinzip der maximalen Härte: molekulare Systeme tendieren gewöhnlich zu Zuständen hoher Härte [56]. Diese Prinzipien sind Konsequenzen aus dem 2. Hohenberg–Kohn–Theorem (1.159).

1.5.3 Austausch–Korrelations–Funktionale

Wenn wir das exakte Austausch–Korrelations–Funktional $E_{xc}[\rho]$ kennen, dann erhalten wir im Prinzip mit den Gleichungen (1.157), (1.158), (1.161) und (1.162) die exakte Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ und die exakte Energie E sowie alle anderen Eigenschaften des Systems. In der Praxis müssen wir uns leider mit Näherungen für E_{xc} zufriedengeben. Die einfachste dieser Näherungen, die erfolgversprechend erscheint, wenn die Elektronendichte ρ sich mit dem Ort wenig ändert, ist die “Local Density Approximation (LDA)“:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (1.166)$$

wobei $\varepsilon_{xc}(\varrho)$ die Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron für ein homogenes Elektronengas der Elektronendichte ϱ ist, welche mit einer hohen Genauigkeit ($\approx 0.1\%$) bekannt ist. Das zugehörige Austausch-Korrelations-Potential μ_{xc} lautet dann nach Gleichung (1.162):

$$\mu_{xc}(\vec{r}) = \varrho(\vec{r}) \left. \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\varrho)}{\delta \varrho} \right|_{\varrho=\varrho(\vec{r})} + \varepsilon_{xc}(\varrho(\vec{r})) . \quad (1.167)$$

Die LDA-Funktionale sind in der Festkörperphysik erstaunlich erfolgreich. Die Anwendung auf Moleküle ist hingegen weitaus problematischer, da sich die Elektronendichte in einem Molekül stark mit dem Ort ändert und sich nicht wie ein homogenes Elektronengas verhält.

Die zunehmende Popularität der Dichtefunktionalmethoden in jüngerer Zeit hat mit neuen verbesserten Funktionalen zu tun, vor allem dem Austauschfunktional von Becke [57], dem Korrelationsfunktional von Colle und Salvetti [58], welches von Lee, Yang und Parr [59] modifiziert wurde, sowie den Korrelationsfunktionalen von Perdew und Mitarbeitern [60–62]. Alle diese Funktionale verwenden zur Verfeinerung der LDA Gradientenkorrekturen, sogenannte “Generalized Gradient Approximations (GGA)“:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\varrho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\varrho(\vec{r})|) d\vec{r} . \quad (1.168)$$

$f(\varrho, |\vec{\nabla}\varrho|)$ ist eine Funktion von 2 Variablen, die bei geeigneter Wahl den Fehler der LDA typischerweise um einen Faktor 2 bis 10 reduziert [63]. Die offensichtlichsten Gradientenkorrekturen zur LDA sind systematische Gradienten-Entwicklungen:

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\varrho(\vec{r})) \varrho(\vec{r}) d\vec{r} + \int g(\varrho(\vec{r})) |\vec{\nabla}\varrho(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \dots , \quad (1.169)$$

die im allgemeinen aber nur geringe Korrekturen darstellen.

Mehr als 30 Jahre, nachdem die Grundlage zur DFT gelegt wurde, ist sie heute eine Standardmethode zur Bestimmung von Grundzustandsenergien und Elektronendichteverteilungen von Mehrelektronensystemen. Die DFT liefert bei der Bestimmung von Molekülstrukturen im allgemeinen überraschend gute Resultate, so werden Bindungsabstände mit einer Genauigkeit von typischerweise $\pm 0.04 \text{ \AA}$ ($\pm 2\sigma$) erhalten [63]. Im letzten Jahrzehnt konnte die Genauigkeit der DFT durch verbesserte Funktionale so weit

gesteigert werden, dass sie heutzutage für viele Systeme nahe an oder sogar innerhalb der sogenannten “chemischen Genauigkeit“ von $0.2 - 0.4 \text{ eV}$ ($\pm 2\sigma$) liegt [63]. Frequenzen werden häufig sogar so genau erhalten, dass sie nicht skaliert zu werden brauchen. Für ein System aus mehreren Atomen wächst der Rechenaufwand der DFT (ohne Symmetrienausnutzung) grob wie N_{at}^2 oder N_{at}^3 (mit $N_{at} =$ Anzahl der Atome). Dies ist viel besser als bei den traditionellen Methoden, bei denen die Rechenzeit wie $e^{\alpha N_{at}}$ ($\alpha \approx 1$) wächst [64]. Der geringe Rechenaufwand macht die DFT attraktiv für Systeme aus vielen Atomen, die obere Grenze liegt heutzutage bei $N_{at} \approx 100 - 200$. Diese Grenze schließt leider noch viele interessante Systeme (Makromoleküle, Lösungen, viele Gläser, ...) aus, deshalb ist man dabei, DFT-Algorithmen so umzuformulieren, dass die Rechenzeit nur linear mit N_{at} steigt (sogenannte “ $\mathcal{O}(N)$ –Methoden“).

Die Anwendung der DFT ist sehr vielfältig, sie wird z.B. verwendet zur Beschreibung von spinpolarisierten Grundzuständen, magnetischen und elektrischen Suszeptibilitäten, relativistischen Korrekturen, Ensembles endlicher Temperatur, angeregten Zuständen, entarteten Grundzuständen, Supraleitern, zeitabhängigen Phänomenen, Vielversprechend sind auch die Entwicklungen von DFT-Algorithmen, die Polarisations (oder Van der Waals)–Energien berücksichtigen, die in den traditionellen Näherungen nicht enthalten sind [65]. Nachfolgend sollen einige Funktionale näher betrachtet werden.

Das lokale Hartree–Fock–Slater ($X\alpha$) Austausch–Funktional

Lange bevor KS–LDA–Gleichungen entwickelt wurden, hat Slater [66] sein sogenanntes “ $X\alpha$ –Verfahren“ vorgeschlagen, um die HF–Gleichungen zu vereinfachen. Dabei hat er zur Beschreibung der Austauscheffekte anstatt des komplizierten nichtlokalen Austausch–Operators \hat{K}_j (1.40) das Modell des homogenen Elektronengases verwendet. Bei Vernachlässigung der Elektronenkorrelation hat Slater für das Austausch–Potential μ_x^{LDA} :

$$\mu_x^{LDA}(\vec{r}) = -\frac{3}{2} \alpha \sqrt{\frac{3}{\pi} \varrho(\vec{r})} \quad \text{mit} \quad \alpha = 1 \quad (1.170)$$

angegeben. Etwas später wies Gáspár [67] auf den Unterschied von μ_{xc} und ε_{xc} hin (siehe Gleichung (1.167)) und leitete $\alpha = \frac{2}{3}$ ab. Heutzutage wird für α ein empirischer Wert von ungefähr 0.7 oder 0.75 angesetzt. Es hat sich durch den Vergleich mit experimentellen Daten gezeigt, dass dieser Wert, zumindest für Atome und Moleküle, die besten Resultate liefert [68]. Das zum Austausch-Potential μ_x^{LDA} (1.170) gehörende Austausch-Funktional E_x^{LDA} , das die Elektronenkorrelation vernachlässigt und die Austauscheffekte näherungsweise beschreibt, lautet:

$$E_x^{LDA} = -\frac{9}{8} \alpha \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}} \int \varrho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (1.171)$$

Für offene Schalen können verschiedene DFT-Orbitale für verschiedenen Spin ϕ_i^α und ϕ_i^β entsprechend dem UHF-Verfahren angesetzt werden (\rightarrow Local-Spin-Density (LSD)-Approximation). In der LSD-Näherung erhalten wir für das Austausch-Funktional E_x^{LSD} :

$$E_x^{LSD} = -\frac{9}{4} \alpha \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}} \int [\varrho_\alpha^{4/3}(\vec{r}) + \varrho_\beta^{4/3}(\vec{r})] d\vec{r} \quad \text{mit} \quad (1.172)$$

$$\varrho_\alpha(\vec{r}) = \sum_i^{occ.} \phi_i^\alpha(\vec{r})^* \phi_i^\alpha(\vec{r}) , \quad \varrho_\beta(\vec{r}) = \sum_i^{occ.} \phi_i^\beta(\vec{r})^* \phi_i^\beta(\vec{r}) \quad \text{und} \quad \varrho(\vec{r}) = \varrho_\alpha(\vec{r}) + \varrho_\beta(\vec{r}) .$$

Das entsprechende Austausch-Potential lautet dann:

$$\mu_x^{LSD}(\vec{r}) = -3 \alpha \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}} (\varrho_\alpha^{1/3} + \varrho_\beta^{1/3}) . \quad (1.173)$$

Das lokale Vosko–Wilk–Nusair (VWN) Korrelations-Funktional

Die Austausch-Korrelations-Energie $E_{xc}[\varrho_\alpha, \varrho_\beta]$ lässt sich aufteilen in einen Austausch- und einen Korrelationsbeitrag:

$$E_{xc}[\varrho_\alpha, \varrho_\beta] = E_x[\varrho_\alpha, \varrho_\beta] + E_c[\varrho_\alpha, \varrho_\beta] . \quad (1.174)$$

Von Vosko, Wilk und Nusair [69] wurde ein LSD-Korrelations-Funktional $E_c^{LSD}[\varrho_\alpha, \varrho_\beta]$ vorgeschlagen, welches die Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases berücksichtigt und auf quantenmechanischen Monte Carlo-Rechnungen von Ceperley und

Alder [70] basiert. Die numerischen Daten von Ceperley und Alder konnten dabei an ein parametrisches analytisches Funktional angepasst werden. Ziegler [71] hat gezeigt, dass die LSD–Austauschenergien E_x^{LSD} um etwa 10 % zu niedrig und die LSD–Korrelationsenergien E_c^{LSD} um etwa 100 % zu hoch liegen.

Das lokale Stoll–Pavlidou–Preuß (SPP) Korrelations–Funktional

Stoll, Pavlidou und Preuß [72] haben darauf hingewiesen, dass der Hauptbeitrag des Korrelationsfehlers auf die Korrelation der Elektronen gleichen Spins zurückzuführen ist, da diese in endlichen Systemen, wie bei Atomen und Molekülen, im allgemeinen kleiner ist als im homogenen Elektronengas. Sie schlagen vor, E_c^{LSD} durch:

$$E_c^{SPP} = \int \varepsilon_c(\varrho_\alpha(\vec{r}), \varrho_\beta(\vec{r})) (\varrho_\alpha(\vec{r}) + \varrho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} - \int \varepsilon_c(\varrho_\alpha(\vec{r}), 0) \varrho_\alpha(\vec{r}) d\vec{r} - \int \varepsilon_c(0, \varrho_\beta(\vec{r})) \varrho_\beta(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.175)$$

zu ersetzen. Dadurch kann die Korrelation zwischen Elektronen gleichen Spins eliminiert werden, so dass Elektronen gleichen Spins nur Austauschbeiträge E_x^{LSD} (nach Gleichung (1.172)) zur Austausch–Korrelations–Energie E_{xc} beisteuern. Die Korrelationsenergie, die durch E_c^{SPP} berechnet wird, weist nur noch einen Fehler von ungefähr 10 % auf, ist aber immer noch zu groß. Die Unzulänglichkeiten der LDA– und LSD–Funktionale können durch die Berücksichtigung von inhomogenen Gradientenkorrekturen noch reduziert werden.

Das GGA–Austausch–Funktional von Becke (B)

Der nächste Schritt zur Verbesserung der LSD–Funktionale besteht darin, neben der lokalen Elektronendichte auch Gradienten der Elektronendichte $\vec{\nabla}\varrho(\vec{r})$ zu verwenden, um die in atomaren Systemen wie Molekülen und Festkörpern auftretenden Elektronendichteeinhomogenitäten zu berücksichtigen. Die Gradientenkorrektur niedrigster Ordnung zur

Verbesserung des Austausch-Funktional:

$$a \left[\frac{(\vec{\nabla} \varrho_\alpha(\vec{r}))^2}{\varrho_\alpha^{4/3}(\vec{r})} + \frac{(\vec{\nabla} \varrho_\beta(\vec{r}))^2}{\varrho_\beta^{4/3}(\vec{r})} \right] \quad \text{mit } a = \text{const.} , \quad (1.176)$$

wurde bereits 1969 durch Herman und Mitarbeiter [73] eingehend untersucht. Leider liefern diese Funktionale keine verbesserten Ergebnisse, jedoch hat Becke [74] 1986 durch eine einfache Abänderung der Gleichung (1.176) ausgezeichnete DFT-Bindungsenergien (mit einem durchschnittlichen Fehler von etwa 0.3 eV) für homonukleare zweiatomige Moleküle, die aus Atomen der 1. und 2. Reihe des Periodensystems bestehen, erhalten. Becke gibt für die Gradientenkorrektur zur LSD-Austauschenergie E_x^{LSD} (1.172) einen Term an, der von 2 Parametern (a und b) abhängt:

$$E_x^{GGA} = E_x^{B86} = E_x^{LSD} - a \int \left[\varrho_\alpha^{4/3}(\vec{r}) \frac{\eta_\alpha^2}{1 + b \eta_\alpha^2} + \varrho_\beta^{4/3}(\vec{r}) \frac{\eta_\beta^2}{1 + b \eta_\beta^2} \right] d\vec{r} \quad \text{mit} \quad (1.177)$$

$$\eta_s = \frac{|\vec{\nabla} \varrho_s|}{\varrho_s^{4/3}} \quad \text{und} \quad s = \alpha, \beta .$$

η_s ist dimensionslos und berücksichtigt, wie schon oben erwähnt, die Inhomogenität der Elektronendichte.

Durch Becke's Austausch-Funktional wurde die DFT auch für Chemiker interessant, da man nun auch in Gebiete vordringen konnte, die für die traditionellen Methoden unerreikbaar waren. Es folgten dann mehrere alternative gradientenkorrigierte Austausch- und Korrelationsfunktionale, die alle unter der Bezeichnung GGA-Funktionale zusammengefasst werden (siehe Gleichung (1.168)). Die Bezeichnung GGA bedeutet im Grunde genommen, dass über die Gradientenkorrektur niedrigster Ordnung (1.176) hinausgegangen wird, denn im Gegensatz zu Gleichung (1.176), deren Funktionalableitung (1.162) für große Abstände \vec{r} divergiert, eignet sich η_s auch zur Beschreibung der Austauschenergie für großes \vec{r} . Für diese Abstände nimmt die Austauschenergie eine einfache asymptotische Form an:

$$E_x = -\frac{1}{2} \int \frac{\varrho(\vec{r})}{\vec{r}} d\vec{r} \quad \text{für } \vec{r} \rightarrow \infty , \quad (1.178)$$

wobei die Elektronendichte $\varrho(\vec{r})$ selbst einen exponentiellen Verlauf aufweist.

Becke [75] hat 1988 ein GGA–Austausch–Funktional entwickelt, welches dieses asymptotische Verhalten der Austauschenergie exakt reproduziert:

$$E_x^{GGA} = E_x^{B88} = E_x^{LSD} - b \sum_s^{\alpha,\beta} \int \varrho_s^{4/3}(\vec{r}) \frac{\eta_s^2}{1 + 6 b \eta_s \sinh^{-1} \eta_s} d\vec{r} \quad (1.179)$$

mit E_x^{LSD} aus Gleichung (1.172) und η_s aus Gleichung (1.177) und einem Parameter b , der durch einen least–squares–Fit an exakte HF–Daten der Edelgasatome zu $b = 0.0042$ a.u. bestimmt wurde. Dieses Funktional stellt effektiv eine Interpolations–Formel zwischen den η_s –Grenzwerten der Austauschenergie für kleine und große Abstände dar. Erwähnenswert ist auch das von Perdew [76] 1986 aufgestellte GGA–Austausch–Funktional, welches parameterfrei ist und vergleichbar gute Resultate liefert wie (1.179).

Das GGA–Korrelations–Funktional von Lee, Yang und Parr (LYP)

Colle und Salvetti (CS) [58] haben 1975 eine Näherungsformel zur Berechnung der Korrelationsenergie entwickelt, bei der sie sich der HF–Paardichte $\pi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (1.116) (die Paardichte entspricht der “Diagonalen“ der Zweiteilchendichtematrix) bedienen, wobei die Paardichte hier durch die unten definierten Koordinaten \vec{u} und \vec{v} beschrieben wird:

$$E_c^{CS} = -4 a \int \frac{\pi_{HF}(\vec{u}, \vec{u})}{\varrho_{HF}(\vec{u})} \left[\frac{1 + b \cdot \varrho_{HF}^{-8/3}(\vec{u}) \cdot \left(\Delta_{\vec{v}} \pi_{HF}(\vec{u}, \vec{v}) \right)_{\vec{v}=0} \cdot e^{-c \varrho_{HF}^{-1/3}(\vec{u})}}{1 + d \cdot \varrho_{HF}^{-1/3}(\vec{u})} \right] d\vec{u} \quad (1.180)$$

$$\text{mit } \vec{u} = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2} \quad \text{und} \quad \vec{v} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad .$$

$\varrho_{HF}(\vec{u})$ entspricht der HF–Elektronendichte (siehe (1.57) und (1.115)). Bei der Ableitung der Gleichung (1.180) gingen Colle und Salvetti von der vernünftigen Annahme aus, dass die Zweiteilchendichtematrix durch die mit einem Korrelationsfaktor multiplizierte HF–Zweiteilchendichtematrix approximiert werden kann. Die empirischen Parameter a, b, c und d wurden durch einen Fit zu 0.049, 0.132, 0.253 und 0.349 bestimmt. Obwohl dazu nur Daten des Heliumatoms verwendet wurden, sind die Resultate sehr vielversprechend;

der durchschnittliche Fehler liegt für die untersuchten Atome und Moleküle bei etwa 2 % [58].

1988 konnten Lee, Yang und Parr (LYP) [59] die Gleichung (1.180) in ein Funktional umwandeln, welches nicht mehr von der Paardichte π_{HF} , sondern nur noch explizit von der Elektronendichte $\varrho(\vec{u})$ und von lokalen Dichten der kinetischen Energie abhängt:

$$E_c = -a \int \frac{\varrho(\vec{u}) + b \cdot \varrho^{-2/3}(\vec{u}) \cdot (t_{HF}(\vec{u}) - 2t_W(\vec{u})) \cdot e^{-c \varrho^{-1/3}(\vec{u})}}{1 + d \cdot \varrho^{-1/3}(\vec{u})} d\vec{u} \quad (1.181)$$

$$\text{mit} \quad t_{HF}(\vec{u}) = \frac{1}{8} \sum_i \frac{|\vec{\nabla} \varrho_i(\vec{u})|^2}{\varrho_i(\vec{u})} - \frac{1}{8} \Delta \varrho(\vec{u}) \quad \text{und}$$

$$t_W(\vec{u}) = \frac{1}{8} \frac{|\vec{\nabla} \varrho(\vec{u})|^2}{\varrho(\vec{u})} - \frac{1}{8} \Delta \varrho(\vec{u}) .$$

$t_{HF}(\vec{u})$ entspricht der lokalen Dichte der kinetischen Energie in HF-Näherung, und $t_W(\vec{u})$ entspricht der lokalen Dichte der kinetischen Energie nach von Weizsäcker [77].

Wie schon bei der Ableitung der KS-Gleichungen angedeutet, macht die Formulierung der kinetischen Energie als Funktional von Orbitaldichten große Schwierigkeiten. Um diese Problematik zu umgehen, haben Lee, Yang und Parr unter Zuhilfenahme von Gradienten-Entwicklungen Gleichung (1.181) in eine explizite Dichtefunktional-Formel umgewandelt. t_{HF} wird dabei um die lokale Dichte der kinetischen Energie nach Thomas und Fermi t_{TF} [49] entwickelt. Die Dichte der kinetischen Energie nach Thomas und Fermi ist gegeben durch:

$$t_{TF}(\vec{u}) = C_F \varrho^{5/3}(\vec{u}) \quad \text{mit} \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} . \quad (1.182)$$

Damit ergibt sich für die Gradienten-Entwicklung in 0. und 2. Ordnung:

$$t_{HF}^{(0)}(\vec{u}) = t_{TF}(\vec{u}) = C_F \varrho^{5/3}(\vec{u}) \quad \text{und} \quad t_{HF}^{(2)}(\vec{u}) = t_{TF}(\vec{u}) + \left[\frac{1}{9} t_W(\vec{u}) + \frac{1}{18} \Delta \varrho \right] . \quad (1.183)$$

Für die Korrelationsenergie (1.181) erhalten wir dann mit $t_{HF}^{(2)}$ eine Gradienten-Entwicklungs-Formel 2.Ordnung, dass sogenannte "Korrelations-Funktional von Lee, Yang und Parr":

$$E_c^{LYP} = -a \int \frac{1}{1 + d \cdot \varrho^{-1/3}(\vec{u})} . \quad (1.184)$$

$$\cdot \left\{ \varrho(\vec{u}) + b \cdot \varrho^{-2/3}(\vec{u}) \left[C_F \varrho^{5/3}(\vec{u}) - 2t_W(\vec{u}) + \left(\frac{1}{9} t_W(\vec{u}) + \frac{1}{18} \Delta \varrho(\vec{u}) \right) \right] e^{-c \varrho^{-1/3}(\vec{u})} \right\} d\vec{u} .$$

Der durchschnittliche Fehler liegt für dieses Funktional für die untersuchten Atome und Moleküle, wie bei Colle und Salvetti (1.180), bei etwa 2% [59]. Damit weist das LYP-Korrelations-Funktional eine höhere Genauigkeit auf als das VWN- oder das SPP-Korrelations-Funktional [59] und eine vergleichbar gute Genauigkeit wie das Korrelations-Funktional von Perdew [60]. Ausserdem lässt sich das entsprechende Kohn-Sham Korrelationspotential μ_c^{LYP} einfach programmieren, da es keine unhandlichen $\vec{\nabla}|\vec{\nabla}\varrho|$ -Ausdrücke enthält.

An dieser Stelle sei noch das ebenfalls sehr gute, parameterfreie GGA-Austausch-Korrelations-Funktional von Perdew und Wang (PW91) [61] erwähnt, welches zur praktischen Anwendung von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) [62] in eine einfachere Form gebracht wurde.

1.5.4 Becke's HF-DFT-Hybrid-Austausch-Funktionale

Hybrid-Methoden [78], die eine Kombination aus der Dichtefunktionaltheorie und der Wellenfunktionstheorie darstellen, erweisen sich in den letzten Jahren als kraftvolle Werkzeuge der Elektronenstrukturtheorie. Das KS-Verfahren stellt bereits ein Hybrid-Schema dar, da ein Teil der kinetischen Energie des Systems aus der KS-Wellenfunktion berechnet wird. Bei den empirischen Hybrid-Methoden von Becke [79, 80] wird ein Bruchteil der exakten Austauschenergie, die (analog der HF-Näherung) ebenfalls aus den KS-Einteilchenorbitalen berechnet wird, kombiniert mit genäherten Austausch- und Korrelations-Dichtefunktionalen.

Diese Methoden liefern im Vergleich zu gradientenkorrigierten Näherungen noch einmal eine signifikante Verbesserung der Austausch-Korrelations-Energie. Becke wurde zur Ableitung der Hybrid-Methoden durch die sogenannte "adiabatic connection" oder "coupling-strength integration" Formel für die KS-Austausch-Korrelations-Energie [81]

motiviert:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int \frac{\varrho(\vec{r}_1)}{r_{12}} \left[\int_0^1 h_{xc}^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\lambda \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 . \quad (1.185)$$

In dieser Gleichung kommt die Funktion h_{xc}^λ für das Austausch–Korrelations–Loch vor, die vom “coupling–strength“–Parameter λ abhängig ist, der die Integrationsvariable darstellt. Die Loch–Funktion h_{xc}^λ steht in einer Beziehung zur Paardichte $\pi^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$:

$$h_{xc}^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\pi^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\varrho(\vec{r}_1)} - \varrho(\vec{r}_2) . \quad (1.186)$$

Die Definition der Paardichte $\pi^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ist bis auf den Parameter λ bekannt (siehe Gleichung (1.116)).

In der KS–DFT wird die interelektronische $1/r_{12}$ –Abstoßung zwischen den Elektronen durch den Parameter λ “angeschaltet“. Gleichzeitig wird das externe Einteilchen–Potential (welches ebenfalls von λ abhängt) der Veränderung so angepasst, dass die Elektronendichte des Systems sich nicht ändert. $\lambda = 1$ entspricht dem realen, 100 % wechselwirkenden System, und $\lambda = 0$ entspricht einem System von nichtwechselwirkenden Elektronen (\rightarrow Näherung der unabhängigen Teilchen), die sich in einem effektiven Einteilchen–Potential bewegen und die gleiche Elektronendichte aufweisen wie das reale System (\rightarrow nichtwechselwirkender KS–Referenz–Zustand). Zwischen $\lambda = 0$ und $\lambda = 1$ liegt dann ein Kontinuum von teilweise wechselwirkenden Systemen, die aber alle die gleiche Elektronendichte aufweisen.

Unglücklicherweise sind lokale Dichtefunktional– h_{xc}^λ –Modelle in ihren nichtwechselwirkenden ($\lambda = 0$)–Limits zur Beschreibung von “molekularen Löchern“ schlecht geeignet. Lokale Dichtefunktionaltheorien, mit oder ohne Gradientenkorrekturen, neigen deshalb zur Überschätzung der Bindungssituation (overbinding tendency).

Becke [79] hat 1993 eine Korrekturformel zum ($\lambda = 0$)–Problem vorgeschlagen:

$$E_{xc}^{BeckeI} = E_{xc}^{LSD} + a_0 (E_x^{exact} - E_x^{LSD}) + a_x (E_x^{GGA} - E_x^{LSD}) + a_c (E_c^{GGA} - E_c^{LSD}) . \quad (1.187)$$

Die empirischen Parameter a_0 , a_x , a_c wurden bestimmt durch einen Fit an einen Gaussian-1 (G1)-Datensatz von Pople [82]. Das G1-Verfahren ist eine Kombination aus MPn und QCI. Der Datensatz besteht aus 56 Atomisierungsenergien, 42 Ionisierungspotentialen, 8 Protonenaffinitäten und 10 Atomenergien von Systemen, die aus Atomen der 1. und 2. Reihe des Periodensystems bestehen. Becke gibt für die 3 Parameter an: $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$, $a_c = 0.81$.

E_x^{exact} entspricht der exakten Austauschenergie. Verwenden wir für E_x^{GGA} das gradientenkorrigierte Austausch-Funktional E_x^{B88} (1.179) von Becke und für E_c^{GGA} das gradientenkorrigierte Korrelations-Funktional E_c^{LYP} (1.184) von Lee, Yang und Parr, so erhalten wir das sogenannte "B3LYP"-Hybridverfahren [83]. a_0 ist ein kritischer Parameter, der über Erfolg oder Misserfolg der Näherung (1.187) entscheidet, denn a_0 bestimmt, wieviel LSD-Austauschenergie E_x^{LSD} durch die exakte Austauschenergie E_x^{exact} ersetzt wird, um die Probleme, die mit den Dichtefunktional-Näherungen zur Austauschenergie verbunden sind, in den Griff zu bekommen.

1996 wurde von Becke [80] ein 1-Parameter-Hybrid-Verfahren vorgeschlagen:

$$E_{xc}^{BeckeII} = E_{xc}^{GGA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{GGA}) , \quad (1.188)$$

bei dem der Parameter a_0 durch einen Fit an einen Gaussian-2 (G2)-Datensatz von Pople [84] zu 0.16 oder 0.28 (je nachdem welche GGA-Funktionale verwendet werden) bestimmt wurde. Das G2-Verfahren ist wiederum eine Kombination aus MPn und QCI, und der Datensatz besteht diesmal aus 56 Atomisierungsenergien, 42 Ionisierungspotentialen und 8 Protonenaffinitäten. In Gleichung (1.188) wird versucht, das qualitativ nicht richtige DFT-Verhalten bei $\lambda = 0$ (nämlich den reinen DFT-Austauschanteil E_x^{GGA}) durch das exakte Verhalten bei $\lambda = 0$ (nämlich die exakte Austauschenergie der Kohn-Sham "Slaterdeterminante") zu ersetzen, um die ($\lambda = 0$)-Region der Gleichung (1.185) korrekt darzustellen. Der Parameter a_0 , der den "Hartree-Fock-Charakter" widerspiegelt, bestimmt den Betrag dieses Ersetzens. Die Genauigkeit der Hybrid-Verfahren von Becke liegt für viele Systeme innerhalb der "chemischen Genauigkeit" von $0.2 - 0.4 \text{ eV } (\pm 2\sigma)$ [80].

Die “Entwicklung“ der DFT entspricht sehr schön dem Konzept der “normalen Wissenschaftsentwicklung“ von T.S. Kuhn [85], die sich durch ein “Wuchern“ von semiempirischen Korrekturen in Wissenschaft (und Technik) auszeichnet, bis der Durchbruch durch ein ganz anderes Konzept erreicht wird.

Das Kapitel “Theorie“ entstand unter Verwendung verschiedener Lehrbücher, Dissertationen und eines Vorlesungsskripts [86].

Kapitel 2

Ein Algorithmus zur Spezifizierung Lokalisierter Orbitale

“Eine Vielheit darf nicht gesetzt werden, ohne dass es notwendig ist . . . Es ist überflüssig, dass etwas mit mehrerem geschieht, was mit wenigerem geschehen kann“ [87]

Wilhelm von Ockham (ca. 1285 – 1349)

2.1 Zusammenfassung

Ein Algorithmus zur unitären Transformation eines Satzes von besetzten MO's in einen Satz von lokalisierten MO's (LMO's), welche einem Satz von vorgegebenen LMO's ("Guess LMO's") optimal ähneln, wird zur Untersuchung von Entartung unter LMO-Sätzen angewendet. Mit diesem Verfahren lässt sich zeigen: 1) bei Systemen mit D_{4h} -Symmetrie (z.B. Cyclobutadiendianion) kann eine kontinuierliche Entartung der LMO-Sätze vorliegen, obwohl dies durch ein Symmetrie-Theorem in der Literatur ausgeschlos-

sen wurde. 2) Systeme mit D_{3h} -Symmetrie (z.B. Kekulé-Benzol, Borazin) weisen keine kontinuierliche Entartung der LMO-Sätze auf, obwohl dies auf der Basis des oben erwähnten Theorems zu erwarten war. 3) einige Systeme mit D_{6h} -Symmetrie (z.B. Benzol) weisen kontinuierliche Entartung der LMO-Sätze auf, während andere Systeme mit der gleichen Symmetrie (z.B. Coronen) dies nicht tun. —Für kleine Moleküle und Cluster gibt es wenige Fälle, bei denen endlich viele LMO-Sätze entartet oder fast entartet sind.

2.2 Kanonische Molekülorbitale

Führen wir eine HF- oder DFT-Rechnung durch, so erhalten wir für die MO-Wellenfunktion eine Determinante Φ aus N einfach besetzten Spinorbitalen (siehe Gleichung (1.20)) bzw. für ein System mit abgeschlossenen Schalen eine Determinante aus n doppelt besetzten Raumorbitalen. Diese MO's, die aus rechentechnischen Gründen zunächst erhalten werden, bezeichnet man als "kanonische Molekülorbitale (CMO's)", nachfolgend mit C_i bezeichnet:

$$\text{in MO-Näherung: } \Phi_C = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{C_1 \otimes C_2 \otimes \dots \otimes C_N\} \rightarrow \varrho = \sum_i^{occ.} |C_i|^2, \quad (2.1)$$

wobei i über alle besetzten (*occ.*) CMO's läuft. Sind die CMO's orthogonal zueinander, dann entspricht der Summe der quadrierten CMO's gerade die Gesamtelektronendichte ϱ des Moleküls. Die CMO's erstrecken sich über das ganze Molekül, da jedes Elektron sich im gemittelten Potential aller anderen Elektronen bewegt (\rightarrow Näherung der unabhängigen Teilchen), und beschreiben das Molekül als ganzheitliches Individuum, welches sich nicht in Teilbereiche zerlegen lässt, und sind daher für vergleichende Betrachtungen homologer Reihen wenig geeignet. Sie lassen sich hingegen besonders gut zur Beschreibung von cyclischen und konzertierten Reaktionen unter Zuhilfenahme der Woodward-Hoffmann-Regeln [88] sowie von spektroskopischen Phänomenen, wie der Photoionisation und der elektronischen Anregung von Molekülen unter Berücksichtigung der Theoreme von Koopmans und Brillouin [89], verwenden.

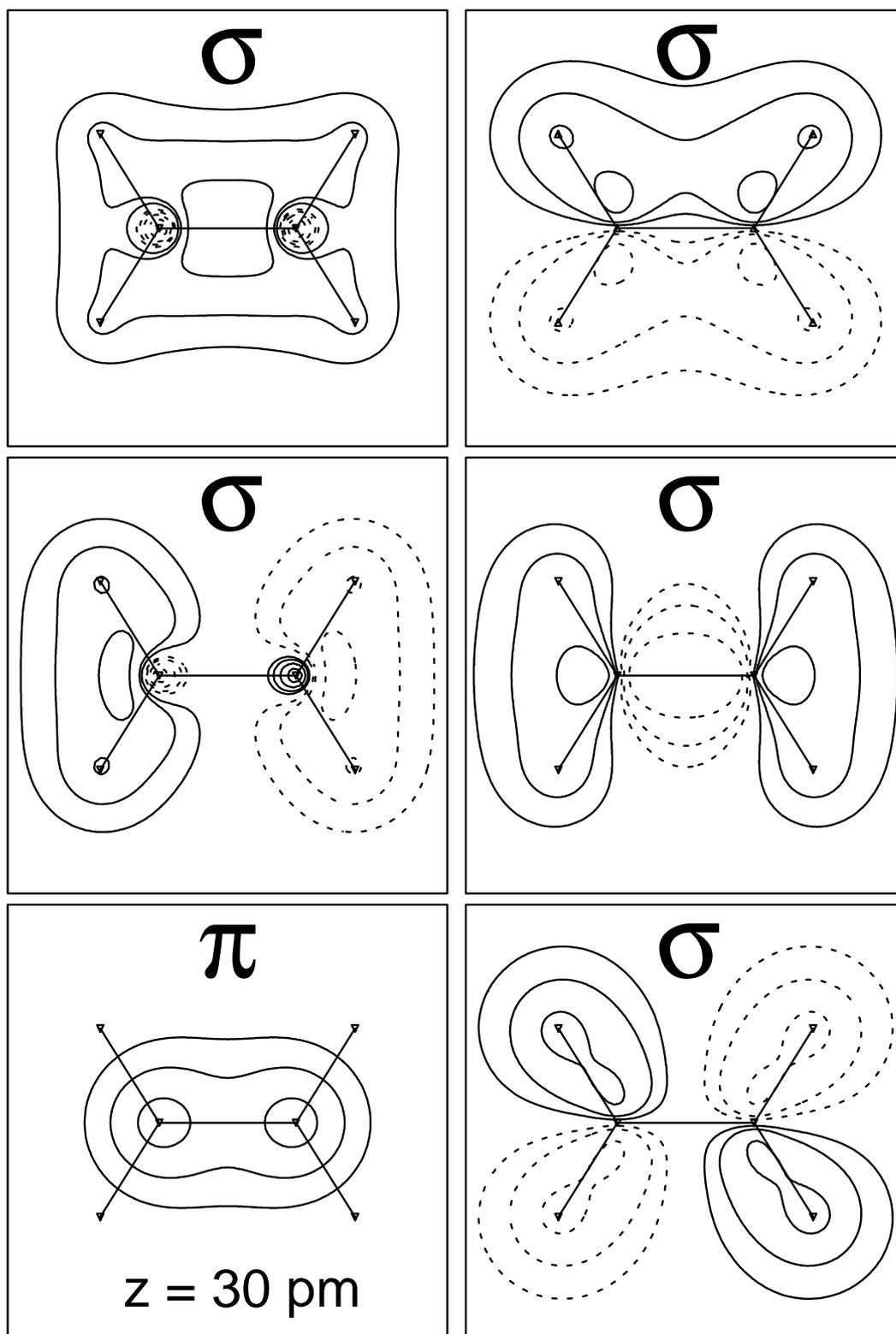


Abbildung 2.1: Das π -CMO (Schnitthöhe $z = 30 \text{ pm}$ oberhalb des Molekülebene) und die 5 σ -CMO's des Ethylens; Konturlinienwerte: $\pm 0.05 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$

Zur Veranschaulichung des Koopmans–Theorem betrachten wir zunächst einmal die CMO’s des Ethylens aus Abbildung 2.1. Ethylen besitzt 12 Valenzelektronen, d.h., wir erhalten 6 CMO’s, die jeweils mit 2 Elektronen besetzt sind. Die Kerngeometrie wird durch kleine Dreiecke und die Molekülgeometrie durch Verbindungslinien wiedergegeben. Die Konturlinienwerte unterscheiden sich um einen Faktor 2. Die CMO’s des Ethylens erstrecken sich über das ganze Molekül und weisen keine Ähnlichkeit mit der entsprechenden Lewis–Formel auf.

Nach dem Koopmans–Theorem stellen die Beträge der Orbitalenergien der besetzten CMO’s erste Näherungen für die entsprechenden vertikalen Ionisationspotentiale dar. Bei der Ableitung dieses Theorems wurden 2 Annahmen gemacht: 1. die nicht an der Ionisation beteiligten MO’s verändern sich bei der Ionisation nicht; 2. die Korrelationsenergie ändert sich bei der Ionisation nicht. Keine der beiden Annahmen ist gerechtfertigt, aber die “Umordnungsenergie“ und die Änderung der Korrelationsenergie haben vielfach entgegengesetzte Vorzeichen und kompensieren sich weitgehend. Betrachten wir nun folgenden Ionisations–Prozess für ein Molekül M:



so sollte nach dem Koopmans–Theorem die Energiedifferenz ΔE zwischen dem ionisierten Molekül M^\oplus und dem Molekül M, also das Ionisationspotential IP , ungefähr dem Betrag der Orbitalenergie eines CMO’s $|\varepsilon_{CMO}|$ und die Differenzelektronendichte $\Delta\rho$ bezüglich dieser beiden Moleküle ungefähr einem quadrierten CMO entsprechen:

$$\Delta E = IP = E(M^\oplus) - E(M^0) \approx |\varepsilon_{CMO}| , \quad (2.3)$$

$$\Delta\rho = \rho(M^0) - \rho(M^\oplus) \approx (CMO)^2 . \quad (2.4)$$

In Abbildung 2.2 sind oben die Elektronendichten des Ethylens $\rho(C_2H_4)$ und des Ethylenkations $\rho(C_2H_4^\oplus)$ wiedergegeben. Links unten ist die Differenzelektronendichte $\Delta\rho$ bezüglich dieser beiden Moleküle abgebildet, die in Übereinstimmung mit dem Koopmans–Theorem ungefähr dem quadrierten CMO aus Abbildung 2.1 rechts unten entspricht, welches in Abbildung 2.2 rechts unten wiedergegeben wurde.

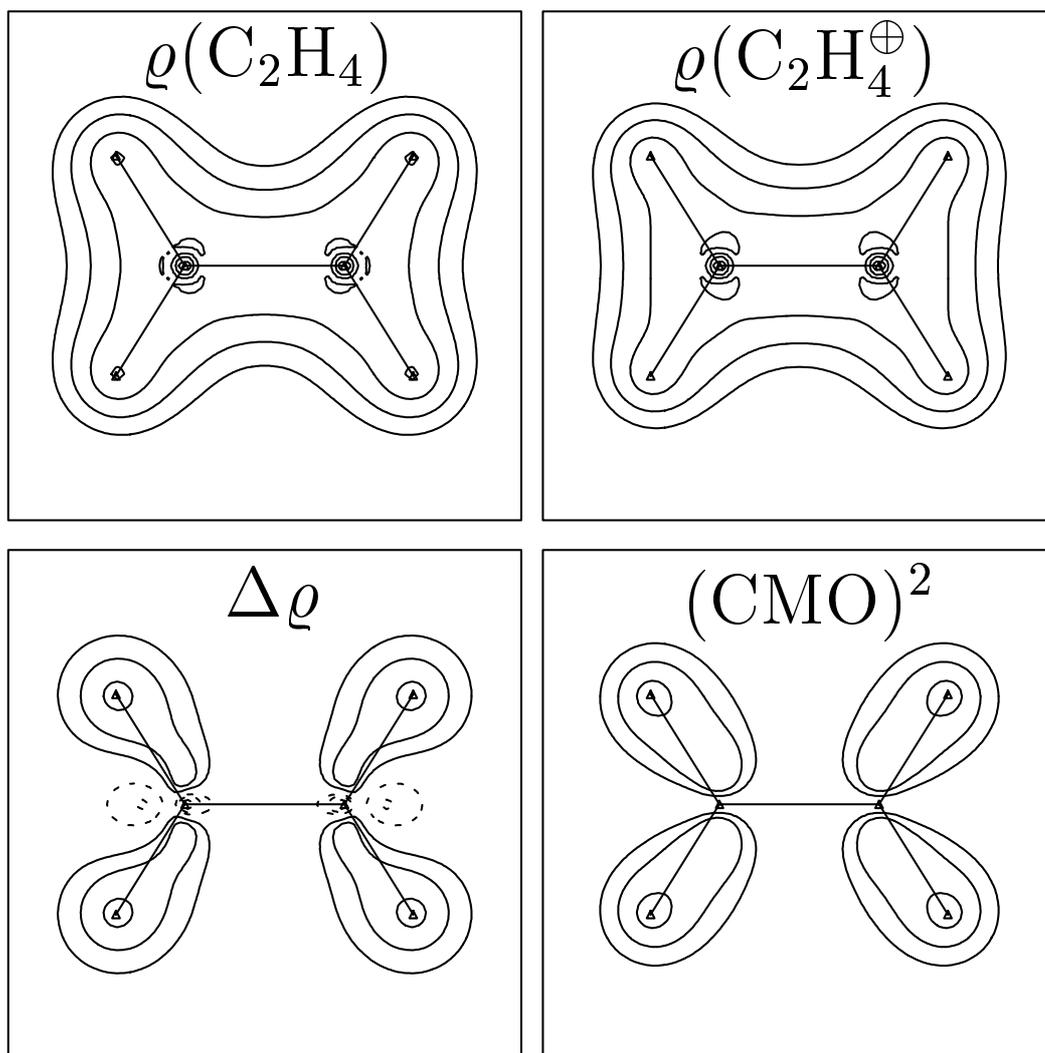


Abbildung 2.2: Elektronendichten des Ethylens $\rho(\text{C}_2\text{H}_4)$ und des Ethylenkations $\rho(\text{C}_2\text{H}_4^\oplus)$ mit den Konturlinienwerten: $+0.05 \cdot 2^n \text{ e/bohr}^3$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$; Differenzelektronendichte $\Delta\rho$ bezüglich dieser beiden Moleküle und quadriertes CMO aus Abbildung 2.1 rechts unten mit den Konturlinienwerten: $\pm 0.0125 \cdot 2^n \text{ e/bohr}^3$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$

Interessant zu bemerken ist noch, dass die Differenzelektronendichte $\Delta\rho$ im Gegensatz zum quadrierten CMO auch negative Werte aufweisen kann (siehe Abbildung 2.2 unten), da beim ionisierten Molekül in bestimmten Bereichen durchaus höhere Elektronendichten auftreten können im Vergleich zum neutralen Molekül.

2.3 Lokalisierte Molekülorbitale

Von Fock [10] wurde schon frühzeitig erkannt, dass die MO-Wellenfunktion Φ_C (2.1), die in Form einer Slaterdeterminante durch N CMO's C_1, C_2, \dots, C_N dargestellt wird, auch durch eine andere orthonormale MO-Reihe L_1, L_2, \dots, L_N wiedergegeben werden kann:

$$\Phi_L = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{L_1 \otimes L_2 \otimes \dots \otimes L_N\} , \quad (2.5)$$

wenn die beiden MO-Reihen durch eine unitäre Transformationsmatrix U_{ji} miteinander verbunden sind:

$$L_i = \sum_j^{occ.} C_j U_{ji} \quad \text{mit} \quad \sum_j^{occ.} U_{ij} U_{kj}^* = \sum_j^{occ.} U_{ji}^* U_{jk} = \delta_{ik} \quad (2.6)$$

$$\rightarrow \Phi_C = \Phi_L . \quad (2.7)$$

Eine Slaterdeterminante und damit auch die Erwartungswerte aller Observablen, wie die Gesamtenergie E oder die Gesamtelektronendichte ϱ des Moleküls, sind somit unter den durch die Gleichungen (2.6) wiedergegebenen Orbitaltransformationen invariant:

$$\langle A \rangle = \langle \Phi_C | \hat{A} | \Phi_C \rangle = \langle \Phi_L | \hat{A} | \Phi_L \rangle , \quad \text{z.B.} \quad \varrho = \sum_i^{occ.} |C_i|^2 = \sum_i^{occ.} |L_i|^2 . \quad (2.8)$$

Daher ist es möglich eine MO-Reihe nach Belieben so unitär zu transformieren, dass sie in einer einem speziellen Problem angepassten Form dargestellt wird; es sind nämlich nicht die MO's als solche eindeutig festgelegt, sondern nur der Raum, den sie aufspannen. Insbesondere ist es möglich, CMO's so unitär zu transformieren, dass die Orbitaldichten der einzelnen Orbitale sich jetzt auf möglichst kleine und bestimmte Raumbereiche konzentrieren bzw. lokalisieren. Durch diese mathematische Veränderung entstehen aus den CMO's neue, sogenannte "lokalisierte Molekülorbitale (LMO's)", nachfolgend mit L_i bezeichnet. Diese sind besonders "anschaulich", da sie den Elektronenpaar-Strichen ihrer Lewis-Formeln entsprechen.

Anmerkung: LMO's lassen sich auch direkt als Lösungen eines modifizierten Eigenwert-Problems durch passende Änderungen des HF-Operators und nicht indirekt nach einer Transformation bestimmen; näheres ist der Literatur zu entnehmen [90, 91].

2.3.1 Lokalisierungskriterien

Als nächstes soll gezeigt werden, wie wir von den CMO's zu den LMO's gelangen, d.h., wie lässt sich die unitäre Transformationsmatrix U_{ji} aus Gleichung (2.6) erzeugen?

Hund [92] hat bereits Anfang der dreissiger Jahre gezeigt, dass bei vielen kovalent gebundenen Molekülen eine Beschreibung durch lokalisierte MO's möglich ist. Allerdings gelingt bei Hund eine Lokalisierung der MO's nicht immer, sondern nur unter einer bestimmten Voraussetzung, die als die "Hundsche Lokalisierungsbedingung" bezeichnet wird.

Lennard-Jones und Pople [93] haben dann 1950 darauf hingewiesen, ohne aber einen entsprechenden Algorithmus zu formulieren, dass die LMO's vermutlich die Summe der Orbitalselbstabstoßungsenergien $\sum_i^{occ.} J_{ii}$ (siehe Gleichung (1.23) mit $j = i$, also die potentielle Abstoßungsenergie zweier Elektronen, die sich im selben Orbital befinden, über alle besetzten Orbitale summiert) maximieren, wodurch wegen der Invarianz der Gesamtenergie E automatisch die Interorbitalaustauschenergie $\sum_{i < j}^{occ.} K_{ij}$ (siehe Gleichung (1.24)) minimiert wird. Edmiston und Ruedenberg [94, 95] konnten schließlich 1963 ein Verfahren entwickeln, welches die unitäre Transformationsmatrix U_{ji} (die die Summe der Orbitalselbstabstoßungsenergien maximiert) in einem iterativen Prozess ähnlich etwa der Jacobi-Diagonalisierung hermitescher Matrizen bestimmt, wobei die Orbitale sukzessive paarweise lokalisiert werden (siehe hierzu auch Abschnitt 2.3.3).

Heutzutage existieren eine Reihe von Lokalisierungsverfahren, die Ruedenberg [96] hinsichtlich der Form des Lokalisierungskriteriums, das die Transformation ermöglicht, in "innere natürliche (intrinsic)" und "äussere (external)" Lokalisierungsverfahren einteilt.

"Innere natürliche" Lokalisierungskriterien

Beruhet das Kriterium auf einer Extremalbedingung für eine Größe, die keine expliziten Angaben erforderlich macht, in welchen Regionen des geometrischen Raumes eines Mo-

leküls seine Molekülorbitale zu lokalisieren sind, dann sprechen wir von einem “inneren“ Kriterium.

Bei den 3 wichtigsten “inneren“ Lokalisierungskriterien sind die Lokalisierungssummen P alle von der Form:

$$P(\mathbf{L}) = \sum_i^{occ.} \langle L_i(1)L_i(2) | Op(1,2) | L_i(2)L_i(1) \rangle = \text{extremum} , \quad (2.9)$$

wobei der Zweielektronen-Operator $Op(1,2)$ in allen 3 Fällen nur vom Elektron/Elektron-Abstand r_{12} abhängig ist:

- Bei der “Energie-Lokalisierung“ nach **Edmiston** und **Ruedenberg** (ER) [94,95]: $Op(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = r_{12}^{-1}$ wird die Summe der Orbitalselbstabstoßungsenergien **maximiert**.
- Bei der “Ladungsdichte-Lokalisierung“ nach **von Niessen** (VN) [97]: $Op(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = r_{12}^0$ wird die Summe der Selbstüberlappungen der LMO-Dichten **maximiert**. Dabei wird ausgenutzt, dass die Integrale $\langle LL|LL \rangle$ um so größere Werte annehmen, je größere Funktionswerte die normierte Funktion $|L(\vec{r})|$ auf einem dementsprechend kleinen Bereich aufweist.
- Bei der “Lokalisierung durch Trennung der Ladungsschwerpunkte“ nach **Foster** und **Boys** (FB) [98]: $Op(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = r_{12}^2$ werden die mittleren quadratischen Abstände zweier Elektronen in einem Orbital L_i , summiert über i , **minimiert**. Programmier-technisch umgesetzt wird jedoch die folgende Lokalisierungssumme:

$$P^{(FB)}(\mathbf{L}) = \sum_i^{occ.} \langle L_i | r^2 | L_i \rangle^2 = \text{maximum} , \quad (2.10)$$

d.h., die Quadratsumme der Abstände der Ladungsschwerpunkte vom Koordinatenursprung soll maximal sein. Um den Zusammenhang zwischen den Lokalisierungssummen (2.9) und (2.10) zu verdeutlichen, setzen wir $r_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ in Gleichung (2.9) ein:

$$P = \sum_i^{occ.} \langle L_i(1)L_i(2) | r_{12}^2 | L_i(2)L_i(1) \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_i^{occ.} \langle L_i(1)L_i(2) | r_1^2 + r_2^2 - 2\vec{r}_1\vec{r}_2 | L_i(2)L_i(1) \rangle \\
&= 2 \sum_i^{occ.} \left(\langle L_i | r_1^2 | L_i \rangle - \langle L_i | \vec{r}_1 | L_i \rangle \langle L_i | \vec{r}_2 | L_i \rangle \right) \\
&= 2 \sum_i^{occ.} \left(\langle L_i | r^2 | L_i \rangle - \langle L_i | \vec{r} | L_i \rangle^2 \right) = 2 \sum_i^{occ.} \left(\langle \vec{r}^2 \rangle_i - \langle \vec{r} \rangle_i^2 \right) = 2 \sum_i^{occ.} \Delta r_i^2 \\
P &= \left(\Theta - 2P^{(FB}\mathbf{L}) \right) . \tag{2.11}
\end{aligned}$$

Δr_i ist ein Maß für die durchschnittliche Ausdehnung des Orbitals i um sein Zentrum. P stellt also gerade die quadrierte Orts-Unschärfe aller Orbitale dar. Θ entspricht dem elektronischen Trägheitsmoment, welches bei orthogonalen Transformationen invariant ist, und $P^{(FB}\mathbf{L})$ der Lokalisierungssumme (2.10), die wir im Lokalisierungsprozess maximieren, so dass P minimiert wird.

Das Lokalisierungsverfahren von **Pipek** und **Mezey** [99], bei dem Mulliken's Atom-Populationen **maximiert** werden, liegt zwischen den "inneren" und "äusseren" Kriterien:

$$Op(1,2) = \sum_a |\varphi_a(1)\rangle\langle\varphi_a(1)| \cdot |\varphi_a(2)\rangle\langle\varphi_a(2)| = \sum_a |\varphi_a(1)\varphi_a(2)\rangle\langle\varphi_a(1)\varphi_a(2)| , \tag{2.12}$$

wobei φ_a irgendeinem Basis-AO entspricht, welches mit der Dichte an Atom a assoziiert ist.

“Äussere“ Lokalisierungskriterien

Im Gegensatz zu den "inneren" Kriterien erfordern die "äusseren" Kriterien eine Modellvorstellung von der elektronischen Ladungsverteilung in einem Molekül. Dabei greift man häufig auf das in der Chemie erfolgreich verwendete Konzept der einsamen Elektronenpaare und Bindungselektronenpaare zurück. Die "äusseren" Lokalisierungsverfahren liefern damit nur ein Bild von der mehr oder weniger gut aufgeteilten Gesamtelektronendichte eines Moleküls, bei der die beste Anpassung an das gewählte Modell erreicht wird.

Ausserdem sind die “äusseren“ Lokalisierungsverfahren mehr oder weniger von der Natur des verwendeten LCAO–Basissatzes abhängig. Da die Wahl “äusserer“ Kriterien nicht ohne Willkür vorgenommen werden kann, beobachtet man oft beträchtliche Unterschiede in den Resultaten von “inneren“ und “äusseren“ Lokalisierungsverfahren. Heutzutage existieren eine Reihe von “äusseren“ Lokalisierungsverfahren, von denen nachfolgend einige aufgezählt werden, ohne aber näher auf sie einzugehen:

- Peters [100]
- Magnasco und Perico [101]
- Weinstein und Pauncz [102]
- Letcher und Dunning [103]
- Rajzmann, Brennier und Purcell [104]

Siehe hierzu auch [91, 105].

2.3.2 Vergleich der 4 “inneren“ Lokalisierungskriterien

Beim Vergleich des Rechenzeitverbrauchs der 4 Verfahren treten gravierende Unterschiede auf [99, 106–109]:

Das Lokalisierungsverfahren nach **Edmiston** und **Ruedenberg** weist den höchsten Rechenzeitverbrauch auf. Insbesondere gilt dies für ab initio–LCAO–Verfahren, bei denen wir etwa $\frac{1}{8}n^4$ Integrale $\langle \mu\nu | \kappa\lambda \rangle$ (mit n = Anzahl der MO's, die lokalisiert werden) sowie in jeder 2×2 –Iteration n^2 Rechenschritte benötigt. Die gesamte Rechenzeit einer Lokalisierung wächst somit etwa wie n^6 . Raffenetti [108] hat gezeigt, dass man die Berechnung der Integrale $\langle \mu\nu | \kappa\lambda \rangle$ auf $\approx n^3$ Rechenschritte reduzieren kann. Damit wächst die gesamte Rechenzeit einer Lokalisierung etwa wie n^5 .

Für das Verfahren nach **von Niessen** ist der Rechenaufwand im Vergleich zur Edmiston–Ruedenberg–Lokalisierung um einen Faktor niedriger, da zunächst $\approx \frac{1}{24}n^4$ neue Integrale $\langle \mu\nu | \kappa\lambda \rangle$ berechnet werden müssen (diese können ebenfalls auf $\approx n^3$ Rechenschritte reduziert werden). Die funktionale Abhängigkeit des Rechenaufwands ist deshalb für beide Verfahren etwa gleich n^5 .

Bei der **Foster–Boys**–Lokalisierung benötigen wir nur $\approx \frac{3}{2}n^2$ Matrixelemente $\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_j \rangle$ des Ortsoperators \vec{r} , die zur Berechnung des Dipolmoments sowieso gebraucht werden. Jeder Iterationsschritt besteht aus nur n Rechenoperationen. Somit benötigen wir gegenüber der Energie– und Ladungsdichtelokalisation bei großen Molekülen eine bedeutend geringere Rechenzeit ($\approx n^3$ statt $\approx n^5$).

Das Lokalisierungsverfahren nach **Pipek** und **Mezey** weist ebenfalls einen geringen Rechenzeitverbrauch von $\approx n^3$ Rechenschritte auf [99].

Bis auf wenige Ausnahmen sind die LMO's, wie sie nach den 4 verschiedenen Lokalisierungsverfahren erhalten werden, qualitativ und quantitativ nahezu identisch [97, 99, 106, 110–112]. Der wichtigste Unterschied besteht in der unterschiedlichen Wiedergabe von Mehrfachbindungen, so können Doppelbindungen entweder durch eine σ – und eine π –Bindung oder durch zwei “Bananen“–Bindungen dargestellt werden. Welche der beiden Möglichkeiten etwas besser lokalisiert ist, ist zum einen vom Basissatz und zum anderen von der SCF–Approximation abhängig [95, 106, 110–116]. Das Foster–Boys–Verfahren scheint im Vergleich zu den Verfahren von Edmiston–Ruedenberg, von Niessen und Pipek–Mezey die “Bananen“–Bindungen leicht zu bevorzugen [99].

Im Falle der Verfahren von Foster–Boys und Edmiston–Ruedenberg konnte gezeigt werden, dass die Lokalisierungsverfahren für sich zu leicht verschiedenen, charakteristischen, eindeutigen Lösungen führen. So konnte beobachtet werden, dass beide Verfahren wieder ihre ursprünglichen LMO's liefern, wenn jeder Lokalisierungsprozess mit den LMO's der anderen Methode gestartet wird [97, 111].

2.3.3 Zur Technik der Lokalisierung

Zur Technik der Lokalisierung siehe z.B. [94,108,109]. Die Transformation einer Reihe von CMO's C_i in eine Reihe von LMO's L_i kann ganz allgemein für die Lokalisierungssumme (2.9) formuliert werden, ohne zunächst den Operator $Op(1, 2)$ näher zu spezifizieren. Die Basistransformation entspricht einer Rotation im zweidimensionalen Raum:

$$\begin{aligned} L_1 &= C_1 \cos \theta - C_2 \sin \theta \\ L_2 &= C_1 \sin \theta + C_2 \cos \theta . \end{aligned} \quad (2.13)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2.13) in die Gleichung (2.9) erhalten wir für die Lokalisierungssumme P in der zweidimensionalen \mathbf{L} -Basis in Abhängigkeit vom Rotationswinkel θ :

$$P_{12}(\mathbf{L}) = P_{12}(\mathbf{C}) + A_{12} + \sqrt{A_{12}^2 + B_{12}^2} \cos 4(\theta - \alpha) \quad \text{mit} \quad (2.14)$$

$$P_{12}(\mathbf{C}) = \sum_{i=1}^2 \langle C_i C_i | Op | C_i C_i \rangle ,$$

$$A_{12} = \langle C_1 C_2 | Op | C_1 C_2 \rangle - \frac{1}{4} \langle C_1^2 - C_2^2 | Op | C_1^2 - C_2^2 \rangle ,$$

$$B_{12} = \langle C_1^2 - C_2^2 | Op | C_1 C_2 \rangle .$$

Der Winkel 4α ist durch die folgenden Gleichungen definiert:

$$\cos 4\alpha = -\frac{A_{12}}{\sqrt{A_{12}^2 + B_{12}^2}} , \quad (2.15)$$

$$\sin 4\alpha = \frac{B_{12}}{\sqrt{A_{12}^2 + B_{12}^2}} , \quad (2.16)$$

$$\tan 4\alpha = -\frac{B_{12}}{A_{12}} .$$

Durch die Gleichung (2.14) wird die Lokalisierungssumme $P_{12}(\mathbf{L})$ nun durch die CMO's ausgedrückt.

Für die einzelnen Lokalisierungsverfahren ergeben sich für die Lokalisierungssummen $P_{12}(\mathbf{C})$ und die Größen A_{12} und B_{12} unterschiedliche Ausdrücke. So erhalten wir beispielsweise für die Foster–Boys–Lokalisierung unter Verwendung der Lokalisierungssumme $P^{(FB)\mathbf{L}}$ (2.10):

$$\begin{aligned} P_{12}(\mathbf{C}) &= \langle C_1 | \vec{r} | C_1 \rangle^2 + \langle C_2 | \vec{r} | C_2 \rangle, \\ A_{12} &= \langle C_1 | \vec{r} | C_2 \rangle^2 - \frac{1}{4} \left(\langle C_1 | \vec{r} | C_1 \rangle - \langle C_2 | \vec{r} | C_2 \rangle \right)^2, \\ B_{12} &= \langle C_1 | \vec{r} | C_2 \rangle \left(\langle C_1 | \vec{r} | C_1 \rangle - \langle C_2 | \vec{r} | C_2 \rangle \right). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Aus Gleichung(2.14) geht hervor, dass für $\theta = \alpha + n\frac{\pi}{2}$ bzw. $\theta = \alpha + n\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{4}$ jeweils derselbe Maximalwert bzw. Minimalwert für $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ erhalten wird. Die Berechnung von α auf der Basis der Gleichungen (2.15) und (2.16) liefert eine Reihe von Winkeln α für jede trigonometrische Funktion, der Winkel α ist somit nicht eindeutig festgelegt. Da aber im Lokalisierungsprozess ein Extremalwert für die Funktion (2.14) hinsichtlich der Variablen θ gesucht wird, die in die Transformationsgleichungen (2.13) eingeht, können wir diese mangelnde Eindeutigkeit umgehen, indem wir Gleichung (2.14) nach dem Winkel θ differenzieren und anschließend gleich 0 setzen, wobei wir im Laufe der Rechnung das Additionstheorem und die Gleichungen (2.15) und (2.16) berücksichtigen [117, 118]:

$$\begin{aligned} \frac{dP_{12}(\mathbf{L})}{d\theta} &= -4 \sqrt{A_{12}^2 + B_{12}^2} \sin 4(\theta - \alpha) \\ &= -4 \sqrt{A_{12}^2 + B_{12}^2} (\sin 4\theta \cos 4\alpha - \cos 4\theta \sin 4\alpha) \\ &= 4 (A_{12} \sin 4\theta + B_{12} \cos 4\theta) = 0; \end{aligned} \quad (2.18)$$

und die Extremalbedingung ergibt sich zu:

$$\tan 4\theta = -\frac{B_{12}}{A_{12}} \quad \rightarrow \quad \theta = \frac{1}{4} \arctan \left(-\frac{B_{12}}{A_{12}} \right). \quad (2.19)$$

Die Winkel θ lassen sich somit nach Gleichung (2.19) berechnen und liefern für $P_{12}(\mathbf{L})$ einen Maximalwert, wenn:

$$\frac{d^2 P_{12}(\mathbf{L})}{d\theta^2} = 16 (A_{12} \cos 4\theta - B_{12} \sin 4\theta) < 0 \quad (2.20)$$

ist. Die durch die Gleichungen (2.13) wiedergegebenen 2×2 -Transformationen müssen für alle Orbitalpaare C_i/C_j so lange (durch einen iterativen Algorithmus) vorgenommen werden, bis sich die Lokalisierungssumme P in Gleichung (2.9) nicht mehr ändert.

2.3.4 Zur Verwendung von LMO's

Die Verwendung der LMO's in der Chemie ist sehr breitgefächert, nachfolgend werden die wichtigsten Anwendungen zusammengefasst:

- Die heutzutage wichtigste Anwendung der LMO's betrifft die Entwicklung der "linear skalierenden Algorithmen" zur Reduzierung der Rechenzeit für große Moleküle [16, 17]. Die LMO's eignen sich dabei besonders gut zur Berücksichtigung von Korrelations-Effekten [119], weil zum einen nur Elektronen in nahe benachbarten LMO's korrelieren und zum anderen die Konvergenz dieser Verfahren durch die Verwendung der LMO's beschleunigt wird.

So wurden von Kapuy und Mitarbeitern [120] sowie Cioslowski und Lepetit [121] Störungsrechnungen an gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und linearen Wasserstofffluoridketten unter Zuhilfenahme von Wannierfunktionen (die Wannier- bzw. Bloch-Orbitale in Kristallen sind analog den LMO's bzw. CMO's in Molekülen) durchgeführt. Förner Ladik und Ye [122] verwenden für CC- und MP-Störungsrechnungen an Polymeren ebenfalls Wannierfunktionen, die auch bei Multireferenz-CEPA-Verfahren an ein- und zweidimensional periodischen Systemen [123] eingesetzt wurden. Interessant ist auch ein Ansatz, bei dem lokalisierte Hartree-Produkt-Orbitale bei CC-Rechnungen [124] Verwendung finden.

Cioslowski [112, 125] hat die Orbital-Lokalisierung für den Fall korrelierter Wellenfunktionen bzw. nur teilweise besetzter Einteilchen-Spinorbitale verallgemeinert. Seien η_k und γ_k die natürlichen Orbitale der Einteilchen-Dichtematrix und ihre

Besetzungszahlen (siehe Abschnitt 1.3.3 “Natürliche Populationen“), dann erhalten wir die lokalisierten Orbitale durch Maximierung bzw. Minimierung (je nach Lokalisierungskriterium) von:

$$L(\mathbf{U}) = \sum_i \sum_{klmn} U_{ik}^* U_{il} U_{im}^* U_{in} \cdot \sqrt{\gamma_k \gamma_l \gamma_m \gamma_n} \cdot I_{klmn} \quad (2.21)$$

bezüglich der unitären Transformation \mathbf{U} . Im Hartree–Fock–Fall sind die Besetzungszahlen γ_k etc. = 1 oder 0, und wir erhalten die übliche MO–Lokalisierung. Die Vierindexintegrale I_{klmn} sind bei der Edmiston–Ruedenberg (ER)–Lokalisierung die Zweielektronenintegrale:

$$I_{klmn}^{ER} = \langle \eta_k(1) \eta_m(2) | r_{12}^{-1} | \eta_l(1) \eta_n(2) \rangle, \quad (2.22)$$

bei der besonders einfachen Foster–Boys (FB)–Lokalisierung Dipolintegralprodukte:

$$I_{klmn}^{FB} = -\langle \eta_k | \vec{r} | \eta_l \rangle \cdot \langle \eta_m | \vec{r} | \eta_n \rangle \quad (2.23)$$

und bei der von Niessen (VN)–Lokalisierung:

$$I_{klmn}^{VN} = \langle \eta_k \eta_m | \eta_l \eta_n \rangle. \quad (2.24)$$

Zu diesem Themenbereich gibt es auch Vorschläge zur Lokalisierung von CASSCF–Orbitalen [38, 126] und zur Lokalisierung korrelierter Wellenfunktionen, die mittels der GVB (Generalized Valence Bond)–Methode von Goddard und Mitarbeitern [127] erhalten werden.

- Die LMO’s eignen sich besonders gut für den Vergleich bestimmter elektronischer Zustände strukturell ähnlicher Moleküle, denn wir erhalten für ähnliche Moleküle auch ähnliche LMO’s, die sogar eine additive Zerlegung des Moleküls in Einzelbestandteile, wie Bindungen und funktionelle Gruppen, erlauben. Da die LMO’s auf den kleinstmöglichen Raum im Molekül begrenzt und untereinander so weit wie möglich entfernt sind, werden diese Orbitale bei einer Modifikation von entfernten Molekülbereichen kaum verändert und sind daher auf Moleküle mit ähnlicher Struktur transferierbar. Zur Transferierbarkeit von LMO’s in gesättigten

Kohlenwasserstoffen sind zahlreiche Arbeiten erschienen [115,116,128]. Obwohl die LMO's ungesättigter Kohlenwasserstoffe delokalisierte "Schwänze (tails)" besitzen, ist auch bei ihnen die Übertragbarkeit gegeben [129]. Durch dieses Baukastenprinzip der LMO's können viele chemische Charakteristika auf ein Zusammenwirken lokaler Eigenschaften zurückgeführt werden [105], wie beispielsweise die für die NMR-Spektroskopie so wichtige chemische Verschiebung. von Niessen [130] hat z.B. die näherungsweise Additivität der Bindungsenergien unter Zuhilfenahme der LMO's untersucht. Zur Transferierbarkeit der Fock-Matrix-Elemente F_{ij} (siehe Gleichung (1.43)) zwischen ähnlichen Molekülen siehe [131].

Auf die Parallelen, die zwischen den LMO's und der Lewis-Theorie bestehen, haben Zandler und Talaty [132] hingewiesen. Edmiston, Bartleson und Jarvie [133] haben den Zusammenhang zwischen dem VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)-Modell und den LMO's diskutiert. Robb, Haines und Csizmadia [134] haben eine theoretische Definition der "Größe" eines LMO-Elektronenpaares gegeben.

Das Lokalisierungskonzept wurde auf viele verschiedene Verbindungstypen angewendet. Hier kann nur eine kleine, aber interessante Auswahl angeführt werden, wie die Lokalisierung bei Drei-Zentren-Metall-Metall-Bindungen in MoS_2 , $\text{H}_x(\text{Nb, Ta})\text{S}_2$ und ZrS unter Zuhilfenahme von Wannierfunktionen [135] oder die Verwendung von LMO's zur Beschreibung "hypervalenter" Schwefel [125]- oder Phosphor-Verbindungen [111] wie H_3PO ("hypervalente" PO-Bindung). Die Anwendung des Lokalisierungsverfahrens auf die vier Basen der Nucleotide Cytosin, Uracil, Adenin und Guanin [110], sowie einer ganzen Reihe von Übergangsmetall-Olefin-Komplexen [136] (siehe hier auch die Zitate, die auf die Lokalisierung der Orbitale verschiedenster Verbindungsklassen hinweisen) führt ebenfalls zu interessanten Ergebnissen.

Daudel und Mitarbeiter [137] haben LMO's eingesetzt, um die Änderung des Dipolmoments isoelektronischer Moleküle zu verstehen. Edmiston und Lindner [138] ha-

ben sich der LMO's bedient, um die Delokalisierungsenergie, die in Verbindung mit der Dimerisierung von BH_3 steht, zu untersuchen. Caldwell und Eyring [139] diskutieren die Beziehung zwischen spektroskopischen Phänomenen und LMO's. Sie verwenden beispielsweise LMO's zum Verständnis von NMR-Kopplungskonstanten; die mathematische Ausarbeitung findet sich auf Seite 106 von Ref. [139]. Die Verwendung der LMO's in "Frontier"-MO-Theorien haben Edmiston, Jarvie und Bartleson [140] untersucht. Fukui, Imamura und Mitarbeiter [141] haben die optische Rotationsstärke des optisch aktiven L-5-Methylpyrrolid-2-on (Pyrrolidon) mittels der LMO's analysiert und versuchen mit ihrem Verfahren zum Verständnis von CD (Circular-Dichroismus)- und ORD (Optische-Rotations-Dispersion)-Spektren beizutragen. LMO's wurden außerdem eingesetzt zur Beschreibung von Polarisierungseffekten [142], und mittels Wannierfunktionen konnten Ionisationspotentiale für gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe [143] berechnet werden.

Obwohl die MO-Lokalisierung bei konjugierten Ketten oder kondensierten aromatischen Ringen [116, 144, 145] üblich ist, ist die Anwendung des Lokalisierungskonzepts auf ausgedehnte Systeme (Kristall-Orbitale) noch selten [121–123, 143, 146, 147], verspricht aber neue Einsichten und Modelle im Falle delokalierter Systeme. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass beim Übergang von vollen zu fast vollen Bändern (z.B. bei H_n -Modellsystemen) eine frappierende Änderung des Lokalisierungstyps auftritt. Hier ist die Einführung des Konzepts der Nahe- und Ferne-Lokalisierung nützlich [148].

- Ebenso eignen sich die LMO's zur Beschreibung von Reaktionsabläufen, wie Additions-, Substitutions-, Eliminierungs- oder Umlagerungsreaktionen, da in der LMO-Darstellung die Veränderungen während der Reaktion sich praktisch ausschließlich bei den LMO's am Reaktionszentrum bemerkbar machen, während die übrigen nahezu unverändert bleiben. Die LMO's sind prädestiniert, um festzustellen, in welcher Wechselbeziehung Reaktivität und molekulare Gestalt stehen. Die Veränderung der Gestalt lokalisierter Orbitale in einer Reihe von Molekülen kann

mit dem chemischen Verhalten korreliert werden, z.B. ist die Gestalt von LMO's, die einsame Elektronenpaare darstellen, wichtig, um eventuell Voraussagen zutreffen, ob und wie eine Protonierungsreaktion ablaufen kann [99, 149].

Minato und Yamabe [150] haben E2- und S_N2-Gasphasen-Reaktionen von F[⊖] mit FCH₂CH₃ untersucht, indem sie die Wellenfunktionen nach den LMO's entwickelt haben. Der Mechanismus der Retro-Diels-Alder-Reaktion des 4-Vinylcyclohexen-Radikalkations wurde von Pancir und Turecek [151] mittels LMO's analysiert. Gleiter, Schäfer und Sakurai [152] haben mehrere Ringverbindungen, die SiR₂ und -C=C- Gruppen enthalten, untersucht, indem sie die "through-bond" und "through-space" Wechselwirkungen zwischen den LMO's betrachtet haben. Eine Studie über "charge-transfer" Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff "lone pairs" und einem Proton bzw. einem Stickstoff "lone pair" und einem Proton bezüglich der Verbindungen H₂O, CH₃OH, HOOH, Furan und Acetaldehyd bzw. NH₃, CH₃NH₂, (CH₃)₃N, H₂NNH₂, HONH₂, Pyridin, Pyrazin, Pyridazin und Pyrimidin, unter Zuhilfenahme der LMO's, haben Fujimoto, Yamasaki, Hataue und Koga [153] durchgeführt.

2.3.5 Ausgesuchte LMO-Beispiele

Ethylen

Im Falle des Ethylens können wir die Doppelbindung entweder durch $\sigma\pi$ -Bindungen oder —völlig gleichwertig— durch 2 "Bananen"-Bindungen beschreiben. Ob wir bei der Doppelbindung des Ethylens von $\sigma\pi$ - oder von 2 "Bananen"-Bindungen sprechen, ist eine Frage der Interpretation, aber experimentell nicht zu unterscheiden.

Lokalisieren wir den π - bzw. σ -Unterraum der besetzten π - und σ -CMO's des Ethylens aus Abbildung 2.1 getrennt voneinander, wir sprechen von " σ/π -Separierung", so erhalten wir 4 äquivalente LMO's, die die CH-Bindungen beschreiben und ein σ - und ein π -LMO, welche die CC-Doppelbindung beschreiben (siehe Abbildung 2.3). In Abbildung

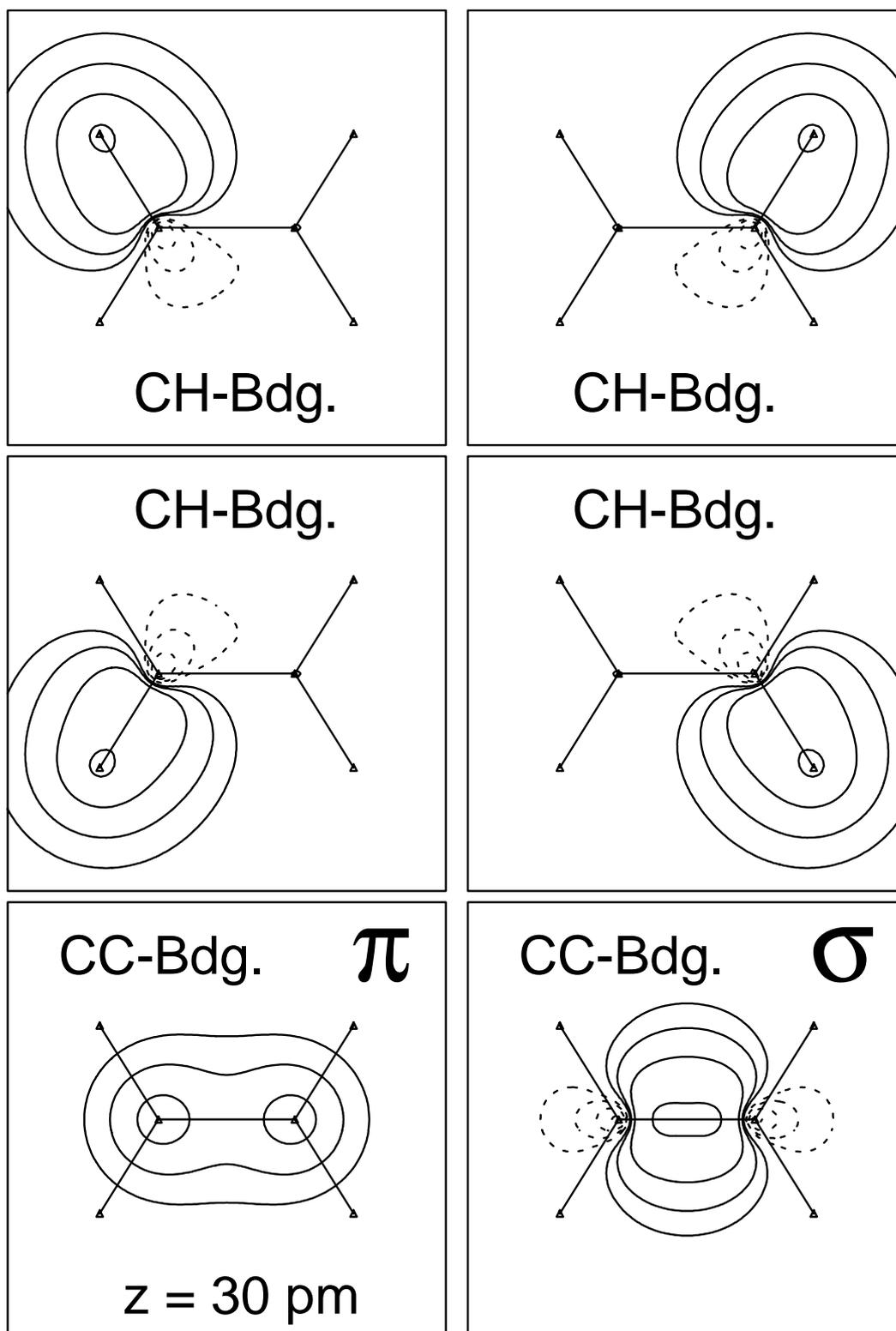


Abbildung 2.3: Die σ/π -separierten LMO's des Ethylens; Konturlinienwerte: $\pm 0.05 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$

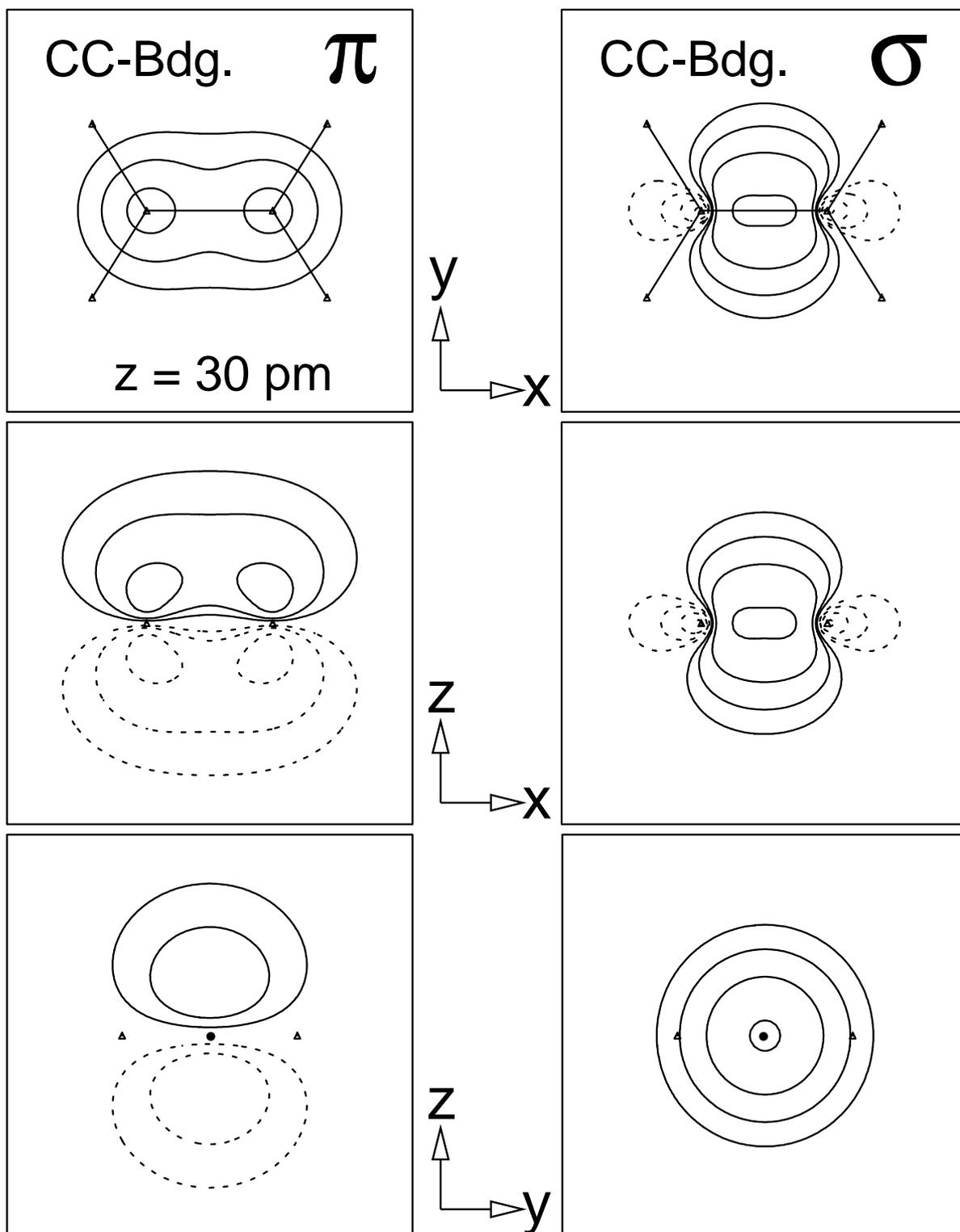


Abbildung 2.4: Verschiedene Schnitte durch das σ - und das π -LMO des Ethylens; Konturlinienwerte: $\pm 0.05 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$

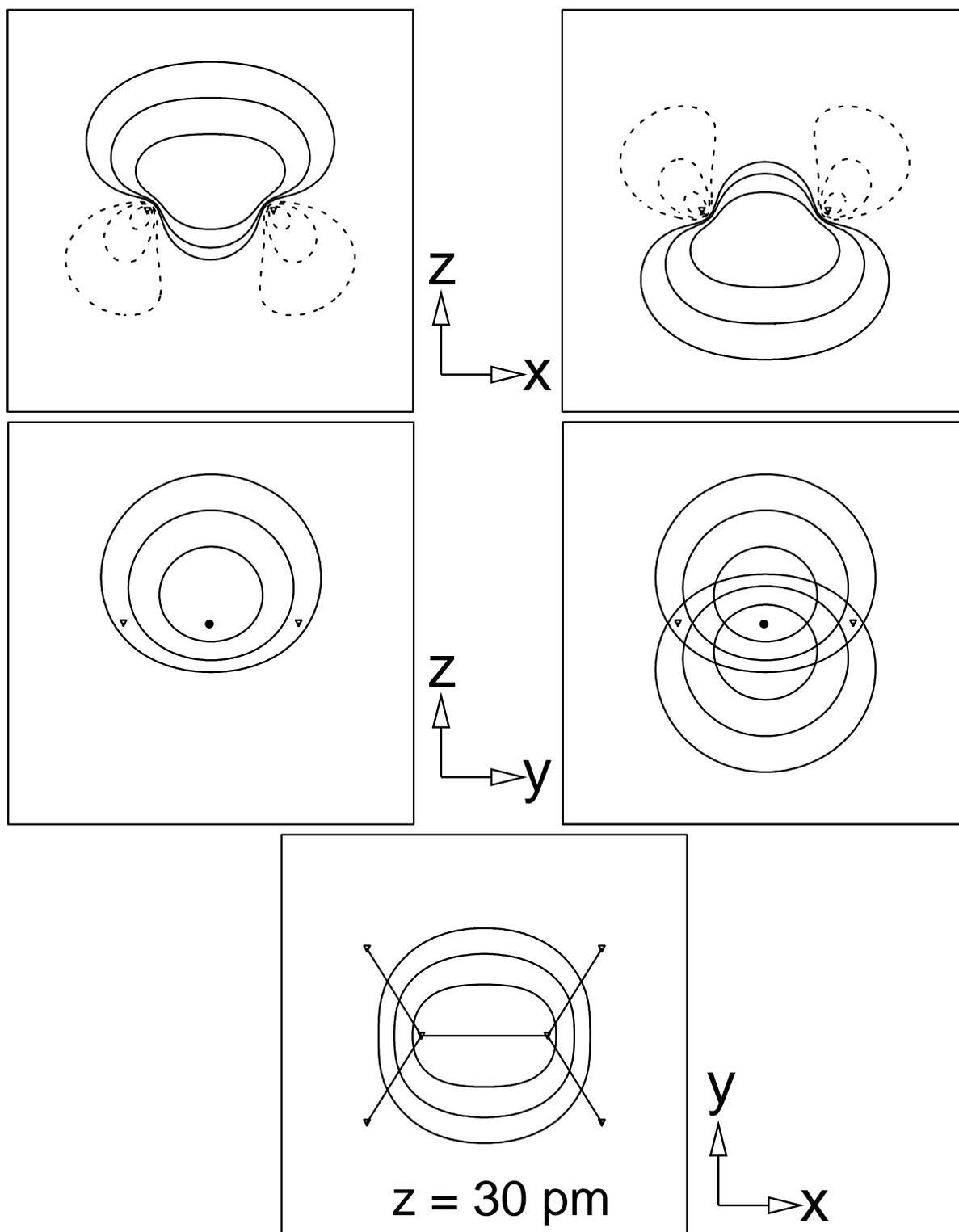


Abbildung 2.5: Die beiden “Bananen“-LMO’s des Ethylens sowie Schnitte durch diese LMO’s; Konturlinienwerte: $\pm 0.05 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$

2.4 sind verschiedene Schnitte durch das σ - und das π -LMO des Ethylens wiedergegeben. Bei den oberen Konturliniendiagrammen wurde 30 pm oberhalb der Molekülebene (π -LMO) bzw. in der Molekülebene (σ -LMO) geschnitten (das Molekül liegt in der xy -Ebene). Bei den mittleren Diagrammen wurde senkrecht zur Molekülebene entlang der CC-Verbindungsline (die Atomkern-Positionen der C-Atome werden durch kleine Dreiecke symbolisiert) und bei den unteren Diagrammen senkrecht zur CC-Verbindungsline (die Wasserstoffkerne werden durch kleine Dreiecke und die CC-Verbindungsline durch einen kleinen Kreis symbolisiert) geschnitten. Auffallend ist die Rotationssymmetrie des σ -LMO's.

Führen wir bei der Lokalisierung keine σ/π -Separierung durch, d.h., lokalisieren wir alle besetzten π - und σ -CMO's des Ethylens aus Abbildung 2.1 zusammen, so erhalten wir wiederum die 4 äquivalenten LMO's aus Abbildung 2.3 oben und diesmal 2 "Bananen"-LMO's, die die CC-Doppelbindung beschreiben. Die beiden "Bananen"-LMO's sind in Abbildung 2.5 oben wiedergegeben, es wurde senkrecht zur Molekülebene entlang der CC-Verbindungsline geschnitten (die Atomkern-Positionen der C-Atome werden durch kleine Dreiecke symbolisiert). Das eine LMO liegt bananenförmig oberhalb der Molekülebene und das andere bananenförmig unterhalb der Molekülebene. Bei den mittleren Diagrammen der Abbildung 2.5 wurden ein bzw. beide "Bananen"-LMO's senkrecht zur CC-Verbindungsline geschnitten (die Wasserstoffkerne werden wiederum durch kleine Dreiecke und die CC-Verbindungsline durch einen kleinen Kreis symbolisiert). Auffallend ist die starke Überlappung der beiden "Bananen"-Bindungen (Abb. 2.5 mitte rechts). Bei der Abbildung 2.5 unten wurde ein "Bananen"-LMO 30 pm oberhalb der Molekülebene geschnitten.

Formaldehyd

Betrachten wir die 6 besetzten LMO's des Formaldehyds aus Abbildung 2.6, so lässt sich folgendes feststellen: 1) die beiden CH-Bindungen des Formaldehyds (Abb. 2.6 oben) sehen "genauso" aus wie die CH-Bindungen des Ethylens (Abb. 2.3 oben), d.h., die

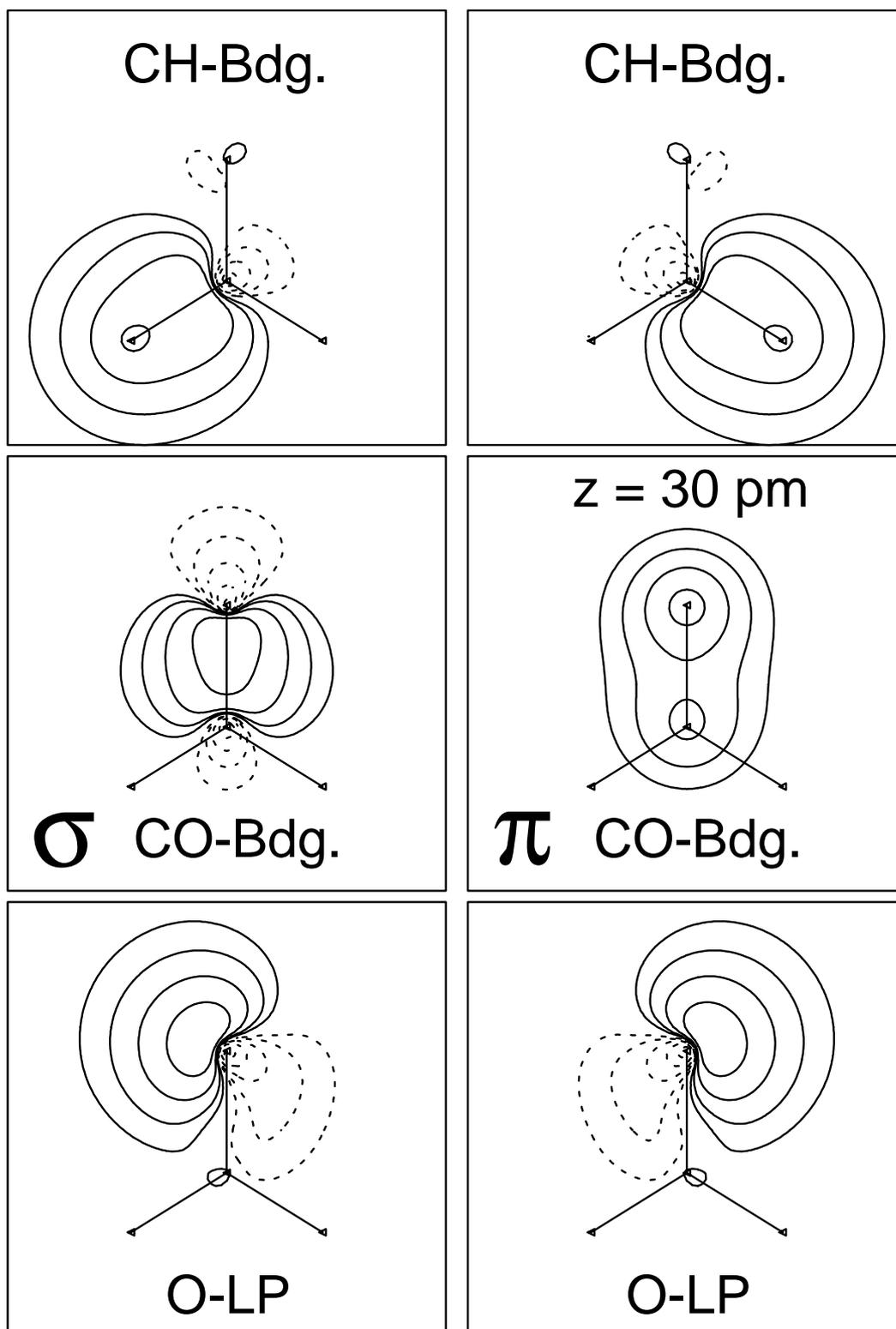


Abbildung 2.6: Die σ/π -separierten LMO's des Formaldehyds; die Atomkern-Positionen sind durch kleine Dreiecke symbolisiert, oben Sauerstoff, im Zentrum Kohlenstoff und unten Wasserstoff; Konturlinienwerte: $\pm 0.05 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$

Bindungen sind transferierbar. 2) die Carbonyl-Bindung (Abb. 2.6 mitte) ist etwas zum Sauerstoff hin polarisiert (\rightarrow Sauerstoff ist elektronegativer als Kohlenstoff). 3) es lassen sich mit dem Konzept der LMO's auch "lone pairs" veranschaulichen (Abb. 2.6 unten; die beiden "lone pairs (LP)" des Sauerstoffatoms).

Bortrifluorid

In Abbildung 2.7 sind 4 der 12 LMO's des BF_3 wiedergegeben, die restlichen 8 LMO's sind äquivalent zu den abgebildeten.

2 der 3 "lone pairs" eines F-Atoms sind in Abbildung 2.7 oben dargestellt. Die BF- σ -Bindung (Abb. 2.7 unten rechts) ist zum elektronegativeren Fluor hin polarisiert. Die BF-Bindung weist einen beträchtlichen π -Charakter auf, da das F-"lone pair" mit π -Symmetrie etwas zum Bor hin polarisiert ist (π -Rückbindung; siehe Abb. 2.7 links unten), so dass die Oktettregel auch für Bor erfüllt ist. Die Mulliken "Überlapp-Population" (siehe Gleichung (1.60)) beträgt für die BF-Bindung: $N_{BF} = 0.785$, der darin enthaltene π -Anteil beträgt: $N_{BF}^{\pi} = 0.071$ (MP2/6-31G*). In Abbildung 2.7 unten sind die Bindungsverhältnisse des BF_3 schematisch wiedergegeben. Die polarisierten BF- σ -Bindungen und die π -Rückbindungen wurden durch Pfeile angedeutet.

Cyclobutadien und Benzol

Im Nachfolgenden wird immer eine σ/π -Separierung der LMO's durchgeführt, ohne ausdrücklich darauf hinzuweisen.

Die beiden π -LMO's des Cyclobutadiens erstrecken sich jeweils über 2 Zentren und sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Wir haben uns die LMO's von Ethylen, Formaldehyd und Cyclobutadien angeschaut, also von 3 Verbindungen, die eindeutige Lewis-Strich-Formeln besitzen und deren LMO's sich über maximal 2 Zentren erstrecken. Benzol lässt sich hingegen nicht nur durch eine Lewis-Formel beschreiben, sondern Benzol wird durch

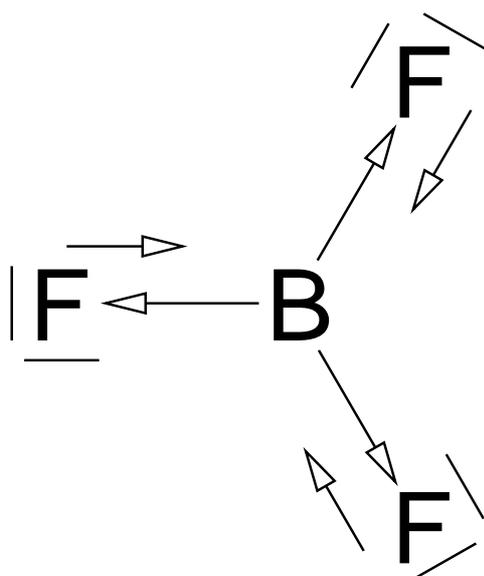
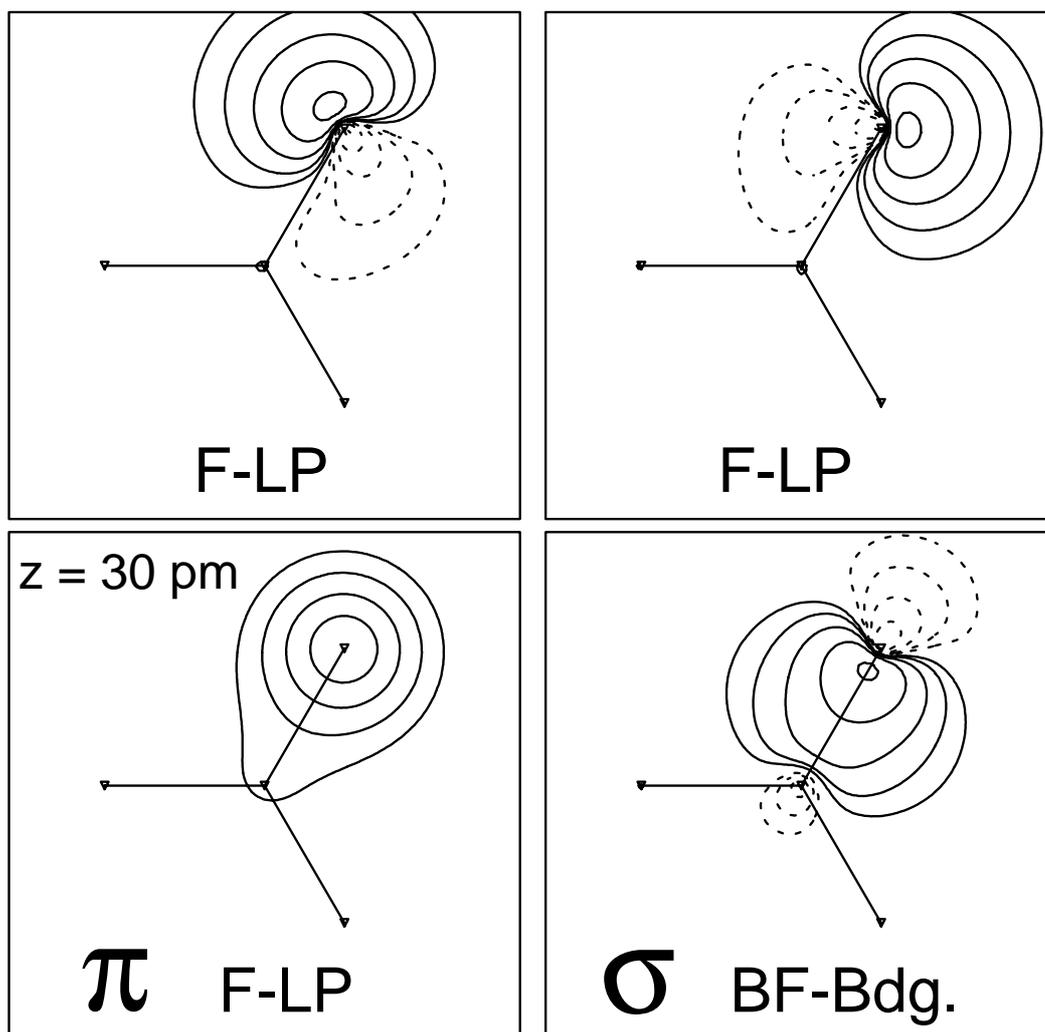


Abbildung 2.7: 4 der 12 σ/π -separierten LMO's des Bortrifluorids; Konturliniwerte: $\pm 0.05 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$; unten: schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse

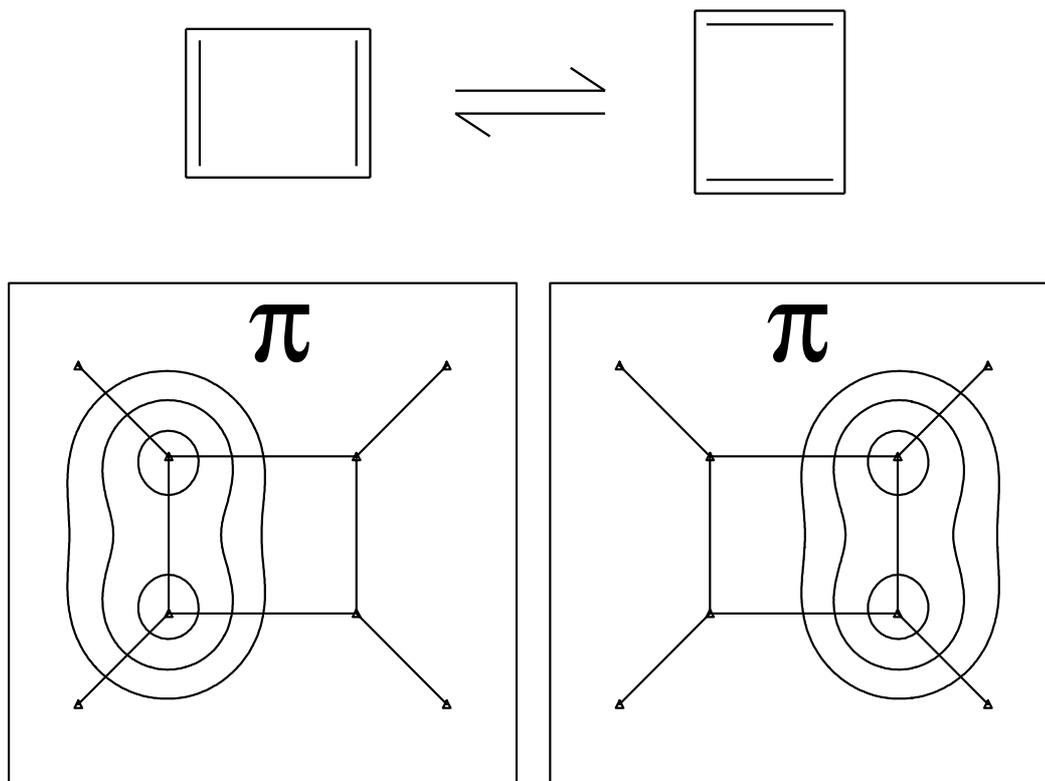


Abbildung 2.8: Die beiden π -LMO's des Cyclobutadiens (Schnitthöhe: 30 pm oberhalb der Molekülebene); Konturlinienwerte: $\pm 0.05 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$

2 Lewis-Formeln dargestellt und man verbindet diese durch einen Mesomerie-Pfeil (Abb. 2.9 oben).

Lokalisieren wir die 3 π -CMO's des Benzols, so erhalten wir keine LMO's, die sich über 2 Zentren erstrecken, sondern die 3 π -LMO's des Benzols erstrecken sich über mehr als 2 Zentren (Abb. 2.9). Dieses Lokalisierungsverhalten ist nichts anderes als die mathematische Version der Mesomerie und ist typisch für aromatische Systeme. Für Olefine (wie Ethylen) oder Antiaromaten (wie Cyclobutadien) erhalten wir 2-Zentren- π -LMO's, für Aromaten erhalten wir π -LMO's, die sich über mehr als 2 Zentren erstrecken.

Interessanterweise lassen sich für Benzol noch unendlich viele andere LMO-Sätze erhalten, die alle den gleichen Lokalisierungsgrad aufweisen, sogenannte "äquivalente LMO-

Sätze“. Wir sprechen hier auch von einer “kontinuierlichen Entartung“ von LMO-Sätzen (siehe nächsten Abschnitt und nächstes Kapitel).

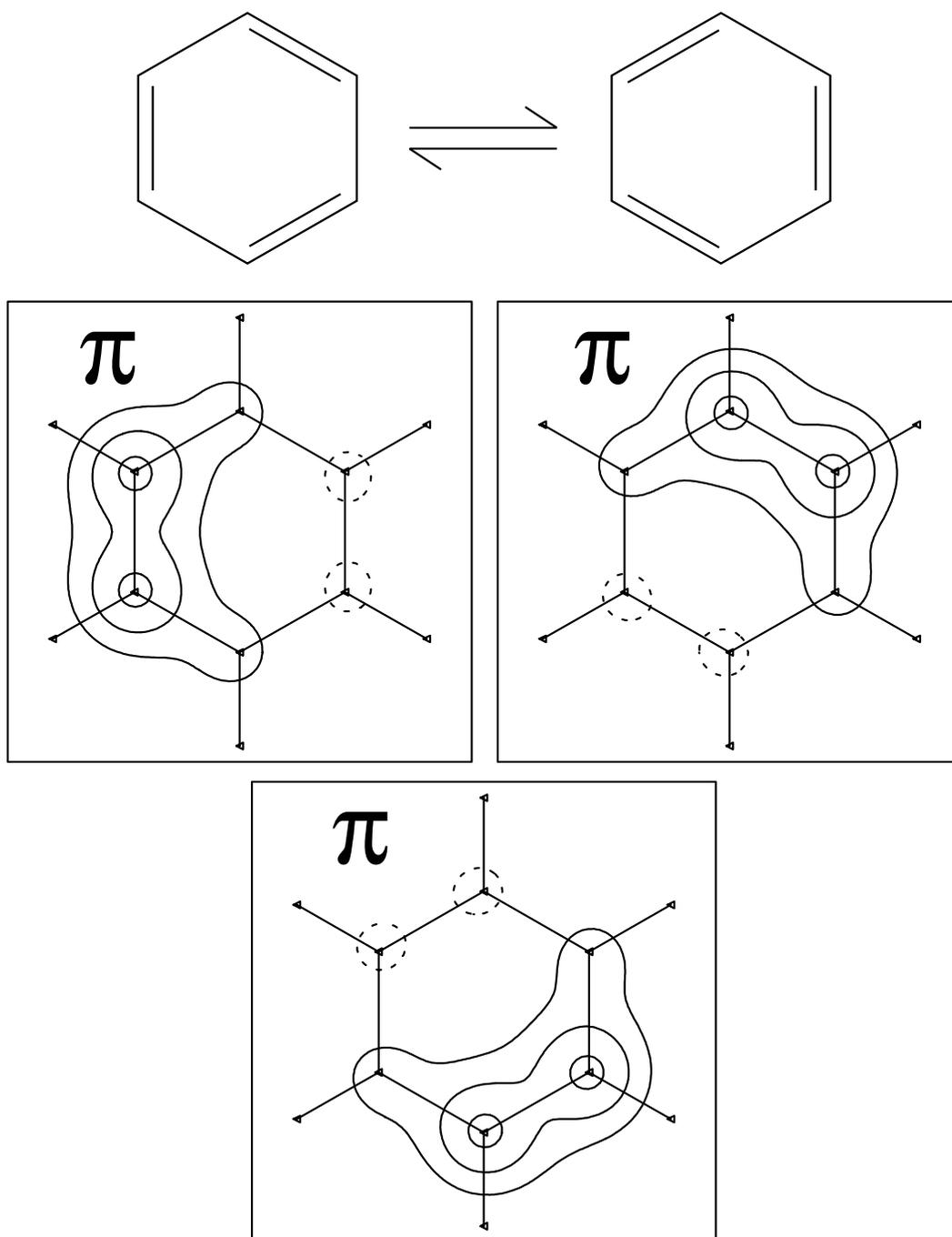


Abbildung 2.9: 3 π -LMO's des Benzols (Schnitthöhe: 30 pm oberhalb der Molekülebene); Konturlinienwerte: $\pm 0.05 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$

2.4 Zur kontinuierlichen Entartung bei LMO-Sätzen

In einigen Fällen existiert für die Lokalisierungssumme P (2.9) mehr als ein lokales Extremum:

$$\delta P({}^1\mathbf{L}) = \delta P({}^2\mathbf{L}) = 0 \quad , \quad {}^2\mathbf{L} = {}^1\mathbf{L} \cdot {}^{12}\mathbf{U} \quad ; \quad (2.25)$$

oft wegen der exakten oder näherungsweise Raum-Symmetrie des molekularen oder kristallinen Systems. Die verschiedenen LMO-Sätze (${}^n\mathbf{L}$) können exakt- oder quasi-äquivalent hinsichtlich der Lokalisierungssumme (2.9) sein, d.h. $P({}^1\mathbf{L}) = P({}^2\mathbf{L})$ bzw. $P({}^1\mathbf{L}) \approx P({}^2\mathbf{L})$. Letzterer Fall, zusammen mit $\delta P(\mathbf{L}) \approx 0$, kommt auch häufig vor, d.h., wenn ein Teilsatz der Orbitaltransformationen die Lokalisierungssumme nur sehr wenig ändert, so dass das Lokalisierungsverfahren numerisch empfindlich wird (vergleiche z.B. den Fall des C_2 -Moleküls [97,113]) und die LMO's etwas willkürlich ausgewählt werden. Dies kann auch bei großen Clustern oder ausgedehnten Systemen mit kleiner Bandlücke [17, 146] vorkommen. Ein Beispiel für ein molekulares System wird in Abschnitt 2.6.4 präsentiert.

Die LMO-Sätze (${}^n\mathbf{L}$) können hinsichtlich der Lokalisierungssumme P (2.9) diskret-endlich bzw. kontinuierlich-unendlich entartet sein, es können also endlich bzw. unendlich viele äquivalente LMO-Sätze vorliegen. England [154] hat darauf hingewiesen, dass eine *kontinuierliche Entartung* bei LMO-Sätzen auftreten kann, wenn zum einen entartete Orbital-Sätze besetzt sind und zum anderen das direkte Produkt der entarteten irreduziblen Darstellung mit sich selbst wieder eine entartete irreduzible Darstellung liefert. Diese Bedingungen sind nach England [154] für alle Punktgruppen mit Ausnahme der folgenden erfüllt (isomorphe Punktgruppen wurden zusammengefasst):

$$C_1; \quad C_2, C_s, C_i; \quad C_{2h}, C_{2v}, D_2; \quad D_{2h}; \quad C_4, S_4; \quad C_{4h}; \quad D_{2d}, C_{4v}, D_4; \quad D_{4h} . \quad (2.26)$$

Deshalb ist es wünschenswert, einen Algorithmus zur Hand zu haben, der aus der Vielfalt der (exakt- oder quasi-) entarteten LMO-Sätze einen ganz bestimmten erzeugt,

welcher für eine chemische Interpretation oder für rechen-technische Zwecke besonders günstig erscheint. Solch ein Verfahren (siehe nächsten Abschnitt) kann entweder als "äusseres" Lokalisierungskriterium oder zur Erzeugung eines guten "Guess" für die iterative Lokalisierung hinsichtlich eines "inneren" Lokalisierungskriteriums [144] verwendet werden.

In Abschnitt 2.6 wenden wir ein Verfahren [155], welches sich nur leicht von dem von Ruedenberg und England [144] vorgeschlagenen unterscheidet, auf verschiedene Beispiel-Systeme an: auf Cyclobutadien und sein Dianion (C_4H_4 und $C_4H_4^{2\ominus}$), auf Benzol und Coronen (C_6H_6 , und $C_{24}H_{12}$), auf Kekulé-Benzol, sein Tetraanion sowie Borazin ($(C_2H_2)_3$, $(C_2H_2)_3^{2\ominus}$ sowie $B_3N_3H_6$) und auf Anthracen ($C_{14}H_{10}$). Besondere Aufmerksamkeit wird dem Phänomen der diskreten und kontinuierlichen Entartung geschenkt.

2.5 Zur Spezifizierung von LMO's

Nachfolgend steht \mathbf{C} für einen orthonormalen CMO-Satz eines molekularen oder kristallinen Systems. Wir nehmen an, dass \mathbf{C} reell ist. Auch wenn die CMO's ursprünglich komplex sind, ist es einfach, diese so zu transformieren, dass sie in einer reellen Form vorliegen. So lassen sich beispielsweise Bloch-Kristall-Orbitale ϕ_k zunächst zu $(\phi_k \pm \phi_{-k})$ transformieren.

Wir möchten nun einen äquivalenten Satz von orthonormalen LMO's $\mathbf{L} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{U}$ erzeugen, der einem vorgegebenen Satz orthonormaler Guess-Orbitale \mathbf{G} , also unser intuitiver Vorschlag für \mathbf{L} , maximal ähnlich ist. Das Verfahren besteht aus 2 oder 3 Schritten. Im 1. Schritt werden die Guess-Orbitale \mathbf{G} aus einigen Input-Informationen erzeugt. Im 2. Schritt werden die gewünschten LMO's \mathbf{L} bestimmt, indem der Differenzbetrag aus \mathbf{L} und \mathbf{G} minimiert wird:

$$\|\mathbf{L} - \mathbf{G}\| = \text{minimum} \quad , \quad (2.27)$$

d.h., \mathbf{L} soll dem \mathbf{G} maximal ähnlich sein. Die durch diese Prozedur erhaltenen LMO's

\mathbf{L} können dann entweder als LMO's eines "äusseren" Lokalisierungsverfahrens betrachtet werden (definiert durch \mathbf{G} und Gleichung (2.27)) oder als Guess-Orbitale, die das zu \mathbf{G} naheste "innere" Lokalisierungs-Minimum spezifizieren, welches dann in einem herkömmlichen 3. Schritt bestimmt wird.

Schritt 1: Nachfolgend steht \mathbf{g}' für die Input-LCAO-MO-Koeffizienten hinsichtlich irgendeines Basissatzes φ . Wählen wir die g'_j entsprechend der chemischen Intuition (der "lone pairs", Doppelbindungen, ...) aus, dann ist die von Ruedenberg und Schmidt [156] vorgeschlagene Basis, welche aus einem Minimal-Satz von "free-atom AO's" besteht (erweitert durch "Diffuse Funktionen" und "Polarisationsfunktionen") besonders gut geeignet. Im allgemeinen definieren die Input-Koeffizienten $g'_{\mu j}$ einen nicht-orthonormalen Satz von Guess-Orbitalen $G'_i = \sum_{\mu}^m \varphi_{\mu} g'_{\mu i}$ mit dem Orbitalüberlapp:

$$S_{ij} = \sum_{\mu, \nu}^m g'_{\mu i}{}^* \cdot \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle \cdot g'_{\nu j} = \mathbf{g}'^{\dagger} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{g}' = \mathbf{G}'^{\dagger} \mathbf{G}' \quad (2.28)$$

mit der Überlappmatrix der Basisfunktionen $s_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle$ und $m =$ Anzahl der Basisfunktionen.

Um orthonormale Guess-Orbitale \mathbf{G} zu erhalten, verwenden wir das symmetrische Löwdin-Verfahren [144, 157]. Bei diesem Verfahren suchen wir ein \mathbf{T} , so dass $\mathbf{G}'\mathbf{T}$ orthonormal wird: $\langle \mathbf{G}'\mathbf{T} | \mathbf{G}'\mathbf{T} \rangle = \delta_{ij} \rightarrow \mathbf{T}^{\dagger} \mathbf{G}'^{\dagger} \mathbf{G}' \mathbf{T} = \mathbf{T}^{\dagger} \mathbf{S} \mathbf{T} = \mathbf{E}$. Diese Gleichungen werden erfüllt für $\mathbf{T} = \mathbf{S}^{-1/2}$, d.h., die orthonormierten Guess-Orbitale G_j bzw. deren LCAO-MO-Koeffizienten $g_{\mu j}$ erhalten wir nach:

$$G_j = \sum_i^{occ.} G'_i S_{ij}^{-1/2} \quad \text{bzw.} \quad g_{\mu j} = \sum_{\mu}^m \sum_i^{occ.} g'_{\mu i} S_{ij}^{-1/2}, \quad (2.29)$$

so dass $\mathbf{G}'^{\dagger} \mathbf{G} = \mathbf{g}^{\dagger} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{g} = \mathbf{1}$ ist. Zur Bestimmung der reziproken Wurzel von \mathbf{S} verwenden wir folgenden Satz: $f(\mathbf{S}) = \mathbf{X} f(\boldsymbol{\lambda}) \mathbf{X}^{\dagger}$. Daraus folgt für unseren Fall: $\mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{X} \boldsymbol{\lambda}^{-1/2} \mathbf{X}^{\dagger}$ mit $\mathbf{X} =$ Eigenvektor und $\boldsymbol{\lambda} =$ Eigenwert von \mathbf{S} , d.h., wir müssen zunächst die Eigenvektoren \mathbf{X} und die Eigenwerte $\boldsymbol{\lambda}$ der Überlappmatrix \mathbf{S} (2.28) bestimmen: $\mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{X} \boldsymbol{\lambda} \rightarrow \mathbf{X}, \boldsymbol{\lambda}$. Mit diesen Eigenvektoren und Eigenwerten erhalten wir dann $\mathbf{S}^{-1/2}$ und damit auch nach Gleichung (2.29) die gewünschten orthonormierten Guess-Orbitale \mathbf{G} .

wobei $c = \cos \theta$ und $s = \sin \theta$ ist, und das obere bzw. untere Vorzeichen bezieht sich auf eine geeignete oder ungeeignete Rotation um den Winkel θ . Auf diese Weise lassen sich Inversionen leicht handhaben. Wir müssen Gleichung (2.32) wegen der Extremalbedingung variieren und gleich Null setzen:

$$\delta \operatorname{tr}(U_{ij} \mathbf{B}) = -\sin \theta \cdot (B_{ii} \pm B_{jj}) + \cos \theta \cdot (B_{ij} \mp B_{ji}) = -\sin \theta \cdot \Sigma + \cos \theta \cdot \Delta = 0 \quad (2.34)$$

$$\text{mit } \Sigma = B_{ii} \pm B_{jj} \quad \text{und} \quad \Delta = B_{ij} \mp B_{ji} .$$

Gleichung (2.34) korrespondiert zu dem Minimum von $\|\mathbf{L} - \mathbf{G}\|$ für:

$$\cos \theta = \frac{\Sigma}{w} , \quad \sin \theta = \frac{\Delta}{w} \quad \text{mit} \quad w = \sqrt{\Sigma^2 + \Delta^2} ,$$

wobei das obere bzw. untere Vorzeichen der Gleichungen (2.33) und (2.34) verwendet wird, wenn

$$\det \begin{pmatrix} B_{ii} & B_{ji} \\ B_{ij} & B_{jj} \end{pmatrix} > \text{ bzw. } < 0 \quad \text{ist.} \quad (2.35)$$

\mathbf{U} und \mathbf{B} werden so lange iterativ “verbessert“, bis $\operatorname{tr}(\mathbf{U} \mathbf{B})$ stationär wird, d.h., bis alle Δ_{ij}^2 kleiner als ein vorgegebener Ausstiegswert δ werden: $\Delta_{ij}^2 < \delta$ (z.B. $\delta = 10^{-12}$). Befinden wir uns nicht zu weit vom Minimum entfernt, so lässt sich auch eine Approximation 1. Ordnung für w , $\cos \theta$ und $\sin \theta$ verwenden, ähnlich dem Verfahren von England [158].

England und Ruedenberg [144] haben bereits 1971 ein anderes Verfahren vorgeschlagen, bei dem zuerst die “Kontamination“ der Guess–Orbitale durch die virtuellen Orbitale beseitigt wird, d.h., die Guess–Orbitale werden auf den Raum der besetzten CMO’s projiziert, und anschließend werden diese Projektionen symmetrisch orthogonalisiert.

Schritt 3: Das zum Schluss erhaltene \mathbf{L} , welches nach dem obigen “äusseren“ Verfahren definiert ist, kann auch als ein “Start–Guess“ für ein “inneres“ Lokalisierungsverfahren verwendet werden, um die “innere“ Lokalisierung in eine gewünschte Richtung zu lenken. Sollen für den Fall der kontinuierlichen Entartung LMO’s mit bestimmten Symmetrie–Eigenschaften durch ein “inneres“ Lokalisierungsverfahren erzeugt werden, so

müssen diese Symmetrie-Eigenschaften schon durch die Input-LCAO-MO-Koeffizienten \mathbf{g}' bzw. \mathbf{g} festgelegt sein.

2.6 Beispiele und Gegenbeispiele zu England's Symmetrie-Theorem

Wir haben unser Verfahren in das Programm-Paket **GAUSSIAN** [159] implementiert, welches das "innere" Foster-Boys Kriterium $P(^{FB}\mathbf{L})$ (2.10) verwendet.

Nachfolgend werden mehrere Beispiele zur möglichen Entartung von LMO-Sätzen diskutiert.

2.6.1 Cyclobutadien und sein Dianion

Cyclobutadien

Cyclobutadien C_4H_4 ist ein klassisches Beispiel, bei dem bereits einfache MO-Näherungen eine Menge von chemischen Einblicken in einer intuitiv verständlichen Weise liefern, während Valence Bond (VB)-Näherungen diesbezüglich weniger zufriedenstellend sind. Der Born-Oppenheimer Grundzustand des C_4H_4 weist eine rechteckige Kerngeometrie mit einem $(\pi b_{1u})^2 (\pi b_{2g})^2 {}^1A_g$ Elektronenzustand auf, der mit der $(\pi a_{2u})^2 (\pi e_{g,x})^2 ({}^1B_{1g} + {}^1A_{1g})$ Konfiguration der quadratischen Struktur korreliert (der stark konfigurationsgemischte elektronische Grundzustand der quadratischen Struktur ist ${}^1B_{1g}$ [160]). Die jeweiligen Valenz-LMO's des C_4H_4 sind 2-Zentren-Orbitale, während die π -LMO's des Benzols Mehr-Zentren-Charakter aufweisen (siehe weiter unten und die Abbildungen 2.8 und 2.9).

Um unser Verfahren zu überprüfen, haben wir die kanonischen und lokalisierten π -MO's der oben erwähnten Singulett-Funktion des quadratischen C_4H_4 berechnet, die

nachfolgend durch die Hückel-artigen MO's symbolisch wiedergegeben werden:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \\ 1 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{L} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.36)$$

Wir haben die "Spin-restricted" Ein-Determinanten RHF (Restricted-Hartree-Fock)- oder DFT-Näherungen mit einem "Triple-Zeta-2d1f"-Basissatz verwendet. In Abbildung 2.10A ist die π -Gesamtladungsverteilung des quadratischen C_4H_4 wiedergegeben. Eines der beiden π -LMO's ist in Abbildung 2.10B zu sehen.

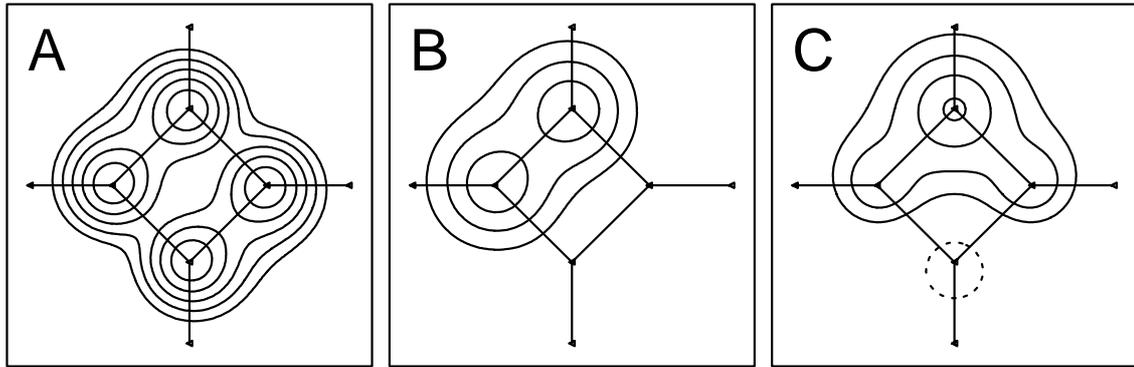


Abbildung 2.10: Quadratisches Cyclobutadien; A) π -Ladungsverteilung der $a_{2u}^2 e_{g,x}^2$ -Konfiguration mit den Konturlinienwerten: $+0.0025 \cdot 2^n e/\text{bohr}^3$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$; B) eines von 2 äquivalenten Foster-Boys lokalisierten π -LMO's der $a_{2u}^2 e_{g,x}^2$ -Konfiguration mit den Konturlinienwerten: $\pm 0.0375 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$; C) eines von 2 äquivalenten π -LMO's der $a_{2u}^2 e_{g,x+y}^2$ -Konfiguration mit den Konturlinienwerten wie bei B); Schnitthöhe: jeweils 30 pm oberhalb der Molekülebene

Versuchen wir nun durch die folgenden 3-Zentren-Input-Koeffizienten:

$$\mathbf{g}' = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 0 \\ 1 & 1 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

3-Zentren-LMO's zu erzeugen, so sind die entsprechenden "äusseren" LMO's wiederum 2-Zentren-LMO's, die zu dem aus Abbildung 2.10B identisch sind, d.h., für diesen Elektronenzustand ist es unmöglich, 3-Zentren-LMO's zu erhalten. Dies ist ein Beispiel dafür, dass für eine D_{2h} -symmetrische Ladungsverteilung der Elektronen in Kombination mit einer D_{4h} -symmetrischen Kern-Anordnung (siehe Abb. 2.10A) keine Entartung bei LMO-Sätzen auftreten kann, d.h., die LMO's sind durch die Bindungsdichtemaxima eindeutig festgelegt. Wird das andere πe_g -Orbital des 2-fach entarteten π -Paares (nämlich $\pi e_{g,x+y} = (1 \ 0 \ -1 \ 0)$) doppelt besetzt (die zugehörige Slaterdeterminante korrespondiert zu der energetisch höherliegenden ($^1A_{1g} + ^1B_{2g}$)-Konfigurationsmischung), so sind die LMO's in der Tat vom Typ (2.37). Solch ein LMO ist in Abbildung 2.10C wiedergegeben und stellt ein Intermediat aus einem 1-Zentren- und einem 3-Zentren-LMO dar.

Cyclobutadiendiid

Bei dem quadratischen Cyclobutadiendiid $C_4H_4^{2\ominus}$ sind das πa_{2u} - und *beide* πe_g -CMO's besetzt. — Bis jetzt konnten nur Derivate des $C_4H_4^{2\ominus}$ synthetisiert werden, wie die Benzo- und Phenyl-Cyclobutadiendiid-Salze [161]. In diesen Verbindungen wird die starke interelektronische Abstoßung im $C_4H_4^{2\ominus}$ -Rückgrad dadurch reduziert, indem etwa die Hälfte der anionischen Dichte über die Benzo- und Phenylringe delokalisiert wird. — Sowohl die Kern-Anordnung als auch die Elektronendichte des $C_4H_4^{2\ominus}$ weisen jetzt eine D_{4h} -Symmetrie auf. In Abbildung 2.11 sind 4 äquivalente Foster-Boys lokalisierte π -MO-Sätze aus je 3 LMO's ($C_4H_4^{2\ominus}$ besitzt 6 π -Elektronen, also 3 besetzte π -MO's) zu sehen. Diese konnten aus den Hückel-artigen Orbitalen:

$$g_i'^{\dagger} = \left(1 + \sqrt{2}(c_i + s_i), 1 + \sqrt{2}(c_i - s_i), 1 + \sqrt{2}(-c_i - s_i), 1 + \sqrt{2}(-c_i + s_i) \right) \quad (2.38)$$

$$\text{mit } c_i = \cos(\alpha + \beta_i) \ , \quad s_i = \sin(\alpha + \beta_i) \ , \quad \beta_i = 0, 2\pi/3, 4\pi/3 \ ,$$

unter Verwendung unseres Verfahrens, erzeugt werden. Die π -LMO's des $C_4H_4^{2\ominus}$ können von einem symmetrischen 2-Zentren- oder intermediären 1-Zentren/3-Zentren-Typ sein

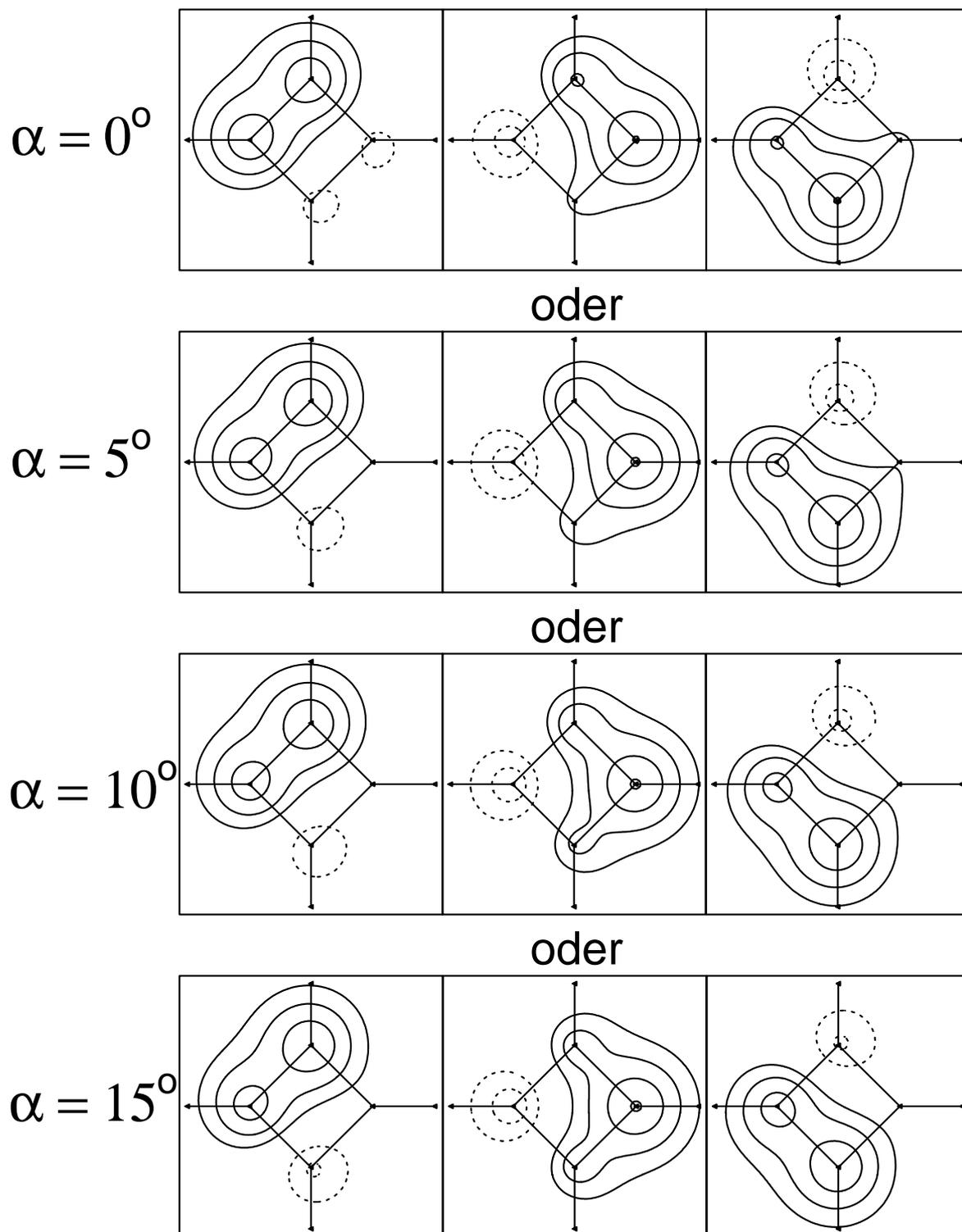


Abbildung 2.11: Quadratisches Cyclobutadienion; 4 äquivalente Foster-Boys lokalisierte π -LMO-Sätze aus je 3 LMO's für $\alpha = 0^\circ, 5^\circ, 10^\circ, 15^\circ$ (siehe Gleichung (2.38)); Konturlinienwerte: $\pm 0.0375 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$; Schnitthöhe: jeweils 30 pm oberhalb der Molekülebene

oder von einem asymmetrischen Typ, und es können höchstens 2 der 3 π -LMO's äquivalent sein (siehe Abb. 2.11). Die Lokalisierungssumme $P^{(FB)\mathbf{L}}$ (2.10) ist bezüglich α kontinuierlich entartet. Dies ist ein **Gegenbeispiel** zu dem oben erwähnten Theorem von England. Obwohl D_{4h} in der Liste (2.26) vorkommt, weist $C_4H_4^{2\ominus}$ kontinuierlich entartete LMO-Sätze auf.

2.6.2 Benzol und Coronen

Benzol

Die 3 nach einem "inneren" Kriterium lokalisierten π -MO's des Benzols sind das "Bilderbuch"-Beispiel für kontinuierlich entartete LMO-Sätze [116, 144, 145, 154]. Wir haben 3 äquivalente π -LMO-Sätze reproduziert, wobei in Abbildung 2.12 jeweils eines von 3 äquivalenten π -LMO's (C_6H_6 besitzt 6 π -Elektronen, also 3 besetzte π -MO's) abgebildet ist: den symmetrischen 3-Zentren-LMO-Satz (3L), den symmetrischen 4-Zentren-LMO-Satz (4L) und einen asymmetrischen intermediären Satz (${}^{int}L$). Diese Sätze konnten aus den folgenden Hückel-artigen Guess-Koeffizientensätzen erzeugt werden:

$$({}^3\mathbf{g}') = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}, \quad ({}^4\mathbf{g}') = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix}, \quad ({}^{int}\mathbf{g}') = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 3 \\ 4 & 0 & 1 \\ 3 & 2 & 0 \\ 1 & 4 & 0 \\ 0 & 3 & 2 \\ 0 & 1 & 4 \end{pmatrix}. \quad (2.39)$$

Sowohl die Kern-Anordnung als auch die Elektronendichte des Benzols weisen eine D_{6h} -Symmetrie auf, die in Übereinstimmung mit England auch nicht in der Liste (2.26) vorkommt. Wenn wir jedoch eine σ/π -Mischung erlauben, dann liefert die Foster-Boys Lokalisierung 3 Paare aus jeweils 2 "Bananen"-LMO's, die an den Doppelbindungs-

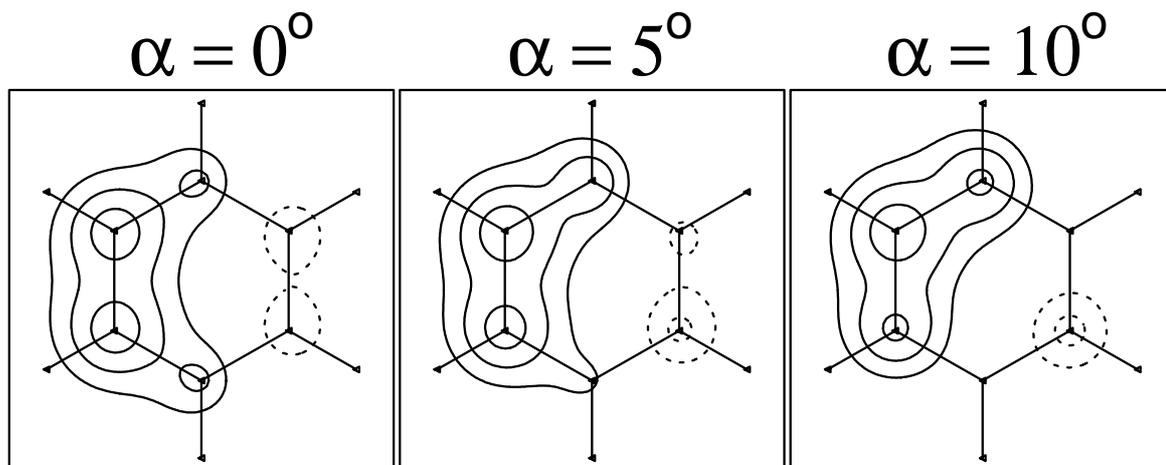


Abbildung 2.12: 3 äquivalente π -LMO-Sätze des Benzols zur Veranschaulichung der kontinuierlichen Entartung, wobei jeweils eines von 3 äquivalenten π -LMO's wiedergegeben wurde; Konturlinienwerte: $\pm 0.0375 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$; Schnitthöhe: jeweils 30 pm oberhalb der Molekülebene

Positionen der einen oder anderen Kekulé-Struktur fixiert sind, d.h., hier liegt eine diskrete 2-fach-Entartung ansatt einer kontinuierlichen Entartung vor.

Coronen

Coronen $C_{24}H_{12}$ besitzt wie Benzol D_{6h} -Symmetrie und hat 4 mal soviele Kohlenstoffatome wie Benzol und 10 mal soviele (nämlich 20) klassische Lewis-Strukturen. Obwohl gemäß England's Symmetrie-Theorem eine kontinuierliche Entartung der LMO's zu erwarten ist, existiert für das Coronen (wenn wir nach einem "inneren" Kriterium lokalisieren) nur ein einziger, eindeutig fixierter π -LMO-Satz, den wir in Abbildung 2.13A reproduziert [116, 144] haben (Konturlinienwerte und Schnitthöhe wie bei Abb. 2.12). Dies ist wiederum ein **Gegenbeispiel** zu England's Theorem.

In Abbildung 2.13A ist neben der entsprechenden Lewis-Formel eines von 6 äquivalenten inneren π -LMO's und eines von 6 äquivalenten Rand- π -LMO's wiedergegeben. Mit unserem "äusseren" Lokalisierungsverfahren lassen sich mit den passend generier-

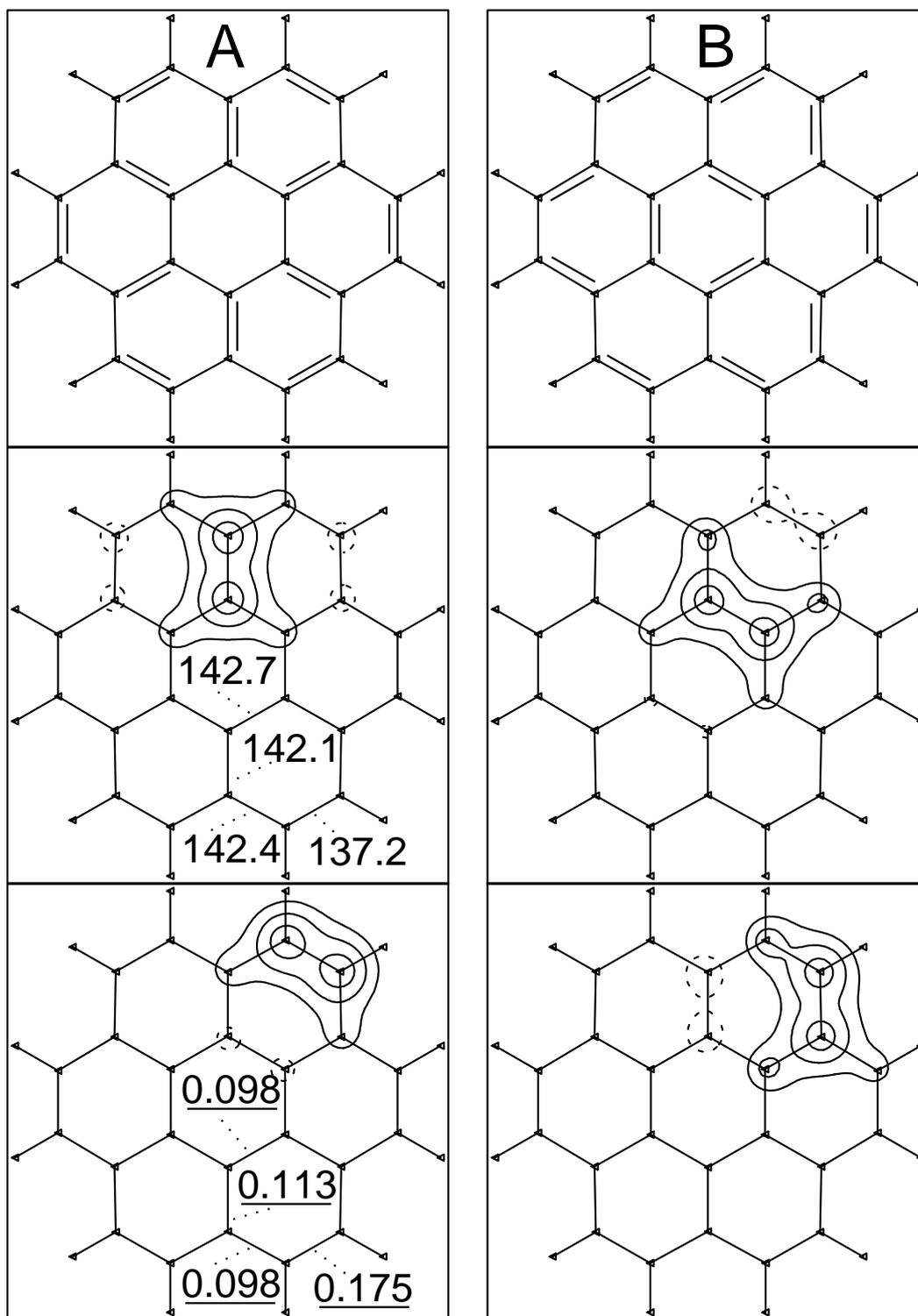


Abbildung 2.13: Coronen; A) eindeutig fixierter, Foster-Boys lokalisierter, π -LMO-Satz; B) ein anderer mit unserem "äusseren" Lokalisierungsverfahren erzeugter π -LMO-Satz; die Zahlen bzw. die unterstrichenen Zahlen entsprechen den CC-Bindungslängen in pm bzw. den Mulliken π -Überlapp-Populationen

ten Guess-Orbitalen \mathbf{G} auch andere π -LMO-Sätze erzeugen. Einer dieser LMO-Sätze, der zu der am wenigsten wichtigen Lewis-Formel des Coronens korrespondiert, mit den LMO's an den langen CC-Bindungen ist in Abbildung 2.13B wiedergegeben (hier sind 2 von 3 verschiedenen π -LMO's abgebildet, das dritte π -LMO entspricht in seinem Aussehen dem π -LMO der Abb. 2.13A unten; die restlichen 9 π -LMO's sind äquivalent zu den dreien). Die Lokalisierungssumme $P^{(FB\mathbf{L})}$ (2.10) dieses LMO-Satzes korrespondiert zu einem Sattelpunkt und ist 8% kleiner als die des LMO-Satzes aus Abbildung 2.13A. Coronen hat nur ein Lokalisierungs-Optimum, bei dem die π -LMO's an den Positionen mit den größten π -Überlapp-Populationen oder π -Bindungsordnungen sitzen, welche zu den kürzesten CC-Bindungslängen korrespondieren.

2.6.3 Kekulé-Benzol, sein Tetraanion sowie Borazin

Kekulé-Benzol

In einigen η^2 - π -Komplexen des Benzols [162] ist die elektronische und geometrische Struktur in einer Kekulé-ähnlichen Art und Weise modifiziert, so dass die Verbindung alternierende CC-Bindungen aufweist. Nachfolgend diskutieren wir $(\text{C}_2\text{H}_2)_3$ mit D_{3h} -Symmetrie. D_{3h} kommt nicht in der Liste (2.26) vor, so dass für die LMO's des Kekulé-Benzols eine kontinuierliche Entartung zu erwarten ist. Kekulé-Benzol $(\text{C}_2\text{H}_2)_3$ hat 3 kurze CC-Bindungen mit 3 großen Bindungsdichten sowie 3 lange CC-Bindungen mit 3 kleinen Bindungsdichten. Deshalb besitzt Kekulé-Benzol nur einen einzigen, eindeutig an den kurzen Bindungen (\rightarrow hohe Bindungsdichte) fixierten 4-Zentren- π -LMO-Satz (siehe Abbildung 2.14A) und stellt somit auch ein **Gegenbeispiel** zu England's Theorem dar.

Borazin

Borazin $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6$ (auch D_{3h}) besitzt auch nur einen einzigen, eindeutig fixierten π -LMO-Satz und stellt ebenfalls ein **Gegenbeispiel** zu England's Theorem dar. Im Gegensatz

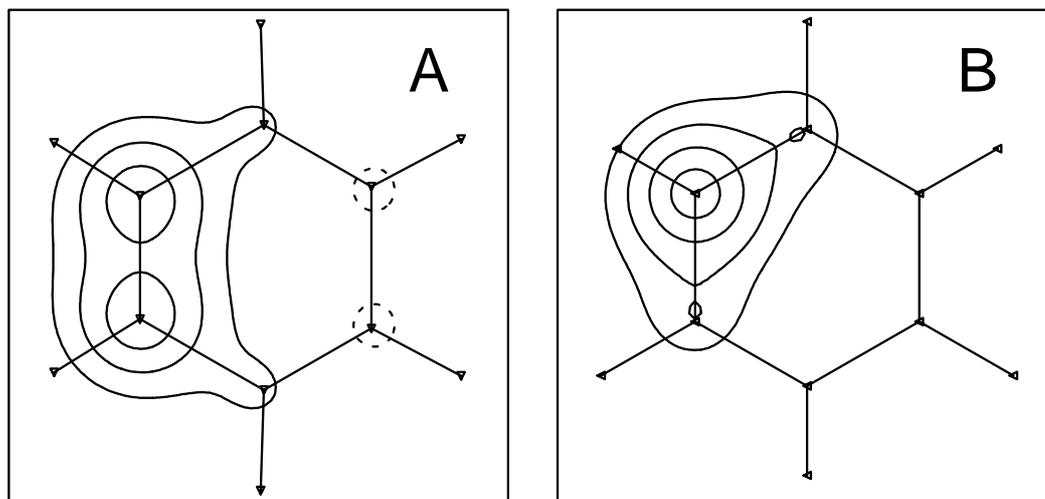


Abbildung 2.14: π -LMO's von D_{3h} -Molekülen; A) eines von 3 äquivalenten, eindeutig fixierten 4-Zentren- π -LMO's des Kekulé-Benzols (C_2H_2)₃; B) eines von 3 äquivalenten, eindeutig fixierten 3-Zentren- π -LMO's des Borazins $N_3B_3H_6$; Konturlinienwerte und Schnitthöhe wie bei Abb. 2.12

zu Kekulé-Benzol handelt es sich hier um einen 3-Zentren- π -LMO-Satz, der an den elektronegativeren (\rightarrow höhere π -Populationen aufweisenden) Stickstoffatomen fixiert ist (siehe Abbildung 2.14B und Vergleiche auch mit [163]).

Kekulé-Benzol-Tetraanion

Interessanterweise liegen (im Gegensatz zu Kekulé-Benzol) beim Kekulé-Benzol-Tetraanion (C_2H_2)₃^{4⊖} (auch D_{3h}) kontinuierlich entartete π -LMO-Sätze vor. 2 dieser äquivalenten π -LMO-Sätze, die jeweils die gleiche Lokalisierungssumme $P(^{FB}\mathbf{L})$ (2.10) aufweisen, sind in Abbildung 2.15 wiedergegeben.

2.6.4 Anthracen

Die π -LMO's des Anthracens [116, 144, 145] sind fixiert. 4 von ihnen sind an den kurzen CC-Bindungen (C_1C_2 , C_3C_4 , C_5C_6 , C_7C_8) lokalisiert (siehe Abbildung 2.16A), und 3

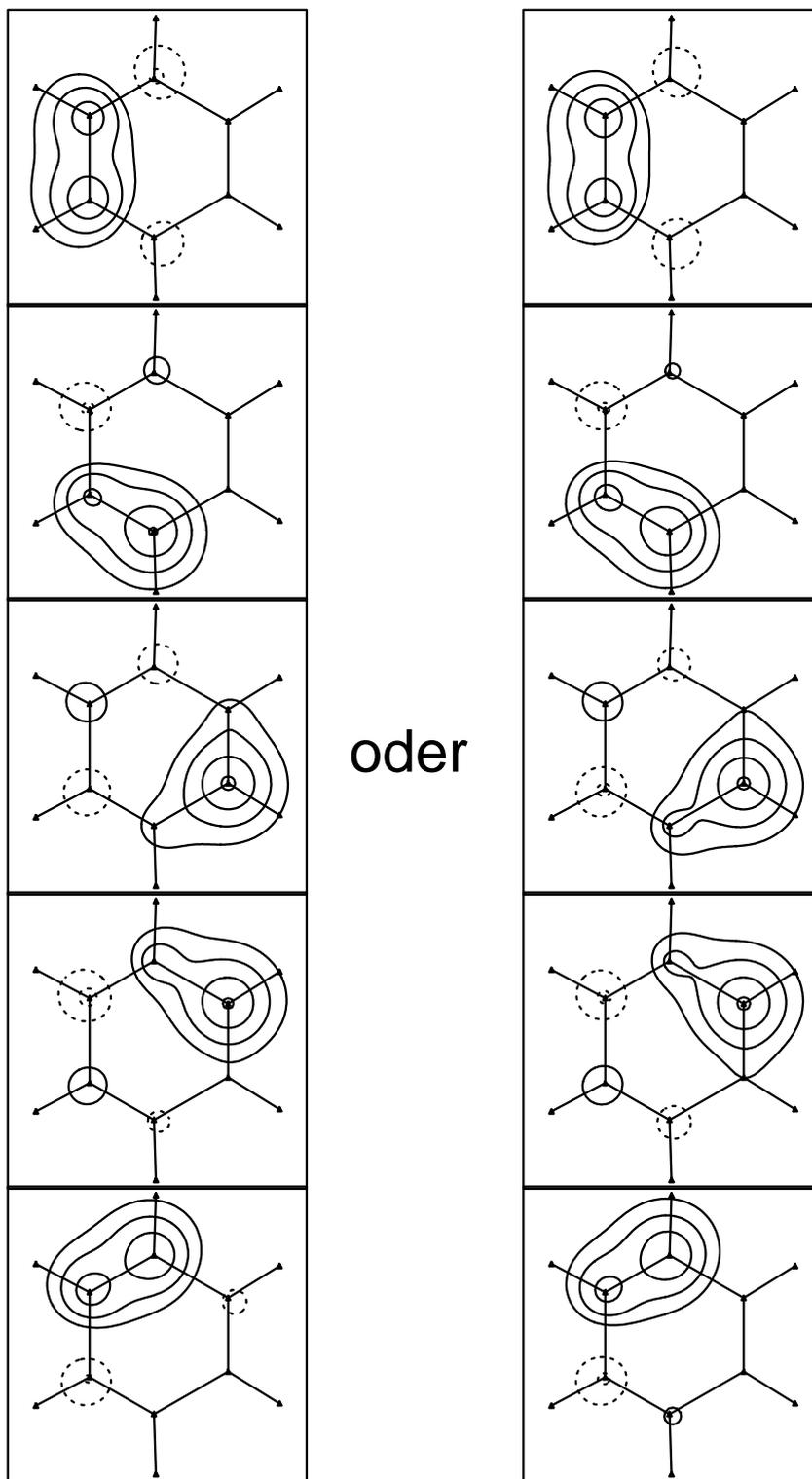


Abbildung 2.15: 2 äquivalente π -LMO-Sätze des Kekulé-Benzol-tetraids $(C_2H_2)_3^{4\ominus}$ zur Veranschaulichung der kontinuierlichen Entartung; Konturlinienwerte und Schnitthöhe wie bei Abb. 2.12

Benzol-artige π -LMO's befinden sich am zentralen Ring (siehe Abbildung 2.16B, 2.16C und 2.16D).

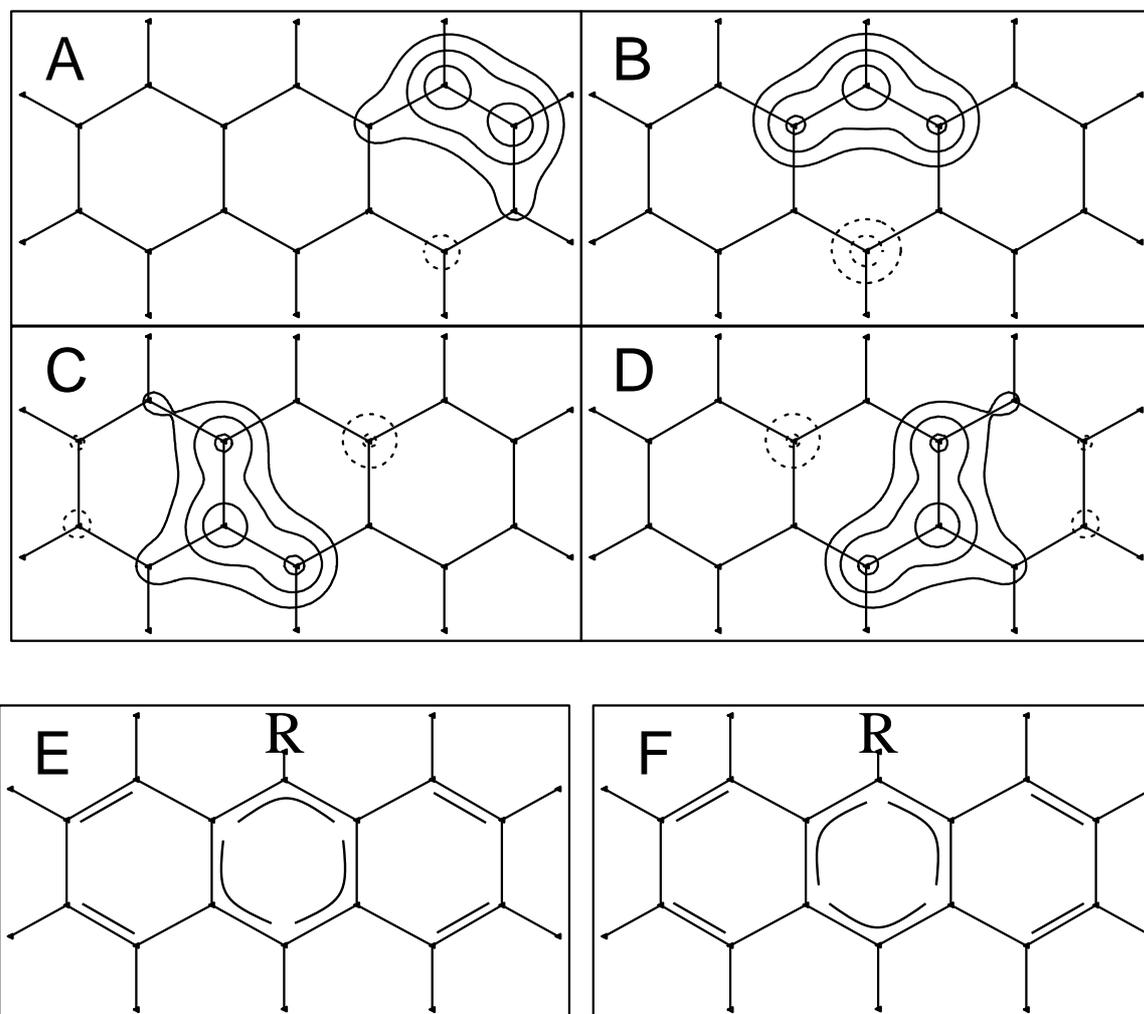


Abbildung 2.16: Anthracen; A) eines von 4 äquivalenten $C_1=C_2$ -artigen π -LMO's; B, C und D) die 3 zentralen Benzol-artigen π -LMO's; E und F) 2 äquivalente Lewis-artige Formeln, die zu 2-fach-entarteten π -LMO-Sätzen korrespondieren; Konturlinienwerte: $\pm 0.0375 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$; Schnitthöhe: 30 pm oberhalb der Molekülebene

Eine Drehung der 3 Benzol-artigen LMO's um 60° transformiert diesen LMO-Satz in einen dazu äquivalenten Satz, so wie in Abbildung 2.16E und 2.16F (für $R=H$) angedeutet. D.h., hier liegt ein diskreter, 2-fach-entarteter π -LMO-Satz vor, wie auch bei

para-substituiertem Benzol. Drehen wir die 3 Benzol-artigen π -LMO's um 30° , so korrespondiert die entsprechende Lokalisierungssumme $P(^{FB}\mathbf{L})$ (2.10) zu einem Sattelpunkt und ist nur 0.1% kleiner als die des ursprünglichen LMO-Satzes. Wird Anthracen an den Positionen 9 und 10 unterschiedlich substituiert, z.B. durch:



so unterscheiden sich die Lokalisierungssummen der beiden LMO-Sätze (des ursprünglichen und des um 60° gedrehten, wie in Abb. 2.16E und 2.16F angedeutet) um nicht mehr als 1%. Diese geringe Differenz ist jedoch im allgemeinen groß genug, so dass die Lokalisierungssumme nur ein Maximum aufweist.

England und Ruedenberg [144] haben in ihren Untersuchungen keinen Fall gefunden, bei dem ein 2-fach-quasi-entarteter π -LMO-Satz vorliegt. Das erste Beispiel, welches wir schließlich gefunden haben, ist 9- C_2H ,10- C_2F -Anthracen, bei dem die Lokalisierungssumme $P(^{FB}\mathbf{L})$ (2.10) 2 Maxima aufweist. Bei dieser Verbindung unterscheiden sich die $P(^{FB}\mathbf{L})$ -Werte der beiden π -LMO-Sätze (die wie in den Abbildungen 2.16E und 2.16F angeordnet sind) um weniger als 0.05%.

Je weiter rechts der Ligand in der Liste (2.40) steht, je ausgeprägter ist die Tendenz, das 3-Zentren-LMO von seinem ipso-Kohlenstoffatom wegzuschieben (Abb. 2.16F anstatt Abb. 2.16E). Die Reihenfolge der Liganden in dieser Liste stimmt mit dem sogenannten "Elektronen-schiebenden", "Benzol-aktivierenden", "ortho-para-dirigierenden", elektrophilen Charakter in der organischen Chemie überein [164].

2.7 Schlussbetrachtungen

Es scheint, dass England's Symmetrie-Bedingungen hinsichtlich der kontinuierlichen Entartung bei LMO-Sätzen nicht vollständig sind. Die Symmetrie- und Besetzungs-Bedingungen für kontinuierliche LMO-Entartung werden im nächsten Kapitel abgeleitet.

Zur Veranschaulichung, wie sich die Lokalisierungssumme P eines kontinuierlich-entarteten, quasi-entarteten und wohldefinierten LMO-Satzes bei Drehung des LMO-Satzes ändert, haben wir schematisch in Abbildung 2.17 die Lokalisierungssumme P gegen den Drehwinkel α des LMO-Satzes aufgetragen und die Änderung der Lokalisierungssumme ΔP angegeben.

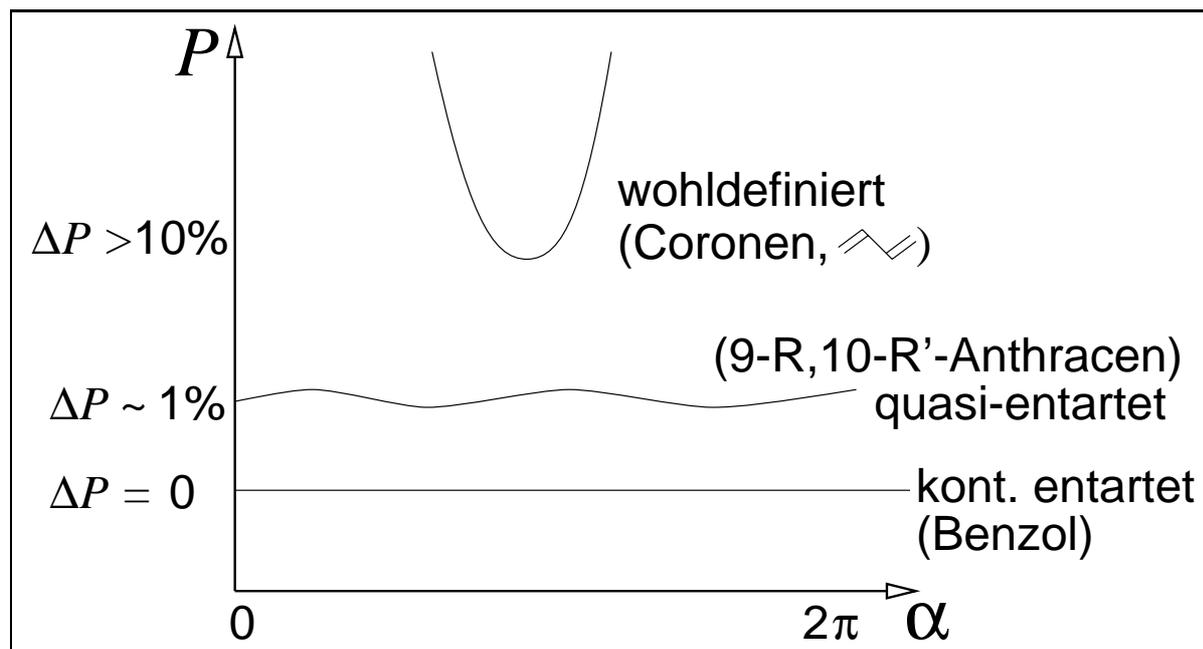


Abbildung 2.17: Schematische Auftragung der Lokalisierungssumme P gegen den Drehwinkel α , um den ein LMO-Satz gedreht wird, zur Veranschaulichung eines kontinuierlich-entarteten, quasi-entarteten und wohldefinierten LMO-Satzes

Quasi-Entartung kommt bei LMO-Sätzen selten vor. Das erste Beispiel hierfür ist 9-Ethyl,10-Fluorethyl-Anthracen. Lassen sich für ein Molekül mehrere Lewis-Formeln (mit quasi-äquivalenter Lokalisierung) formulieren, so wird von "inneren" Lokalisierungsverfahren eine dieser Lewis-Formeln (\rightarrow LMO-Satz) etwas willkürlich ausgewählt. Die "inneren" Verfahren weisen eine Tendenz auf, die LMO's immer an die Atome und Bindungen mit der höchsten Elektronendichte oder Bindungsordnung zu positionieren, d.h., der LMO-Satz korrespondiert dann nur zur dominanten Lewis-Formel. Die anderen Lewis-Formeln können durch andere LMO-Sätze, die durch das "äussere" Lokalisie-

rungsverfahren von England und Ruedenberg oder durch unser “äusseres“ Lokalisierungsverfahren aus den CMO's erzeugt wurden, dargestellt werden. Die für die verschiedenen Lewis-Formeln (\rightarrow LMO-Sätze) eines Moleküls erhaltenen Werte der Lokalisierungssumme können eventuell darüber Auskunft geben, wie stark jede einzelne Lewis-Formel am Gesamtsystem beteiligt ist.

Unser Algorithmus kann auch verwendet werden, um ganz bestimmte, vorher ausgewählte LMO-Sätze bei ungewöhnlichen Molekülen und ausgedehnten Systemen zu spezifizieren.

Unser Verfahren beschränkt sich im Grunde genommen nicht nur auf lokalisierte Molekülorbitale, sondern es könnten damit auch andere Typen von Molekülorbitalen erzeugt werden.

Der numerische Wert des Lokalisierungs-Parameters korreliert mit chemischen Konzepten wie der “Elektronen-schiebenden“ Kraft von Liganden.

Dieses Kapitel entstand unter Verwendung verschiedener Lehrbücher, Übersichtsartikel und einer Dissertation [91, 105, 106, 165].

Kapitel 3

Zur kontinuierlichen Entartung bei LMO–Sätzen

*“... Und jedem Anfang wohnt ein Zauber inne ...
... Wir sollen heiter Raum um Raum durchschreiten,
An keinem wie an einer Heimat hängen,
Der Weltgeist will nicht fesseln uns und engen,
Er will uns Stuf’ um Stufe heben, weiten ...“* [166]

Hermann Hesse (1877 – 1962)

3.1 Zusammenfassung

Eine kontinuierliche Entartung bei LMO–Sätzen (L) kann nur dann vorkommen, wenn ein besetzter Satz von entarteten CMO's (C) durch die unitäre Lokalisations–Transformation (U) mit anderen Orbitalen gemischt wird. Diese Voraussetzung wird (auf

einem nichtrelativistischem Niveau) für Systeme mit einer elektronischen Ladungsverteilung der folgenden Symmetrien **nie** erfüllt: C_1 ; C_2, C_s, C_i ; $C_{2h}, C_{2v}, D_2, ; D_{2h}$. Hinsichtlich der verbleibenden Systeme tritt eine kontinuierliche Entartung bei LMO-Sätzen auf, wenn bestimmte Integrale verschwinden: dies ist **nie** der Fall für Systeme mit C_3 ; C_{3v}, D_3 Symmetrie; für Systeme mit einer höheren Symmetrie ist dies davon **abhängig**, welche Typen der verschiedenen entarteten und nichtentarteten CMO's besetzt sind. Wenn die Anzahl der Atom- oder Bindungsdichtemaxima und die Anzahl der besetzten Orbitale zueinander passend sind, dann sind die LMO's eindeutig fixiert und weisen keine kontinuierliche Entartung auf.

3.2 Einleitung

Einzelne Slaterdeterminanten sind invariant gegen jede unitäre Transformation \mathbf{U} der CMO's \mathbf{C} . Die LMO's $\mathbf{L} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{U}$ werden durch die Extremalbedingung der Diagonalsumme P (2.9) definiert. Wir können die Lokalisierungssumme (2.9) für die 3 wichtigsten "inneren" Lokalisierungsverfahren (Edmiston-Ruedenberg (ER), von Niessen (VN) und Foster-Boys (FB); siehe auch Seite 102) folgendermaßen formulieren:

$$P^{(ER)\mathbf{L}} = \sum_i J_{ii} = \text{maximum}, \quad (3.1)$$

$$P^{(VN)\mathbf{L}} = \sum_i S_{iii} = \text{maximum}, \quad (3.2)$$

$$P^{(FB)\mathbf{L}} = \sum_i \langle \vec{r} \rangle_i^2 = \text{maximum}, \quad (3.3)$$

wobei $J_{ii} = [L_i^2(1)||L_i^2(2)]$ Selbst-Wechselwirkungs-Integrale, $S_{iii} = \langle L_i^4 \rangle$ Selbstüberlappungs-Integrale von MO-Dichten und $\langle \vec{r} \rangle_i = \langle L_i | \vec{r} | L_i \rangle$ (2.10) Dipolmoment-Integrale sind. Wie schon erwähnt, liefern die 3 Lokalisierungssummen ziemlich ähnliche LMO-Sätze [97, 99, 106, 110–112].

Im allgemeinen besitzen die Ausdrücke (3.1), (3.2) und (3.3) einen einzigen, eindeutigen Maximalwert, d.h., es liegt ein eindeutig fixierter LMO-Satz vor. Für symmetrische

Moleküle mit entarteten Darstellungen können jedoch kontinuierlich entartete LMO-Sätze vorliegen, d.h., es existiert ein kontinuierlicher Satz von unitären Transformationen $U(\alpha)$, die eine besetzte, entartete Orbital-Schale mit einer anderen nicht-entarteten oder entarteten, besetzten Schale mischen, ohne dabei die Lokalisierungssumme P [154] zu verändern:

$$\frac{d}{d\alpha}P(\mathbf{C} \cdot \mathbf{U}(\alpha)) = 0 . \quad (3.4)$$

Die CMO's \mathbf{C} sind symmetrieadaptiert. Wir bezeichnen nicht-entartete Orbitale mit a und 2-fach-entartete Orbitale mit e_x, e_y . Die Lokalisations-Transformation der Orbitale vom a - und e -Typ ist dann nach England [154] von der Form:

$$L = \sin \theta \cdot a + \cos \theta \sin \alpha \cdot e_x + \cos \theta \cos \alpha \cdot e_y . \quad (3.5)$$

Für das Mischen von zwei 2-fach-entarteten Orbitalen e und e' schreiben wir:

$$L = \sin \theta \sin \beta \cdot e'_x + \sin \theta \cos \beta \cdot e'_y + \cos \theta \sin \alpha \cdot e_x + \cos \theta \cos \alpha \cdot e_y . \quad (3.6)$$

Es lässt sich zeigen, dass die Lokalisierungssumme P der Gleichung (3.6) für $\alpha = \beta$ invariant ist, was bedeutet, dass alle 2-fach-entarteten CMO's auf die gleiche Art und Weise transformiert werden sollten. Dementsprechend hat England [154] nur den Fall (3.5) untersucht. Er fand, dass eine kontinuierliche Entartung bei LMO-Sätzen —im Falle der Edmiston-Ruedenberg-Lokalisierung— für alle Punktgruppen, mit Ausnahme der Punktgruppen aus der Liste (2.26), möglich ist. In Abschnitt 2.6 konnten wir jedoch Beispiele, die auf numerischen Berechnungen beruhen, angeben, die England's Theorem verletzen [155].

Das Ziel der nachfolgenden Untersuchung ist es, vollständigere Bedingungen für die kontinuierliche Entartung bei LMO-Sätzen abzuleiten [167]. Darüber hinaus werden wir England's Beweis auf andere Lokalisierungsverfahren verallgemeinern [167].

3.3 Bedingungen für die kontinuierliche Entartung bei LMO-Sätzen

Die erste notwendige Bedingung ist, dass entartete Orbital-Schalen besetzt sein müssen. Wir diskutieren hier den Minimalfall der 2-fach-Entartung. Betrachten wir starre Moleküle auf einem nichtrelativistischen Niveau, so kommen C , D und S Symmetriegruppen mit einem Index $n > 2$ in Frage, bei denen die Entartung durch die Rotations-Symmetrie C_n in Kombination entweder mit einer anderen linearen Raum-Symmetrie-Operation oder mit der antilinearen Zeitumkehr-Symmetrie verursacht wird, so dass wir als erstes die folgenden Punktgruppen ausschließen können:

$$C_1; \quad C_2, C_s, C_i; \quad C_{2h}, C_{2v}, D_2; \quad D_{2h} . \quad (3.7)$$

Die nicht-entarteten Symmetrie-Orbitale sind hinsichtlich C_n entweder symmetrisch (A) oder antisymmetrisch (B) und hinsichtlich weiterer Symmetrie-Operationen ($C_2', \sigma_v, \sigma_h, i$ etc.) möglicherweise symmetrisch (A) oder antisymmetrisch (\bar{A}). E und \bar{E} bezeichnen verschiedene 2-fach-entartete Spezies. Die kleinen Buchstaben a und e bezeichnen die jeweiligen symmetrieadaptierten Orbitalfunktionen, und das Tilde \sim bedeutet "transformiert sich wie die Symmetrie-Spezies". Für passend gewählte Koordinatenachsen x und y erhalten wir:

$$\begin{aligned} 1, (x^2 + y^2), (e_x e_x + e_y e_y), (e_x e_y - e_y e_x) &\sim A, \\ x, e_x &\sim E_x, \\ y, e_y &\sim E_y. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Für C_3 erhalten wir:

$$\begin{aligned} (e_x e_x - e_y e_y) &\sim E_x, \\ (e_x e_y + e_y e_x) &\sim E_y, \end{aligned} \quad (3.9)$$

während wir für C_4 :

$$(e_x e_x - e_y e_y), (e_x e_y + e_y e_x) \sim B, \quad (3.10)$$

erhalten. Für höhere C_n erhalten wir:

$$\begin{aligned} (e_x e_x - e_y e_y) &\sim \overline{E}_{x^2-y^2} , \\ (e_x e_y + e_y e_x) &\sim \overline{E}_{xy} . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Darüber hinaus gelten für C_3 die folgenden Regeln für das direkte Produkt:

$$E \times E \ni A + E , \quad E \times E \times E \ni A + E , \quad (3.12)$$

für C_4 gilt:

$$E \times E \ni A + B , \quad E \times E \times E \ni E , \quad (3.13)$$

für C_5 gilt:

$$\begin{aligned} E \times E \ni A + \overline{E} , \quad E \times E \times E \ni E + \overline{E} , \\ E \times \overline{E} \ni E + \overline{E} , \quad E \times E \times \overline{E} \ni A + E + \overline{E} , \\ \overline{E} \times \overline{E} \ni A + E , \quad E \times \overline{E} \times \overline{E} \ni A + E + \overline{E} , \\ \overline{E} \times \overline{E} \times \overline{E} \ni E + \overline{E} , \end{aligned} \quad (3.14)$$

für C_6 gilt:

$$\begin{aligned} E \times E \ni A + \overline{E} , \quad E \times E \times E \ni B + E , \\ E \times \overline{E} \ni B + E , \quad E \times E \times \overline{E} \ni A + \overline{E} , \\ \overline{E} \times \overline{E} \ni A + \overline{E} , \quad E \times \overline{E} \times \overline{E} \ni B + E , \\ \overline{E} \times \overline{E} \times \overline{E} \ni A + \overline{E} , \end{aligned} \quad (3.15)$$

usw. Aufgrund dieser Unterschiede für C_3, C_4, \dots erhalten wir für trigonale, tetragonale und höher symmetrische Systeme unterschiedliche Bedingungen. Die Operatoren der 3 Lokalisierungssummen (3.1), (3.2) und (3.3) weisen alle eine A -Symmetrie auf, so dass

die allgemeinen Symmetrie-Regeln die gleichen sein sollten. Schreiben wir die Summen als:

$$P^{ER} = \sum_i \langle L_i(1)L_i(2) | r_{12}^{-1} | L_i(1)L_i(2) \rangle , \quad (3.16)$$

$$P^{VN} = \sum_i \langle L_i(1)L_i(1) | 1 | L_i(1)L_i(1) \rangle , \quad (3.17)$$

$$P^{FB} = \sum_i \langle L_i(1)L_i(2) | \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 | L_i(1)L_i(2) \rangle = \sum_i \langle L_i | \vec{r} | L_i \rangle \langle L_i | \vec{r} | L_i \rangle , \quad (3.18)$$

so sehen wir, dass die Symmetrie-Analyse besonders einfach wird i) für die VN-Lokalisierung, bei der wir nur Eielektronen-4-Orbital-Produkte zu untersuchen brauchen und ii) für die FB-Lokalisierung, bei der wir nur Skalarprodukte von 2-Orbital-Dipolmoment-Matrixelementen zu analysieren haben.

3.3.1 von Niessen-Lokalisierung

Zuerst analysieren wir die VN-Lokalisierung (3.17). Unter Berücksichtigung der Gleichungen (3.8) bis (3.15) erhalten wir:

$$\langle a^3 e_x \rangle = \langle a^3 e_y \rangle = 0 , \quad (3.19)$$

$$\langle a^2 e_x e_y \rangle = 0 , \quad \langle a^2 e_x^2 \rangle = \langle a^2 e_y^2 \rangle , \quad (3.20)$$

$$\langle a e_x^3 \rangle = \langle a e_x e_y^2 \rangle = 0 , \quad \langle a e_y^3 \rangle = -\langle a e_x^2 e_y \rangle , \quad (3.21)$$

$$\langle e_x^3 e_y \rangle = \langle e_x e_y^3 \rangle = 0 , \quad \langle e_x^4 \rangle = \langle e_y^4 \rangle = 3 \langle e_x^2 e_y^2 \rangle , \quad (3.22)$$

wobei wir die letzte Gleichung erhalten, indem wir die Transformations-Eigenschaften von e_x und e_y explizit berücksichtigen. Liegt eine höhere Symmetrie als eine trigonale Symmetrie vor, dann weisen die Produkte $(e_x e_x - e_y e_y)$ und $(e_x e_y + e_y e_x)$ keine E -Symmetrie auf. Für C_4 sind diese Produkte vom B -Typ und für C_n , $n > 4$, sind sie von einem anderen \bar{E} -Typ. Wir erhalten einerseits als ein Resultat eine zusätzliche Beziehung für C_n , $n \geq 4$:

$$\langle a e_y^3 \rangle = 0 . \quad (3.23)$$

Andererseits, falls bestimmte nicht-entartete Orbitale (vom A - und B -Typ) oder entartete Orbitale (vom E - oder \bar{E} -Typ) in den Integralen vorkommen, verschwinden einige dieser Integrale nicht mehr, z.B.:

$$\langle a^2 e_x e_y \rangle = 0 \quad \text{aber} \quad \langle a b e_x e_y \rangle \neq 0 \quad \text{für} \quad C_4, \quad (3.24)$$

$$\langle a e_y^3 \rangle = 0 \quad \text{aber} \quad \langle a e_y'^2 e_y'' \rangle \neq 0 \quad \text{für} \quad C_5, \quad (3.25)$$

usw. Setzen wir nun Gleichung (3.5) in Gleichung (3.17) ein und berücksichtigen die Gleichungen (3.19) bis (3.22), so erhalten wir:

$$P^{VN} = \sum_i \left\{ \sin^4 \theta_i \cdot \langle a^4 \rangle + \sin^2 2\theta_i \cdot \frac{2}{3} \langle a^2 e_y^2 \rangle + \cos^4 \theta_i \cdot \langle e_y^4 \rangle + \right. \\ \left. + 2 \sin 2\theta_i \cdot \cos^2 \theta_i \cdot \cos 3\alpha_i \cdot \langle a e_y^3 \rangle \right\}. \quad (3.26)$$

Folglich tritt nur dann kontinuierliche Entartung auf, wenn $\langle a e_y^3 \rangle = 0$ ist. Dies ist im allgemeinen nicht der Fall für:

$$C_3; \quad C_{3v}, D_3, \quad (3.27)$$

so dass für diese Punktgruppen keine kontinuierlich entarteten LMO-Sätze vorliegen.

Andererseits, $\langle a e_y^3 \rangle$ kann oder kann nicht für C_{3h} - und D_{3h} -Symmetrien verschwinden, was auf zusätzliche Symmetrie-Elemente zurückzuführen ist. Ob $\langle a e_y^3 \rangle$ verschwindet, ist beispielsweise davon abhängig, ob die Symmetrie-Orbitale entsprechend einer einfach oder zweifach gestrichenen irreduziblen Darstellung transformiert werden. Es gelten die folgenden Multiplikations-Regeln:

$$\Gamma' \times \Gamma' \ni \Gamma', \quad \Gamma'' \times \Gamma'' \ni \Gamma', \quad \Gamma' \times \Gamma'' \ni \Gamma''. \quad (3.28)$$

Nun besitzen Moleküle, die eine C_{3h} - oder D_{3h} -Symmetrie aufweisen, typischerweise besetzte Valenzorbitale vom $\sigma(a', e')$ - und/oder vom $\pi(a'', e'')$ -Typ. Deshalb ist in diesen Fällen $a e^3 \sim \Gamma' \in A'$, d.h. $\langle a e^3 \rangle \neq 0$. Im Prinzip ist deshalb für Moleküle mit C_{3h} - oder D_{3h} -Symmetrie eine kontinuierliche Entartung möglich, aber wird für typische Besetzungs-Schemata für gewöhnlich nicht vorkommen. Für höhere Symmetrien

sind ähnlich ausführliche Analysen notwendig. Für Benzol sind beispielsweise die niedrigsten besetzten π -Orbitale vom a_{2u^-} und e_{1g^-} -Typ. Wegen der Parität ist $\langle ae^3 \rangle = 0$, und somit sind die π -LMO's des Benzols kontinuierlich entartet. Sind aber höhere π -Orbitale vom e_{2u^-} oder b_{1g^-} -Typ auch besetzt, wie bei Coronen (D_{6h}), dann wird $\langle ae^3 \rangle \neq 0$, und eine kontinuierliche Entartung der LMO's ist nicht länger möglich.

Ein anderes Beispiel betrifft Systeme mit $n = 4$ Symmetrie-Operationen. Die Punktgruppen C_4 , S_4 , C_{4h} , D_{2d} , C_{4v} , D_4 , D_{4h} kommen alle in der Liste (2.26) vor, aber nicht in den Listen (3.7) und (3.27), so dass kontinuierliche Entartung im Prinzip möglich ist (ein Beispiel hierfür haben wir in Abschnitt 2.6.1 angegeben: das Cyclobutadiendiid). In den meisten Fällen sind jedoch verschiedene nicht-entartete Orbitale vom A - und B -Typ besetzt. In molekularen Systemen wie dem quadratischen Be_4 oder C_4H_8 (in einer planaren Form vorliegendes Cyclobutan) sind a_g , e_u , b_g σ -Orbitale besetzt. Für diese Fälle muss Gleichung (3.6) mit (a, b) anstatt (e'_x, e'_y) verwendet werden, und die Lokalisierungssumme P ist wegen Gleichung (3.24) für $\alpha = \beta$ nicht mehr invariant, so dass die LMO's eindeutig fixiert sind.

3.3.2 Foster-Boys-Lokalisierung

Als zweites wird die Foster-Boys-Lokalisierung untersucht, welche für die numerischen Berechnungen aus Abschnitt 2.6 verwendet wurde. Bei der FB-Lokalisierung kann die Lokalisierungssumme (2.9), die aus 4-Orbital-2-Elektronen-Integralen besteht, in eine Lokalisierungssumme, die aus 2-Orbital-1-Elektronen-Integralen besteht (3.18), reduziert werden. Setzen wir Gleichung (3.5) in Gleichung (3.18) ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned}
 P^{FB} = \sum_i \left\{ z_i + \sin^2 \theta_i \cdot \langle a_i | \vec{\rho} | a_i \rangle + \right. \\
 \left. + \cos^2 \theta_i \cdot \left[\sin^2 \alpha_i \cdot \langle e_{xi} | \vec{\rho} | e_{xi} \rangle + \cos^2 \alpha_i \cdot \langle e_{yi} | \vec{\rho} | e_{yi} \rangle \right] + \right. \\
 \left. + 2 \cos \theta_i \cdot \left[\sin \theta_i \cdot \left(\sin \alpha_i \cdot \langle a_i | \vec{\rho} | e_{xi} \rangle + \cos \alpha_i \cdot \langle a_i | \vec{\rho} | e_{yi} \rangle \right) \right] + \right.
 \end{aligned}$$

$$+ \cos \theta_i \sin \alpha_i \cos \alpha_i \cdot \langle e_{xi} | \vec{\rho} | e_{yi} \rangle \Big] \Big\}^2 . \quad (3.29)$$

z_i entspricht hier der axialen Komponente des Orbital-Dipolmoments, die gegen eine Rotation um α invariant ist, und $\vec{\rho}$ entspricht dem äquatorialen Vektor (x, y) .

Berücksichtigen wir die **Rotations-Symmetrie**-Regeln, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} a \cdot a, (xx + yy), (e_x \cdot e_x + e_y \cdot e_y) &\sim A, & (e_x \cdot e_y - e_y \cdot e_x) &\sim \bar{A}, \\ x, e_x, (e_x \cdot e_y + e_y \cdot e_x) &\sim E_x, & y, e_y, (e_x \cdot e_x - e_y \cdot e_y) &\sim E_y . \end{aligned} \quad (3.30)$$

Dementsprechend verschwinden die folgenden 1- und 2-Elektronen-Dipol-Matrixelemente für passend gewählte x, y -Koordinaten:

$$\begin{aligned} \langle a|x|a \rangle = 0, & \quad \langle a|x|e_y \rangle = 0, & \quad \langle e_x|x|e_x \rangle = 0, & \quad \langle e_y|x|e_y \rangle = 0, \\ \langle a|y|a \rangle = 0, & \quad \langle a|y|e_x \rangle = 0, & \quad \langle e_x|y|e_y \rangle = 0, & \quad \langle \vec{\rho} | e_x^2 + e_y^2 \rangle = 0 , \end{aligned} \quad (3.31)$$

(und mit \mathbf{R} entspricht dem Skalarprodukt $\vec{\rho}(1) \cdot \vec{\rho}(2)$; $\mathbf{R} \sim A_1$):

$$\begin{aligned} \langle aa | \mathbf{R} | e_x e_x - e_y e_y \rangle &= 0, & \langle aa | \mathbf{R} | e_x e_y \pm e_y e_x \rangle &= 0, \\ \langle a e_x | \mathbf{R} | e_x e_x \pm e_y e_y \rangle &= 0, & \langle a e_x | \mathbf{R} | e_x e_y - e_y e_x \rangle &= 0, \\ \langle a e_y | \mathbf{R} | e_x e_x + e_y e_y \rangle &= 0, & \langle a e_y | \mathbf{R} | e_x e_y \pm e_y e_x \rangle &= 0, \\ \langle e_x e_x + e_y e_y | \mathbf{R} | e_x e_x - e_y e_y \rangle &= 0, & \langle e_x e_y + e_y e_x | \mathbf{R} | e_x e_y - e_y e_x \rangle &= 0, \\ \langle e_x e_x \pm e_y e_y | \mathbf{R} | e_x e_y \pm e_y e_x \rangle &= 0 , \end{aligned} \quad (3.32)$$

so dass sich folgende Integral-Regeln ergeben:

$$\begin{aligned} \langle a | \vec{\rho} | a \rangle, \\ \langle a | \vec{\rho} | e_x \rangle \cdot \langle a | \vec{\rho} | e_y \rangle &= 0, & \langle a | \vec{\rho} | e_x \rangle \cdot \langle e_x | \vec{\rho} | e_x \rangle &= 0, \\ \langle a | \vec{\rho} | e_x \rangle \cdot \langle e_y | \vec{\rho} | e_y \rangle &= 0, & \langle a | \vec{\rho} | e_y \rangle \cdot \langle e_x | \vec{\rho} | e_y \rangle &= 0, \\ \langle e_x | \vec{\rho} | e_x \rangle \cdot \langle e_x | \vec{\rho} | e_y \rangle &= 0, & \langle e_y | \vec{\rho} | e_y \rangle \cdot \langle e_x | \vec{\rho} | e_y \rangle &= 0, \end{aligned} \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned}
\langle e_x | \vec{\rho} | e_x \rangle &= -\langle e_y | \vec{\rho} | e_y \rangle, & \langle a | \vec{\rho} | e_x \rangle^2 &= \langle a | \vec{\rho} | e_y \rangle^2, \\
\langle a | \vec{\rho} | e_x \rangle \cdot \langle e_x | \vec{\rho} | e_y \rangle &= \langle a | \vec{\rho} | e_y \rangle \cdot \langle e_x | \vec{\rho} | e_x \rangle = -\langle a | \vec{\rho} | e_y \rangle \cdot \langle e_y | \vec{\rho} | e_y \rangle, \\
\langle e_x | \vec{\rho} | e_x \rangle \cdot \langle e_y | \vec{\rho} | e_y \rangle &= \langle e_x | \vec{\rho} | e_y \rangle^2.
\end{aligned} \tag{3.34}$$

Die letzte Gleichung erhalten wir, indem wir die axiale Rotation:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \cos m\vartheta & -\sin m\vartheta \\ \sin m\vartheta & \cos m\vartheta \end{pmatrix} \quad \text{auf} \quad \begin{pmatrix} e_x \\ e_y \end{pmatrix} \tag{3.35}$$

anwenden, wobei ϑ dem Winkel der Rotations-Symmetrie entspricht, d.h. $\langle e_x | \vec{\rho} | e_x \rangle^2 = \langle \mathbf{T} \cdot e_x | \vec{\rho} | \mathbf{T} \cdot e_x \rangle^2$.

Setzen wir die Gleichungen (3.33) und (3.34) in Gleichung (3.29) ein, so vereinfacht sich P^{FB} zu:

$$\begin{aligned}
P^{FB} = \sum_i \left\{ z_i + \sin^2 2\theta_i \cdot \langle a_i | \vec{\rho} | e_{yi} \rangle^2 + \cos^4 \theta \cdot \langle e_{yi} | \vec{\rho} | e_{yi} \rangle^2 + \right. \\
\left. + 2 \sin 2\theta_i \cdot \cos^2 \theta_i \cdot \cos^3 \alpha_i \cdot \langle a_i | \vec{\rho} | e_{yi} \rangle \cdot \langle e_{yi} | \vec{\rho} | e_{yi} \rangle \right\}. \tag{3.36}
\end{aligned}$$

Gleichung (3.36) ist von α unabhängig, wenn wegen **irgendeiner anderen Symmetrie** als der Haupt-Rotations-Symmetrie $\langle a e_y | \mathbf{R} | e_y e_y \rangle = -\langle a e_x | \mathbf{R} | e_x e_y \rangle = 0$ wird, beispielsweise verschwindet $\langle e | \vec{\rho} | e \rangle$, wenn $\vec{\rho}$ und e^2 sich hinsichtlich dieser anderen Symmetrie unterscheiden.

Wir wollen noch auf die Ähnlichkeit der Gleichungen (3.26) und (3.36) hinweisen, welche für die VN- und FB-Lokalisierungen auf die gleichen Symmetrie-Regeln für höhere Symmetrien hinauslaufen. Das FB-Verfahren bevorzugt jedoch ‘‘Bananen’’-Bindungen anstatt σ - und π -Bindungen. Deshalb werden beim FB-Lokalisierungsprozess, im Falle des Benzols, die a_{2u} und e_{1g} CC- π -CMO's mit den a_{1g} , b_{2u} , e_{1u} und e_{2g} CC- σ -CMO's gemischt, so dass die 4-Index-Integrale nicht mehr länger verschwinden, und wir erhalten eindeutig fixierte ‘‘Bananen’’-Bindungen, die an den Doppelbindungs-Positionen der einen oder anderen Kekulé-Struktur fixiert sind (\rightarrow diskrete 2-fach-Entartung des LMO-Satzes).

3.3.3 Edmiston–Ruedenberg–Lokalisierung

Für die Edmiston–Ruedenberg–Lokalisierung gelten auch die gleichen allgemeinen Symmetrie–Regeln; wir erhalten:

$$P^{ER} = \sum_i \left\{ \sin^4 \theta_i \cdot [a^2 | a^2] + \sin^2 2\theta_i \cdot \left(\frac{1}{2} [a^2 | e_y^2] + [ae_y | ae_y] \right) + \cos^4 \theta_i \cdot [e_y^2 | e_y^2] + \right. \\ \left. + 2 \sin 2\theta_i \cdot \cos^2 \theta_i \cdot \cos 3\alpha_i \cdot [ae_y | e_y^2] \right\} . \quad (3.37)$$

Diese Formel entspricht der Gleichung (10) aus der Referenz [154], bei der jedoch $[ae | ee] \equiv 0$ angenommen wurde. Diese Annahme, wie auch die Gleichung (39') aus der Referenz [154], sind im allgemeinen nicht gültig, sondern nur unter speziellen Symmetrie–Bedingungen; vergleiche z.B. die Beziehungen (3.21), (3.23), (3.25). Dementsprechend verwenden wir anstatt von “ $[ae_\lambda | e_\mu e_\sigma] = 0$ ist immer gültig“ (Gleichung (40') aus [154]) für geeignet gewählte Achsen:

$$[ae_x | e_x e_x] = [ae_x | e_y e_y] = [ae_y | e_x e_y] = 0 , \quad (3.38)$$

aber im allgemeinen gilt:

$$[ae_x | e_x e_y] \neq 0 , \\ [ae_y | e_x e_x] = -[ae_y | e_y e_y] \neq 0 . \quad (3.39)$$

Beispielsweise liegt Borazin ($N_3B_3H_6$) in einer D_{3h} –Symmetrie vor und besitzt π –CMO's der A_2'' – und E'' –Spezies. Wegen der Gleichungen (3.21) oder (3.32) oder (3.39) ist deshalb beim Borazin keine kontinuierliche Entartung möglich. Für das Benzol, welches in einer D_{6h} –Symmetrie vorliegt, unterscheiden sich die besetzten π –CMO's a_{2u} und e_{1g} in der Parität, so dass alle $aeee$ –Integrale verschwinden und somit die LMO–Sätze kontinuierlich entartet sind (angemerkt sei, dass die ER–Lokalisierung separierte σ – und π –LMO's bevorzugt). Für Coronen, welches ebenfalls in einer D_{6h} –Symmetrie vorliegt, sind die a_{2u} , e_{2u} und b_{1g} , e_{1g} π –CMO's besetzt, so dass die Integrale (3.39) nicht länger verschwinden und somit für das Coronen ein eindeutig fixierter LMO–Satz existiert.

3.4 Schlussbetrachtungen

In der nachfolgenden Tabelle 3.1 ist die Symmetrie-Situation für die kontinuierliche Entartung bei LMO-Sätzen entsprechend den Listen (3.7) und (3.27) ansatt der Liste (2.26) zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Zur Möglichkeit der kontinuierlichen Entartung bei LMO-Sätzen, abhängig von der Symmetrie des elektronischen Systems

	kontinuierliche Entartung	
	unmöglich	kann vorkommen
Symmetrien der Liste (2.26)	C_1 ; C_2, C_s, C_i ; C_{2h}, C_{2v}, D_2 ; D_{2h}	C_4, S_4 ; C_{4h} ; D_{2d}, C_{4v}, D_4 ; D_{4h}
andere Symmetrien	C_3 ; C_{3v}, D_3	C_{3h} ; D_{3h} ; D_{3d} ; D_{4d} ; $C_n, S_n, D_n, C_{nv}, C_{nh}, D_{nh}, D_{nd}, n \geq 5$; T, O, I Symmetrien

Kapitel 4

Metastabile Stickstoff-Cluster

*“Viele Menschen sehen die Dinge, wie sie sind,
und fragen: Warum? Ich träume von Dingen,
die es nie gegeben hat, und frage: Warum nicht?“*

Georg Bernard Shaw (1856 – 1950)

4.1 Zusammenfassung

N_{2n} -Moleküle bilden “environmentally safe high energy density materials“. Sie lassen sich einteilen in lineare und verzweigte Ketten (mit der durchschnittlichen Koordinationszahl $ACN < 2$, “ACN: average coordination number“), in zweidimensionale Cluster ($ACN > 2$) oder in geschlossene Cluster ($CN = 3$). Neben den schon in der Literatur behandelten Strukturen von N_4 , N_6 , N_8 , N_{10} , N_{12} und N_{20} haben wir zusätzliche Systeme und Strukturen von N_6 , N_8 , N_{10} , N_{12} , N_{14} , N_{18} , N_{60} berechnet. Zum Vergleich wurden alle diese Verbindungen mit der gleichen 6-31G*/SCF-MP2 bzw. 6-31G*/DFT-B3LYP Methode berechnet und die Zerfallsenergien von $N_{2n} \rightarrow n N_2$ zusammengestellt. Aus-

serdem wurden einige kleinere Systeme mit der höherkorrelierten CAS-PT2 Methode untersucht. Die energetisch stabilsten Stickstoff-Cluster besitzen entweder Azidgruppen (die keine "lone pair" (LP)-Abstoßungen aufweisen) und/oder Pentazol-Ringe (bei denen die LP-Abstoßungen durch π -Delokalisation überkompensiert werden). Flexible $=\overline{\text{N}}-\underline{\text{N}}=\overline{\text{N}}$ -Einheiten (die beispielsweise in linearen Ketten oder im bootförmigen N_8 -Ring (D_{2d}) vorkommen), bei denen die LP-Abstoßungen geringer sind, weisen ebenfalls eine günstige Energie auf. Unter den gebogenen Netzen ist die hemisphärische Schale N_{10} (C_{3v}) energetisch besonders günstig. Der niedrigste elektronische Singulett-Zustand jedes N_{2n} -Moleküls mit niedriger Energie liegt signifikant unterhalb seines Triplett-Zustands. N_{2n} -Ketten sind in ihren Singulett-Grundzuständen für $n = 3, 4, 5, 6$ metastabil (aber nicht für $n = 2$), während sie in ihren Triplett-Zuständen für $n = 2, 4, 5, 6$ (aber nicht für $n = 3$) metastabil sind. Ein physikalisches Verständnis der Stabilität und der jeweiligen Bindungssituation der N_{2n} -Systeme kann mit Hilfe von LMO's rationalisiert werden.

4.2 Einleitung

Nichtmetall-Cluster haben in den letzten Jahren ein starkes Interesse gefunden. Größte Berühmtheit —bis in die Medien hinein— haben die Fullerene C_n als neue Modifikationen des Kohlenstoffs erreicht [168]. Vielfältige Bor- und Phosphor-Cluster sind als Derivate bekannt [169]. Eine ganze Serie Moleküle vom Typ P_n ($n = 10, 12, 14, \dots$) wurden stabiler als P_4 vorausgesagt [170]. Auch über einige Cluster des Stickstoffs, so vor allem über N_4 , N_6 , N_8 , N_{10} , N_{12} und N_{20} , liegen jeweils Reihen von theoretischen Einzeluntersuchungen vor [171–226].

Cluster aus Stickstoffatomen (N_{2n}) sind sehr instabil hinsichtlich des Zerfalls in Stickstoffmoleküle (N_2). Da sie aus thermodynamischen Gründen zu 100% in reinen Stickstoff (N_2) zerfallen, haben sie als "environmentally safe high energy density materials (HEDM)" [227] zu gelten. Als Maß für die gespeicherte Energie pro beim Zerfall gebil-

detem N_2 -Molekül, die bei der Reaktion $N_{2n} \longrightarrow n N_2$ frei wird, soll:

$$\Delta E = \frac{1}{n} \cdot E(N_{2n}) - E(N_2) \quad (4.1)$$

dienen. $E(N_{2n})$ entspricht hier der Born–Oppenheimer–Gleichgewichtsenergie des N_{2n} -Clusters. Theoretische Untersuchungen an verschiedenen N_{2n} -Clustern weisen darauf hin, dass diese Systeme lokal metastabil sind, falls der Zerfall über eine entsprechend hohe Energiebarriere (E_a) verläuft, und somit als Energiespeichermedien Interesse verdienen. In Abbildung 4.1 sind die energetischen Verhältnisse dieser Zerfallsreaktionen schematisch wiedergegeben.

Unser Ziel ist es, einen Schritt in der Systematisierung der Bindungssituationen der metastabilen N_{2n} -Systeme voranzukommen. Ein zweiter wichtiger Schritt, der nicht Gegenstand unserer Untersuchung ist, betrifft die Analyse der Zerfallsbarrieren [185, 196, 197, 201, 203, 206, 208, 214, 217, 226]. Nach Roos et al. [197] sind die DFT-Verfahren für Reaktionspfadstudien über symmetrieverbotene Übergangszustände nicht geeignet, hier sind Multikonfigurations-Verfahren notwendig.

Das Stickstoffatom N und die Methin-Gruppe CH sind isoelektronisch. Hinsichtlich der Dreifachbindung sind die Dissoziationsenergien für $|N \equiv N|$ und $HC \equiv CH$ ähnlich, d.h. ca. 10 eV. Ersetzen wir jedoch die Dreifachbindung durch eine homöopolare Zweifach- und eine homöopolare Einfachbindung oder durch drei homöopolare Einfachbindungen, so nimmt die Gesamtbindungsenergie für Methin zu, aber für Stickstoff nimmt sie ab. Verschiedene Autoren geben unterschiedliche Inkremente für durchschnittliche Bindungsenergien an [228], aber die Trends sind die gleichen: die Gesamtbindungsenergie beträgt 11 eV für $=CH-$ und 12 eV für $\succ CH$, während sie nur 6 eV für $=\bar{N}-$ und 5 eV für $\succ N|$ Polymere beträgt, was üblicherweise hauptsächlich auf LP–LP–Abstoßungen zwischen benachbarten Stickstoffatomen zurückgeführt wird [229].

Stickstoff-Polymere können prinzipiell als lineare oder verzweigte Ketten, als Bänder oder Ringe, als zweidimensionale Netze oder als geschlossene Flächen vorliegen. In dieser Reihenfolge nimmt die durchschnittliche Koordinationszahl (ACN) der Stickstoffatome,

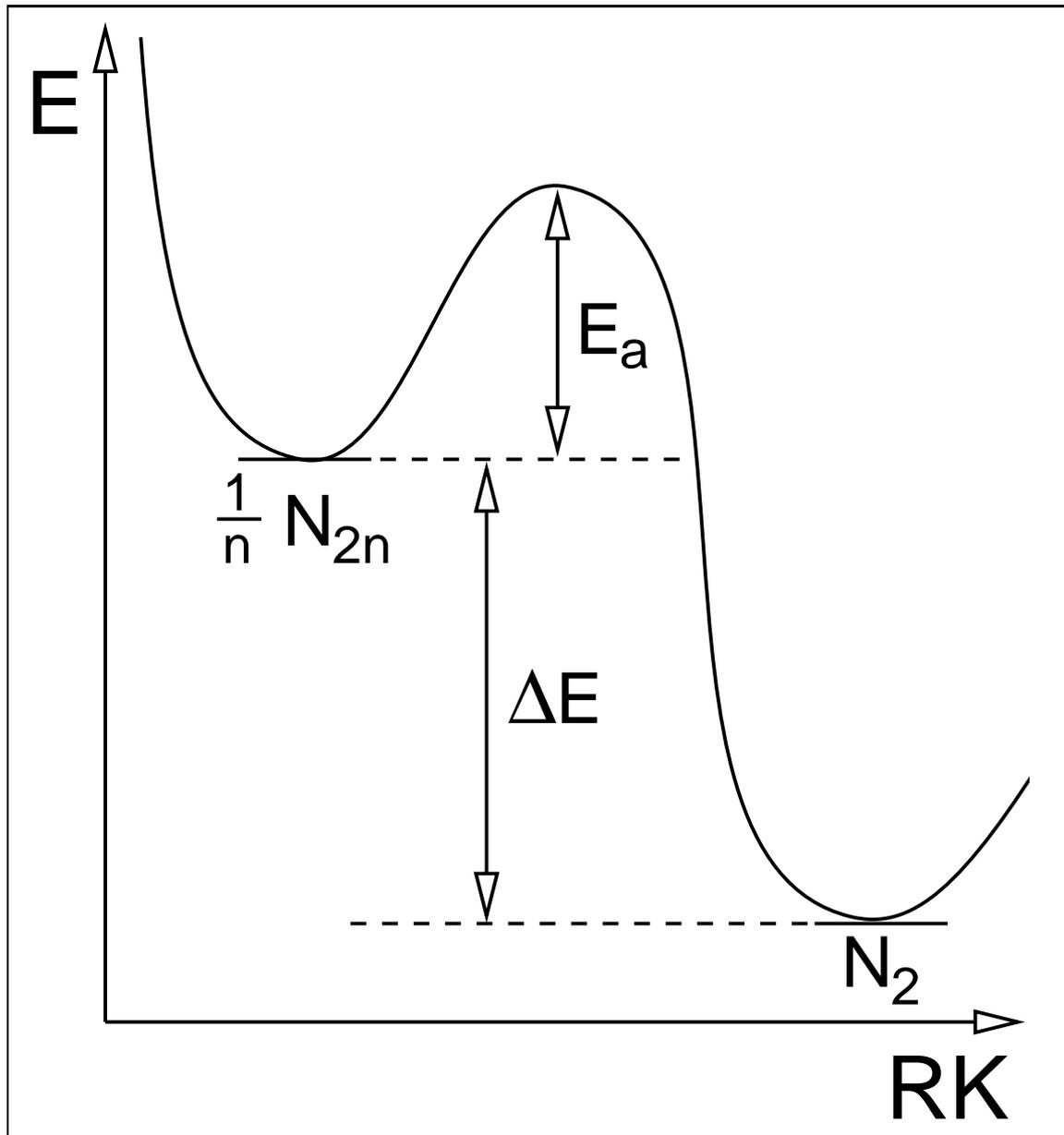


Abbildung 4.1: Schematische Wiedergabe der energetischen Verhältnisse der Zerfallsreaktion $N_{2n} \rightarrow nN_2$; ΔE siehe Gleichung (4.1), E_a : Aktivierungsenergie, RK: Reaktionskoordinate, $E(N_{2n})$: Born-Oppenheimer-Gleichgewichtsenergie des N_{2n} -Clusters

die für das N_2 -Molekül 1 beträgt, von 1.5 bis 2 bei Ketten bis auf 3 bei geschlossenen Oberflächen zu. Gleichzeitig nimmt die durchschnittliche Bindungsordnung (ABO), die

für das N_2 -Molekül 3 beträgt, von ≈ 2 bis 1.5 bei Ketten bis auf 1 bei geschlossenen Oberflächen ab. Diese einfache Überlegung zeigt, dass wir für N_{2n} -Ketten, so sie kinetisch stabil sind, ΔE -Werte (nach Gleichung (4.1)) von ungefähr 4 eV und für stark vernetzte N_{2n} -Flächen von ungefähr 5 eV zu erwarten haben (siehe Abbildung 4.1).

Diese vereinfachten Erwartungen müssen jedoch etwas modifiziert werden. In der oben erwähnten Literatur werden beispielsweise Stickstoff-Ketten für gewöhnlich als spannungsfrei erklärt, trotz der wohl bekannten Abstoßung zwischen 1,2 (vicinalen) und zwischen 1,3 "lone pairs".

Die unterschiedliche Reihenfolge der Energien für verschiedene Isomere und Konformere der isoelektronischen N_{2n} - und $(CH)_{2n}$ -Systeme kann qualitativ in Anbetracht der folgenden Punkte rationalisiert werden:

1. Das ausgedehntere LP am Stickstoff verursacht größere LP-LP-Abstoßungen im Vergleich zur Pitzer-Spannung zwischen den kompakteren CH-Einheiten.
2. Die Winkel (Baeyer)-Spannung an einem Stickstoffatom ist kleiner als an einem Kohlenstoffatom, weil die CH-Bindung einen stärkeren Zwang auf die Hybridisierung der anderen drei Bindungen ausübt, während das Stickstoff-LP biegsamer ist und mehr Flexibilität zulässt.
3. Für N_{2n} und $(CH)_{2n}$ ist die Stabilisierung der 3-Ringe durch σ -Delokalisierung [230] und für die 5- und 6-Ringe durch lineare π -Delokalisierung (Aromatizität) [231, 232] ähnlich. Die "quantenmechanische Resonanzenergie (QMRE)" nach Kollmar [231] beträgt beispielsweise für Benzol 3.7 eV und für Hexazin (N_6 , D_{6h}) 4.4 eV [232].

In der Literatur werden jedoch für gewöhnlich diese Punkte für die Spannungs- und Stabilisierungsenergien der N_{2n} -Cluster nicht in Betracht gezogen. Beispielsweise werden N_{2n} -Ketten als Referenzmoleküle verwendet, obwohl diese Moleküle eine beträchtliche Winkelspannung aufweisen, die bei den Analysen unberücksichtigt bleibt.

In Abschnitt 4.4 und 4.5 analysieren wir die berechneten Bindungsenergien der wichtigsten metastabilen N_{2n} -Systeme, die in den Abbildungen 4.9, 4.14 und 4.17 dargestellt sind. Um die Literaturdaten zu ergänzen, haben wir für einige zusätzliche N_{2n} -Strukturen MP2- und DFT-Rechnungen durchgeführt und für einige wenige Fälle auch CAS-SCF-MP2-Untersuchungen vorgenommen. Um alle N_{2n} -Cluster untereinander vergleichen zu können, haben wir die Strukturen, die bereits in der Literatur beschrieben wurden, nochmals unter Verwendung der gleichen Verfahren und des gleichen Basissatzes (siehe nächsten Abschnitt) berechnet.

Für den derzeitigen Kenntnisstand über die N_{2n} -Systeme sind die umfassenden Diskussionen von Gimarc und Zhao [195] und von Glukhovtsev, Jiao und v.R. Schleyer [183] besonders wichtig, die unsere Standpunkte ergänzen. Auf ihre Ansichten wird an den entsprechenden Stellen hingewiesen.

4.3 Rechendetails

Die Erfahrung mit N_{2n} -Systemen [183, 185, 194, 198, 199, 212, 217, 221, 225, 226] zeigt, dass "Double-Zeta"-Basissätze mit "Polarisationsfunktionen" (DZ*) in Verbindung mit SCF-MP2- und DFT-B3LYP-Verfahren zur Bestimmung qualitativ vernünftiger Resultate ausreichend sind. So erhalten wir im Vergleich zu höherkorrelierten Methoden Struktur-Parameter auf wenige Pikometer und Bindungsenergien auf wenige zehntel Elektronenvolt genau, während es sehr schwierig ist, eine höhere Genauigkeit zu erreichen. Im allgemeinen stabilisiert die Korrelation die N_{2n} -Cluster mehr als n N_2 -Moleküle. Für den DZ*-Basissatz ist $\Delta E(\text{MP2})$ immer mehrere 0.1 eV höher als $\Delta E(\text{B3LYP})$. $\Delta E(\text{B3LYP})$ ist auch immer niedriger als die Energiedifferenz ΔE höherkorrelierter Verfahren wie CAS-SCF-MP2, QCISD, CCSD(T) usw. (siehe z.B. [180, 182, 184, 191, 194, 212, 217, 220, 233]). DZ*-DFT liefert auch kleinere ΔE -Werte als TZ*-DFT [198], so dass die 6-31G*-B3LYP-Resultate aus Tabelle 4.2 (siehe nächsten Abschnitt) als untere Grenzen für ΔE angesehen werden können. Ausserdem sind me-

tastabile bzw. instabile N_{2n} -Cluster höherkorrelierter Methoden auch metastabil bzw. instabil bezüglich SCF-MP2 und DFT-B3LYP.

Zum Zweck der Überprüfung, ob die verwendeten Methoden und Basissätze ausreichend sind, wurden die Bindungslängen und Dissoziationsenergien unter Verwendung von 6-31G*-Basissätzen und dem Programm-Paket GAUSSIAN [159] für N_2 ($N\equiv N$ Dreifachbindung), N_2H_2 ($N=N$ Zweifachbindung) und N_2H_4 ($N-N$ Einfachbindung) in Tabelle 4.1 zusammengetragen.

Tabelle 4.1: NN-Bindungslängen R_e (in pm) und NN-Dissoziationsenergien D_e (Born-Oppenheimer-Gleichgewichtsenergie in eV) des Stickstoff-Moleküls N_2 (in seinem Grund- und zweiten angeregten Triplett-Zustand), des N_2H_2 und N_2H_4 unter Verwendung der (6-31G*) UHF/MP2- und B3LYP-Verfahren (korrigiert um den Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE)) und Vergleich mit den experimentellen Daten

System	Bindungslänge			Dissoziationsenergie		
	MP2	DFT	exp.	MP2	DFT	exp.
1N_2 (GS) X $^1\Sigma_g^+$	113.0	110.6	109.8 [234]	9.29	9.67	9.90 [234]
3N_2 ($\sigma_n \rightarrow \pi^*$) b $^3\Pi_g$	123.0	121.1	121.3 [234]	2.00	2.69	2.48 [234]
N_2H_2 ($\rightarrow 2 NH$)	126.6	124.6	125.2 [235]	5.28	5.40	5.4 [236]
N_2H_4 ($\rightarrow 2 NH_2$)	143.8	143.8	144.9 [237]	3.06	3.03	3.1 [238]

Um eine genaue Molekülenergie zu erhalten, müssen wir die Balance des Basissatzes sorgfältig berücksichtigen. Wir erhalten beispielsweise die Bindungsenergie des Systems A-B aus der Gesamtenergie von AB minus der Energie von A und B: $\Delta E_{AB} = E_{AB} - E_A - E_B$. In einer Standardrechnung verwendet man aber für gewöhnlich nur den Basissatz A für das Teilsystem A und Basissatz B für das Teilsystem B, aber die Basissätze A+B für das System AB. Vielfältige Erfahrungen haben gezeigt, dass damit die Teilsysteme relativ schlecht angenähert werden. Bessere Differenzenergien erhalten wir, wenn wir für alle 3 Systeme die gleichen Basissätze A+B verwenden. Diese Korrektur

ist unter dem Namen “Counterpoise“-Methode bekannt und geht zurück auf Boys und Bernardi [239], siehe auch die kritischen Anmerkungen in [240]. Die Differenz zwischen der Standardrechnung und der “Counterpoise“ korrigierten Rechnung wird dann als der Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) bezeichnet, und die Basisfunktionen B für das Teilsystem A heißen “ghost“-Orbitale. Der Basissatz-Superpositionsfehler beträgt 0.12 eV (MP2) und 0.03 eV (DFT) für eine N–N Einfachbindung und 0.25 eV (MP2) und 0.06 (DFT) für eine N \equiv N Dreifachbindung (1 eV entspricht 96.5 kJ/mol). Die berechneten Bindungslängen sind auf 1 bis 3 pm (MP2) und 0 bis 1 pm (DFT) genau. Die Dissoziationsenergie der N₂-Dreifachbindung ist auf MP2-Niveau 0.6 eV zu niedrig, während die B3LYP-Dissoziationsenergie des N₂ und die Resultate für N₂H₂ und N₂H₄ genauer sind. Deshalb ist zu erwarten, dass die berechneten MP2-Zerfallsenergien ΔE der N_{2n}-Cluster obere Grenzen darstellen, während die DFT-Ergebnisse etwas zu niedrig liegen.

Die Nullpunktsenergien (ZPE) pro $\frac{1}{n}$ N_{2n}-Cluster sind im allgemeinen etwa 0.1 eV höher als für ¹N₂ ($E_{ZPE} = 0.14$ eV), da für 3 Einfachbindungs-Schwingungen in einem N_{2n}-Cluster mehr Energie aufzuwenden ist als für eine Dreifachbindungs-Schwingung in N₂. Dementsprechend werden die gemessenen Zerfallsenergien um etwa 0.1 eV höher liegen als die berechneten ΔE -Werte aus Tabelle 4.2. Andererseits sind die ΔE -Werte aus Tabelle 4.2 aufgrund der Vernachlässigung der “Counterpoise“-Korrektur schon zu groß. In der Tabelle 4.2 haben wir sowohl die Nullpunktsenergie als auch die “Counterpoise“-Korrektur vernachlässigt. Die ΔE -Werte aus Tabelle 4.2 weisen deshalb nur einen kleinen Fehler auf, und die experimentellen Zerfallsenergien sollten zwischen den MP2- und B3LYP-Energien liegen. Aufgrund der obigen Genauigkeiten macht es keinen Sinn, mehr als eine Stelle nach dem Dezimalpunkt der Energien in eV zu diskutieren.

4.4 Energien und Strukturen

Die metastabilen Stickstoff-Cluster lassen sich grob einteilen in “Lineare und verzweigte Ketten“ [171–185] (Abschnitt 4.5.1), “Ringe und mesomeriestabilisierte Verbindun-

Tabelle 4.2: Berechnete Zerfallsenergien pro N_2 (ΔE in eV), Gleichgewichtsabstände gemittelt über die verschiedenen NN-Bindungen (AR in pm) und durchschnittliche Koordinationszahl (ACN) der N_{2n} -Cluster

N_{2n}	Sym	Struktur	ACN	AR	AR	ΔE	ΔE	Kommentar
				MP2	DFT	MP2	DFT	
N_2 ($^1\Sigma_g^+$)	$D_{\infty h}$	lineare Kette	1.0	113	111	-0-	-0-	höher- energetische Tripletzust.
N_2 ($^3\Sigma_u^+$)	$D_{\infty h}$	"	1.0	130		6.3		
N_2 ($^3\Pi_g$)	$D_{\infty h}$	"	1.0	123	121	7.3	7.0	
N_4 (3B_u)	C_{2h}	"	1.5	127	129	3.8	3.0	
N_6	C_{2h}	"	1.7	126	124	2.7 ^{a)}	2.3	niedrig- energetische Ketten
N_8	C_{2h}	"	1.8	128	126	2.6	2.2	
N_{10}	C_{2h}	"	1.8	129	128	2.7	2.2	
N_{10}	C_3	verzweigte Kette	1.8	130	129	2.6	2.3	
N_{12}	C_{2h}	lineare Kette	1.8	130	129	2.7	2.3	
N_{14}	C_2	Tetrazidohydrazin	1.9		130		2.4	
N_4	C_s	Kette, dreieckig gebogen	1.5 2.0 ^{c)}	128 138 ^{c)}	- ^{b)} - ^{b)}	4.0 4.0	- ^{b)} - ^{b)}	gespannte hoch- energ. Ringe
N_4	D_{2h}	Rechteck	2.0	141	140	3.9	3.8	
N_6	D_2	verzerrt. Sechseck	2.0	134	132	3.1	2.6	medium- energetische Ringe
N_8	D_{2d}	achteckiges Boot	2.0	135	134	2.9	2.6	
N_{12}	D_3	Ring	2.0	136	134	3.1	2.6	niedrig- energetische mesomere 5-Ringe
N_{10}	C_s	N_3 -(N_7 -Ring)	2.0	135	133	3.0	2.6	
N_8	C_s	Azidopentazol	2.0	131	130	2.4	2.0	
N_{10}	D_{2d}	Bis-pentazol	2.2	134	133	2.3	2.0	
N_{12}	C_{2h}	Dipentazoldiimin	2.2	134	133	2.4	2.0	
N_8	D_{2h}	Azapentalen	2.25	134	133	2.5	2.2	
N_{12}	C_{2v}	5-6-5-Ring	2.25	135	134	3.0	2.5	
N_{12}	C_{2v}	Azabiphenylen	2.17	134	134	3.2	2.7	
N_6	C_{2v}	Aza-Dewarbenzol	2.33	142	141	3.6	3.1	gespan. Netz
N_{10}	C_{3v}	Hemisphäre	2.4	142	141	3.0	2.6	stab. Netz

N_{2n}	Sym	Struktur	ACN	AR	AR	ΔE	ΔE	Kommentar
				MP2	DFT	MP2	DFT	
N_4	T_d	Tetraeder	3.0	148	145	3.9	3.7	} sehr hoch- energetische Strukturen
N_6	D_{3h}	Prisman-ähnlich	3.0	151	150	4.8	4.4	
N_8	C_{2v}	3-dim. Struktur	3.0	149	148	4.2	3.8	
N_8	D_{2h}	3-dim. Struktur	3.0	149	147	4.5	4.1	
N_8	O_h	Würfel	3.0	153	152	4.9	4.6	
N_{12}	D_{6h}	hexagonales Prisma	3.0	150 ^{d)}	151	4.7 ^{d)}	4.5	
N_{12}	D_{3d}	3-dim. Struktur	3.0		148		3.5	
N_{16}	D_{4d}	3-dim. Struktur	3.0		149		3.6	
N_{20}	I_h	Ikosaeder	3.0	150	149	4.0	3.7	
N_{32}		geschlossenes Netz	3.0	148 ^{d)}		4.2 ^{d)}		

a) die planare Kette entspricht einem sehr niedrigen Sattelpunkt ($\Delta E = 0.01$ eV)

b) mit DFT keine stabile Geometrie gefunden

c) der Durchschnittswert enthält die sehr lange NN-Dreiecksbindung

d) semiempirisches PM3 Resultat [216]

gen“ [173, 175–180, 182–201] (Abschnitt 4.5.2) und “Geschlossene Cluster“ [178, 180, 183–186, 190, 191, 194, 195, 197–200, 202–226] (Abschnitt 4.5.3). In Tabelle 4.2 haben wir die Zerfallsenergien ΔE (4.1) und geometrische Parameter der wichtigsten N_{2n} -Cluster zusammengetragen. In den Abbildungen 4.2 bis 4.6 werden Energie-Diagramme der Energien, die bei den Zerfallsprozessen $\frac{1}{n}N_{2n} \rightarrow N_2$ (N_2 liegt dabei im Singulett-Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ und/oder im niedrigsten Triplett-Zustand $^3\Sigma_u^+$ vor) frei werden, präsentiert.

4.4.1 N_4

Literatur-Resultate [180, 183–186, 191, 195, 196, 202–206, 208, 211, 214, 221] weisen darauf hin, dass die energetisch stabilste Struktur eine Kette mit C_{2h} -Symmetrie ist,

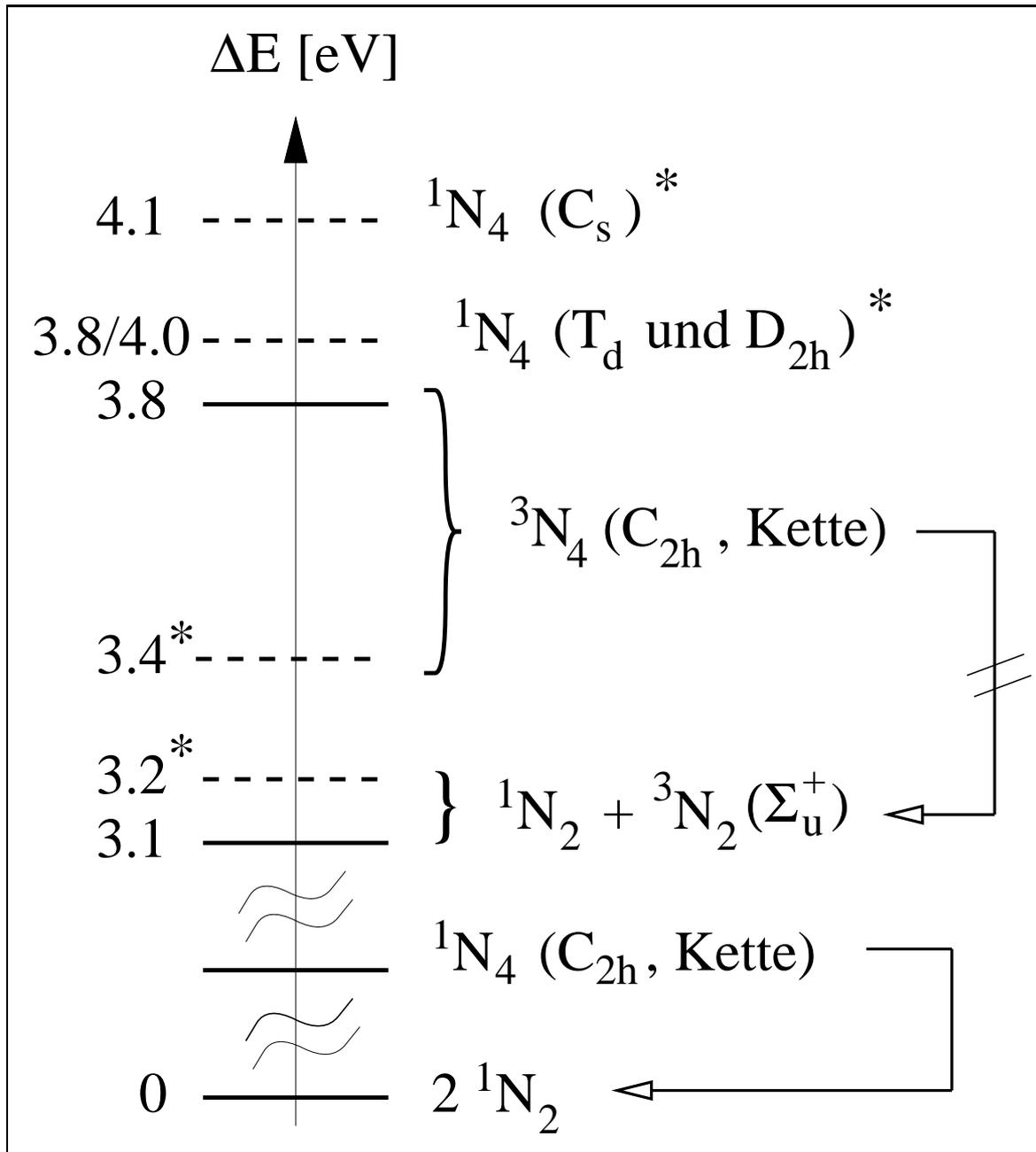


Abbildung 4.2: Zerfallsenergien ΔE (siehe Gleichung (4.1)) verschiedener N_4 -Cluster: Singulett- und Triplett-Zustände von **Ketten** (C_{2h}), Singulett-Zustände: Rechteck-Struktur (**Cyclobutadien**-ähnlich, D_{2h}), **Methylencyclopropen**-ähnliche Struktur (C_s) und **Tetraeder** (T_d), MP2/6-31G* Resultate. \dashrightarrow bedeutet, dass der Zerfallspfad über eine Übergangszustands-Barriere verläuft, d.h., der obere Zustand ist metastabil. \rightarrow bedeutet, dass der obere Zustand instabil ist, da er kein Energieminimum aufweist (abgesehen von einem eventuell auftretenden van der Waals Minimum [241]), so dass keine eindeutige Energie angegeben werden kann. Strichlinien weisen auf die Resultate anderer Autoren hin. * [180, 191]

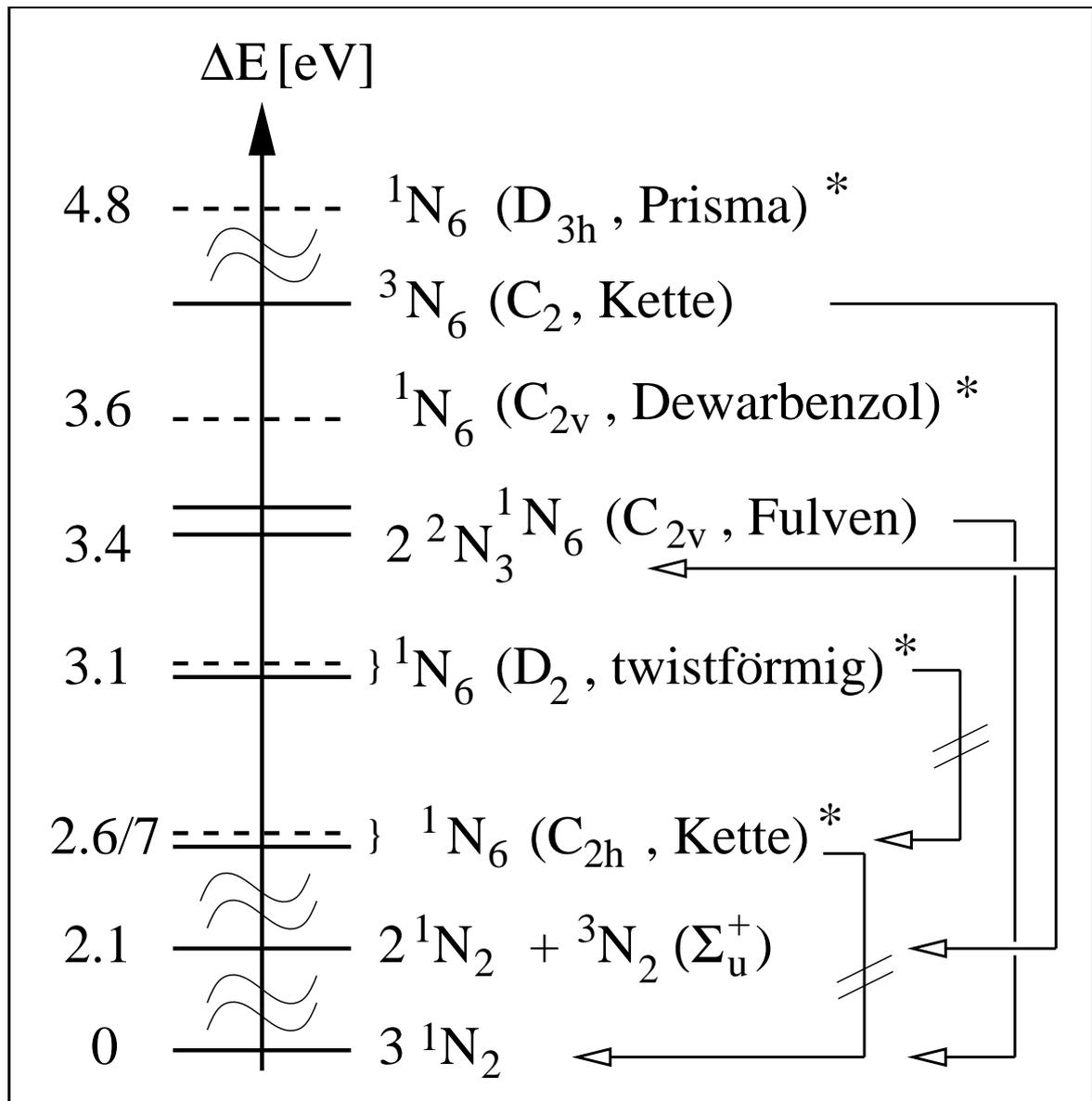


Abbildung 4.3: Siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.2. Zerfallsenergien ΔE (siehe Gleichung (4.1)) verschiedener N_6 -Cluster: Singulett- und Triplett-Zustände **linearer Ketten** (C_{2h}), Singulett-Zustände: eines 6-gliedrigen Rings (**twistförmiger Ring**, D_2), eines 5-gliedrigen Rings (**Fulven-ähnlich**, C_{2v}), von 3-gliedrigen Ringen (**Bicyclopropenyl-ähnlich**, C_{2h}), eines **Dewarbenzol-ähnlichen** Clusters (C_{2v}) und einer 3-dimensionalen Struktur (**Prisman-ähnlich**, D_{3h}), MP2/6-31G* Resultate. * [174, 176–178]

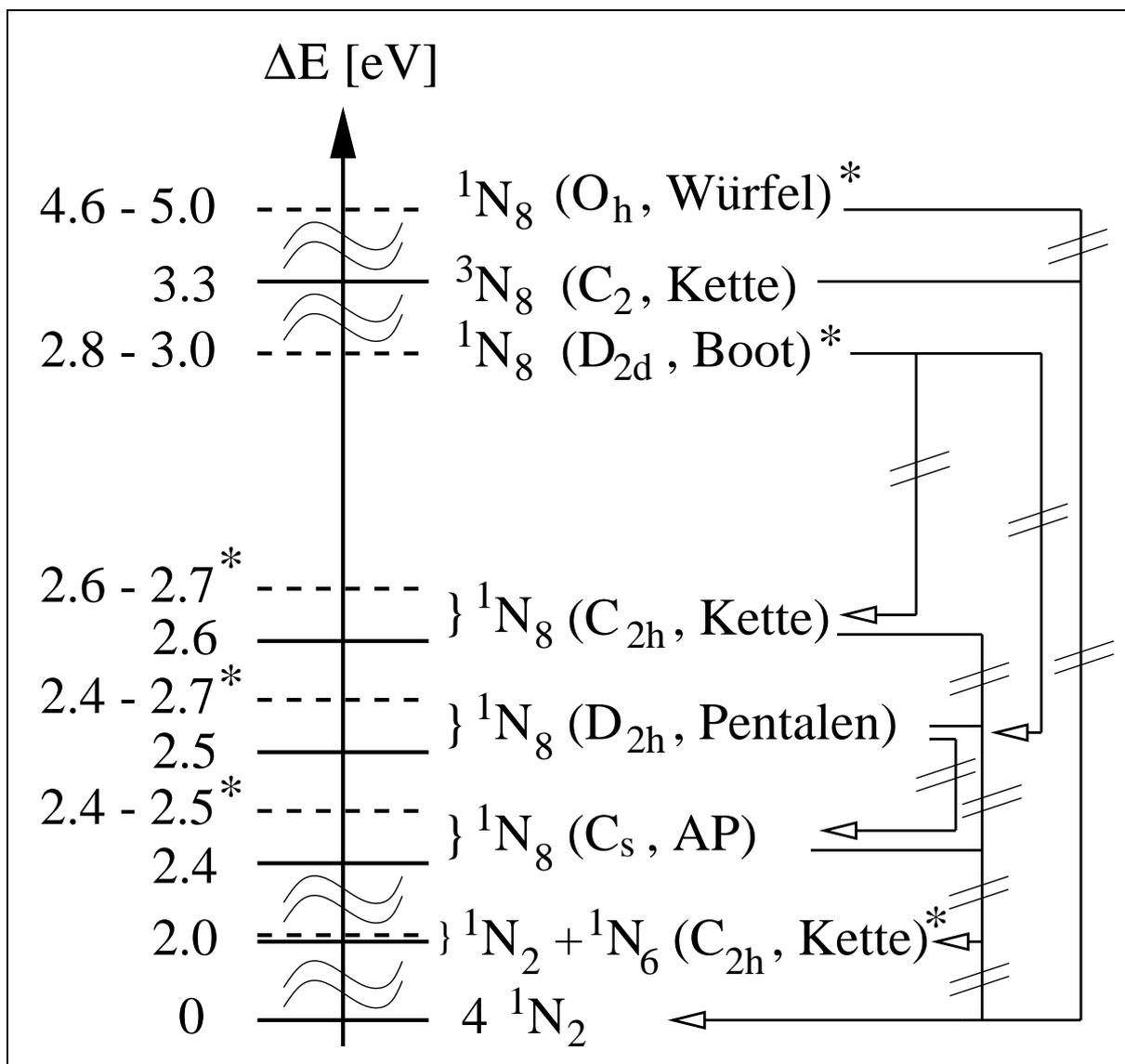


Abbildung 4.4: Siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.2. Zerfallsenergien ΔE (siehe Gleichung (4.1)) verschiedener N_8 -Cluster: Singulett- und Triplett-Zustände **linearer Ketten** (C_{2h}), Singulett-Zustände: eines **8-Rings** (**bootförmig**, D_{2d}), von 5-Ringen (**Pentalen-ähnlich**, D_{2h} ; **Azidopentazol** (AP), C_s) und einer 3-dimensionalen Struktur (**Würfel**, O_h), MP2/6-31G* Resultate. * [182, 183, 194, 212]

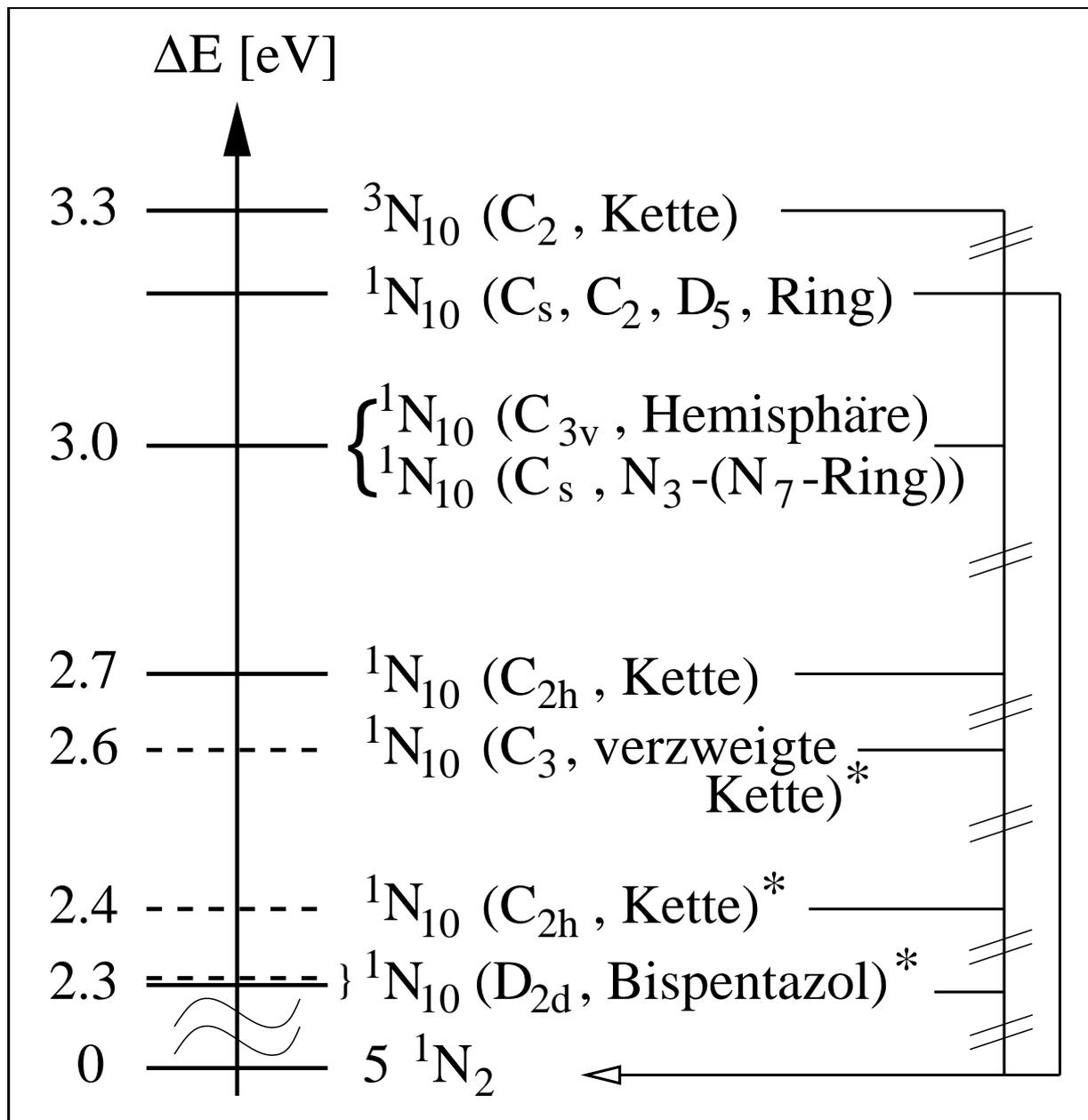


Abbildung 4.5: Siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.2. Zerfallsenergien ΔE (siehe Gleichung (4.1)) verschiedener N_{10} -Cluster: Singulett- und Triplett-Zustände linearer Ketten (C_{2h}), Singulett-Zustände: einer verzweigten Kette (C_3), von 10-Ringen (C_s, C_2, D_5), von 5-Ringen (Bispentazol, D_{2d}), von N_3 -(N_7 -Ring) (C_s) und einer Hemisphäre (C_{3v}), MP2/6-31G* Resultate. * [181, 183]

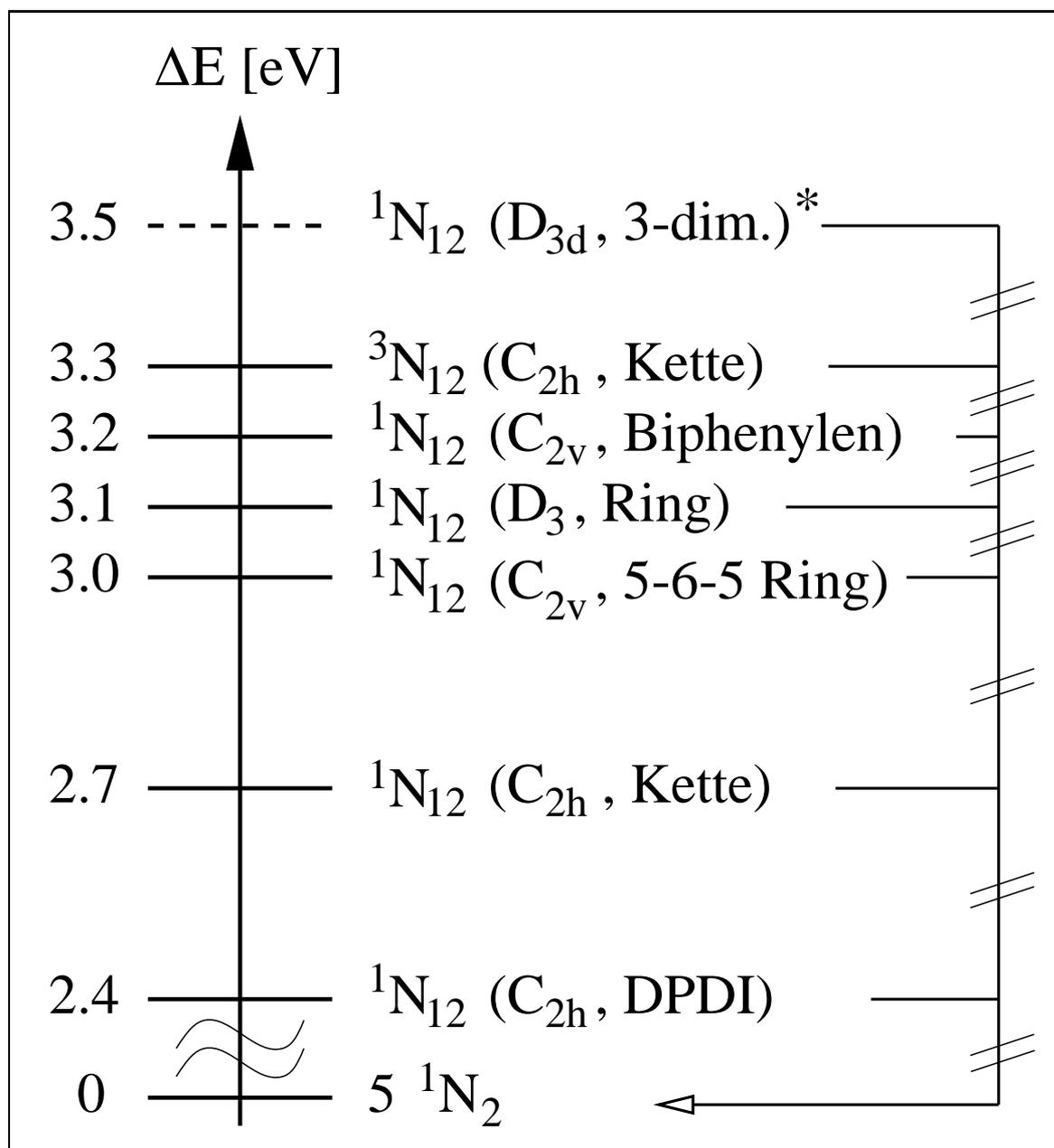


Abbildung 4.6: Siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.2. Zerfallsenergien ΔE (siehe Gleichung (4.1)) verschiedener N_{12} -Cluster: Singulett- und Triplett-Zustände linearer Ketten (C_{2h}), Singulett-Zustände: von 5- und 6-Ringen (Dipentazoldimin (DPDI), C_{2h} ; 5-6-5-Ring, C_{2v} ; Biphenylen-ähnlich, C_{2v}), eines 12-Rings (D_3) und von einer 3-dimensionalen Struktur (D_{3d}), MP2/6-31G* Resultate. * DFT-Resultat [225]

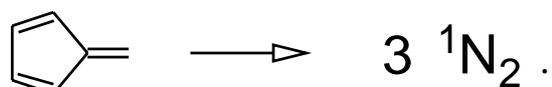
während die Ringe (rechteckige Cyclobutadien-Struktur mit D_{2h} -Symmetrie oder dreieckig verzerrte Methylencyclopropen-Struktur mit C_s -Symmetrie) oder das Tetraeder (Tetrahedran-Struktur, T_d) energetisch höher liegen (siehe Abbildung 4.2). Die Zerfallsenergie der Kette, ΔE (4.1), liegt für das MP2-Verfahren 0.4 eV höher und für das DFT-Verfahren 0.4 eV niedriger als das Resultat von Glukhovtsev und v.R. Schleyer [180], die eine höherkorrelierte Näherung verwendet haben.

Bemerkenswert ist, dass die metastabile C_{2h} -Kette in einem $(a_g b_u)$ 3B_u -Triplet-Zustand vorliegt [180]. Jedoch weisen die Dimerisierungs-Produkte der 3N_4 -Ketten (wie die 1N_8 -Kette oder Ring-Strukturen) niedrigere Energien auf (2 bis 5 eV !). Wir haben mehrere andere Triplet-Zustände der N_4 -Kette gefunden, die mehr als 1.5 eV höher liegen als der 3B_u -Zustand. Es ist bekannt, dass der 1N_4 -Singulett-Zustand zwar für alle "vernünftig gewählten" Strukturparameter unterhalb des 3N_4 -Triplet-Zustands liegt, aber der Singulett-Zustand besitzt kein lokales Energieminimum, d.h., er zerfällt ohne Barriere in zwei 1N_2 -Moleküle [180].

4.4.2 N_6

In der Literatur wurde über eine Menge von lokal stabilen Strukturen des N_6 im Singulett-Zustand berichtet [171, 172, 174–179, 183, 187–191, 193, 195, 205]. Jedoch lässt sich auch neueren Veröffentlichungen [176–178] entnehmen, dass einige Autoren in bestimmten Punkten noch unterschiedlicher Meinung sind. In Abbildung 4.3 sind die energetischen Verhältnisse verschiedener N_6 -Cluster wiedergegeben. Die fast planare C_2 -Ketten-Struktur weist das niedrigste lokale Minimum auf. Der C_{2h} -Kette entspricht ein Sattelpunkt, der aber nur 0.01 eV oberhalb des lokalen Minimums liegt, so dass die C_{2h} -Kette der Einfachheit halber bei den nachfolgenden Diskussionen betrachtet werden soll. Da bei der N_6 -Kette ein Satz niedrigliegender virtueller σ - und π -Orbitale vorliegt, haben wir auch eine CASMP2-Rechnung durchgeführt. Die CASMP2-Rechnung liefert einen signifikanten $\sigma, \pi \rightarrow \sigma^*, \pi^*$ Transfer und eine Änderung der Überlapp-Populationen und Atom-Ladungen in der zweiten Dezimalstelle. Jedoch ändert sich die

qualitative Interpretation der Bindungsverhältnisse hierdurch nicht wesentlich; die lokalisierten Orbitale, die wir aus den SCF-MO's, den dominant besetzten CAS-MO's oder den Kohn-Sham-MO's erhalten, sind alle sehr ähnlich. Ein 6-gliedriger, verzerrter Benzol-ähnlicher Ring (Hexazin, D_2) weist ein etwas höherliegendes lokales Energieminimum auf (siehe Abbildung 4.3). Nach unseren Rechnungen zerfällt die Fulven-ähnliche 5-gliedrige Ringstruktur (C_{2v}) ohne Barriere in drei 1N_2 :

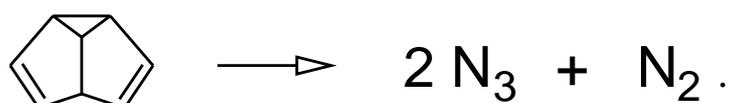


Auch der höherenergetische Triplett-Zustand der N_6 -Kette zerfällt direkt. In Abhängigkeit von den Struktur-Parametern endet der Zerfallspfad entweder bei zwei 2N_3 oder bei zwei 1N_2 und einem 3N_2 : 3N_6 (Kette) \longrightarrow $2 {}^1N_2 + {}^3N_2$ oder $2 {}^2N_3$.

Es wurden mehrere metastabile überbrückte Singulett-Ring-Strukturen (Dewarbenzol, C_{2v} ; Prisman, D_{3h}), die eine höhere Energie aufweisen, gefunden [176, 178].

4.4.3 N_8

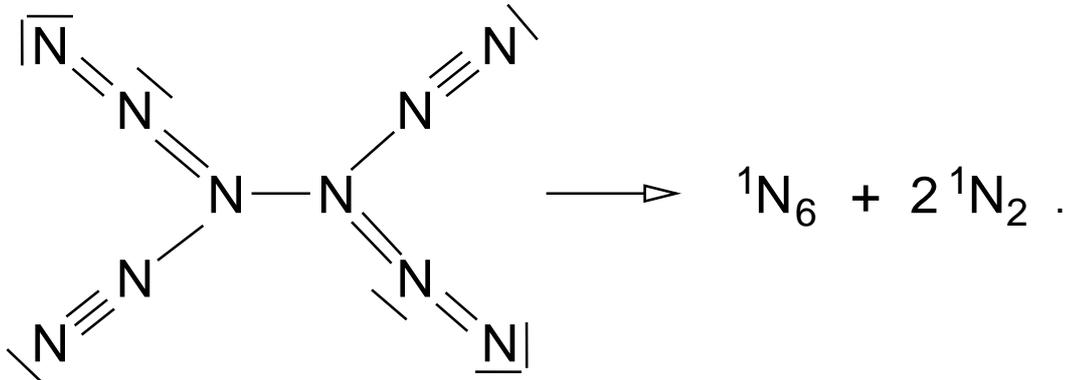
Die drei energetisch stabilsten N_8 -Strukturen, die in der Literatur [173, 182, 183, 191, 194, 195, 197, 198, 201, 204, 207, 209, 212, 216, 217, 220, 221, 226] erwähnt werden, sind das Azapentalen (D_{2h}) mit zwei 5-gliedrigen Ringen, das Azidopentazol (C_s) mit einem 5-gliedrigen Ring und einer Azidgruppe und die Kette (C_{2h}) mit zwei Azidengruppen. Die metastabilen 3-dimensionalen Strukturen mit O_h -, D_{2h} - und C_{2v} -Symmetrie und der 8-gliedrige Ring (D_{2d}) liegen energetisch höher (siehe Abbildung 4.4). Schaefer und Mitarbeiter [220] haben durch Verbiegen der Pentalen-Struktur zwei metastabile 3-dimensionale Strukturen mit D_{2h} - und C_{2v} -Symmetrie gefunden, während die folgende C_s -Struktur nach unseren Rechnungen direkt dissoziiert:



Der höherenergetische Triplett-Zustand der N_8 -Kette (C_2 -Symmetrie) ist metastabil ($\Delta E = 2.6$ eV (DFT), 3.3 eV (MP2)) wie im Fall des 3N_4 und im Gegensatz zum instabilen 3N_6 .

4.4.4 N_{10}

Energetisch niedrigliegende Isomere des N_{10} [181, 183, 192, 199, 216, 218, 225] sind das Bispentazol (D_{2d}), die lineare (C_{2h}) und die verzweigte (C_3) Kette, mit Pentazol- oder Azidengruppen. Ihre ΔE -Werte liegen im Bereich von $2\frac{1}{3}$ bis $2\frac{2}{3}$ eV (MP2) und 2.0 bis 2.3 eV (DFT). Auch die ${}^3N_{10}$ -Kette (C_2 -Symmetrie) ist metastabil ($\Delta E = 2.5$ eV (DFT), 3.3 eV (MP2)). Während die verzweigte Kette $\overline{N}(-\overline{N}-N\equiv N)_3$ metastabil ist [181], zerfällt das folgende mesomere System direkt:



Die N_{10} -Ringsysteme mit C_s , C_2 oder D_5 -Symmetrie zerfallen direkt. v.R. Schleyer [183] hat bereits darauf hingewiesen, dass der N_{10} -Ring mit D_2 -Symmetrie einem Übergangszustand entspricht.

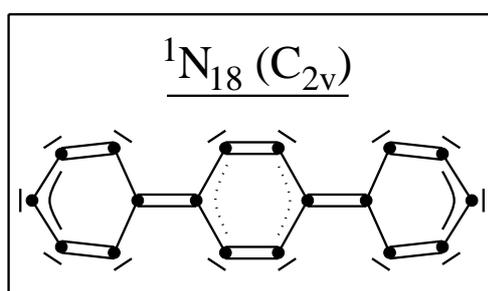
Ausserdem haben Chen [199] und wir unabhängig voneinander die hemisphärische Schale mit einer C_{3v} -Symmetrie untersucht (siehe Abbildung 4.5). Die Zerfallsenergie pro N_2 beträgt für die N_{10} -Hemisphäre 3.0 eV (MP2) und 2.6 eV (DFT). N_{10} liegt auch als Azido-Heptazacycloheptatrien N_3 -(N_7 -Ring) (C_s -Symmetrie, siehe die Abbildungen 4.7 und 4.14) vor. Der 7-Ring mit lokalisierten $N=N$ Doppelbindungen ist weniger stabil

als der N_6 - oder der N_8 -Ring, während die Azidgruppe stabiler ist, so dass wir einen mittleren Wert für ΔE (3.0 eV, MP2 und 2.6 eV, DFT) erhalten.

4.4.5 N_{12} etc.

Höhere Polymere von N_2 besitzen eine fast unüberschaubare Vielfalt denkbarer Geometrien. Ohne ein heuristisches Ordnungskonzept erscheint deren Untersuchung zunächst hoffnungslos. Dementsprechend wurden bisher auch nur wenige Vertreter untersucht [183, 200, 210, 213, 215, 216, 219, 222, 223, 225]. Hinsichtlich N_{12} wurden für das Dipentazoldiimin $N_5-N_2-N_5$ niedrige ΔE -Werte erhalten (2.0 eV (DFT) und 2.4 eV (MP2)). Verbinden wir zwei N_5 -Ringe durch zwei $-N^{\delta-}$ Brücken, dadurch entsteht ein trizyklisches 5-6-5-Ringsystem (C_{2v} -Symmetrie, siehe die Abbildungen 4.7, 4.8 und 4.14), so liegen die ΔE -Werte höher (DFT: 2.5 eV; MP2: 3.0 eV). Wir haben ausserdem die N_{12} -Kette (C_{2h} -Symmetrie), $N_3-(N_2)_3-N_3$, mit $\Delta E = 2.3$ eV (DFT) und 2.7 eV (MP2), einen verzernten N_{12} -Ring (D_3 -Symmetrie) mit $\Delta E = 2.6$ eV (DFT) und 3.1 eV (MP2) und ein Biphenylen-ähnliches System (C_{2v} -Symmetrie) $N_6=N_6$ (siehe die Abbildungen 4.7, 4.8 und 4.14) untersucht. Der Biphenylen-ähnliche Cluster liegt wie der N_6 -Ring in einer verzernten Geometrie vor, um die LP-LP-Abstoßungen zu minimieren, und weist eine chinoide Struktur mit einer zentralen Doppelbindung auf. Der resultierende ΔE -Wert ist vergleichsweise hoch (DFT: 2.7 eV, MP2: 3.2 eV). Die Triplett-Kette ${}^3N_{12}$ (C_{2h} -Symmetrie) ist ebenfalls metastabil ($\Delta E = 2.5$ eV (DFT), 3.3 eV (MP2)).

N_{14} existiert als Tetrazidohydrazin (C_2 -Symmetrie), $(N_3)_2N_2(N_3)_2$, mit $\Delta E = 2.4$ eV (DFT) (siehe die Abbildungen 4.7, 4.8 und 4.9). Während Azabenzol (D_2 -Symmetrie) und Azabiphenylen (C_{2v} -Symmetrie) metastabil sind, ist Azaterphenylen, N_{18} , ein instabiles System:



Für die C_{2v} -Symmetrie erhalten wir einen vergleichsweise hohen ΔE -Wert (DFT: 2.9 eV) und zwei kleine imaginäre Frequenzen. Heben wir den C_{2v} -Symmetriezwang auf, so erfolgt eine Ringöffnung.

Strukturen geschlossener Flächen wurden auch für N_{12} , N_{14} usw. untersucht [183, 210, 213, 215, 216, 219, 222–225]. Die drei energetisch stabilsten geschlossenen Cluster sind das N_{12} (D_{3d} -Symmetrie) mit $\Delta E = 3.5$ eV (DFT) [225], das N_{16} (D_{4d} -Symmetrie) mit $\Delta E = 3.6$ eV (DFT) [225] und der N_{20} -Ikosaeder (I_h -Symmetrie) mit $\Delta E = 3.7$ eV (DFT) und 4.0 eV (MP2) [183, 210]. Die anderen geschlossenen Cluster, von N_6 bis N_{32} , liegen energetisch etwas höher (siehe Tabelle 4.2) [216, 225]. Wir weisen darauf hin, dass die *offene* N_{10} -Hemisphäre einen signifikant niedrigeren ΔE -Wert (3.0 eV (MP2) und 2.6 eV (DFT)) besitzt als die *geschlossenen* "sphärischen" N_{2n} -Cluster. Das N_{60} -"Fulleren" (I_h -Symmetrie) ist aufgrund der starken LP-LP-Abstoßungen instabil, es zerfällt direkt.

4.5 Bindungssituationen

In Abbildung 4.7 sind einige optimierte MP2-Strukturen, auf die in den nachfolgenden Abschnitten näher eingegangen wird, wiedergegeben. Mulliken-Atom-Ladungen (siehe Gleichung (1.59)) und Mulliken-Überlapp-Populationen (siehe Gleichung (1.60)) dieser Strukturen sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

4.5.1 Lineare und verzweigte Ketten

Die ${}^1N_{2n}$ -Ketten [171–185] weisen ein sehr gleichmäßiges Muster von Bindungslängen und Bindungswinkeln auf, siehe 1N_6 , 1N_8 , ${}^1N_{10}$, ${}^1N_{12}$ in der Abbildung 4.7. Die terminalen Bindungslängen konvergieren gegen 115 pm (MP2) und 113 pm (DFT) und sind nur etwas länger als die Dreifachbindung in 1N_2 (berechnet: 113 pm (MP2) und 111 pm (DFT), experimentell: 110 pm). Die anderen Bindungen sind alternierend etwas länger (d.h. ≈ 128 pm (MP2) und 126 pm (DFT)) als die LP-expandierte Doppelbindung in

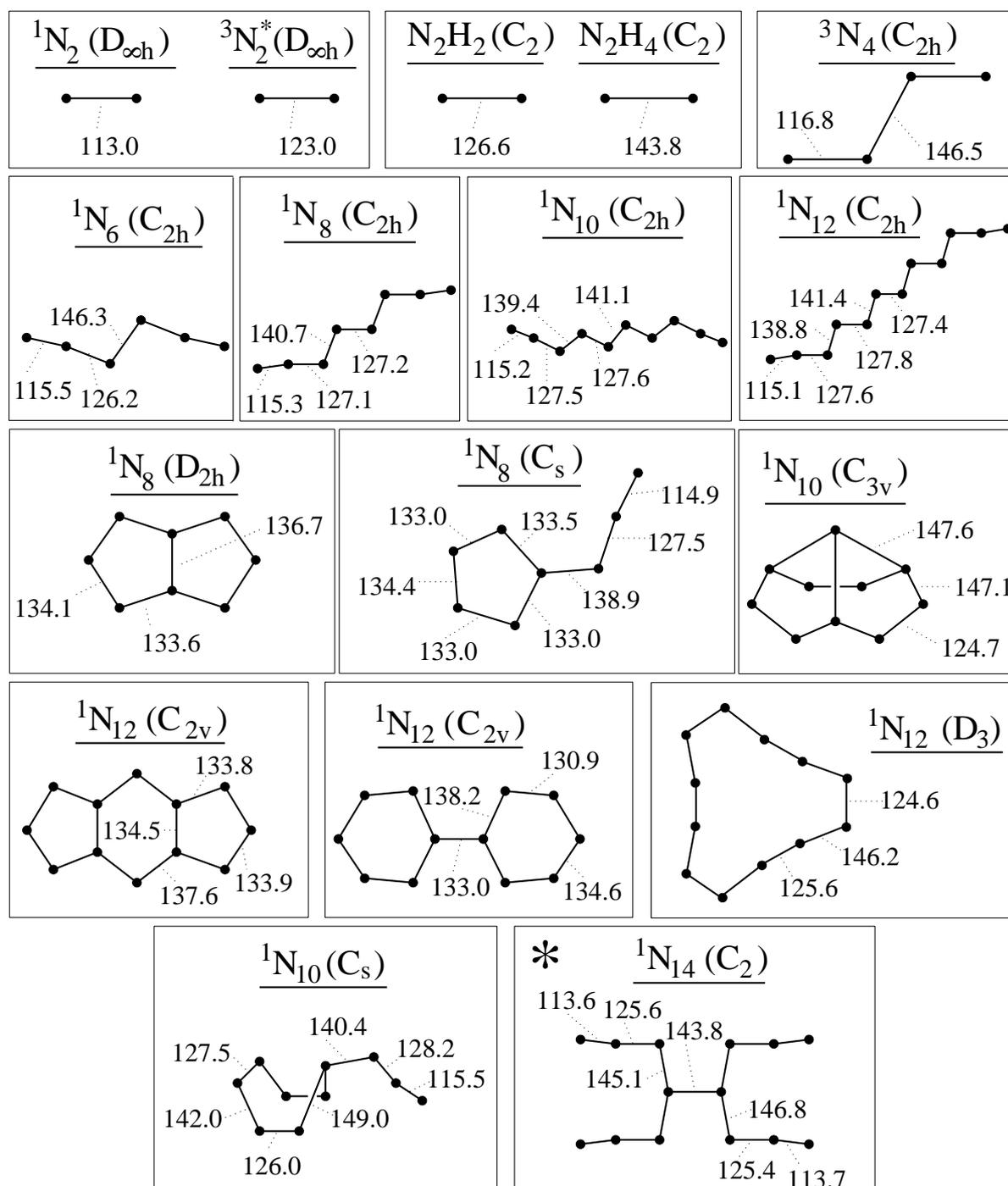


Abbildung 4.7: MP2-Strukturen und Bindungslängen (in pm) einiger N_{2n} -Moleküle (mit Hinweis auf die Spinnultiplizität und die geometrische Symmetrie), * DFT

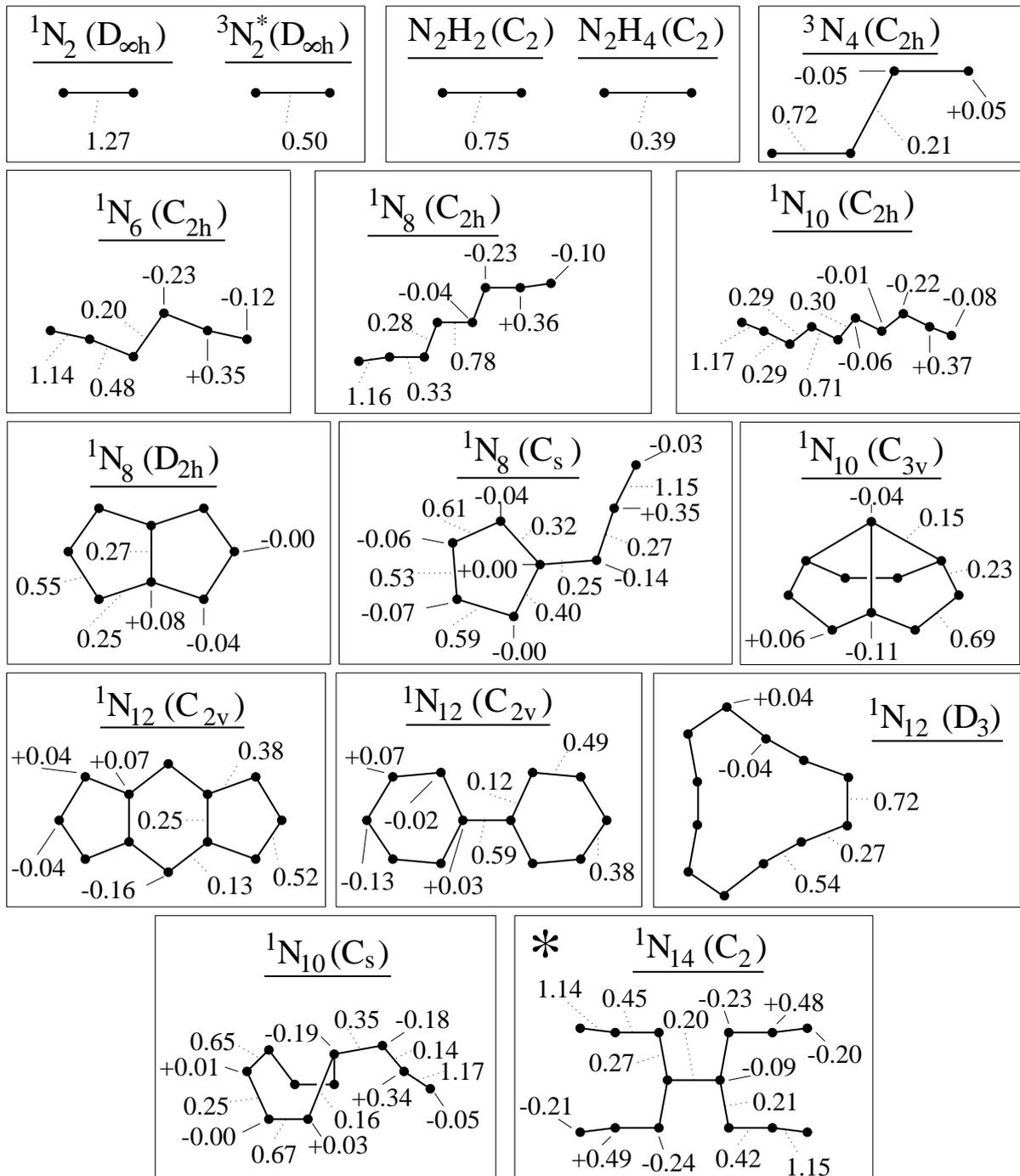


Abbildung 4.8: Mulliken-Atom-Ladungen (gekennzeichnet durch eine durchgezogene Linie vom Atom zum numerischen Wert mit positivem oder negativem Vorzeichen) und Mulliken-Überlapp-Populationen (gekennzeichnet durch eine gepunktete Linie von der Bindung zum numerischen Wert) von MP2-Strukturen, * DFT

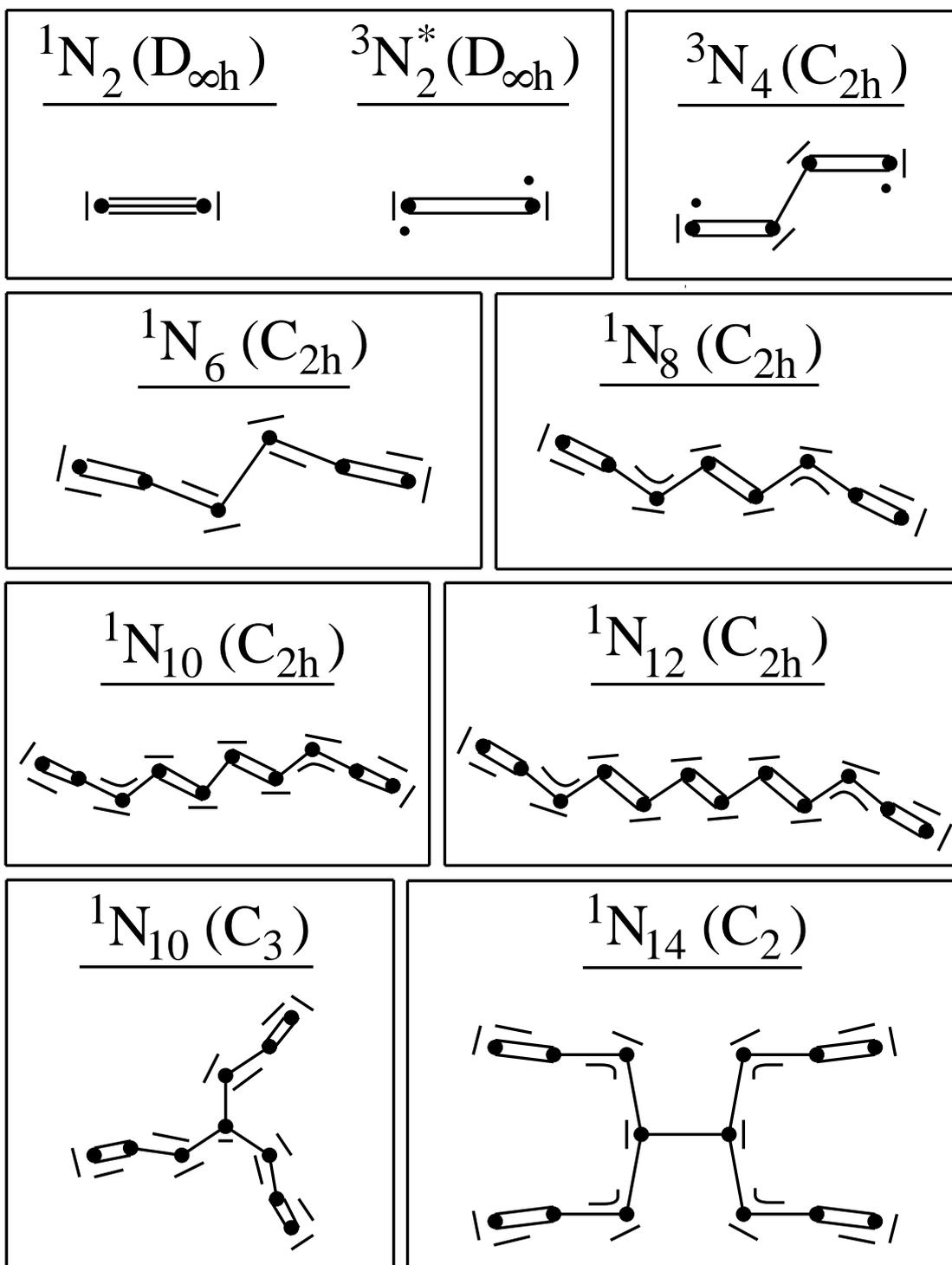


Abbildung 4.9: Schematische Wiedergabe der metastabilen **linearen** und **verzweigten Ketten**; jeder Strich entspricht einem Elektronenpaar und die Atomkern-Positionen der N-Atome werden durch kleine Kreise symbolisiert

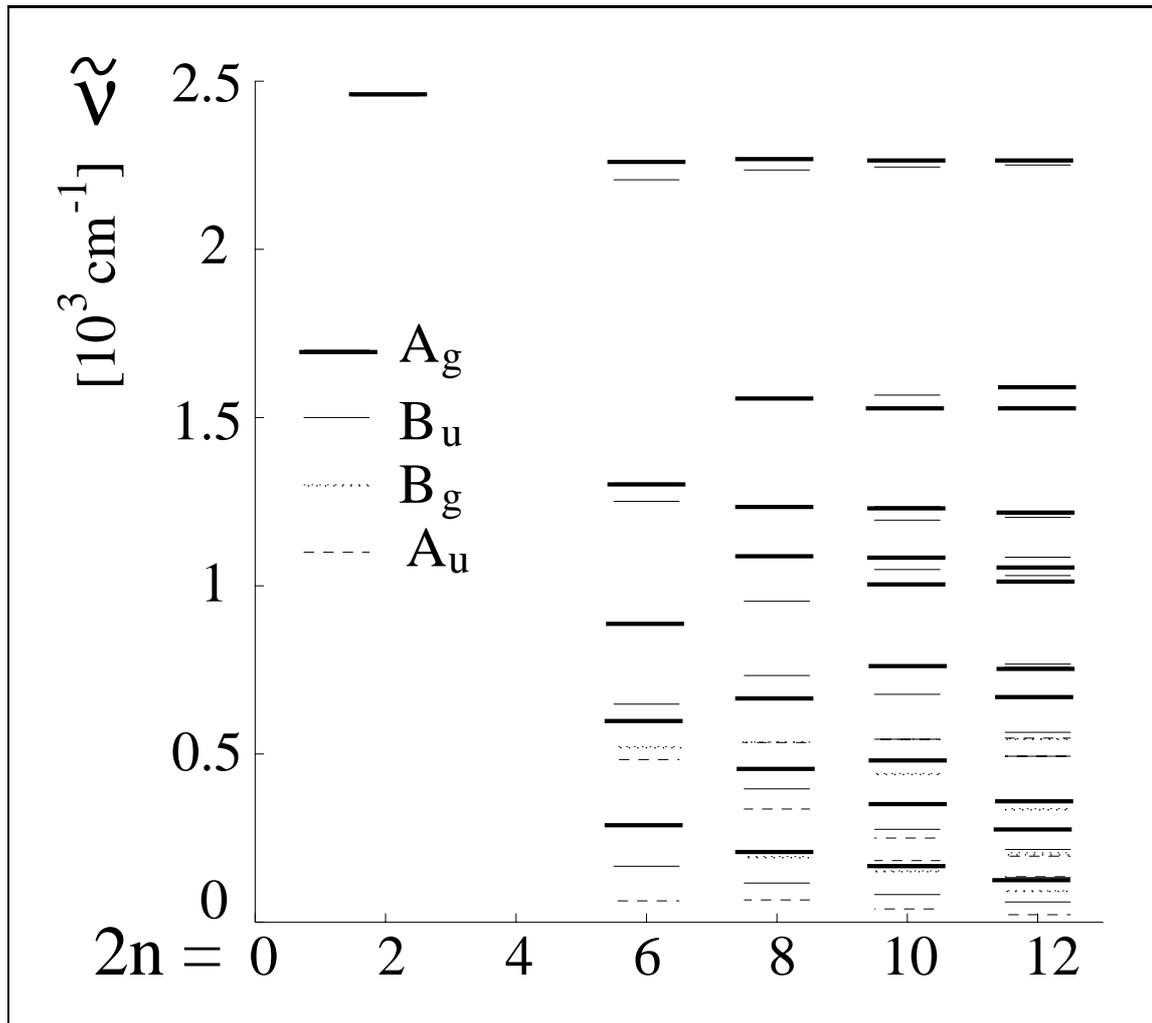


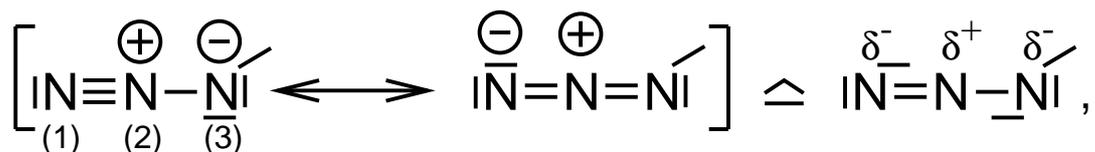
Abbildung 4.10: Schwingungsspektren der ${}^1\text{N}_{2n}$ -Ketten, A_g und B_u : Streck- und Biegeschwingungen in der Molekülebene, B_g und A_u : Biegeschwingungen aus der Molekülebene heraus, einige Schwingungsstriche sind im Bild nicht aufgelöst

N_2H_2 (berechnet: 127 pm (MP2) und 126 pm (DFT), experimentell: 125 pm) und einige pm kleiner (um 140 pm (MP2 und DFT) herum) als die LP-expandierte Einfachbindung in N_2H_4 (berechnet: 144 pm (MP2 und DFT), experimentell: 145 pm). Für das erste Glied der Serie, das ${}^1\text{N}_6$, ist die zentrale Bindung jedoch noch 2.5 pm (MP2) bzw. 1 pm (DFT) länger als in N_2H_4 . Die ${}^1\text{N}_{2n}$ -Ketten weisen eine planare Gleichgewichtsgeometrie (C_{2h}) auf (da die Born-Oppenheimer-Barriere für die ${}^1\text{N}_6$ -Kette sehr klein ist, ist diese

Kette im tiefsten Schwingungszustand auch planar). Mit zunehmender Länge der Ketten werden diese mehr und mehr "floppy", da die Frequenzen der Schwingungsmoden aus der Molekülebene heraus (B_g und A_u) mit zunehmender Kettenlänge abnehmen. Erhalten wir für B_g - und A_u -Schwingungen imaginäre Werte, so verdreht sich die Kette ein klein wenig aus der Ebene zur C_2 -Symmetrie. Ausserdem sind längere Ketten vermutlich nicht mehr stabil, da auch die Frequenzen der Schwingungsmoden in der Molekülebene (A_g und B_u) mit zunehmender Kettenlänge abnehmen. Erhalten wir für die A_g - und B_u -Schwingungen imaginäre Werte, so zerfällt die Kette ohne Aktivierungsbarriere (siehe die Abbildung 4.10).

Während die zentralen Bereiche der Ketten sich entsprechend den klassischen Lewis-Regeln verhalten, gleichen die Endgruppen nichtklassischen Azidgruppen (siehe die Abbildung 4.9). Glukhovtsev und v.R. Schleyer haben keinen einfachen Zusammenhang zwischen den Bindungslängen, den Bindungsordnungen und den Bindungsenergien der N_{2n} - und N_nH_m -Moleküle gefunden. Dieses Ergebnis wird von uns bestätigt.

In den Abbildungen 4.11 bzw. 4.12 sind die σ/π -separierten LMO's der 1N_6 - bzw. der 1N_8 -Kette wiedergegeben. Die $N_{(1)}-N_{(2)}$ und $N_{(2)}-N_{(3)}$ π -Bindungen der Azidengruppen aller (linearer oder verzweigter) Ketten sind vom Atom $N_{(2)}$ zum Atom $N_{(1)}$ (siehe die Abbildung 4.11 rechts oben) bzw. vom Atom $N_{(2)}$ zum Atom $N_{(3)}$ (siehe die Abbildung 4.11 links unten) polarisiert und besitzen etwas $N_{(2)}-N_{(3)}$ bzw. $N_{(1)}-N_{(2)}$ Antibindungscharakter (kleiner negativer Orbitallappen an Atom $N_{(3)}$ bzw. an Atom $N_{(1)}$, siehe die Abbildung 4.11 rechts oben bzw. links unten) mit einem Orbitalknoten zwischen diesen Atomen. Die 4-Elektronen-3-Zentren (4e3c)-Bindungssituation der Azidgruppe lässt sich folgendermaßen darstellen:



siehe auch die Strichschemata der Abbildung 4.9. Die Bindungsordnungen (BO), die wir aus den Mulliken-Überlapp-Populationen (MOP) erhalten ($BO = 2.4 * MOP$), betragen

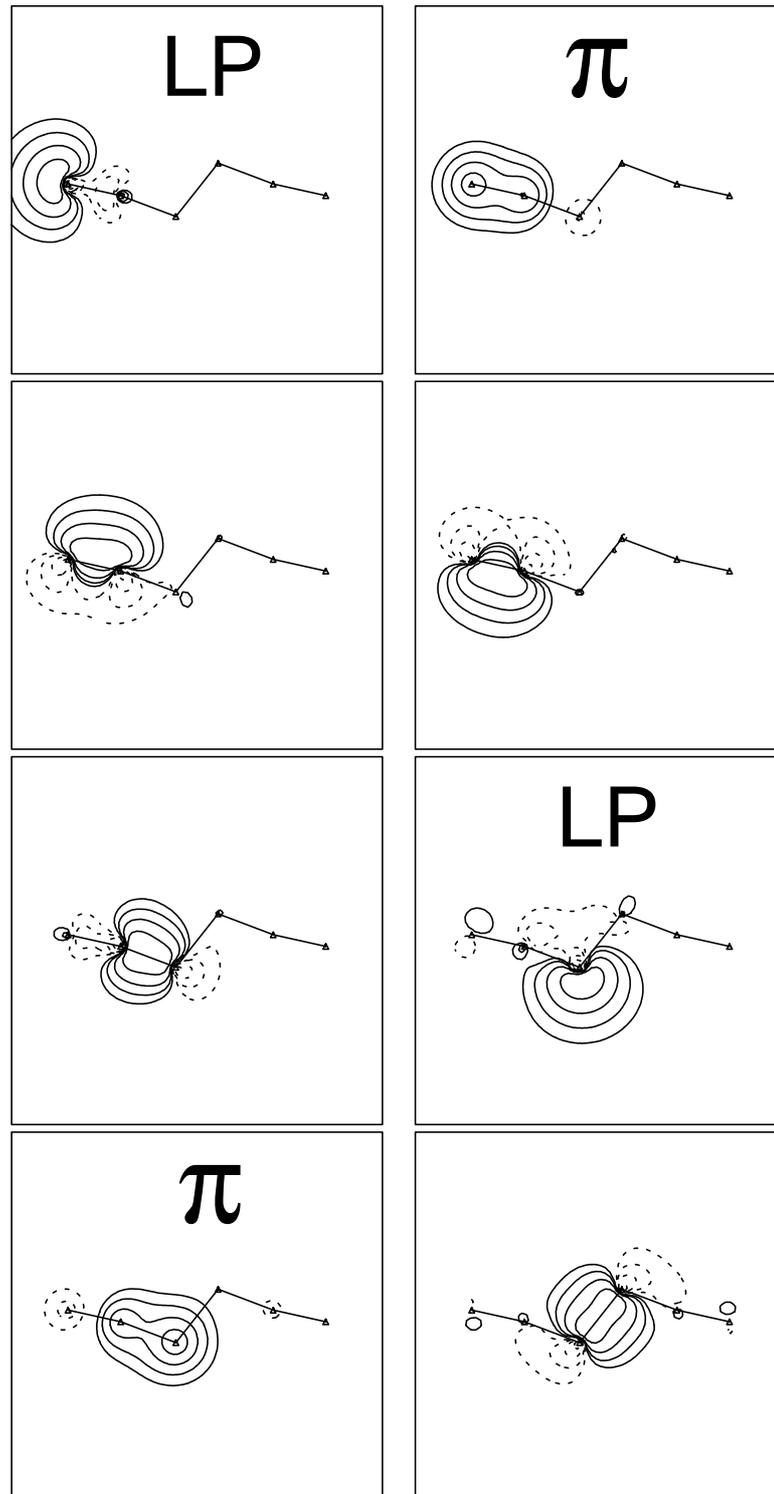


Abbildung 4.11: Die σ/π -separierten LMO's der ${}^1\text{N}_6$ -Kette; Konturlinienwerte: $\pm 0.0375 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$; σ -Bindungs-Orbitale (nicht besonders gekennzeichnet) und σ -“lone pair“-Orbitale (LP) in der Molekülebene, π -Orbitale 30 pm oberhalb der Molekülebene; Kohn-Sham-B3LYP-LMO's und CAS-LMO's unterscheiden sich kaum von den SCF-LMO's

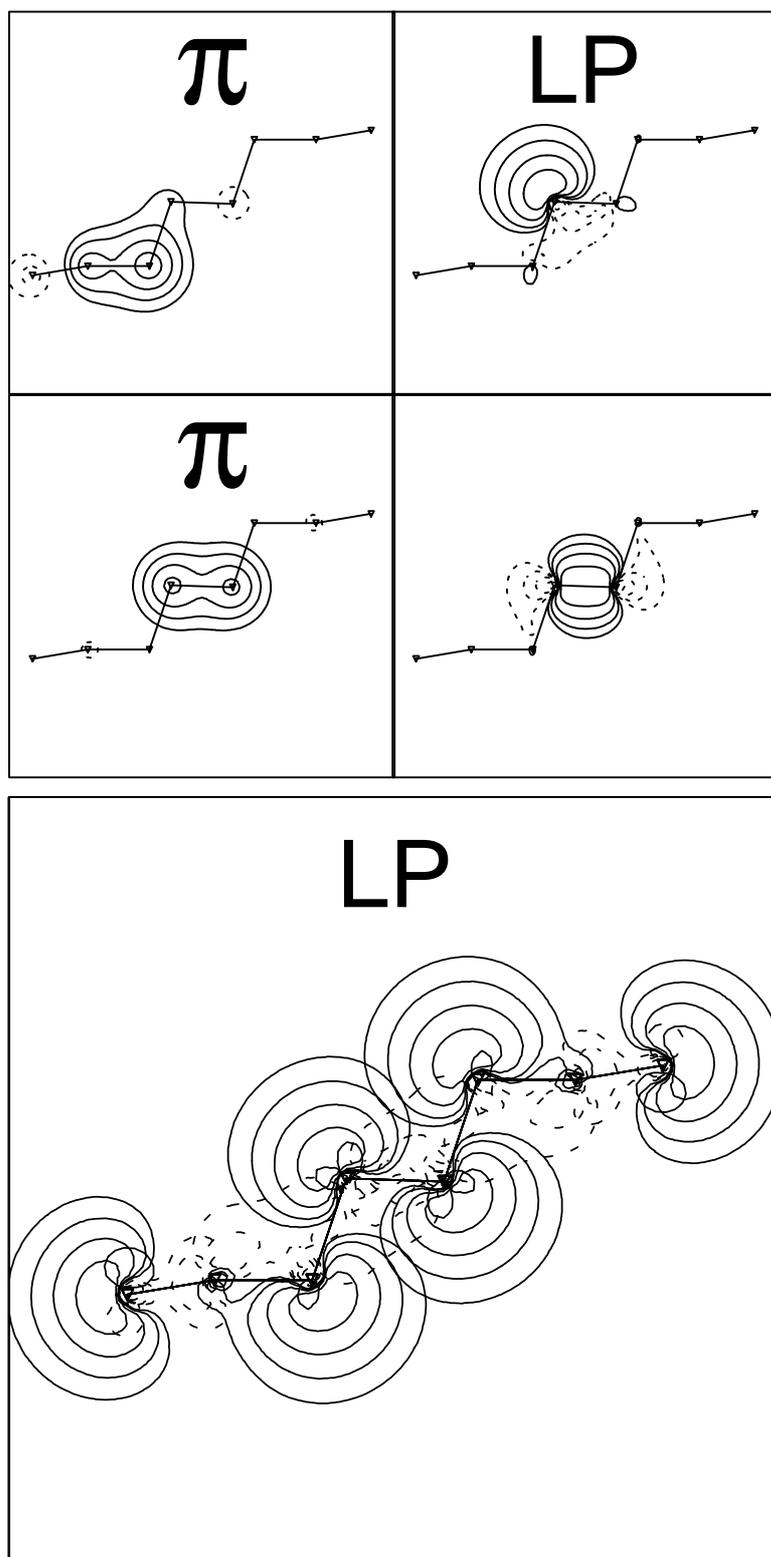
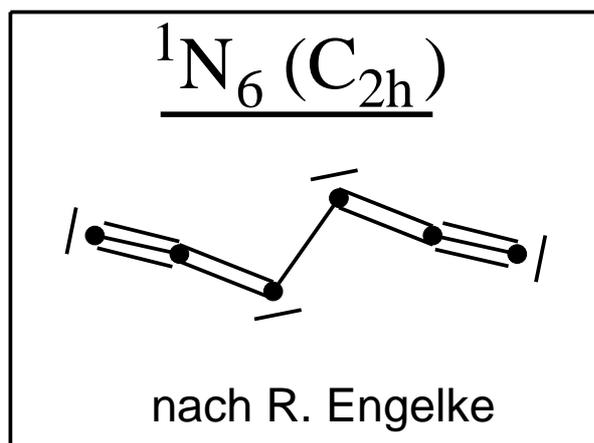


Abbildung 4.12: Siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.11; die σ/π -separierten LMO's der ${}^1\mathbf{N}_8$ -Kette; die nicht gezeigten LMO's sind nahezu identisch zu denen der ${}^1\mathbf{N}_6$ -Kette (siehe Abbildung 4.11); beachte die teilweise Überlappung der zentralen LP's im untersten Diagramm

2.7 bis 2.8 (MP2 und DFT) für $N_{(1)}-N_{(2)}$, während sie für $N_{(2)}-N_{(3)}$ mit zunehmender Kettenlänge von ungefähr 1.2 (MP2) und 1.3 (DFT) für N_6 bis auf 0.6 (MP2) und 0.8 (DFT) für lange N_{2n} -Ketten abnehmen. Die Valenzzahl des $N_{(2)}$ ist somit für alle N_{2n} -Ketten immer kleiner oder nur etwas größer als 4. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass keines der N-Atome mehr als 4 kovalente Bindungen besitzt. Die $N_{(3)}-N_{(4)}$ Bindung der 1N_6 -Kette weist nach unserer Mulliken-Populationsanalyse keinen π -Charakter auf.

Unsere BO- und LMO-Analysen unterstützen auch v.R. Schleyer's Standpunkt in der Hypervalenz-Kontroverse hinsichtlich des Stickstoffs [174,175,177,178,242]. Engelke [175] bezeichnet die Atome $N_{(2)}$ und $N_{(5)}$ der 1N_6 -Kette als hypervalent und gibt die folgende Strichformel an:



v.R. Schleyer [178] vertritt den Standpunkt, dass bei den Atomen $N_{(2)}$ und $N_{(5)}$ keine Hypervalenz vorliegt und argumentiert aufgrund einer Wiberg-Populationsanalyse. Der Wiberg-Bindungsindex in der NAO-Basis (siehe Seite 39) beträgt für die $N_{(1)}-N_{(2)}$ Bindung 2.420 und für die $N_{(2)}-N_{(3)}$ Bindung 1.440, und insgesamt beträgt der Wiberg-Bindungsindex für die einzelnen Atome: $N_{(1)}$: 2.894, $N_{(2)}$: 3.908 und $N_{(3)}$: 2.880 [178]. v.R. Schleyer's und unsere Analysen zeigen, dass es nicht korrekt ist, bei den Lewis-Formeln der ${}^1N_{2n}$ -Ketten den Stickstoff als 5-wertig anzugeben; siehe auch die Strichschemata der Abbildung 4.9, bei denen die "2.5-fach"- bzw. "1.5-fach"-Bindungen der Azidgruppen entsprechend wiedergegeben wurden.

Die NN-Bindungslängen der Azidgruppen (und des N_2) korrelieren recht gut mit den Überlapp-Populationen gemäß: $R_{NN} \approx 132\text{pm} - 14.5 * \text{MOP}$ für MP2 und gemäß: $R_{NN} \approx 132.5\text{pm} - 16.2 * \text{MOP}$ für DFT. (Für andere Substrukturen mit überlappenden "lone pairs" gelten diese Beziehungen nicht mehr). Das $N_{(2)}$ -Atom der Azidgruppe besitzt kein LP, und die LP-Orbitale des N_2 -Moleküls zeigen voneinander und von den anderen besetzten Orbitalen weg. Im Gegensatz dazu sind die Doppel- und Einfachbindungen der zentralen Bereiche der N_{2n} -Ketten (siehe die Abbildungen 4.7 und 4.9) im Vergleich zu N_2 und den N_3^\ominus -Azidgruppen aufgrund der LP-LP-Abstoßung expandiert; und zwar hinsichtlich der obigen Beziehungen um etwa 6 pm (MP2) oder 1.5 pm (DFT) für die Doppelbindungen und um etwa 14 pm (MP2) oder 11 pm (DFT) für die Einfachbindungen. Auch die Bindungen in 2- und 3-dimensionalen Clustern mit angrenzenden LP's sind expandiert. Die LP-LP-Überlappung an den Atomen $N_{(j)}$ und $N_{(j+2)}$ im zentralen Bereich der Ketten und die nichtvorhandene LP-LP-Überlappung an den Azidengruppen wird aus der Abbildung 4.12 unten deutlich. Obwohl die 1N_8 -Kette 6 LP's besitzt, gibt es im Vergleich zu den anderen N_{2n} -Clustern nur 2 LP-LP-Wechselwirkungen mit jeweils einer geringen LP-LP-Überlappung (in der Abbildung überlappen jeweils nur 2 Konturlinien).

N_4 unterscheidet sich von den längeren N_{2n} -Ketten. Im Singulett-Zustand existiert N_4 nur als locker gebundener van der Waals Komplex aus zwei $|N\equiv N|$ Molekülen [241], während die längeren Ketten aus zwei miteinander verbundenen N_3 -Gruppen bestehen, eventuell mit dazwischenliegenden $-\bar{N}=\underline{N}-$ Einheiten. Beim N_4 -Triplett-Zustand (siehe die Abbildungen 4.9 und 4.13) liegen 1) ein digonales LP $\left(\frac{(1\alpha+2\alpha)}{\sqrt{2}} + 1\beta\right)$, welches von $N_{(2)}$ wegzeigt sowie ein einzelnes $2p\alpha$ -Elektron am endständigen Stickstoff $N_{(1)}$ (siehe die ersten 3 Konturlinienbilder der Abbildung 4.13) und 2) ein LP am zentralen Stickstoff $N_{(2)}$ (siehe die Abbildung 4.13), bei dem allerdings der β -Anteil zum $N_{(1)}$ hin polarisiert ist und damit schwach bindend ist, vor. Somit liegt hier zum einen keine Pauli-Abstoßung zwischen $N_{(1)}$ und $N_{(2)}$ vor, da es keine Überlappung zwischen Elektronen gleichen Spins gibt, und zum anderen weist das LP an $N_{(2)}$ einen kleinen $N_{(2)}-N_{(1)}$ Bindungscharakter

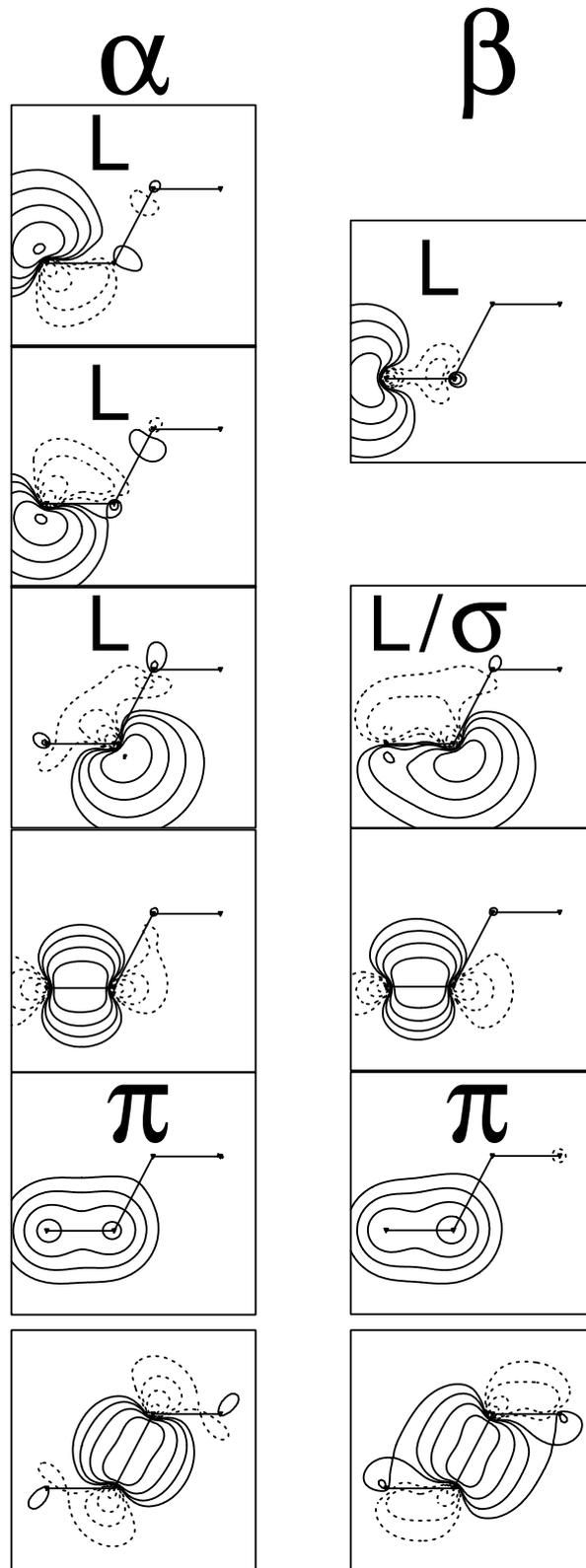


Abbildung 4.13: Siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.11; die σ/π -separierten LMO's (α -Spin und β -Spin Orbitale) der N_4 -Kette im **Triplet**-Zustand; L bedeutet ein im wesentlichen 1-Zentren-MO (Lone)

auf. Dementsprechend ist die formale Doppelbindung vergleichsweise kurz, insbesondere viel kürzer als die LP-expandierte Doppelbindung in N_2H_2 . Die zentrale Einfachbindung der ${}^3\text{N}_4$ -Kette ist 3 pm (MP2) und 7 pm (DFT) länger als die Einfachbindung in N_2H_4 . Es benötigt einiges an Aktivierungsenergie, um das zentrale Bindungspaar zu brechen und mit den Elektronen an den endständigen Stickstoffatomen wieder zu koppeln, deshalb ist die ${}^3\text{N}_4$ -Kette metastabil. Andererseits zerfällt die ${}^3\text{N}_6$ -Kette ohne eine Barriere, während längere ${}^3\text{N}_{2n}$ -Ketten wiederum metastabil sind (allerdings mit niedriger Barriere).

4.5.2 Ringe und mesomeriestabilisierte Verbindungen

Bei den N_{2n} -Ringen [173, 175–180, 182–201] sind die Bindungsverhältnisse nicht so einheitlich wie bei den N_{2n} -Ketten. 3- und 4-gliedrige Ringe liegen entweder energetisch vergleichsweise hoch (N_4 (D_{2h} , C_s), N_6 (C_{2v}), siehe die Tabelle 4.2) oder sind instabil wie das Methylcyclopropen-ähnliche N_4 [180]. Im Gegensatz dazu sind die 5-gliedrigen Ringe energetisch vergleichsweise stabil, wie das Azapentalen N_8 (D_{2h}), das Azidopentazol N_8 (C_s), das Bispentazol N_{10} (D_{2d}) oder das Dipentazoldiimin N_{12} (C_{2h}) (siehe die Abbildungen 4.4, 4.5, 4.6 und 4.14). Die ΔE -Werte dieser Cluster liegen im Bereich von $2\frac{1}{3}$ bis $2\frac{1}{2}$ eV (MP2) und 2.0 bis 2.2 eV (DFT).

In der Abbildung 4.15 sind die lokalisierten π -Orbitale des Azapentalens und des Azidopentazols wiedergegeben. Azapentalen besitzt eine normale π -Bindung im Zentrum und vier äquivalente delokalisierte 3-Zentren (d.h. aromatische)-Bindungen (siehe die Abbildung 4.15 oben). Azidopentazol besitzt drei aromatische π -LMO's im Ring, und zwei π -LMO's befinden sich an der Azidgruppe, die fast identisch sind mit den terminalen π -LMO's der N_{2n} -Ketten (siehe die Abbildungen 4.11, 4.12 und 4.15 unten).

Die π -Bindungen des 6-gliedrigen Rings sind denen des Benzols sehr ähnlich (siehe die Abbildung 4.16 links und die Abbildung 2.12). Die aromatischen Systeme werden durch Orbital-Delokalisation stabilisiert (die quantenmechanischen Resonanzenergien

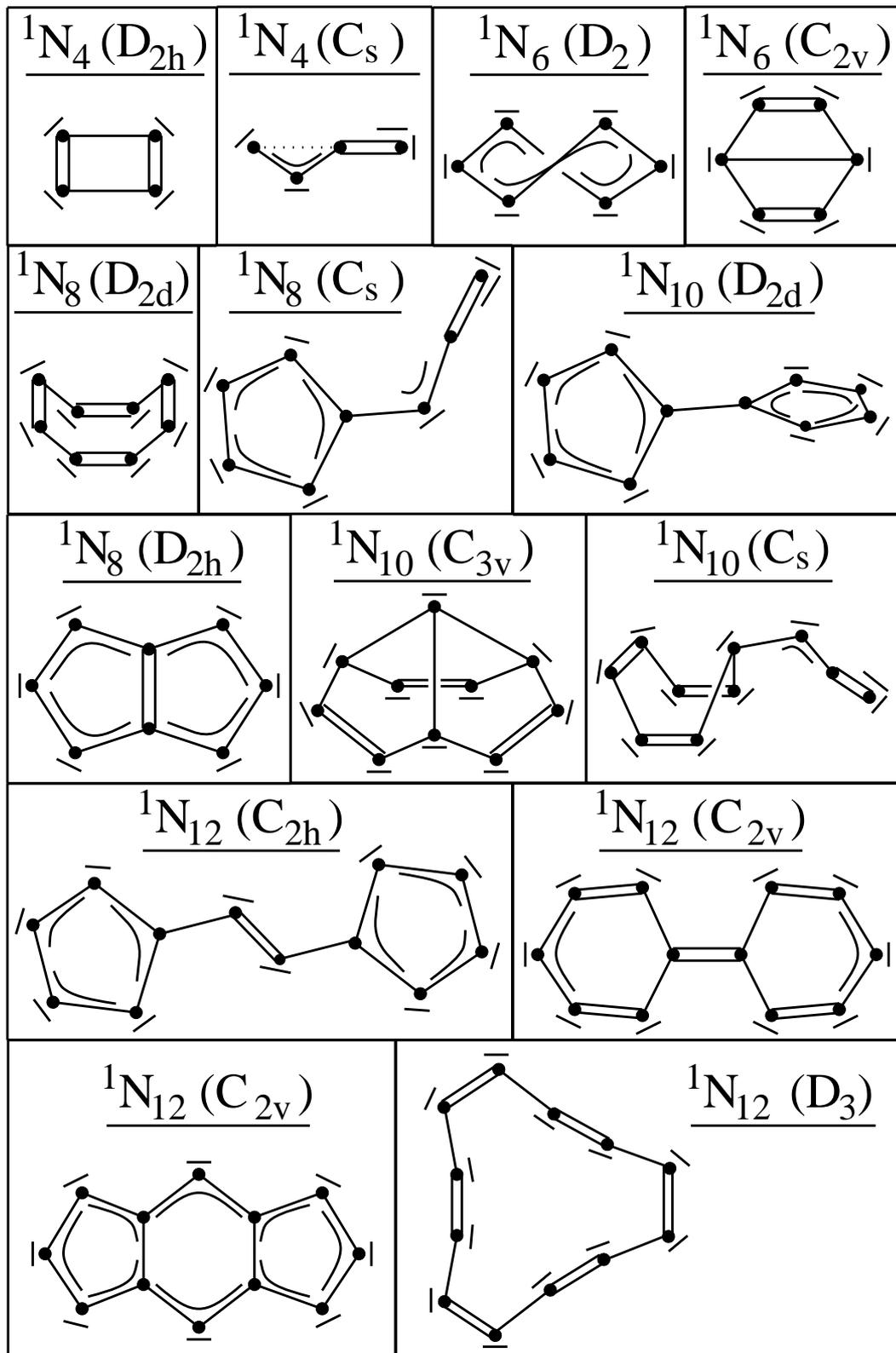


Abbildung 4.14: Schematische Wiedergabe der metastabilen **Ringsysteme**; siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.9

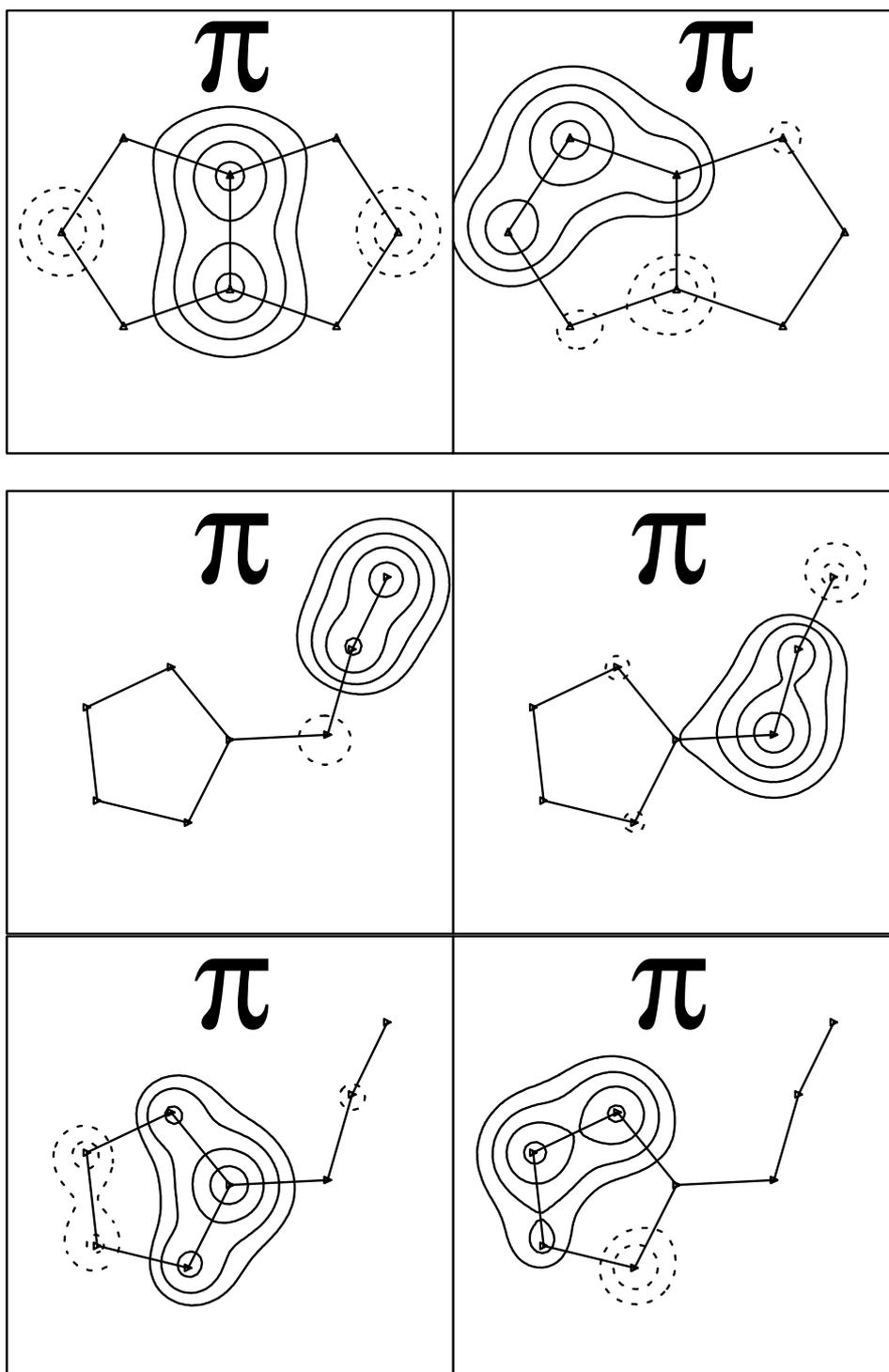


Abbildung 4.15: Siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.11; oben: zwei der fünf π -LMO's des **Azapentalens** (1N_8 (D_{2h})), wobei oben rechts eines der vier äquivalenten aromatischen π -LMO's wiedergegeben wurde; unten: vier der fünf π -LMO's des **Azidopentazols** (1N_8 (C_s)), das fünfte π -LMO ist äquivalent zum aromatischen π -LMO unten rechts

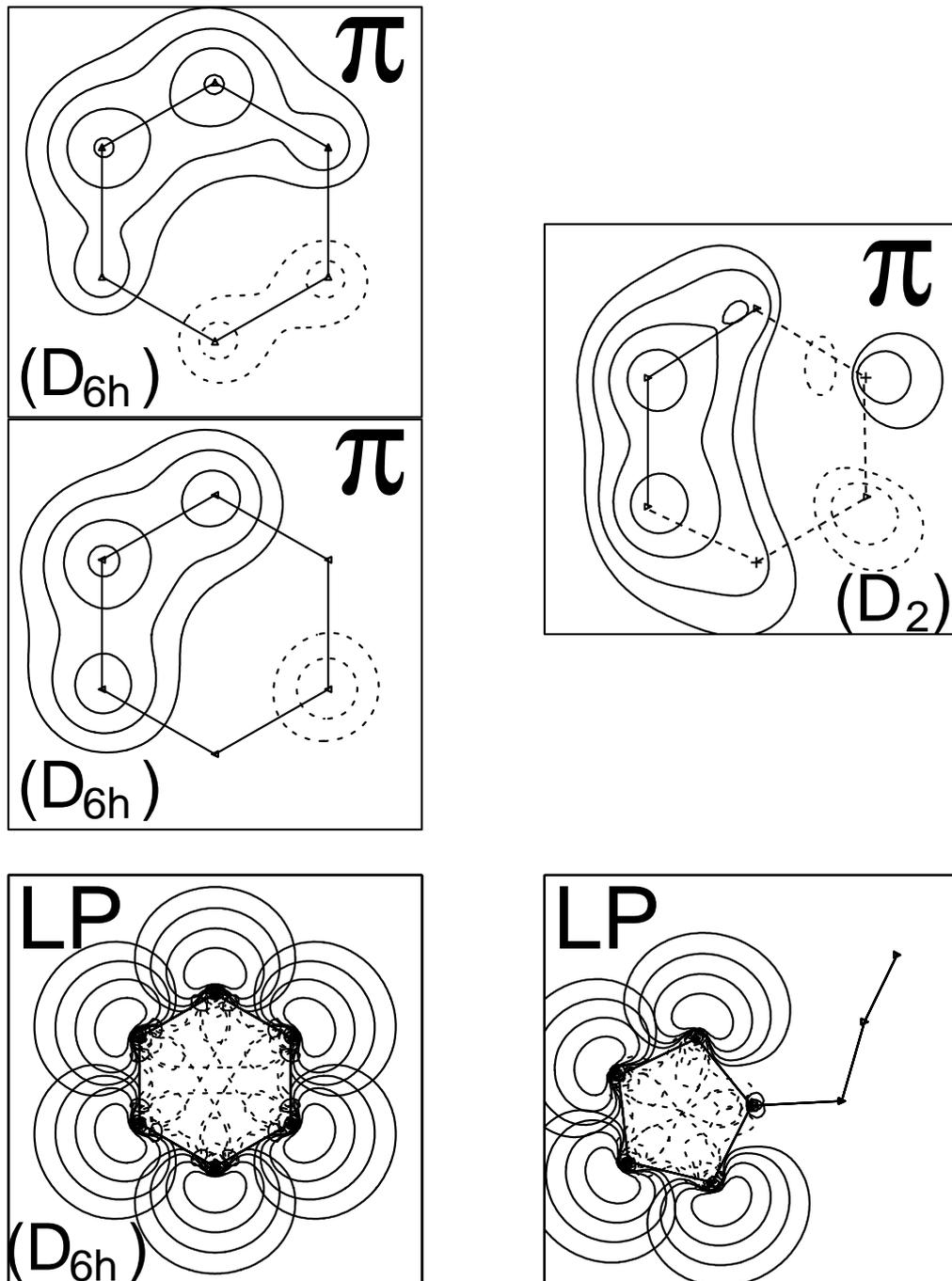


Abbildung 4.16: Siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.11; links: jeweils eines von drei äquivalenten π -LMO's des **Azabenzols** ${}^1\text{N}_6$ (D_{6h}), die aromatische Delokalisierung der lokalisierten π -MO's (entweder vom 4-Zentren- oder vom dazu äquivalenten 3-Zentren-Typ) und die repulsive Überlappung der σ -LP's (links unten) sind offensichtlich; rechts oben: das π -LMO des **twistförmigen** nichtplanaren **Azabenzols** (${}^1\text{N}_6$ (D_2)) weist immer noch auf eine aromatische Stabilisierung hin; rechts unten: die LP-LP-Abstoßung des 5-Rings im **Azidopentazol** (${}^1\text{N}_8$ (C_s)) ist etwas schwächer als im 6-Ring

betragen 1.2 eV bzw. 1.5 eV pro A=A Einheit für C_6H_6 (D_{6h}) bzw. N_6 (D_{6h}) [232]). Die Delokalisierung der π -LMO's verändert sich kaum, wenn die planare Benzol-ähnliche Übergangszustands-Struktur des N_6 (D_{6h}) in die metastabile twistförmige Boot-Struktur (D_2 , Diederwinkel: -20.5° und 40.2°) relaxiert (siehe die Abbildung 4.16 rechts oben). Die treibende Kraft der Deformation des Azabenzols ist die starke LP-LP-Abstoßung der vicinalen, in der Ebene liegenden σ -"lone pairs" (siehe die Abbildung 4.16 links unten; es liegen 6 LP-LP-Wechselwirkungen mit jeweils einer starken LP-LP-Überlappung vor (es überlappen jeweils 6 Konturlinien)), d.h., im Benzol-ähnlichen N_6 (D_{6h}) wird die π -Delokalisation überkompensiert durch die LP-LP-Abstoßung (\rightarrow Verzerrung nach D_2). Die entsprechende LP-LP-Abstoßung im 5-Ring ist etwas schwächer (siehe die Abbildung 4.16 rechts unten; es liegen nur 3 LP-LP-Wechselwirkungen mit jeweils einer etwas im Vergleich zum 6-Ring geringeren LP-LP-Überlappung vor (es überlappen jeweils 4 Konturlinien)) und der Ring bleibt planar, d.h., beim Pentazolring wird die LP-LP-Abstoßung durch die π -Delokalisierung überkompensiert (\rightarrow 5-Ring ist planar). Für den 3- und 4-Ring erhalten wir einen großen ΔE -Wert, da diese Cluster eine hohe Winkel (Baeyer)-Spannung und eine mittlere LP-LP (Pitzer)-Abstoßung aufweisen. Für den 5-Ring erhalten wir einen kleinen ΔE -Wert, da dieser Ring mesomeriestabilisiert ist und eine mittlere LP-LP (Pitzer)-Abstoßung aufweist, und für den 6-Ring erhalten wir einen mittleren ΔE -Wert, da dieser Ring eine hohe LP-LP (Pitzer)-Abstoßung aufweist und mesomeriestabilisiert ist.

Abschließend sei noch auf die vergleichsweise niedrige Energie der N_{10} -Hemisphäre (C_{3v}) hingewiesen. Im Gegensatz zum sphärischen N_{20} (I_h) besitzt die N_{10} -Hemisphäre nicht nur Einfachbindungen, sondern auch Doppelbindungen.

4.5.3 Geschlossene Cluster

Die geschlossenen N_{2n} -Cluster [178, 180, 183–186, 190, 191, 194, 195, 197–200, 202–226] besitzen im Vergleich zu den anderen Strukturisomeren die größten ΔE -Werte (siehe die

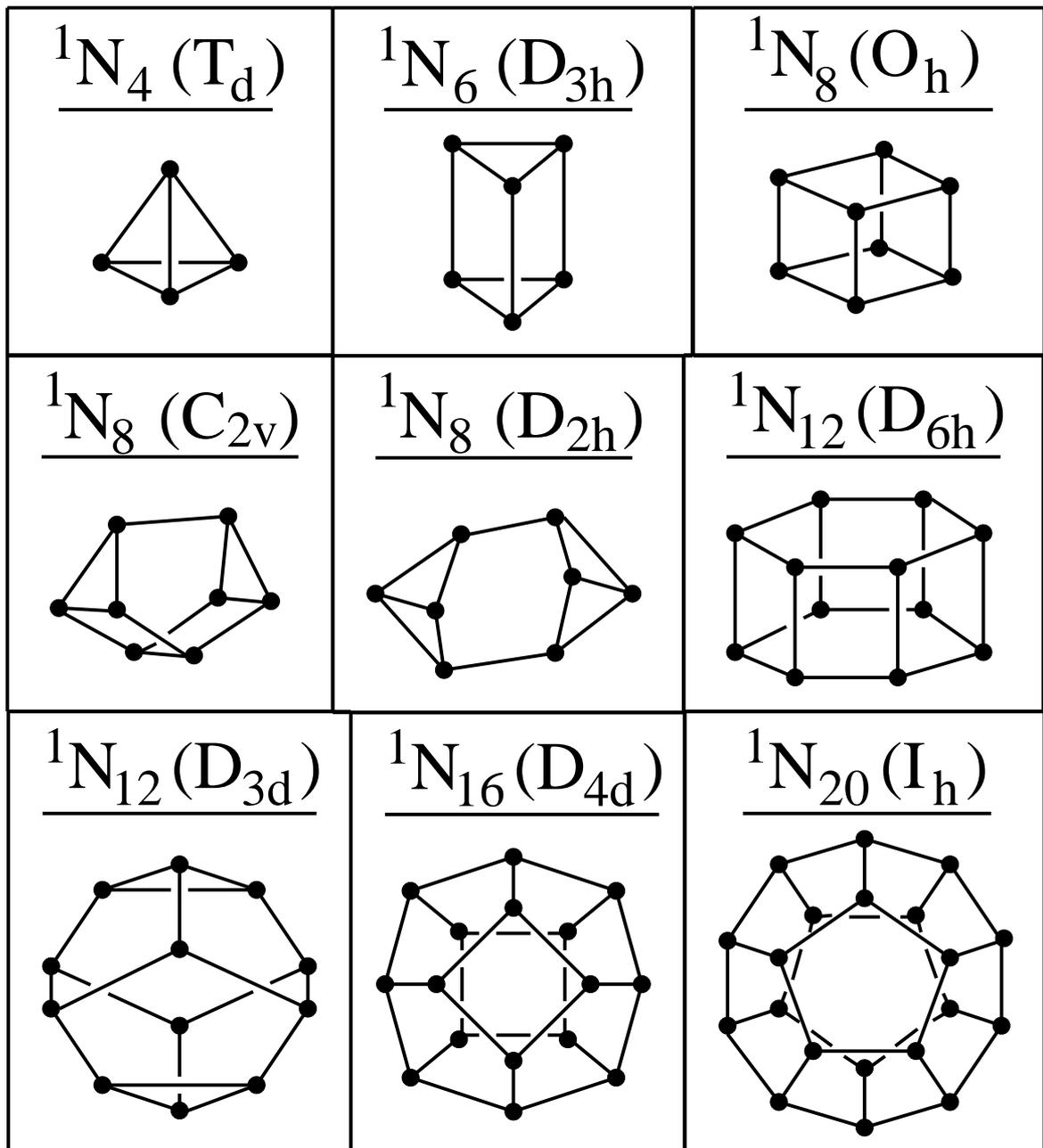


Abbildung 4.17: Schematische Wiedergabe der metastabilen **geschlossenen Cluster**; siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.9; aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die LP-Striche verzichtet

Tabelle 4.2 und die Abbildungen 4.2, 4.3, 4.4 und 4.6), da sie ausschließlich aus Einfachbindungen aufgebaut werden, eine große Winkel (Baeyer)-Spannung und eine große LP-LP (Pitzer)-Abstoßung aufweisen.

Die drei energetisch stabilsten geschlossenen Cluster sind das N_{12} (D_{3d}), das N_{16} (D_{4d}) und der N_{20} -Ikosaeder (I_h) mit ΔE -Werten um 3.6 eV (DFT) [225]. Das N_{12} (D_{3d}) besteht aus sechs 5-Ringen und zwei 3-Ringen, das N_{16} (D_{4d}) besteht aus acht 5-Ringen und zwei 4-Ringen und das N_{20} (I_h) besteht aus zwölf 5-Ringen [225] (siehe auch die Abbildung 4.17). Chen [225] weist darauf hin, dass bei den geschlossenen Clustern der 5-Ring eine bevorzugte Struktureinheit vor dem 3-, 4- und 6-Ring ist, da zum einen die Winkel (Baeyer)-Spannung für den 3- und 4-Ring größer als für den 5-Ring ist und da zum anderen Cluster die 6-Ringe enthalten energetisch immer beträchtlich höher liegen (z.B. N_{12} (D_{6h}), $\Delta E = 4.5$ eV (DFT) und N_8 (D_{2h}), $\Delta E = 4.1$ eV (DFT)).

Desweiteren nähern sich die LP's mit zunehmender Clustergröße immer mehr an und die LP-LP-Überlappung nimmt zu. Nach unseren Rechnungen ist beispielsweise beim N_{60} (I_h) die LP-LP-Abstoßung schon so groß, dass dieser Cluster ohne Barriere zerfällt. Also sind der 5-Ring als Struktureinheit und kleine kompakte Strukturen bei den geschlossenen N_{2n} -Clustern bevorzugt [225].

4.6 Schlussbetrachtungen

Cluster aus Stickstoffatomen können als metastabile Ketten, Ringe, mesomeriestabilisierte Ringe und geschlossene Flächen existieren. Die Zerfallsenergien ΔE sind zum Vergleich in der Tabelle 4.2 zusammengetragen. Jedoch ist über die Halbwertszeit solcher Cluster bis jetzt nichts und über ihre Zerfallsbarrieren nur sehr wenig bekannt.

Wir haben keinen einfachen Zusammenhang zwischen ΔE und

- der durchschnittlichen Koordinationszahl
- der durchschnittlichen Bindungsordnung
- den durchschnittlichen Bindungsabständen

der Stickstoff-Cluster gefunden, da bei den Stickstoff-Clustern drei Effekte:

- die Winkel (Baeyer)-Spannung
- die LP-LP (Pitzer)-Abstoßung
- die Mesomeriestabilisierung

in unterschiedlich starken Ausprägungen und Kombinationen auftreten können.

Die linearen oder verzweigten Ketten bestehen aus einem zentralen Teil mit klassischen Einfach- und Zweifachbindungen und aus Azidengruppen mit nichtklassischen polaren 4-Elektronen-3-Zentren-Bindungen. Die jeweiligen kovalenten Bindungsordnungen der Azidgruppen sind $< \approx 3$ und ≈ 1 , so dass die Valenzzahl der Azid-Stickstoffatome nicht signifikant größer als 4 ist. Ausserdem liegt auch eine geringe Stabilisierung aufgrund der polaren Bindungen vor. Die Azidgruppen sind aufgrund der fehlenden LP-LP-Abstoßungen, sowohl der vicinalen als auch der vom 1,3-Typ, vergleichsweise stabil. Für geometrische Parameter im Bereich des metastabilen Energieminimums liegt der tiefste Singulett-Zustand jeweils signifikant unterhalb dem tiefsten Triplett-Zustand (das hochenergetische tetraedrische N_4 , welches eine kleine Energielücke besitzt, ist ein Gegenbeispiel [208]).

Die NN-Bindungslängen sind nicht nur von den kovalenten und ionischen Anziehungen abhängig, sondern sie werden auch signifikant durch LP-LP-Abstoßungen beeinflusst. Dementsprechend sind die NN-Bindungslängen von $R_2\bar{N}-\bar{N}R_2$ bzw. $R\bar{N}=\bar{N}R$ nicht typisch für die Bindungsordnungen 1 bzw. 2, da die Bindungen expandiert sind. Stickstoffketten, die aus Einfach- und Zweifachbindungen aufgebaut sind, sollten deshalb nicht als spannungsfrei bezeichnet werden. Die Bindungsordnungen der NN-Bindungen können nicht direkt aus den Bindungslängen erhalten werden, und die Valenzzahl der Stickstoffatome und ihre mögliche Hypervalenz können nicht aus den Struktur-Parametern (sogenannte geometrische Hypervalenz) abgeleitet werden. Die Korrelation der Bindungslängen und Bindungsordnungen oder Überlapp-Populationen ist ziemlich unbefriedigend ($k \approx 0.7$), worauf in der Literatur [191] schon hingewiesen wurde. Auch die

Korrelation der Bindungsenergien und kovalenten Überlapp–Populationen ist infolge polarer Beiträge zu den Bindungen und den LP–LP–Abstoßungen nur etwas besser als $k \approx 0.9$.

Im Vergleich zu den anderen Strukturisomeren gehören die ${}^1\text{N}_{2n}$ –Ketten zu den energetisch tieferliegenden Strukturen, da die Ketten die größte Anzahl an Mehrfachbindungen, fast keine Winkel (Baeyer)–Spannung und eine vergleichsweise geringe LP–LP (Pitzer)–Abstoßung (besonders an den Azidengruppen) aufweisen. Die Azidengruppen sind fast linear ($\alpha \approx 170^\circ$), während der zentrale Teil der Ketten zickzackförmig (mit Winkeln zwischen 104.5° und 108.5°) angeordnet ist. Alle ${}^1\text{N}_{2n}$ –Ketten liegen energetisch höher als ${}^1\text{N}_{2n-2} + {}^1\text{N}_2$. Die bei diesen Zerfallsprozessen freiwerdenden Energien nehmen dabei von 2.4 eV (MP2) / 1.9 eV (DFT) für $2n = 8$ bis 3.0 eV (MP2) / 2.5 eV (DFT) für $2n = 12$ zu. Die ${}^1\text{N}_{2n}$ –Ketten sind für $2n = 6, 8, 10$ und 12 metastabil. Falls die Schwingungsfrequenzen mit zunehmender Kettenlänge weiter abnehmen, sind längere Ketten möglicherweise nicht mehr stabil. Die Azidengruppen sind stark quadrupolar.

Die kürzeste Kette, N_4 , passt nicht in dieses Schema. Die N_4 –Kette ist nur in ihrem ersten angeregten Zustand, einem Triplett, metastabil, während die N_6 –Kette in ihrem Triplett–Zustand instabil ist (sie dissoziiert direkt). Auch die Triplett N_8 – und N_{12} –Ketten sind wieder schwach metastabil. Für alle untersuchten Fälle gilt die Regel, dass der geschlossenschalige Singulett–Zustand energetisch unterhalb des niedrigsten offenschaligen Triplett–Zustands liegt.

Vergleichen wir 5– und 6–gliedrige Ringe mit den offenen Ketten, so lassen sich zwei Unterschiede feststellen. Die drei lokalisierten π –Elektronenpaare sind in den Ringen delokalisiert (3– oder 4–Zentren–Orbitale) und somit aromatisch stabilisiert. Andererseits nimmt die LP–LP–Abstoßung in den geometrisch weniger flexiblen Ringen gegenüber den Ketten zu (und zwar mehr für den 6–Ring als für den 5–Ring). Die Exzess–Energien des Benzols und der Mono– bis Hexazine (siehe z.B. [195, 243]) weisen darauf hin, dass bei Kohlenstoff– und Stickstoff–Ringen ähnliche aromatische Stabilisierungen vorliegen. Die LP–LP–Abstoßungen in den Ketten und im 5–Ring betragen etwa 0.2 eV und im 6–

Ring mehr als 0.3 eV pro LP-LP-Wechselwirkung. Dementsprechend ist der ΔE -Wert des 6-Rings höher als (MP2) oder vergleichbar zu (DFT) dem nichtaromatischen, aber flexibleren 8-Ring (D_{2d}) mit geringeren LP-LP-Abstoßungen. Ferner sind die 5-Ringe energetisch stabiler als die Ketten, und die 5-Ringe können die Azidengruppen der Ketten mit kleinen Änderungen der ΔE -Werte ersetzen. Das erste Glied der Pentazol-Ketten-Systeme, N_5-N (die Fulven-ähnliche Ringstruktur (C_{2v})), ist wie das erste Glied der Azid-Ketten-Systeme, N_3-N (die 1N_4 -Kette), instabil. Beide Stickstoff-Cluster zerfallen ohne Barriere direkt in N_2 .

Es ist zu erwarten, dass die 2-dimensionalen Stickstoff-Cluster (vernetzte Ringe) kinetisch stabiler sind, nicht nur weil sie stärker vernetzt, sondern auch weil sie weniger polar sind. Wie bereits in der Einleitung erwartet wurde, sind aufgrund des höheren Vernetzungsgrades und der höheren durchschnittlichen Koordinationszahl die Bindungsordnungen im Mittel kleiner und ihre Zerfallsenergien für gewöhnlich höher (siehe die Tabelle 4.2). Jedoch sind die durchschnittlichen Zerfallsenergien im allgemeinen signifikant größer als auf der Basis von N_2H_2 und N_2H_4 (≈ 3 eV) zu erwarten war, vorausgesetzt das keine π -Resonanz vorliegt (wie z.B. beim Azapentalen).

Auch für die geschlossenen Cluster (bei denen der höchste Vernetzungsgrad vorliegt) lässt sich aufgrund der unterschiedlichen Winkel (Baeyer)-Spannung und LP-LP (Pitzer)-Abstoßung kein einfacher Zusammenhang zwischen den Energien, den Bindungslängen, den Koordinationszahlen oder den Überlapp-Populationen finden. Obwohl N_{20} (I_h) einer der energetisch stabilsten geschlossenen Cluster ist, scheint er doch kein vielversprechender Kandidat für die kontrollierte Synthese aus kleineren Verbindungen wie N_{10} (C_{3v}) zu sein, da die N_{10} -Hemisphäre viel weniger gespannt ist. In dieser Hinsicht ähnelt der N_{20} -Ikosaeder dem C_{60} -Fulleren, welches aber durch delokalisierte π -Bindungen stabilisiert wird, während N_{20} durch LP-LP-Abstoßung destabilisiert wird.

Fassen wir für die 3 wichtigsten Strukturtypen noch einmal kompakt zusammen:

- **Ketten:** nichtklassische Azidgruppen am Anfang und am Ende der Ketten, dazwischen abwechselnd klassische Einfach- und Doppelbindungen

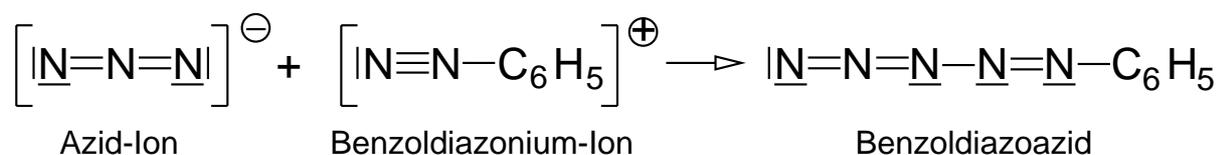
- viele Mehrfach-Bindungen
- geringe Winkel (Baeyer)-Spannung
- geringe LP-LP (Pitzer)-Abstoßung
- ⇒ ΔE klein

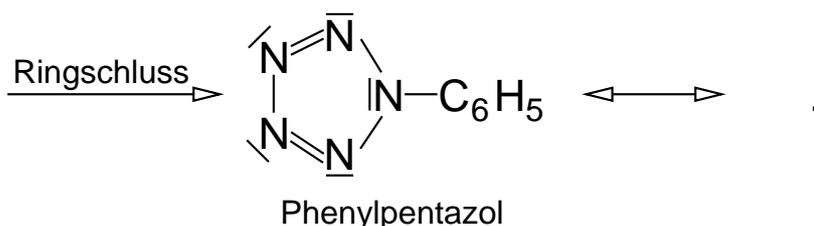
aber: stark polare Azidgruppen

- **mesomeriestabilisierte Fünfringe:** delokalisierte π -Bindungen, planare Ringe, können auch die Azidgruppen in Ketten ersetzen, auch kondensiert als Pentalen-Dianion-Struktur
 - Mesomeriestabilisierung
 - mittlere LP-LP (Pitzer)-Abstoßung
 - ⇒ ΔE klein
 - weniger polar und höher vernetzt als Ketten → vermutlich kinetisch stabiler
- **geschlossene Cluster:** 5-Ring als Struktureinheit und kleine kompakte Strukturen bevorzugt → N_{12} (D_{3d}), N_{16} (D_{4d}), N_{20} (I_h)
 - alles Einfachbindungen
 - große Winkel (Baeyer)-Spannung
 - große LP-LP (Pitzer)-Abstoßung
 - ⇒ ΔE groß
 - wenig polar, hoch vernetzt → vermutlich kinetisch stabiler

4.6.1 Was ist experimentell bekannt?

Huisgen und Ugi [211, 244] konnten 1956 durch Umsetzen des Benzoldiazonium-Ions mit dem Azid-Ion zum Benzoldiazoazid und dessen Ringschluss das Phenylpentazol nachweisbar erzeugen:

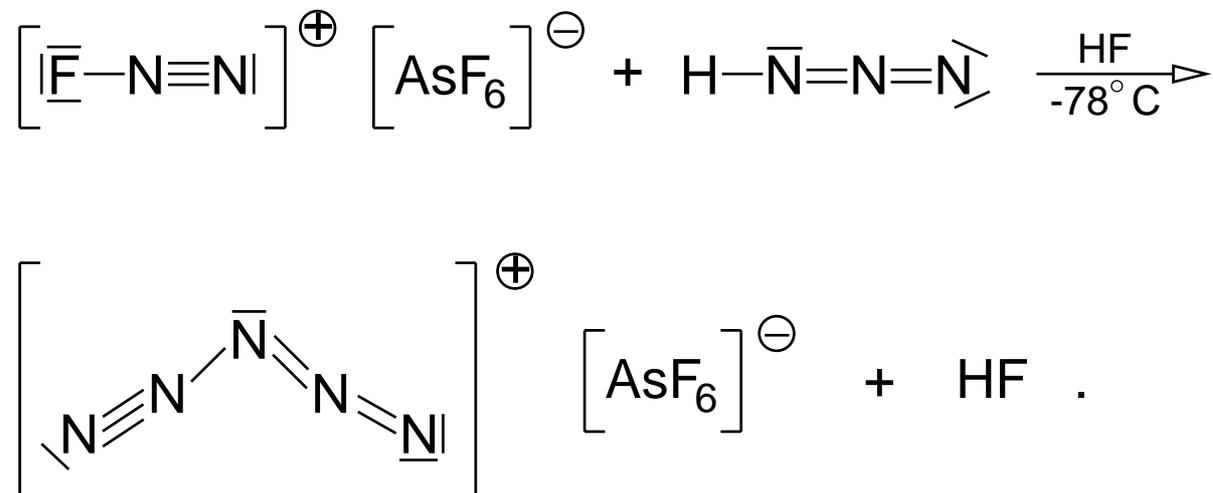




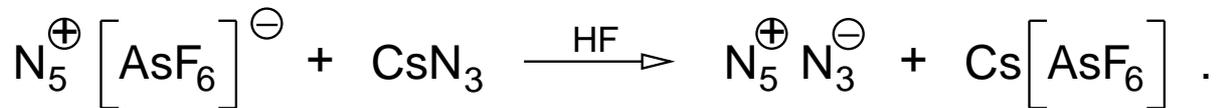
Die NN-Bindungsabstände im 5-Ring konnten von Dunitz und Wallis [245] durch Röntgenbeugung bestimmt werden. Sie betragen 131 bis 135 pm und liegen zwischen den Standardwerten von N–N: 144.9 pm und N=N: 125.2 pm, was als ein Anzeichen für einen aromatischen Ring mit 6 π -Elektronen gewertet werden kann. Das Pentazol, HN₅, ist jedoch bis heute unbekannt.

Vogler, Wright und Kunkely [246] haben 1980 Hinweise darauf gefunden, dass bei der UV-Bestrahlung von cis-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] in der Matrix N₆ abgespalten wird, das nur bei tiefen Temperaturen stabil ist. Da die Produkte keinerlei ESR-Signale aufweisen, liegen hier keine N₃-Radikale vor. Bei der Tieftemperaturphotolyse tritt rasch eine Gelbfärbung auf (Absorptionsmaximum bei $\lambda = 380$ nm), die beim Erwärmen der Matrix unter gleichzeitiger N₂-Entwicklung sofort verschwindet. Die Gelbfärbung wird dem nur bei tiefen Temperaturen stabilen N₆-Molekül (die Autoren vermuten Azabenzol) zugeschrieben. Gezielte photochemische Untersuchungen unter Matrix-Bedingungen könnten hier erfolgversprechend sein.

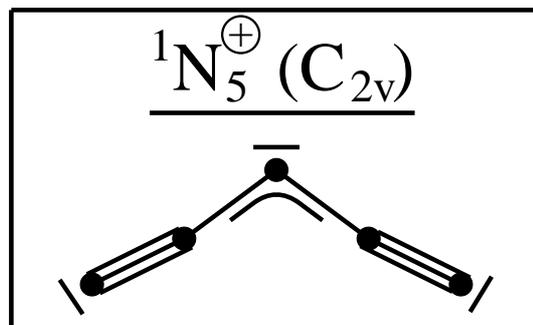
Kürzlich haben Christie, Wilson, Sheehy und Boatz [247] über die Synthese der ionischen Verbindung N₅[⊕][AsF₆][⊖] in wasserfreiem HF und ihre Charakterisierung berichtet:



Die Synthese des N_5^{\oplus} -Kations (C_{2v}) wird von Klapötke [248] als großer Durchbruch bei der Erforschung von homopolyatomaren Stickstoffverbindungen angesehen. Das besondere Interesse an der Bildung des N_5^{\oplus} -Kations ist vor allem in seinem großen Potential als Vorläuferverbindung für die Synthese weiterer Polystickstoffverbindungen begründet [248]. $N_5^{\oplus}[AsF_6]^{-}$ ist ein farbloser Feststoff, der sich langsam bei $22^{\circ}C$ zersetzt, der aber bei $-78^{\circ}C$ über Wochen gelagert werden kann [247]. Klapötke [248] schlägt als möglichen Syntheseweg für das experimentell bislang unbekannte Azidopentazol (N_5-N_3 (C_s)) die Reaktion von Christes Salz $N_5^{\oplus}[AsF_6]^{-}$ mit Caesiumazid vor:



Fraglich ist dabei, ob das C_{2v} -symmetrische N_5^{\oplus} zu einer Cyclisierung fähig ist. Zur Analyse der Bindungsverhältnisse des C_{2v} -symmetrischen ${}^1N_5^{\oplus}$ -Kations betrachten wir die σ/π -separierten LMO's (MP2/6-31G*) aus Abbildung 4.18. Im Gegensatz zu den ${}^1N_{2n}$ -Ketten ist die $N_{(1)}-N_{(2)}$ π -Bindung (Abbildung 4.18 rechts oben) kaum polarisiert, so dass die terminale $N_{(1)}-N_{(2)}$ Bindung bei der ${}^1N_5^{\oplus}$ -Kette stärker als bei den ${}^1N_{2n}$ -Ketten ist. Auch der $N_{(1)}-N_{(2)}$ Bindungsabstand der ${}^1N_5^{\oplus}$ -Kette von 114.3 pm (MP2) liegt zwischen den "2.5-fach"-Bindungen der ${}^1N_{2n}$ -Ketten und der $|N\equiv N|$ Dreifachbindung (siehe die Abbildung 4.7). Der $N_{(2)}-N_{(3)}$ Bindungsabstand der ${}^1N_5^{\oplus}$ -Kette von 131.0 pm (MP2) und das sich über drei Zentren ($N_{(2)}N_{(3)}N_{(4)}$) erstreckende π -LMO der Abbildung 4.18 links unten weisen darauf hin, dass zwischen $N_{(2)}$ und $N_{(3)}$ mehr als eine Einfachbindung vorliegt. Die Bindungsverhältnisse lassen sich durch die nachfolgende Strichformel schematisch wiedergeben:



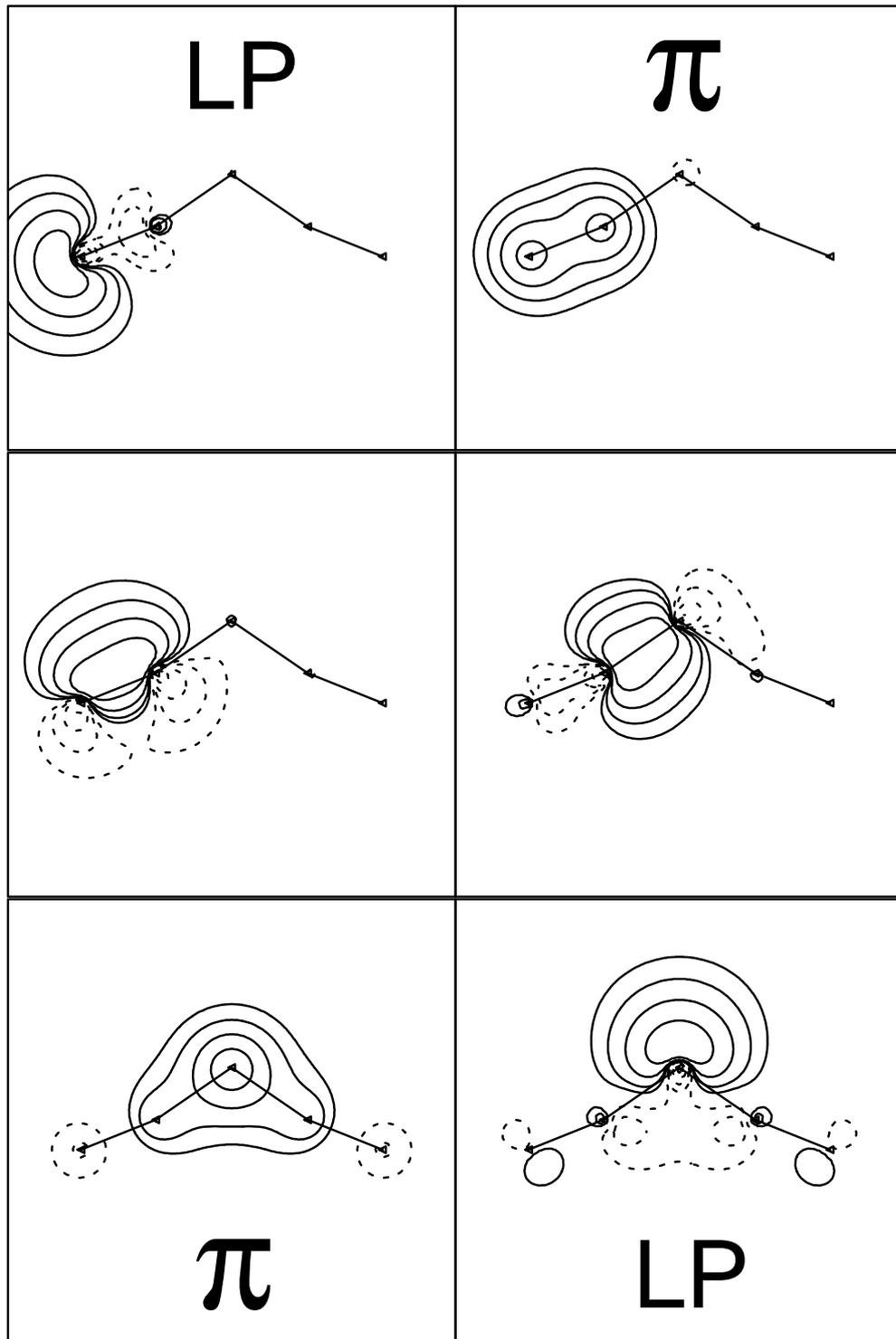


Abbildung 4.18: Siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.11; die σ/π -separierten LMO's der \mathbf{N}_5^\oplus -Kette (C_{2v}), das siebte LMO ist nahezu identisch zu dem LMO der ${}^1\mathbf{N}_6$ -Kette der Abbildung 4.11 zweites von rechts oben

Eine Wiberg–Populationsanalyse (siehe Seite 39) weist darauf hin, dass bei den Atomen $N_{(2)}$ und $N_{(4)}$ keine Hypervalenz vorliegt. Der Wiberg–Bindungsindex in der NAO–Basis beträgt für die $N_{(1)}$ – $N_{(2)}$ Bindung 2.663 und für die $N_{(2)}$ – $N_{(3)}$ Bindung 1.168, und insgesamt beträgt der Wiberg–Bindungsindex für die einzelnen Atome: $N_{(1)}$: 2.974, $N_{(2)}$: 3.875 und $N_{(3)}$: 2.824. Nach der Wiberg–Populationsanalyse ist also kein Stickstoffatom mehr als 4–wertig. Die Zerfallsenergie pro N_2 (4.1) liegt für die ${}^1N_5^\oplus$ –Kette mit $\Delta E = 5.9$ eV (MP2) sehr hoch.

Siehe auch die allgemeine Studie zum N_5^\oplus –Kation von Nguyen und Ha [249] und zum Mechanismus der N_5^\oplus –Synthese die Untersuchung von Li et al. [250].

Die metastabilen Stickstoff–Cluster können als Materialien mit hoher Energiedichte in der Triebwerks– und Sprengstofftechnik von praktischem Nutzen sein. So beträgt beispielsweise die Reaktionsenergie des 1N_8 (O_h) Clusters beim Zerfall in N_2 pro N_2 : $\Delta E \approx 5$ eV. Diese hohe Energiedichte macht solche Cluster als Raketentreibstoffe interessant, da die Effizienz solcher Systeme größer ist als für das herkömmliche Treibstoffsystem, das auf H_2 und O_2 basiert. Da die Energiedichte für H_2/O_2 0.14 eV/AMU beträgt, liegt für die N_{2n} –Cluster eine höhere Energiedichte vor, falls $\Delta E > 3.9$ eV ist.

Kapitel 5

LMO–Analyse der Bindungsverhältnisse ausgesuchter Moleküle

*“Um an die Quelle zu kommen,
muss man gegen den Strom schwimmen.” [251]*

Stanisław Jerzy Lec (1909 – 1966)

5.1 Zusammenfassung

Die σ -Bindungen des Xenondifluorids bzw. des Stickstoffpentafluorids lassen sich durch eine 4-Elektronen-3-Zentren- bzw. eine 4-Elektronen-Polyzentren-Bindungssituation mit polarisierten Bindungen erklären, die auch beträchtliche ionische Beiträge aufweisen. Bei den axialen und äquatorialen σ -Bindungen des Phosphorpentafluorids haben wir es mit stark polaren 2e2c-Bindungen zu tun, die auf eine ionische/kovalente Bindungssituation schließen lassen. Die π -Bindungen von H_2CN_2 , H_2CPN und H_2CAsN

sind polarisiert und vom 4–Elektronen–3–Zentren–Typ. Nach NLMO–Analysen liegt bei keiner der betrachteten Verbindungen eine nennenswerte Valenzaufweitung vor. Auch die LMO–Analysen und die Wiberg–Populationsanalysen weisen darauf hin, dass bei allen sechs Molekülen keine Hypervalenz vorliegt. Für NF_5 und PF_5 erhalten wir einen merklichen Unterschied in den Bindungsverhältnissen, die Bindungssituationen von H_2CNN und H_2CPN unterscheiden sich hingegen nicht wesentlich.

Sowohl die vom [2]Phenylen über das gewinkelte [3]Phenylen zum sternförmigen [4]Phenylen abnehmende “lokale Delokalisation“ der π –LMO’s als auch die kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (Nucleus Independent Chemical Shift (NICS)) sowie die Bindungslängenalternanzen zeigen für diese Verbindungen den Übergang von aromatischem ([2]Phenylen) zu olefinischem ([4]Phenylen) Verhalten auf. In verbrückten Systemen (wie dem Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol) ist die Bindungslängenalternanz kein gutes Kriterium zur Klassifizierung nach aromatisch oder olefinisch. Die π –LMO’s und der NICS–Wert weisen beim Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol auf ein aromatisches Verhalten hin. Für Tris(oxireno)benzol und Tris(azirino)benzol sprechen die π –LMO’s und die Bindungslängenalternanzen für ein olefinisches Verhalten, wohingegen die NICS–Werte sich bei diesen Verbindungen nicht zur Klassifizierung nach aromatisch oder olefinisch eignen. Tris(boririno)benzol sollte sich nach allen drei Kriterien olefinisch verhalten. Unsere Resultate weisen darauf hin, dass Aromatizität ein mehrdimensionales Phänomen ist.

5.2 LMO’s bei der Diskussion “Hypervalenz, 4e3c–Bindung, polare 2e2c–Bindung“

Nachfolgend wollen wir die σ –Bindungsverhältnisse von Xenondifluorid (XeF_2 , $D_{\infty h}$), Stickstoffpentafluorid (NF_5 , D_{3h}) und Phosphorpentafluorid (PF_5 , D_{3h}) und die π –Bindungsverhältnisse von H_2CYN ($Y = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) analysieren und der Frage nachgehen, ob bei diesen Molekülen eine hypervalente Bindungssituation vorliegt.

Hierzu ist es wichtig, uns den Unterschied zwischen einer genauen Rechnung und einem qualitativen Modell klar zu machen. Für numerische Resultate ist eine Beimischung von d , f -Orbitalen absolut wichtig (auch wenn sie nur sehr gering ist), um Moleküleigenschaften, die von Polarisations- und Deformationseffekten beeinflusst werden, korrekt zu beschreiben, aber bei qualitativen Überlegungen kann diese durchaus vergessen werden. LMO-Analysen sind qualitativ (nicht quantitativ), d.h. vom Typ *klassisch*-chemischer Symbolik/Metaphern. Es hat sich gezeigt [252, 253], dass man qualitativ die Elektronenstruktur richtig erfasst, wenn man von der MO-LCAO-Näherung nur unter Benutzung der s - und p -Valenz-AO's ausgeht.

5.2.1 Hypervalenz

Für die folgenden Betrachtungen definieren wir für jedes Atom in einem Molekül die Zahlen:

- N_P : Zahl der Elektronenpaare (einschließlich LP's),
- N_B : Zahl der bindenden Elektronenpaare,
- N_{BO} : Bindungsordnung,
- N_N : Zahl der Nachbarn (Koordinationszahl), wobei Doppelbindungen doppelt zu zählen sind etc.,
- N_{AO} : Zahl der Valenz-AO's, die an den Bindungen beteiligt sind,
- N_{VP} : Zahl der Valenzelektronen (einschließlich LP-Elektronen),
- N_{VB} : Zahl der Valenzelektronen, die für die Bindungen zur Verfügung stehen.

Nach Musher [254] sind Moleküle hypervalent, bei denen Atome der 5. bis 8. Hauptgruppe mehr Elektronenpaare N_P haben, als nach der Lewis-Langmuir Oktett-Valenztheorie [255] zu erwarten ist. Die Oktettregel [132, 255] besagt, dass Atome maxi-

mal von vier Elektronenpaaren oder acht Elektronen umgeben sein können. Als Beispiele für hypervalente Moleküle führt Musher [254] unter anderem PF_5 , SF_6 , ClF_3 , JF_7 , XeF_2 an. Entsprechend wären BCl_3 , BeF_2 etc. hypovalent.

Ähnlich definiert Kutzelnigg [252, 256] ein Molekül als hypervalent, wenn für ein Atom die Zahl der Bindungen N_B , d.h. der Paare von unmittelbar miteinander verbundenen (benachbarten) Atomen N_N (wobei Doppelbindungen doppelt zu zählen sind etc.), größer als die Zahl der in bindenden MO's befindlichen Valenzelektronenpaare ist. D.h., Moleküle, in denen zumindest für ein Atom die Zahl der Nachbarn N_N größer als die Zahl der Valenz-AO's ist, werden nach Kutzelnigg als hypervalent bezeichnet:

$$N_N > N_{AO} : \text{Hypervalent}, \quad (5.1)$$

$$N_N = N_{AO} : \text{Normalvalent.}$$

Die Definition nach Kutzelnigg bezieht sich nicht nur auf Elektronenüberschussverbindungen, sondern auch auf Elektronenmangelverbindungen. Man (z.B. Rundle [257], Lipscomb [258], Kutzelnigg [252]) unterscheidet zwischen Elektronenüberschuss- und Elektronenmangelverbindungen, je nachdem ob die Zahl der Valenzelektronen N_{VB} , die dem Atom für die Bindungen zur Verfügung stehen größer oder kleiner als die Zahl der bindenden Valenz-AO's N_{AO} ist:

$$N_N > N_{AO} \geq N_{VB} : \text{Elektronenmangelverbindung,}$$

$$N_N, N_{VB} > N_{AO} : \text{Elektronenüberschussverbindung.} \quad (5.2)$$

Als Beispiele für hypervalente Moleküle gibt Kutzelnigg [252, 256] zusätzlich zu Musher unter anderem H_3^\oplus , CH_5^\oplus an. Diskutieren wir einige Beispiele, um das oben angeführte zu verdeutlichen. BeH_2 ($D_{\infty h}$; $N_{AO}^{Be} = N_N^{Be} = N_{VB}^{Be} = 2$) und H_2CO ($N_{AO}^C = N_N^C = N_{VB}^C = 4$) sind normalvalent und lassen sich durch sogenannte “2–Elektronen–2–Zentren (2e2c)–Bindungen“ beschreiben. H_3^\oplus (D_{3h} ; $N_{AO}^H = 1$, $N_N^H = 2$, $N_{VB}^H = \frac{2}{3}$) und CH_5^\oplus ($N_{AO}^C = 4$, $N_N^C = 5$, $N_{VB}^C \in [3, 4]$) werden als hypervalent bezeichnet, sie sind Elektronenmangelverbindungen und lassen sich durch sogenannte “2–Elektronen–3–Zentren

(2e3c)-Bindungen“ beschreiben. PF_5 (D_{3h} ; $N_{AO}^P = 4$, $N_N^P = 5$, $N_{VB}^P = 5$) und XeF_2 ($D_{\infty h}$; $N_{AO}^{Xe} = 1$, $N_N^{Xe} = 2$, $N_{VB}^{Xe} = 2$) werden als hypervalent bezeichnet, sie sind Elektronenüberschussverbindungen.

Bei dem Versuch, Moleküle hinsichtlich der obigen Definitionen nach hypervalent oder normalvalent zu klassifizieren, treten Probleme auf. N_P , N_B und N_N berücksichtigen nicht die Polarität der Bindungen. Nach der Lewis–Langmuir Oktett–Theorie werden Elektronen der Valenzschalen als ganze Zahlen gezählt, so zählt nach dieser formalen Definition jede Bindung als 1 ($\text{PF}_5 \rightarrow 5$), ohne Rücksicht auf die Polarität der entsprechenden Bindungen. In der Regel besteht jede Bindung aber aus einem kovalenten und einem ionischen Anteil. Z.B. liegt die PO–Doppelbindung in den Phosphinoxiden ganz auf der Seite $\text{>P}^\oplus\text{--}\overline{\text{O}}^\ominus$, d.h. bei *einer* Kovalenz und einer ionischen Bindung. Musher neigt aber dazu, die Anzahl der Elektronenpaare in einer Atomvalenzschale mit der Anzahl der LMO's, die diesem Atom mehr oder weniger nahe sind, gleichzusetzen. Halgren, Brown, Kleier und Lipscomb [259] weisen darauf hin, dass Systeme, die nicht nur durch eine Lewis–Formel beschreibbar sind, typischerweise fünf oder mehr LMO's an einem Zentrum besitzen (z.B. 6 LMO's am Kohlenstoff im CO_2 , $|\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{O}|$). Diese scheinbare Verletzung der Oktettregel beruht darauf [259], dass LMO's unabhängig von ihrer Polarisierung einem Atom zugerechnet werden. Die Tatsache, dass im CO_2 mehr als vier Valenz–LMO's mit Kohlenstoff verbunden sind, darf aber nach Lipscomb et al. [259] nicht zu der irrigen Annahme verleiten, dass die Valenzschale des Kohlenstoffs mehr als acht verschiedene Elektronen enthält.

Zum anderen gibt es kontroverse Ansichten über die “Anzahl der an der Bindung beteiligten AO's N_{AO} “. Ob ein AO an einer Bindung beteiligt ist, hängt von seiner Orbitalenergie, seiner räumlichen Ausdehnung und nicht nur von der Symmetrie des Moleküls ab.

Ausserdem wäre nach der Definition von Kutzelnigg Benzol eine hypervalente Elektronenmangelverbindung (D_{6h} ; $N_{AO}^C = 4$, $N_N^C = 5$, $N_{VB}^C = 4$).

Nach Lipscomb et al. [259] sollte die Valenz deshalb so formuliert werden, dass Hy-

pervalenz einer dezidierten Verletzung der Oktettregel entspricht. Um festzustellen, ob in einem molekularen System die Oktettregel für ein Atom verletzt ist, benötigt man eine Definition der Valenz, die für eine unpolare kovalente Einfachbindung auf eine Bindungsordnung von ungefähr 1, für eine unpolare kovalente Zweifachbindung auf eine Bindungsordnung von ungefähr 2 usw. führt. Es zeigt sich, dass eine Definition der Valenz, die auf Wibergs Bindungsordnungen basiert (siehe die Seite 39), diese Bedingung erfüllt. So beträgt der Wiberg–Bindungsindex in der NAO–Basis beispielsweise für die CC–Einfachbindung des Ethans 1.043, für die CC–Doppelbindung des Ethylens 2.040, für die CC–Dreifachbindung des Acetylens 2.995 und für die NN–Dreifachbindung des N_2 –Moleküls 3.030 (MP2/6–311+G*). Insgesamt beträgt der Wiberg–Bindungsindex für ein Kohlenstoffatom im Ethan 3.922, für ein Kohlenstoffatom im Ethylen 3.951, für ein Kohlenstoffatom im Acetylen 3.943, für ein Kohlenstoffatom im Cyclobutadien 3.972 und für ein Kohlenstoffatom im Benzol 3.973. Die Gesamtbindungsordnung liegt also für jedes Kohlenstoffatom nahe an 4 ($N_{BO} \approx 4$), d.h., die Oktettregel wird für keine der obigen Kohlenstoffverbindungen verletzt. Die Wiberg–Populationsanalysen sollen deshalb neben NLMO–Analysen (siehe die Seite 40), die Aufschluss darüber geben sollen, ob bei den betrachteten Verbindungen Valenzaufweitungen vorliegen, auf die nachfolgend zu untersuchenden Verbindungen angewendet werden und als Entscheidungskriterien dienen, um nach hypervalent oder nicht zu klassifizieren. Zur Analyse der Bindungsverhältnisse werden dann neben den LMO’s auch Natürliche Atomladungen und Bader–Analysen herangezogen, um Auskunft über den Bindungstyp und die Polarität der entsprechenden Bindungen zu erhalten. Lipscomb et al. [259] haben bei den von ihnen untersuchten Verbindungen (z.B. $CO_3^{2\ominus}$, N_2O , O_2NF , X_3PO , SCl_4) keine Verletzung der Oktettregel gefunden, sie fanden immer nur vier oder weniger Elektronenpaare an einem Atom.

Cioslowski [125] hat eine auf experimentell messbaren Größen basierende Interpretation der elektronischen Wellenfunktion für die “hypervalenten“ Moleküle H_2SO , H_2SO_2 , $(CH_3)_2SO$ und $(CH_3)_2SO_2$ durchgeführt. Dabei betrachtet er vier verschiedene Analysemethoden, wobei die ersten beiden Methoden auf der topologischen Theorie der “Atome

in Molekülen“ nach Bader [260] basieren: 1) die zweiten Ableitungen der Elektronendichte ($\vec{\nabla}^2 \rho$) an den “bond critical points“, die Auskunft über den kovalenten und den ionischen Charakter der SO-Bindungen geben; 2) Bader-Atomladungen; 3) GAP (Generalized Atomic Polar Tensors)-Atomladungen [261], die der Tensorspur der ersten Ableitungen des Dipolmoments $\vec{\mu}$ nach den kartesischen Koordinaten der entsprechenden Atome entspricht, z.B. für das Atom A: $Q_A^{GAP} = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial x_A} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_A} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_A} \right)$; 4) Bindungsordnungen, die auf lokalisierten NO's basieren [112, 125]. Nach diesen Methoden weisen die SO-Bindungen in den vier betrachteten Molekülen alle einen starken ionischen Charakter auf, und die SO-Bindungsordnungen betragen jeweils etwa eins ($>S^{\oplus}-\overline{O}^{\ominus}$ bzw. $>S^{2\oplus}(-\overline{O}^{\ominus})_2$). Cioslowski weist darauf hin, dass bei keiner der betrachteten Verbindungen die Oktettregel verletzt wird.

5.2.2 Zur Valenzaufweitung: 4e3c- bzw. stark polare 2e2c-Bindungen versus sp^3d -Hybride

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Verbindungen wie XeF_2 , NF_5 , PF_5 oder SF_6 existieren zwei unterschiedliche Modelle. Nach dem Modell von Pauling [262] sind auch d -AO's an der Bindung beteiligt, dies führt zu den sogenannten “ sp^3d -Hybriden“ (XeF_2 , NF_5 , PF_5) oder “ sp^3d^2 -Hybriden“ (SF_6) und der sogenannten “Valenzaufweitung“. Rundle und Hach [263] bzw. Pimentel [264] haben hingegen ein Modell vorgeschlagen, bei dem neben den “normalen“ 2e2c-Bindungen auch sogenannte “4-Elektronen-3-Zentren (4e3c)-Bindungen“ bzw. “stark polare 2-Elektronen-2-Zentren (2e2c)-Bindungen“ vorkommen, die keine oder nur eine geringe d -AO-Beteiligung aufweisen. Dieses Modell kommt ohne eine Valenzaufweitung aus.

Verschiedene quantenchemische Analysen der Wellenfunktionen, wie “Shared Electron Number“- und “Occupation Number“-Analysen [265] (siehe auch die Seite 44), Elektronendichte-Analysen [266] und Natürliche Populations-Analysen [267, 268] (siehe auch die Seite 40), weisen darauf hin, dass der d -AO-Beitrag zur Bindung viel geringer

ist als das Paulingsche sp^3d - oder sp^3d^2 -Hybridisierungsmodell verlangt und somit keine Valenzaufweitung vorliegt. So haben beispielsweise Reed und Weinhold [267] durch eine NLMO-Analyse an SF_6 gezeigt, dass für das Schwefelatom eine $sp^{1.7}d^{0.16}$ -Hybridisierung vorliegt. Der d -Orbital Beitrag der $sp^{1.7}d^{0.16}$ hybridisierten σ_{SF} -NLMO's beträgt somit weniger als 6%, also nur etwa $\frac{1}{6}$ tel von dem, was für “ideale“ sp^3d^2 -Hybride benötigt wird. D.h., die d -Beteiligung ist beim SF_6 klein, wir dürfen sie zwar absolut nicht vernachlässigen, wenn wir quantitative Ergebnisse erhalten wollen, aber bei qualitativen Überlegungen kann sie durchaus vergessen werden. Deshalb sollte man dem Rundleschen Modell einer 4e3c–Bindung den Vorzug geben.

Nach Lipscomb et al. [259] schließen sich jedoch die häufig diskutierten “alternativen“ 4e3c– und d -Orbital-Hybridisierungs-Schemata nicht gegenseitig aus, sondern repräsentieren vielmehr Grenzsituationen entlang einer kontinuierlichen Progression.

Interessant zu bemerken ist noch, dass in fast allen Lehrbüchern der anorganischen Chemie —als historische Reminiszenz— das Paulingsche Hybridisierungsmodell bevorzugt wird. So wird z.B. in dem Lehrbuch von Huheey [269] beim PF_5 von sp^3d -Hybridisierung gesprochen. Dem Lehrbuch von Shriver, Atkins und Langford [270] kann hingegen schon entnommen werden: “Neuere Berechnungen lassen erkennen, dass die traditionelle Erklärung die Rolle der d -Orbitale überbewertet... Als wichtiges Resultat lässt sich die Bindung im SF_6 -Molekül ohne die Benutzung von Schwefel- d -Orbitalen zur Oktetaufweitung beschreiben.“

5.2.3 Die CMO's bzw. LMO's der 4e3c– bzw. der stark polaren 2e2c–Bindungen

Die nachfolgenden Betrachtungen sind qualitativ, d.h. modellhaft vereinfacht. Eine genaue Rechnung, die auch d , f -Beimischungen berücksichtigt, würde keine grundlegend anderen Resultate liefern. Wir teilen die Bindungssituationen von Molekülen wie NF_5 , PF_5 bzw. XeF_2 folgendermaßen auf: Die 3 äquatorialen σ -Bindungen bzw. LP's des Zen-

tralatoms werden vereinfacht durch 2e2c-Bindungen bzw. 2e1c-LP's beschrieben (sp^2 -Hybride; eine genaue Rechnung liefert häufig auch geringe d -Beiträge, und die s, p -AO's liegen häufig nicht in der Verteilung sp^2 vor). Die beiden axialen σ -Bindungen werden dann durch 4e3c- bzw. stark polare 2e2c-Bindungen beschrieben (siehe die Abbildung 5.1). Dazu werden *ein* p -AO des Zentralatoms (eine genaue Rechnung liefert häufig auch geringe s - und d -Beiträge) und jeweils ein p -AO eines axialen Fluoratoms verwendet. Die drei p -AO's bilden dann drei Linearkombinationen, ein bindendes (b.) σ -CMO (C_1), ein nichtbindendes (n.b.) σ -CMO (C_2) und ein antibindendes (a.b.) σ -CMO (C_3). Das bindende CMO C_1 und das nichtbindende CMO C_2 werden dann mit je zwei Elektronen besetzt (zwei Elektronen stammen vom Zentralatom, und je ein Elektron stammt von den beiden Fluoratomen).

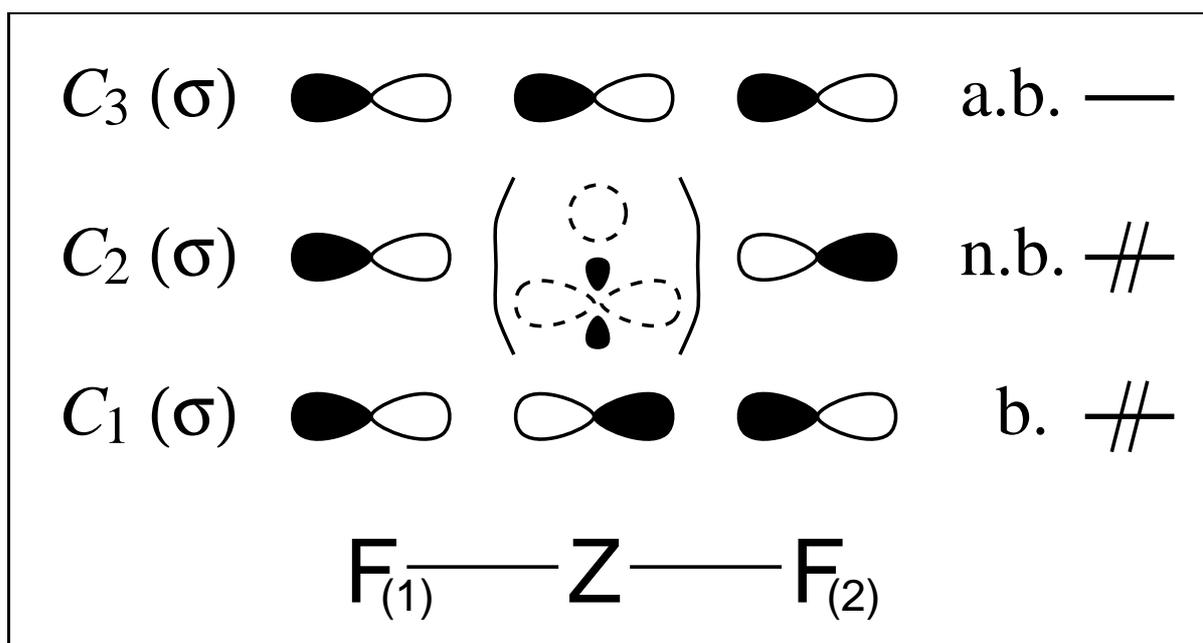


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der LCAO-MO's der 4e3c- bzw. der stark polaren 2e2c-Bindungen, die die beiden axialen σ -Bindungen beschreiben; ein p -AO vom Zentralatom (Z) und zwei p -AO's von den axialen Fluoratomen (F); das s - und das d_{z^2} -AO des Zentralatoms, die für diesen Bindungstyp nicht notwendig sind, aber durchaus beitragen können, sind gestrichelt dargestellt

Bevor wir uns die σ -LMO's der drei Moleküle anschauen, wollen wir die LMO's jeweils abschätzen. Die beiden CMO's, die an den axialen Bindungen beteiligt sind, lauten (siehe auch die Abbildung 5.1):

$$\begin{aligned} C_1 &= c_1 \cdot p_{F(1)} + c_2 \cdot (-p_Z) + c_1 \cdot p_{F(2)} \\ C_2 &= c_3 \cdot p_{F(1)} + c_4 \cdot g_Z - c_3 \cdot p_{F(2)} \end{aligned} \quad (5.3)$$

mit c_i : LCAO-MO-Koeffizienten, p : p_z -AO, g : gerades Orbital (s , d_{z^2} oder s - d -Hybrid) und Z : Zentralatom. Mit der unitären Transformationsmatrix:

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad (5.4)$$

die die CMO's auf die LMO's transformiert, ergeben sich die LMO's zu:

$$\begin{aligned} L_{1,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [C_1 \pm C_2] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(c_1 \pm c_3) \cdot p_{F(1)} + c_2 \cdot (-p_Z) \pm c_4 \cdot g_Z + (c_1 \mp c_3) \cdot p_{F(2)}] . \end{aligned} \quad (5.5)$$

Unterscheiden wir nun aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Liganden und Zentralatom drei Fälle: **Fall 1**) der Elektronegativitätsunterschied zwischen Liganden und Zentralatom ist groß, wobei die Liganden elektronegativer sind (ΔEN groß), wie bei PF_5 ; **Fall 2**) der Elektronegativitätsunterschied zwischen Liganden und Zentralatom ist klein (ΔEN klein), wie bei NF_5 ; **Fall 3**) der Elektronegativitätsunterschied zwischen Liganden und Zentralatom ist groß, wobei das Zentralatom elektronegativer ist ($-\Delta EN$ groß), wie bei $[\text{HFH}]^\ominus$. Ignorieren wir zunächst einmal die s - und d_{z^2} -AO-Beiträge des Zentralatoms, so erhalten wir für die LCAO-MO-Koeffizienten der CMO's (die jeweils orthonormiert sein sollen) bzw. der LMO's etwa:

1) ΔEN groß (PF_5)	2) ΔEN klein (NF_5)	3) $-\Delta EN$ groß ($[\text{HFH}]^\ominus$)
$C_1 : \frac{1}{\sqrt{2}} \quad 0 \quad \frac{1}{\sqrt{2}}$	$C_1 : \frac{1}{2} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{2}$	$C_1 : \quad 0 \quad 1 \quad 0$
$C_2 : \frac{1}{\sqrt{2}} \quad -\frac{1}{\sqrt{2}}$	$C_2 : \frac{1}{\sqrt{2}} \quad -\frac{1}{\sqrt{2}}$	$C_2 : \frac{1}{\sqrt{2}} \quad -\frac{1}{\sqrt{2}}$
$L_1 : \quad 1 \quad 0 \quad 0$	$L_1 : 0.85 \quad 0.50 \quad -0.15$	$L_1 : 0.50 \quad 0.71 \quad -0.50$

(5.6)

Wir erhalten also im **Fall 1)** eine ionische Bindung (in weniger extremer Situation eine dative Delokalisierung des ionischen Elektronenpaares über die Nachbaratome), im **Fall 2)** 3-Zentren-LMO's mit einem schwach antibindenden Beitrag am dritten Atom und im **Fall 3)** ein 3-Zentren-LMO mit einem stark antibindenden Beitrag am dritten Atom. Wir erhalten somit eine *3-Zentren-Bindung*, wenn das Zentralatom zum einen nur *ein* (p) AO stark zur Bindung beisteuert (und andere (s - oder d_{z^2} -)AO's kaum) und zum anderen das Zentralatom elektronegativer als oder ähnlich elektronegativer wie die Liganden ist. Es tritt dann ein Orthogonalisierungsproblem auf, und das Pauli-Prinzip erzwingt den hinteren Schwanz, so dass wir anstatt zwei $2e2c$ -Bindungen eine $4e3c$ -Bindung erhalten. Für den **Fall 1)** ist aufgrund der starken Polarität der F-Z-F-Dreizentrenbindung der LCAO-MO-Koeffizient c_2 des Zentralatom-AO's p_z dem Betrage nach klein, und somit ist auch $c_1 \approx c_3$. Deshalb erhalten wir gut lokalisierte und *stark polarisierte 2-Zentren-LMO's* und für obigen Extremfall sogar an den Fluoratomen *lokalisierte 1-Zentren-LMO's*.

Falls das Zentralatom nicht nur ein (p) AO zur Bindung beisteuert, sondern s und p oder p und d am Zentralatom ähnlich stark mischen (aufgrund der geringen Energieunterschiede und/oder günstiger Überlappungen der s, p, d -AO's), so erhalten wir *2-Zentren-LMO's*, wenn $c_1 \approx c_3$ und $c_2 \approx c_4$ ist, und polare LMO's, wenn $c_1 + c_3$ sehr unterschiedlich zu $c_2 + c_4$ ist (siehe oben).

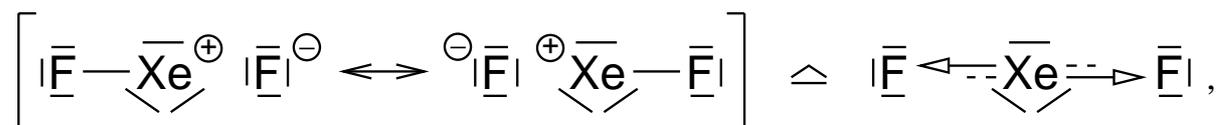
5.2.4 XeF₂, NF₅, PF₅

XeF₂-Molekül

Eine NLMO-Analyse an **Xenondifluorid** zeigt, dass für das Xenonatom in axialer Richtung eine $s^{0.003}p^{1.0}d^{0.042}$ -Hybridisierung vorliegt. Die d -Orbital Beiträge (die viel größer sind als beim Stickstoffatom des NF₅ und vergleichbar groß sind wie beim Phosphoratom des PF₅; siehe weiter unten) der σ_{XeF} -NLMO's betragen etwa 4%, also nur etwa $\frac{1}{5}$ tel von dem, was für "ideale" sp^3d -Hybride benötigt wird. s -Orbital Beiträge liegen in axialer

chen Atomladungen (Xe: +1.195, F: -0.597) bestätigen die Ladunganhäufungen an den Fluoratomen und die starke Polarität der XeF-Bindungen. Auch eine Bader-Analyse weist für die XeF-Bindungen auf *ionische Beiträge* hin, da wir für die zweiten Ableitungen der Elektronendichte ($\vec{\nabla}^2 \rho$) an den "bond critical points" der XeF-Bindungen positive Werte erhalten (+0.222). D.h., am Xenon befinden sich zwar fünf Elektronenpaare, aber zwei Elektronenpaare (LMO's) sind stark zum Fluor hin polarisiert.

Die kaum vorhandene Valenzaufweitung und eine Wiberg-Populationsanalyse (der Wiberg-Bindungsindex in der NAO-Basis (siehe die Seite 39) beträgt für die Xe-F Bindung 0.546, und insgesamt beträgt der Wiberg-Bindungsindex für das Xenon 1.092, d.h., mit den drei LP's ist $N_{BO} \approx 4$) weisen darauf hin, dass beim XeF₂ **keine Hypervalenz** vorliegt. Die stark polare 4e3c-Bindungssituation des XeF₂ lässt sich folgendermaßen veranschaulichen:



wobei die polarisierten Bindungen durch Pfeile und der 3c-Charakter durch Strichlinien dargestellt werden.

NF₅-Molekül

Eine NLMO-Analyse an **Stickstoffpentafluorid** zeigt, dass für das Stickstoffatom in axialer Richtung eine $sp^{3.76}d^{0.04}$ - und in äquatorialer Richtung eine $sp^{1.66}d^{0.01}$ -Hybridisierung vorliegt. Die Hybridisierungen in axialer bzw. äquatorialer Richtung sind also recht verschieden. Die *d*-Orbital Beiträge der axialen bzw. äquatorialen σ_{NF} -NLMO's betragen weniger als 1%, also nur etwa $\frac{1}{20}$ tel von dem, was für "ideale" sp^3d -Hybride benötigt wird. Die *s*-Orbital Beiträge sind hingegen beträchtlich, im Gegensatz zum XeF₂. Beim NF₅ liegt somit **keine** nennenswerte **Valenzaufweitung** wohl aber merkliche *sp*-Hybridisierung vor.

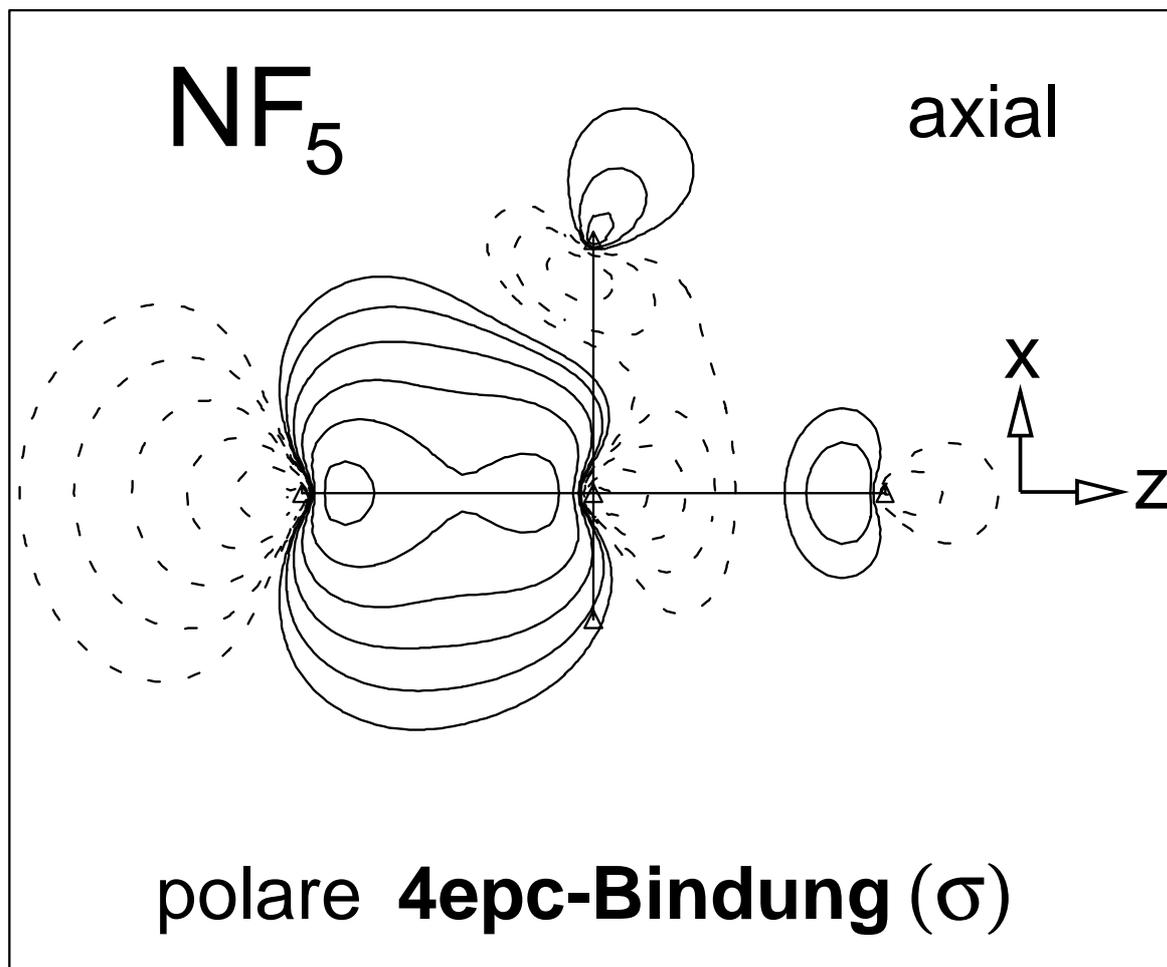


Abbildung 5.3: Eines von zwei äquivalenten axialen σ -LMO's des NF_5 ; die Atomkern-Positionen sind durch kleine Dreiecke symbolisiert, links und rechts die beiden axialen Fluore, im Zentrum Stickstoff, oben ein äquatoriales Fluor, unten zwei weitere äquatoriale Fluore (durch nur ein Dreieck symbolisiert), wobei ein Fluor vor und ein Fluor hinter der Projektionsebene liegt; Konturlinienwerte: $\pm 0.01875 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$

Kürzlich konnten v.R. Schleyer, Schaefer und Bettinger [271] unter Zuhilfenahme von höherkorrelierten quantenchemischen Methoden zeigen, dass das trigonal-bipyramidale NF_5 eine in der Gasphase isolierbare Verbindung sein könnte. Siehe auch die Vorarbeiten von Ewig und Van Wazer [272] sowie Michels und Montgomery [273]. Betrachten wir die axiale F-N-F Bindungssituation des NF_5 . In Abbildung 5.3 ist eines von zwei äquivalen-

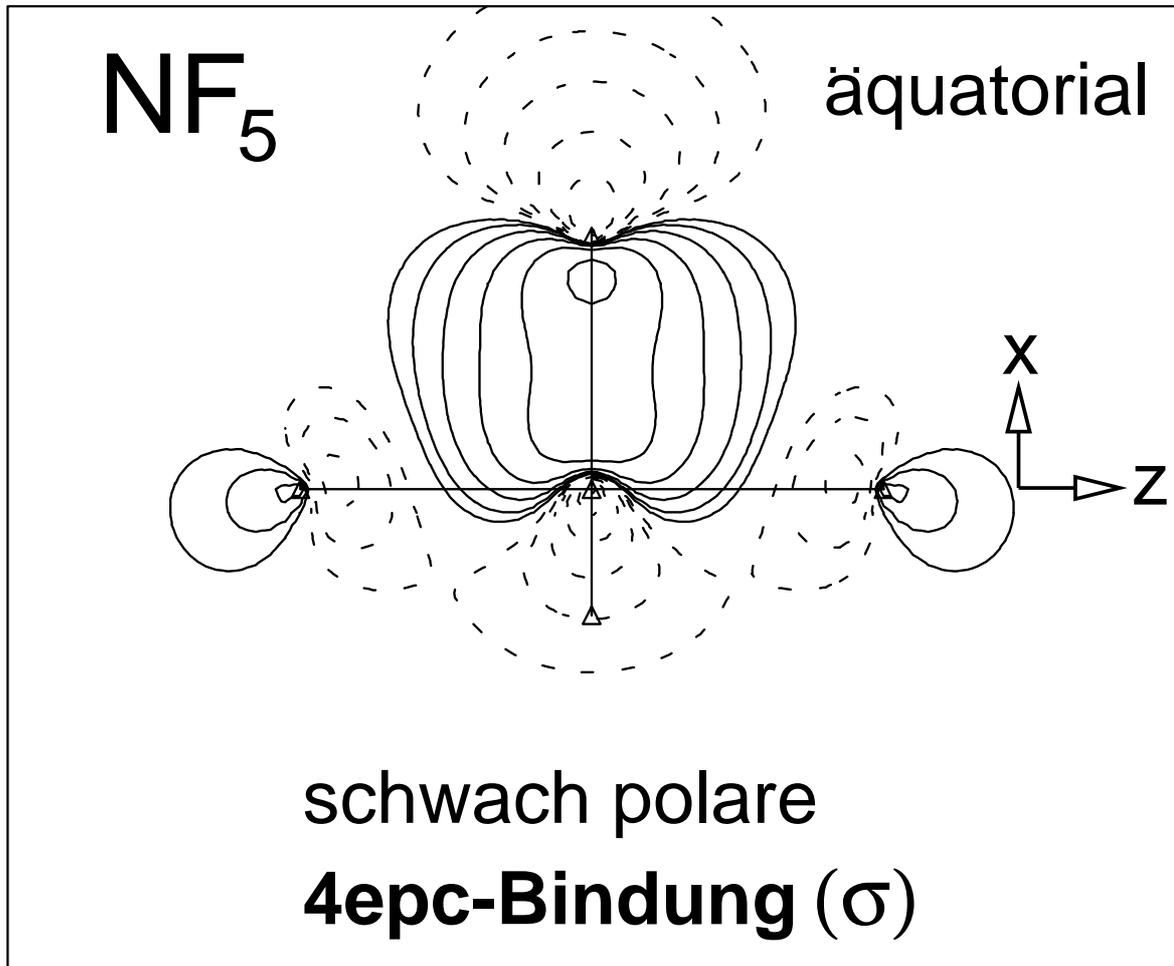


Abbildung 5.4: Eines von drei äquivalenten äquatorialen σ -LMO's des NF_5 ; Molekülgeometrie und Konturlinienwerte wie bei der Abbildung 5.3

ten axialen σ -LMO's des NF_5 wiedergegeben. Die beiden **axialen** LMO's beschreiben eine polare **4epc-Bindungssituation** (wobei p für poly steht) und unterscheiden sich nicht sehr von den entsprechenden LMO's des XeF_2 (abgesehen von dem beim XeF_2 nicht möglichen Polyzentren-Charakter und der geringeren Polarität der NF-Bindungen). Die beiden axialen σ -LMO's des NF_5 weisen nämlich vier schwach antibindende Beiträge am gegenüberliegenden Atom sowie an den äquatorialen Fluoratomen "um die Ecke" auf und sind ebenfalls (wenn auch schwächer) zum elektronegativeren Fluor hin polarisiert, so dass hier *polare* Polyzentren-Bindungen vorliegen. Die Natürlichen Atomladungen (N:

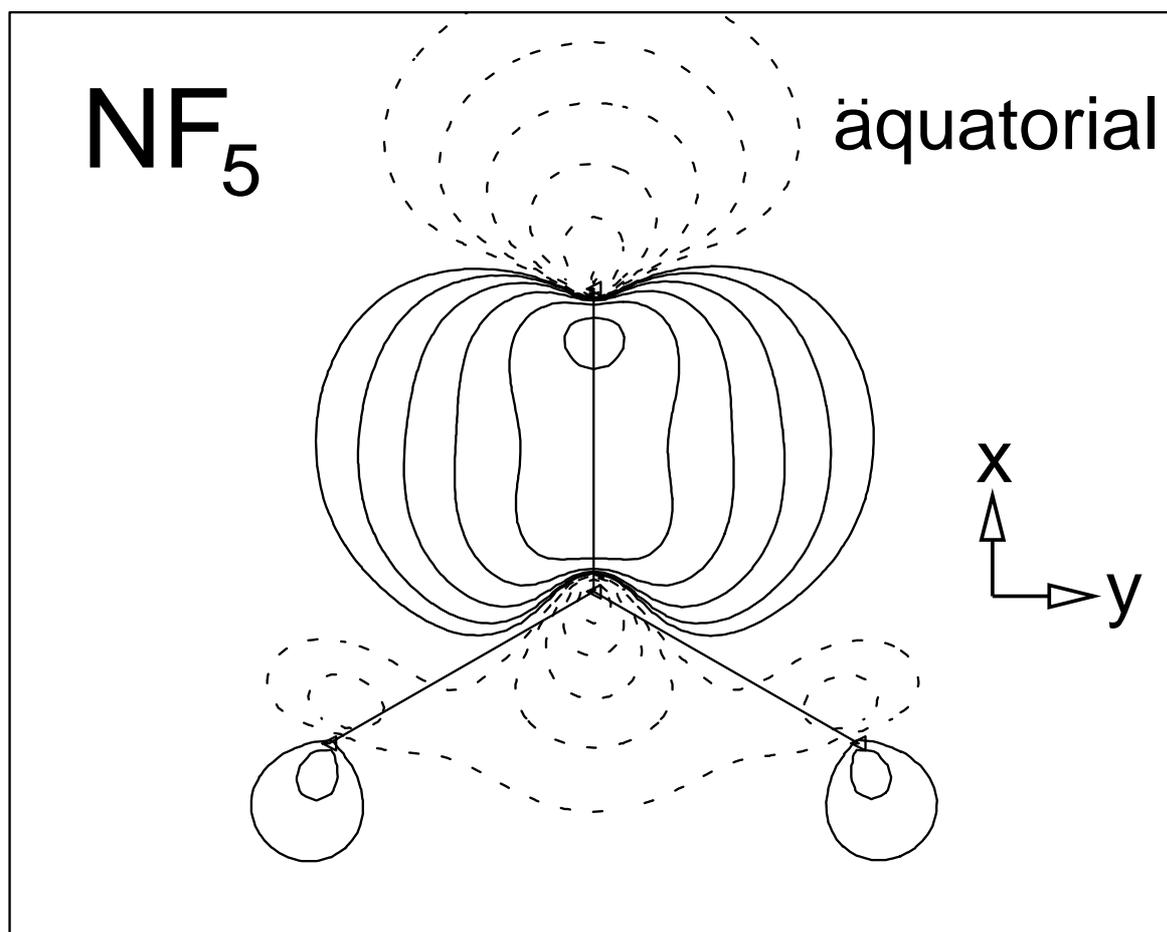


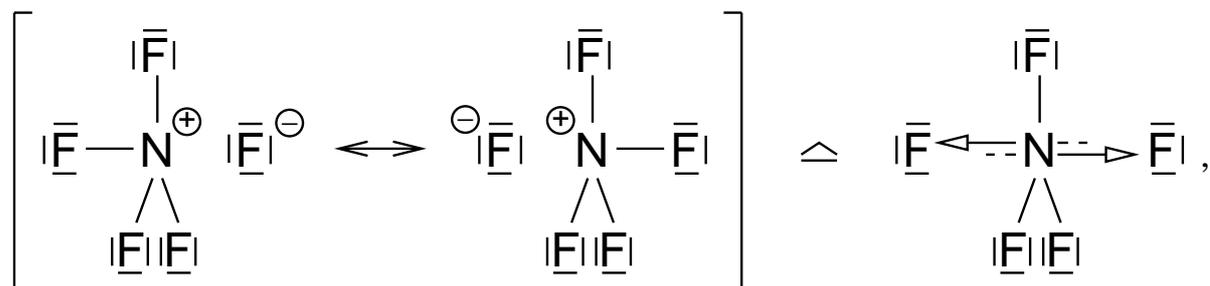
Abbildung 5.5: Schnitt entlang der xy -Ebene des äquatorialen LMO's der Abb. 5.4; die Atomkern-Positionen sind durch kleine Dreiecke symbolisiert, aussen die drei äquatorialen Fluore und im Zentrum Stickstoff; Konturlinienwerte wie bei der Abb. 5.3

+1.025, $F_{ax.}$: -0.365) bestätigen die Ladungsanhäufungen an den axialen Fluoratomen und die im Vergleich zu den XeF-Bindungen etwas geringere Polarität der axialen NF-Bindungen. Auch eine von Michels und Montgomery [273] durchgeführte Bader-Analyse weist (im Vergleich zu den XeF-Bindungen) für die axialen NF-Bindungen auf etwas *schwächere ionische Beiträge* hin, da man für die zweiten Ableitungen der Elektronendichte an den "bond critical points" der axialen NF-Bindungen etwas kleinere positive Werte erhält (+0.027).

Die drei **äquatorialen** σ -Bindungen lassen sich ebenfalls als **4epc-Bindungen** be-

schreiben, da die äquatorialen LMO's jeweils schwach antibindende Beiträge an den beiden axialen Positionen (siehe die Abbildung 5.4) und schwach antibindende Beiträge an den beiden anderen äquatorialen Positionen (siehe die Abbildung 5.5) aufweisen. Jedoch sind die äquatorialen NF-Bindungen nur *schwach polar*, sie sind im Vergleich zu den axialen NF-Bindungen schwächer zum elektronegativeren Fluor hin polarisiert. Die betragsmäßig kleinen Natürlichen Atomladungen an den äquatorialen Fluoratomen ($F_{\text{äq.}}$: -0.098) bestätigen die geringere Polarität der äquatorialen NF-Bindungen. Auch die von Michels und Montgomery [273] durchgeführte Bader-Analyse weist für die drei äquatorialen NF-Bindungen auf *kovalente* Bindungen hin, da man für die zweiten Ableitungen der Elektronendichte an den "bond critical points" dieser Bindungen stark negative Werte erhält (-0.770).

Die kaum vorhandene Valenzaufweitung und eine Wiberg-Populationsanalyse (der Wiberg-Bindungsindex in der NAO-Basis beträgt für die axialen N-F Bindungen jeweils 0.627 und für die äquatorialen N-F Bindungen jeweils 0.925, und insgesamt beträgt der Wiberg-Bindungsindex für das zentrale Stickstoffatom 4.028, d.h. $N_{BO} = 4$) weisen darauf hin, dass auch beim NF_5 **keine Hypervalenz** vorliegt. Dieses Resultat stimmt mit dem von v.R. Schleyer et al. [271] überein, die feststellen, dass beim NF_5 weder eine Verletzung der Oktettregel noch eine Valenzaufweitung vorliegt. Die Bindungssituation des NF_5 lässt sich folgendermaßen veranschaulichen:



wobei die polarisierten axialen Bindungen durch Pfeile und die kovalenten äquatorialen Bindungen durch Striche dargestellt werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der 3c-Charakter nur bei den axialen Bindungen angedeutet.

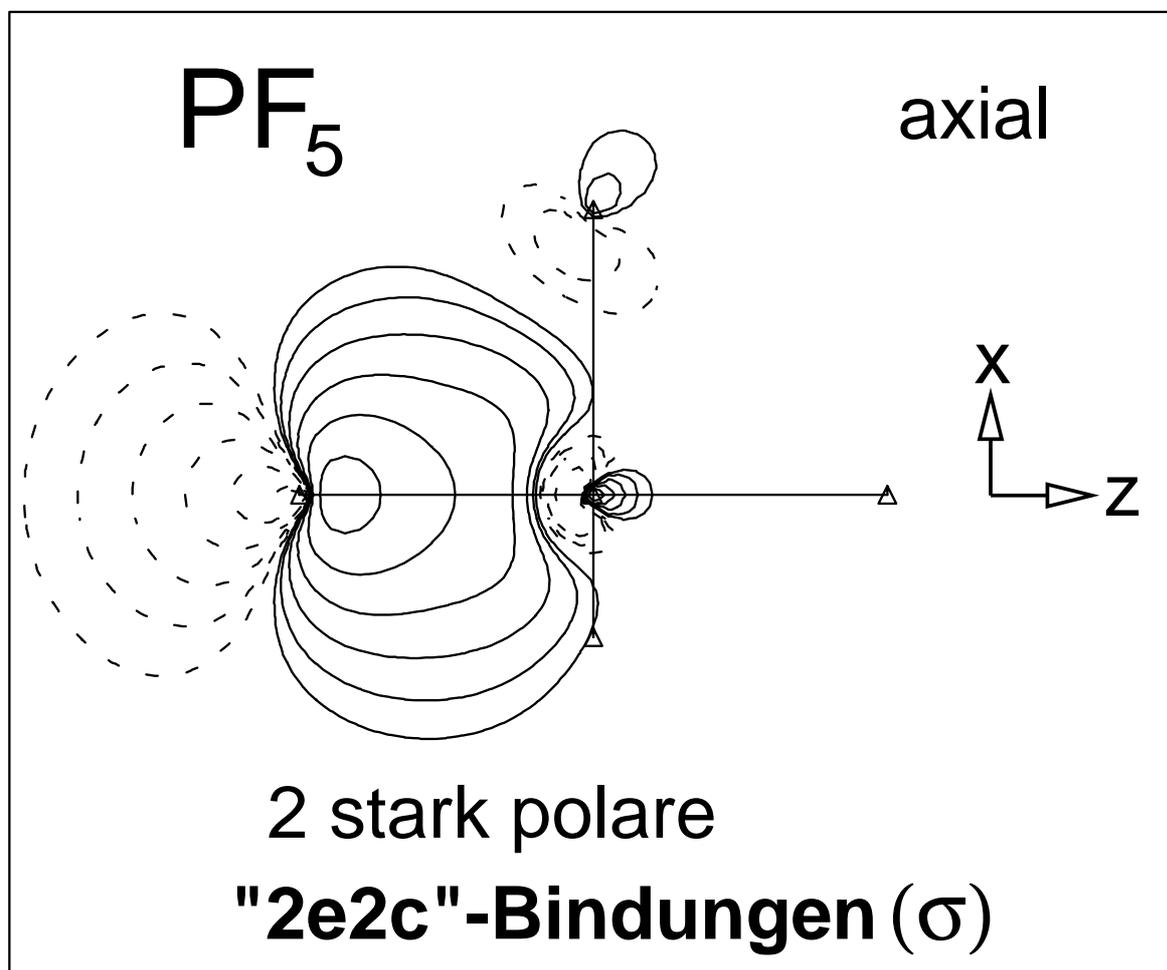
PF₅-Molekül

Abbildung 5.6: Eines von zwei äquivalenten axialen σ -LMO's des PF₅; Molekülgeometrie und Konturlinienwerte wie bei der Abbildung 5.3

Eine NLMO-Analyse an **Phosphorpentafluorid** zeigt, dass für das Phosphoratom in axialer Richtung eine $sp^{1.82}d^{0.12}$ - und in äquatorialer Richtung eine $sp^{1.63}d^{0.09}$ -Hybridisierung vorliegt. Die Hybridisierungen in axialer bzw. äquatorialer Richtung sind also recht ähnlich und —ungewöhnlicherweise— bei dieser Verbindung der zweiten Achterperiode ausgeprägter als bei der N-Verbindung. Die d -Orbital Beiträge (die viel größer sind als beim Stickstoffatom des NF₅ und vergleichbar groß sind wie beim Xenonatom des XeF₂) der axialen bzw. äquatorialen σ_{PF} -NLMO's betragen etwa 4%, also nur etwa

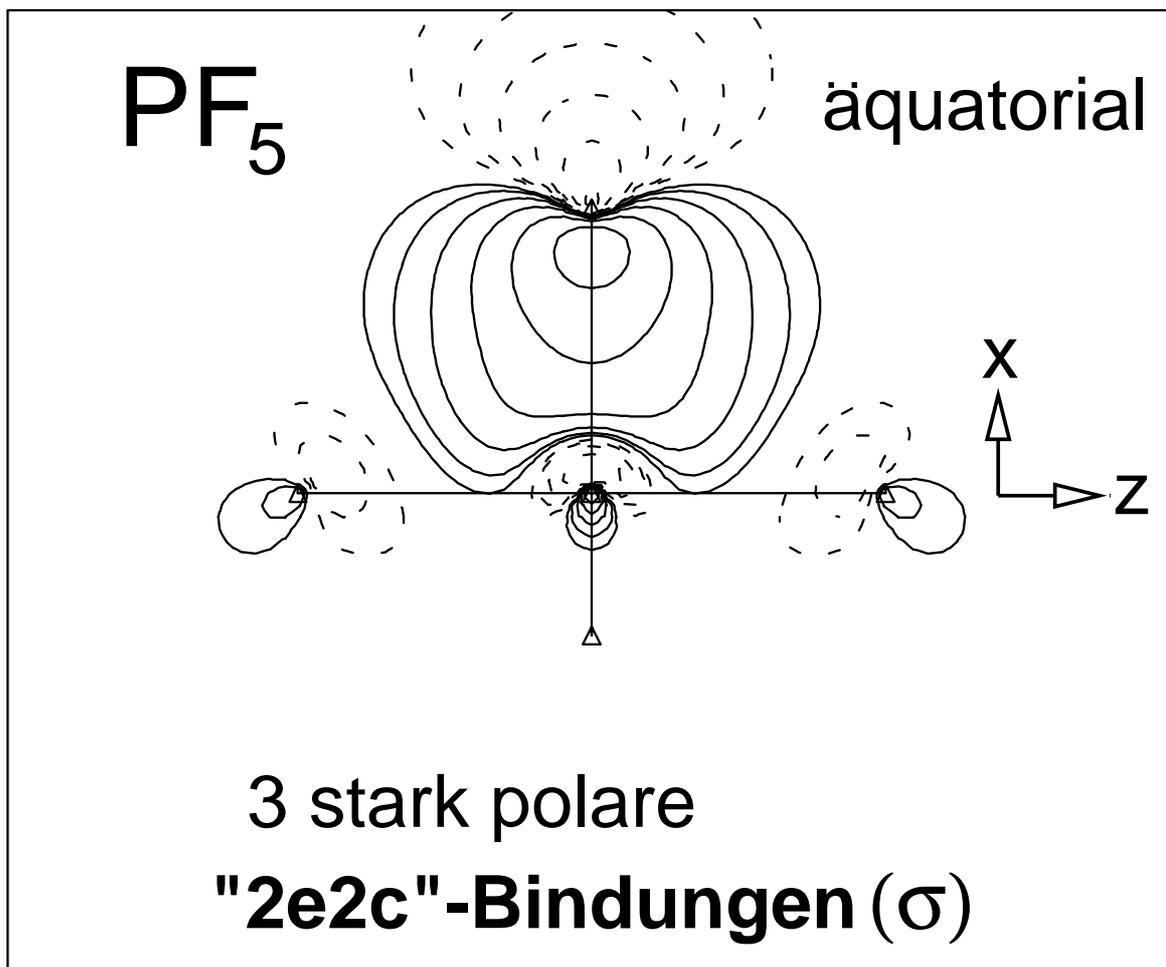


Abbildung 5.7: Eines von drei äquivalenten äquatorialen σ -LMO's des PF₅; Molekülgeometrie und Konturlinienwerte wie bei der Abbildung 5.3

$\frac{1}{5}$ tel von dem, was für "ideale" sp^3d -Hybride benötigt wird. Die s-Orbital Beiträge sind hingegen beträchtlich, wie beim NF₅ und im Gegensatz zum XeF₂. Beim PF₅ liegt somit **keine** nennenswerte **Valenzaufweitung** wohl aber merkliche sp -Hybridisierung vor.

Ersetzen wir im Stickstoffpentafluorid das Stickstoff- durch ein Phosphoratom, so erhalten wir einen merklichen Unterschied in den Bindungsverhältnissen. In Abbildung 5.6 ist eines der zwei äquivalenten axialen σ -LMO's des PF₅ wiedergegeben [274]. Die beiden **axialen** LMO's sind *stark* zum elektronegativeren Fluor hin *polarisiert* und vom **"2e2c"-Typ**. Aus der Abbildung 5.6 ist ersichtlich, dass sich das LMO nicht über das

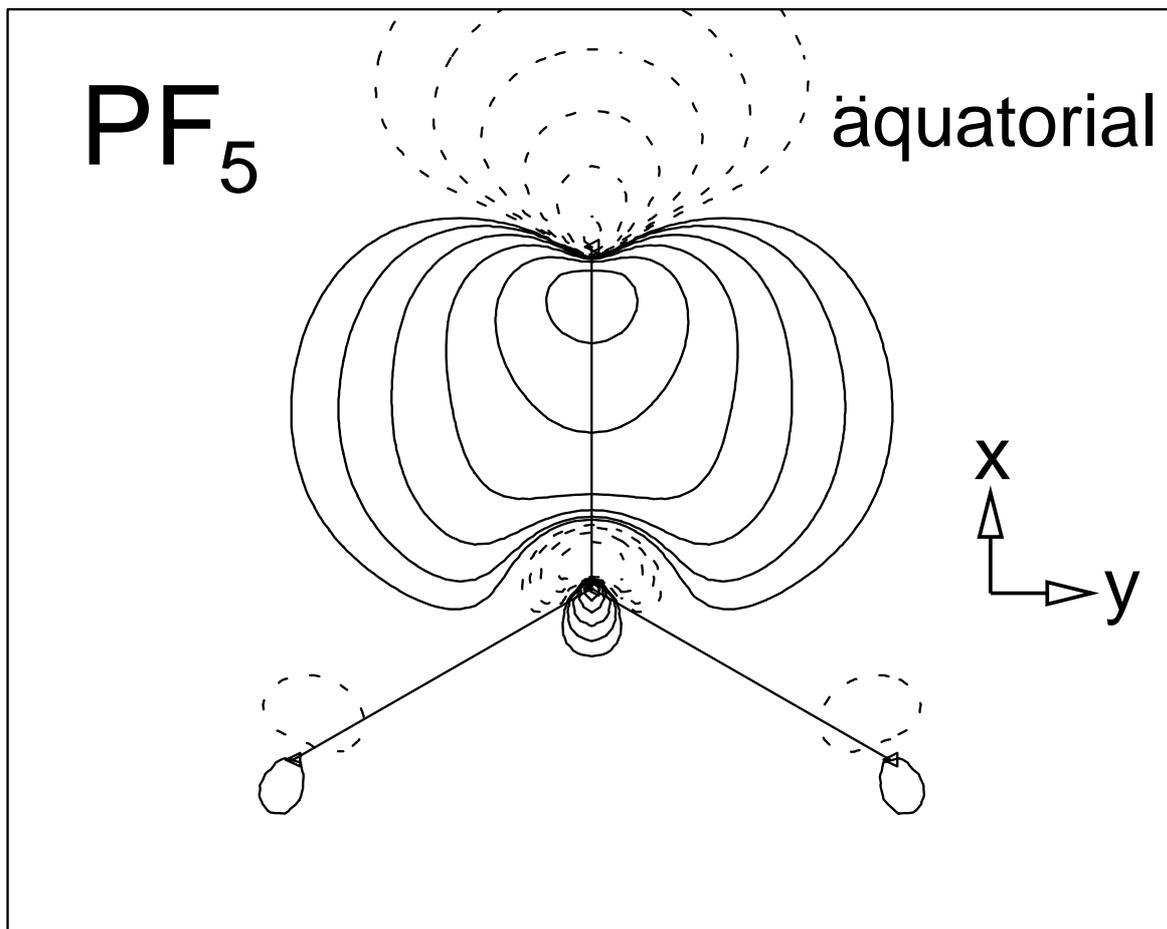


Abbildung 5.8: Schnitt entlang der xy -Ebene des äquatorialen LMO's der Abbildung 5.7; Molekülgeometrie und Konturlinienwerte wie bei der Abbildung 5.5

dritte Atom erstreckt (rechts weist das LMO keine Beiträge auf). Die antibindenden Beiträge am gegenüberliegenden Atom und "um die Ecken" sind beim PF_5 sehr klein, so dass im Vergleich zu NF_5 bzw. XeF_2 mehr 2e2c- als 4epc- bzw. 4e3c-Charakter vorliegt (der Übergang von einer 4epc- zu einer 2e2c-Bindungssituation ist kontinuierlich, so dass irgendwo eine Grenze gezogen werden muss).

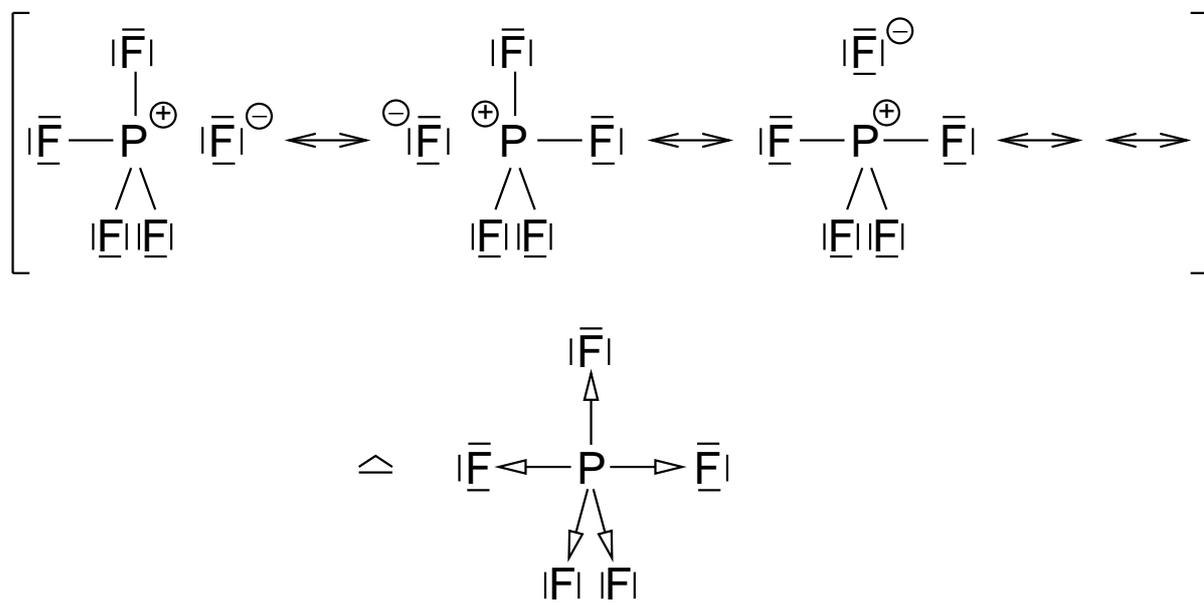
Die 3 **äquatorialen** σ -Bindungen lassen sich ebenfalls eher als "2e2c"-Bindungen beschreiben, da sie wie die axialen LMO's jeweils schwache antibindende Beiträge an den beiden axialen Positionen (siehe die Abbildung 5.7) und sehr schwache antibindende Beiträge an den beiden anderen äquatorialen Positionen aufweisen (siehe die Abbildung 5.8).

Die äquatorialen LMO's sind ebenfalls *stark* zum elektronegativeren Fluor hin *polarisiert* (siehe die Abbildung 5.7).

Die Natürlichen Atomladungen (P: +2.851, $F_{ax.}$: -0.594, $F_{äq.}$: -0.555) bestätigen die Ladungsanhäufungen an den axialen und äquatorialen Fluoratomen und die starke Polarität aller fünf PF-Bindungen. Auch eine von Michels und Montgomery [273] durchgeführte Bader-Analyse weist für die axialen und äquatorialen Bindungen des PF_5 auf *starke ionische Beiträge* hin, da man für die zweiten Ableitungen der Elektronendichte an den "bond critical points" der axialen und äquatorialen PF-Bindungen große positive Werte erhält (ax.: +1.145, äq.: +1.325). Für PF_5 liegt somit für jede der fünf PF-Bindungen eine *ionische/kovalente Bindungssituation* vor.

Interessant zu bemerken ist, dass noch in keinem der uns bekannten anorganischen Lehrbücher (wie z.B. Holleman/Wiberg [275], Huheey [269], Shriver/Atkins/Langford [270], ...) beim PF_5 auf die ionische/kovalente Bindungssituation hingewiesen wird.

Die kaum vorhandene Valenzaufweitung und eine Wiberg-Populationsanalyse (der Wiberg-Bindungsindex in der NAO-Basis beträgt für die axialen P-F Bindungen jeweils 0.613 und für die äquatorialen P-F Bindungen jeweils 0.678, und insgesamt beträgt der Wiberg-Bindungsindex für das zentrale Phosphoratom 3.26, d.h. $N_{BO} = 3\frac{1}{4}$) weisen darauf hin, dass beim PF_5 **keine Hypervalenz** vorliegt. Die stark polare $2e2c$ -Bindungssituation lässt sich durch die folgenden Strichformeln veranschaulichen:



Solch eine Bindungssituation tritt auf, wenn die Liganden viel elektronegativer als das Zentralatom sind.

5.2.5 H₂CYN (Y = N, P, As)

Cooper, Gerratt, Raimondi und Wright [276] kommen aufgrund einer “Spin-Coupled (VB)“-Rechnung an Diazomethan zu dem Resultat, dass das zentrale Stickstoffatom an fünf kovalenten Bindungen teilnimmt: H₂C=N≡N|. Kahn, Hehre und Pople [242] kommen aufgrund von berechneten und experimentellen Bindungslängen und aufgrund von Energieunterschieden zwischen RHF (closed-shell) und UHF (open-shell) Singulett-Wellenfunktionen zu dem gleichen Resultat und bezeichnen Diazomethan als eine “hypervalente Struktur“ [242]: H₂C=N≡N|. Danach wäre das mittlere Stickstoffatom 5-wertig!

Ersetzen wir darüber hinaus das mittlere Stickstoffatom durch ein Phosphor- oder ein Arsenatom, dann gibt es Chemiker, die die Meinung vertreten, dass nun eine Valenzaufweitung vorliegt und somit Hypervalenz möglich ist.

Oben haben wir bereits darauf hingewiesen, dass eine Valenzaufweitung (wie *sp³d*-Hybride) bei diesen Verbindungstypen vermutlich keine Rolle spielt [265–268], und vorweg gesagt, haben wir hinsichtlich der Frage nach Hypervalenz *hier* keinen nennenswerten Unterschied zwischen Stickstoff, Phosphor und Arsen feststellen können.

H₂CN₂-Molekül

Eine NLMO-Analyse an **Diazomethan** zeigt, dass das zentrale Stickstoffatom für die CN- π - und die NN- π -Bindung so gut wie nur ein *p*-Orbital beisteuert, da für diese Bindungen keine *s*-Orbital Beiträge vorliegen und die *d*-Orbital Beiträge der π_{CN} - bzw. der π_{NN} -NLMO's ungefähr nur 0.2% betragen. Beim H₂CNN liegt somit **keine Valenzaufweitung** vor.

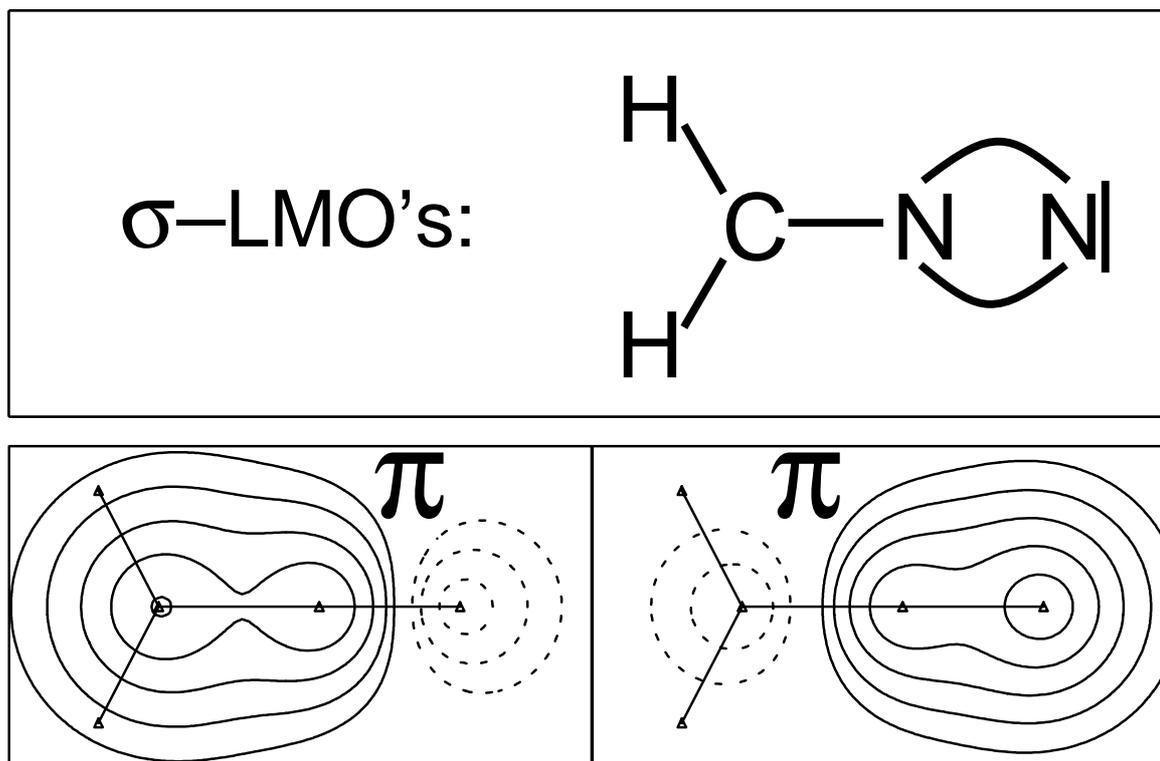
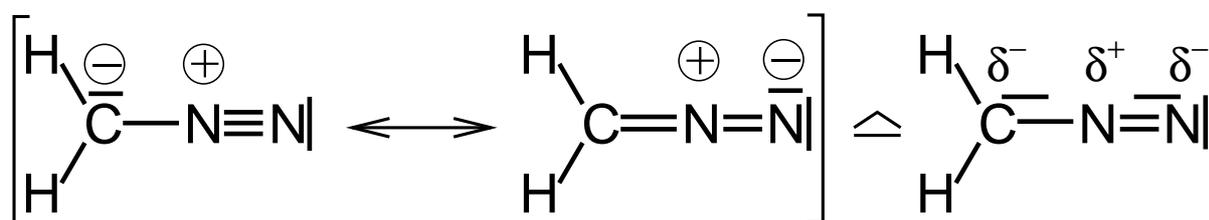


Abbildung 5.9: LMO's des Diazomethans; oben: schematische Wiedergabe der σ -LMO's; unten: die beiden π -LMO's (30 pm oberhalb der Molekülebene); Konturlinienwerte: $\pm 0.01875 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$

In der Abbildung 5.9 sind vom Diazomethan die σ -LMO's schematisch und die beiden π -LMO's als Konturplots wiedergegeben. Die π -LMO's sind keine typischen 2-Zentren Orbitale, sondern sie weisen etwas 3-Zentren-Charakter auf, d.h., es liegt hier eine 4e3c-Bindungssituation vor. Die π -LMO's besitzen nämlich auf den Nachbarbindungen etwas N-N bzw. C-N Antibindungscharakter (kleiner negativer Orbitallappen am endständigen N- bzw. am C-Atom, siehe die Abbildung 5.9 links unten bzw. rechts unten) mit einem Orbitalknoten zwischen diesen Atomen. Ausserdem sind die π -LMO's vom mittleren N- zum C-Atom (siehe die Abbildung 5.9 links unten) bzw. vom mittleren N- zum endständigen N-Atom (siehe die Abbildung 5.9 rechts unten) *schwach polarisiert*.

Die nicht vorhandene Valenzaufweitung und eine Wiberg-Populationsanalyse (der

Wiberg-Bindungsindex in der NAO-Basis beträgt für die C–N Bindung 1.456 und für die N–N Bindung 2.318, und insgesamt beträgt der Wiberg-Bindungsindex für das mittlere Stickstoffatom 3.782, d.h. $N_{BO} \approx 4$) weisen darauf hin, dass beim Diazomethan **keine Hypervalenz** vorliegt, d.h., das mittlere Stickstoffatom ist nicht mehr als kovalent 4-wertig! Dazu kommt aber ein ionischer Beitrag ähnlich den Phosphin-Oxiden $R_3\equiv P^\oplus-\bar{O}^\ominus$. Die 4e3c-Bindungssituation des Diazomethans lässt sich folgendermaßen darstellen:



Bei der rechten Strichformel wird die “1.5-fach“- bzw. “2.5-fach“-Bindung des Diazomethans entsprechend wiedergegeben. Auf die Darstellung des 3c-Charakters wird hier aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

H₂CPN- und H₂CAsN-Molekül

Eine NLMO-Analyse an H₂CPN zeigt, dass für das Phosphoratom für die CP- π -Bindung eine $p^{1.00}d^{0.03}$ - und für die PN- π -Bindung eine $p^{1.00}d^{0.01}$ -Hybridisierung vorliegt, und für das Arsenatom im H₂CAsN liegt für die CAs- π -Bindung eine $p^{1.00}d^{0.02}$ - und für die AsN- π -Bindung eine $p^{1.00}d^{0.01}$ -Hybridisierung vor. Die d -Orbital Beiträge dieser π -NLMO's betragen somit etwa 2%, und s -Orbital Beiträge liegen nicht vor. Beide Verbindungen weisen somit **keine** nennenswerte **Valenzaufweitung** auf.

Wird das mittlere Stickstoffatom des Diazomethans durch ein Phosphor- bzw. ein Arsenatom ersetzt, so erhalten wir H₂CPN bzw. H₂CAsN. Die Bindungssituation dieser Verbindungen unterscheidet sich nicht wesentlich von der des Diazomethans (im *Gegensatz* zu NF₅/PF₅). In der Abbildung 5.10 sind jeweils die beiden π -LMO's des H₂CPN und des H₂CAsN wiedergegeben. Diese LMO's weisen ebenfalls etwas 3-Zentren-Charakter

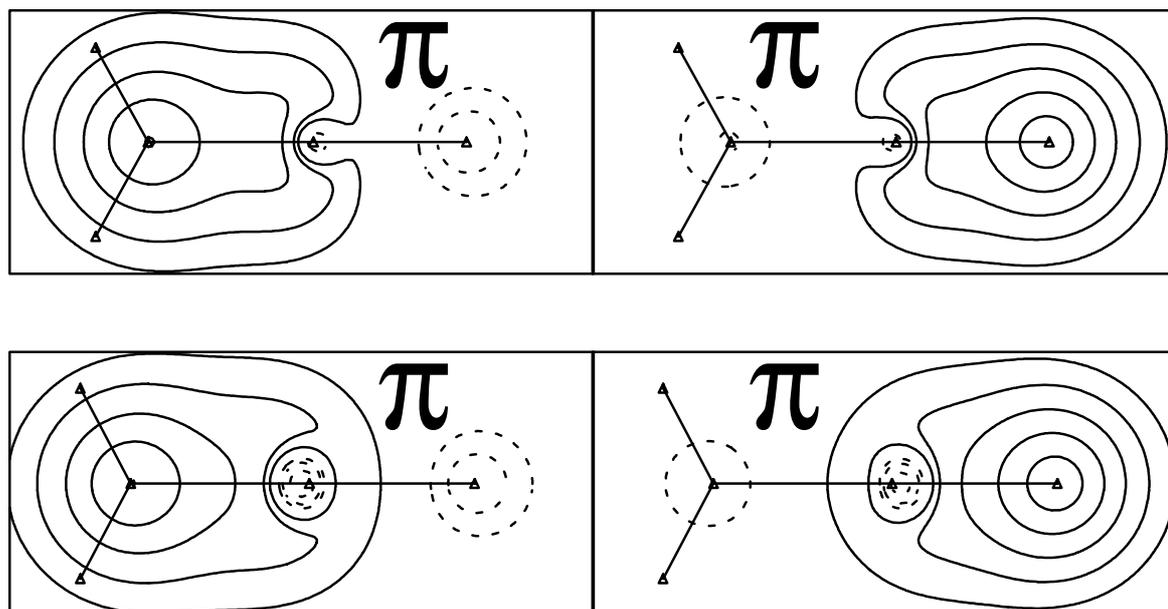


Abbildung 5.10: Die π -LMO's (30 pm oberhalb der Molekülebene) des H₂CPN (oben) und des H₂CAsN (unten); Konturlinienwerte: $\pm 0.01875 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$

auf und sind *polarisiert*. Für das H₂CPN beträgt der Wiberg-Bindungsindex in der NAO-Basis für die C-P Bindung 1.590 und für die P-N Bindung 2.392, und insgesamt beträgt der Wiberg-Bindungsindex für das Phosphoratom 3.991, d.h. $N_{BO} = 4$. Für das H₂CAsN erhalten wir für die C-As Bindung 1.572 und für die As-N Bindung 2.328, und insgesamt beträgt der Wiberg-Bindungsindex für das Arsenatom 3.907, d.h. $N_{BO} \approx 4$.

Die kaum vorhandene Valenzaufweitung und die Wiberg-Populationsanalyse weisen darauf hin, dass auch beim H₂CPN und beim H₂CAsN **keine Hypervalenz** vorliegt. Die 4e3c-Bindungssituation dieser Verbindungen ist äquivalent zu der des Diazomethans (siehe die obigen Strichformeln).

5.3 LMO's diverser Hexatrien-Motive

Nachfolgend wollen wir die Bindungsverhältnisse einiger Hexatrien-Motive unter Zuhilfenahme ihrer π -LMO's und einiger anderer Aromatizitätskriterien analysieren und der

Frage nachgehen, ob bei diesen Molekülen eine aromatische oder eine olefinische Bindungssituation vorliegt.

5.3.1 Das Konzept der Aromatizität und ihre Problematik

Die Aromatizität stellt keine physikalisch messbare Größe (Observable) dar, zu der ein hermitescher Operator korrespondiert, aufgrund dessen eindeutige Aussagen getroffen werden können, ob diese oder jene Verbindung aromatisch ist oder nicht. Deshalb verwendet man häufig die "typischen" Eigenschaften des Benzols, welches als der Prototyp eines Aromaten angesehen wird, als Referenzwerte. Ähneln die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Moleküls mehr oder weniger denen des Benzols, so wird diese Verbindung als mehr oder weniger aromatisch charakterisiert. Moleküle aus den verschiedensten Verbindungsklassen zählen heutzutage zu den Aromaten; so finden wir Moleküle mit aromatischem Charakter z.B. unter den mono- und polyzyklischen Kohlenwasserstoffen (wie z.B. Benzol, 1,6-Methano[10]annulen und Naphthalin), unter den zyklischen organischen Ionen (wie z.B. dem Cyclopentadienid-Anion und dem Cycloheptatrienyl-Kation), unter den heterozyklischen Verbindungen (wie z.B. Pyrrol und Thiophen); und sogar dreidimensionale Strukturen wie die Fullerene weisen einen gewissen aromatischen Charakter auf. Um festzustellen, ob bei einem Molekül Aromatizität vorliegt, wurde eine Menge von Kriterien aufgestellt, die grob in vier Gruppen eingeteilt werden können (siehe z.B. [243, 277]):

1. Kriterien bezüglich der energetischen Stabilität (thermodynamischen Stabilität) des Moleküls:

Hier verwendet man die Stabilisierungsenergie relativ zur "nichtaromatischen Referenz", in der keine "zyklische Elektronendelokalisation" auftritt, die sogenannte "Resonanzenergie". Eine hohe Resonanzenergie deutet auf einen aromatischen Charakter hin. Dabei gibt es zum einen eine gewisse Willkür in der Auswahl des Referenzmoleküls und zum anderen wird die Bestimmung der Resonanzenergie

problematisch, wenn zu ihrer Ermittlung die Energien verschiedener Moleküle mit unterschiedlichen Spannungen innerhalb des Molekülgerüsts (Winkel (Baeyer)–Spannung, LP–LP (Pitzer)–Abstoßung, ...) verglichen werden. Die Energiedifferenz zwischen dem betrachteten Molekül und dem Referenzmolekül beinhaltet dann nicht nur die Resonanzenergie, sondern auch den Energieunterschied aufgrund der unterschiedlichen Spannungsverhältnisse. Experimentell wird die Resonanzenergie z.B. aus Hydrierungsenthalpien bestimmt. Beispielsweise ermittelt man die Resonanzenergie des Benzols aus der Energiedifferenz der Hydrierungswärme des Benzols und der dreifachen Hydrierungswärme, die bei der Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan frei wird. Bei dieser Berechnung der Resonanzenergie werden allerdings die unterschiedlichen Spannungsverhältnisse in Benzol und Cyclohexen nicht berücksichtigt.

2. Kriterien bezüglich der Reaktivität (kinetischen Stabilität) des Moleküls:

Das Reaktionsverhalten des Benzols unterscheidet sich von dem Reaktionsverhalten anderer ungesättigter Verbindungen wie den Olefinen oder dem Cyclobutadien. Aromaten gehen lieber Substitutionsreaktionen als Additions- oder Eliminierungsreaktionen ein. So ist die elektrophile Substitution (S_E) eine für Aromaten typische Reaktion. Dieses sehr chemische Kriterium dient zur qualitativen Unterscheidung zwischen aromatischen und anderen ungesättigten Verbindungen. Aromatische und nicht- oder antiaromatische Verbindungen weisen somit für bestimmte Reaktionstypen unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten oder Aktivierungsenthalpien auf, so dass hiernach eine quantitative Erfassung des "Aromatizitätsgrades" vorgenommen werden kann.

3. Kriterien bezüglich der geometrischen Struktur des Moleküls:

Die CC–Bindungsabstände im Benzol sind alle gleich lang. Fasst man diese regelmäßige Molekülstruktur als typisch für Aromaten auf, so sollten die betrachteten Verbindungen um so aromatischer sein, je kleiner ihre Bindungslängenunterschiede sind. Um die Bindungslängenunterschiede in einem ringförmigen Molekül zu er-

fassen, können wir beispielsweise den folgenden Bindungslängenalternanz (BLA)-Parameter definieren:

$$BLA = \frac{|d_1 - d_n| + \sum_{i=1}^{n-1} |d_i - d_{i+1}|}{n} \quad (5.7)$$

mit n = Anzahl der CC-Bindungen im Ring und d_i = Länge der i -ten Bindung. BLA entspricht hier der durch die Anzahl der Bindungen dividierten Summe der betragsmäßigen Längenunterschiede benachbarter Bindungen, also ein gemittelter Bindungslängenunterschied. Für Benzol erhalten wir $BLA = 0$ pm und für Polyene $BLA \approx 13$ pm. Für 6-gliedrige Kohlenstoffringe mit D_{3h} -Symmetrie vereinfacht sich Gleichung 5.7 zu:

$$BLA = |d_1 - d_2| \quad . \quad (5.8)$$

Für heterozyklische Moleküle ist der BLA -Parameter nicht geeignet.

4. Kriterien bezüglich der magnetischen Eigenschaften des Moleküls:

Der diamagnetische Ringstrom stellt ein weiteres experimentelles Aromatizitätskriterium dar. Verdeutlichen wir uns diesen Sachverhalt am Beispiel des Benzols. Legen wir ein äusseres Magnetfeld (Primärfeld) senkrecht zur Molekülebene des Benzols an, so wird aufgrund der zyklischen Elektronenbewegung ein sogenannter "diamagnetischer Ringstrom" induziert. Dieser Ringstrom induziert seinerseits ein zweites Magnetfeld (Sekundärfeld), das gemäß der Lenzschen Regel dem Primärfeld entgegengerichtet ist. Das Sekundärfeld lässt sich näherungsweise durch das Feld eines Punktdipols im Zentrum des Rings beschreiben. Der Feldlinienverlauf zeigt dann, dass am Ort der Protonen (an der Aussenseite des Benzolrings) das induzierte Zusatzmagnetfeld parallel zum angelegten äusseren Magnetfeld ist, d.h., die Protonen sind insgesamt einem stärkeren Feld ausgesetzt. Die Protonenresonanz erfolgt daher schon bei geringerer Feldstärke, d.h., die Protonen werden entschirmt. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Signal bei tieferem Feld (man spricht hier von Tieffeldverschiebung), d.h. bei höherem δ -Wert. Umgekehrt sind Protonen

im Bereich ober- und unterhalb der Ringebene stärker abgeschirmt (d.h. höhere Feldstärke, Hochfeldverschiebung, kleinere δ -Werte). Bei antiaromatischen Verbindungen mit $[4n]-\pi$ -Elektronen tritt ein sogenannter "paramagnetischer Ringstrom" auf, dessen Einfluss auf die Protonenresonanz den Verhältnissen bei aromatischen Verbindungen entgegengesetzt ist. Protonen im Inneren des betreffenden Perimeters werden jetzt entschirmt, und Protonen ausserhalb des Perimeters werden jetzt abgeschirmt.

Ein eindrucksvolles Beispiel stellt in diesem Zusammenhang das 15,16-Dimethylpyren dar [278]. Diese Verbindung ist ein $[4n+2]$ -Aromat (14 π -Elektronen), und die äusseren Protonen des Perimeters werden aufgrund des diamagnetischen Ringstroms entschirmt, so dass die Signale bei tieferem Feld erscheinen ($\delta = 8.14$ ppm bis 8.64 ppm). Die Protonen der Methylgruppen, die sich oberhalb und unterhalb der Molekülebene befinden, werden dagegen abgeschirmt, und das Signal erscheint bei hohem Feld ($\delta = -4.25$ ppm). Das Dianion des 15,16-Dimethylpyrens unterscheidet sich drastisch von dem neutralen System. Das Dianion ist ein $[4n]$ -Antiaromat (16 π -Elektronen), und die äusseren Protonen des Perimeters werden aufgrund des paramagnetischen Ringstroms nun abgeschirmt, so dass die Signale jetzt bei hohem Feld erscheinen ($\delta = -3.2$ ppm bis -4.0 ppm), wohingegen die Protonen der Methylgruppen entschirmt werden, und das Signal erscheint jetzt bei tiefem Feld ($\delta = 21.0$ ppm).

Leider können bei den nachfolgend zu analysierenden Verbindungen keine ^1H -NMR-Verschiebungen herangezogen werden, da die meisten dieser Moleküle über keine entsprechenden Protonen verfügen. Es ist aber möglich, ein von Schleyer et al. [279] 1996 vorgeschlagenes Aromatizitätskriterium zu verwenden. Dabei wird die absolute magnetische Abschirmung im Ringzentrum unter Zuhilfenahme eines fiktiven Atoms ("Ghostatom") mit geeigneten quantenchemischen Programmsystemen berechnet. Der sogenannte "NICS (Nucleus Independent Chemical Shift)-Wert" entspricht hierbei der negativen isotropen Abschirmung und ist für aromatische

Verbindungen negativ, für antiaromatische Systeme positiv, und für olefinische Systeme liegt der NICS-Wert im Bereich um Null.

Leider sind die verschiedenen Aromatizitätskriterien untereinander nicht widerspruchsfrei, da die unterschiedlichen Kriterien sich auf unterschiedliche Eigenschaften des Moleküls beziehen. Die Aromatizität lässt sich nicht eindeutig durch *einen* Parameter erfassen, die verschiedenen Aromatizitätskriterien liefern unterschiedliche Hinweise. Diese Problematik soll an einigen Beispielen angedeutet werden. Wenn wir der Frage nachgehen, ob Pyrrol oder Thiophen aromatischer ist, so sprechen die energetischen Kriterien für Pyrrol und die geometrischen und magnetischen Kriterien für Thiophen. Bei einigen Verbindungen ist nicht klar, ob sie überhaupt zu den Aromaten zu zählen sind. So sprechen für das [5]-Paracyclophan die magnetischen Eigenschaften für aromatisch (die Signale der Ringprotonen im ^1H -NMR-Spektrum liegen bei $\delta \approx 7.4$ ppm), wohingegen die energetischen Eigenschaften für nicht- bzw. antiaromatisch sprechen (die Resonanzenergie ist negativ). Furan besitzt zwar wie Benzol ein Elektronensextett, zeigt aber in seiner Reaktivität kein typisch aromatisches Verhalten. Beim 7-tert-Butylcycloheptatrien weisen magnetische Eigenschaften auf einen Aromaten hin, die energetischen und geometrischen Kriterien sprechen aber für einen Nichtaromaten. Für die Fullerene weisen die NMR-Signale auf einen aromatischen Charakter hin, wohingegen die Reaktivität auf ein olefinisches Verhalten schließen lässt (Fullerene gehen leicht Additionsreaktionen ein).

In den letzten Jahren wurde unter Zuhilfenahme statistischer Verfahren wie der Faktorenanalyse [280] versucht, Zusammenhänge zwischen der Vielzahl der Aromatizitätskriterien zu ermitteln [281–283] (siehe hierzu auch die Bewertung dieser Arbeiten durch Neus [277]). Dabei geht man der Frage nach, auf wieviele wesentliche Grundeigenschaften (Dimensionen) die Aromatizitätskriterien reduziert werden können, d.h., wieviele und welche Aromatizitätskriterien sind nicht mehr redundant. Die Resultate dieser Analysen weisen darauf hin, dass die Aromatizität ein mehrdimensionales Phänomen ist, zu dessen Beschreibung mindestens zwei verschiedene Kriterien, etwa ein energetisches und ein magnetisches, nötig sind, d.h., ein Faktor reicht nicht zur Beschreibung des Phänomens

Aromatizität aus. Im Zusammenhang mit den oben erwähnten Arbeiten [281–283] ist kritisch anzumerken, dass zur Durchführung einer Faktorenanalyse eine große Datenmenge benötigt wird, die zur Zeit aber noch recht lückenhaft ist.

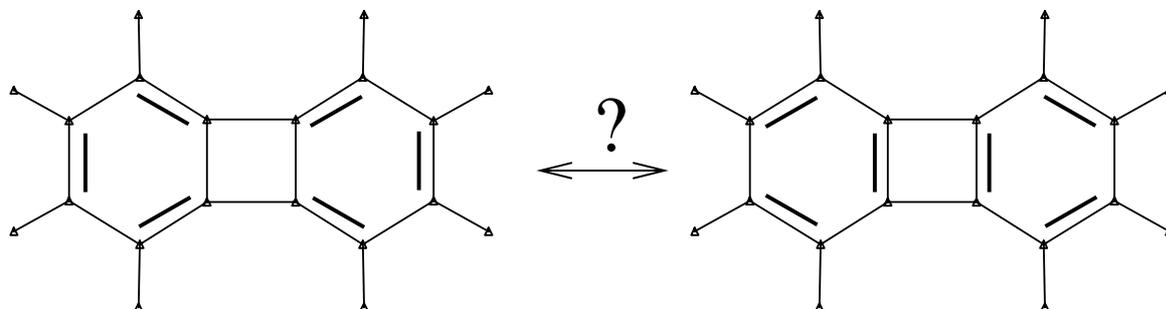
Eine interessante Analyse der geometrischen Verhältnisse konjugierter Ringsysteme wie Benzol (D_{6h}) oder Cyclobutadien (D_{2h}) stammt von Shaik et al. [284]. Für das Zustandekommen der Molekülgeometrie bei solchen Verbindungen sind drei Effekte wichtig: 1) die σ -Bindungen weisen eine Tendenz zur Symmetrisierung der Geometrie auf, im Benzol nach D_{6h} und im Cyclobutadien nach D_{4h} (σ -Bindungen “möchten“ gleich lang sein); 2) alternierende π -Bindungen weisen eine Tendenz zur Verzerrung der Geometrie auf, im Benzol nach D_{3h} und im Cyclobutadien nach D_{2h} (π -Bindungen “möchten“ unterschiedlicher lang sein als σ -Bindungen); 3) die Mesomerie oder π -Elektronendelokalisierung bewirkt wieder eine Tendenz zur Symmetrisierung der Geometrie. Das Wechselspiel dieser drei Effekte, die in jedem konjugierten Ringsystem unterschiedlich stark ausgeprägt sind, bestimmen dann die resultierende Geometrie des Moleküls. Im Benzol überwiegen die symmetrisierenden gegenüber den verzerrenden Effekten (deshalb besitzt Benzol eine D_{6h} Symmetrie), und im Cyclobutadien überwiegen die verzerrenden gegenüber den symmetrisierenden Effekten (deshalb besitzt Cyclobutadien eine D_{2h} Symmetrie). So wird beim Benzol die π -Elektronenenergie zwar beim Übergang zur D_{3h} -Struktur erniedrigt, aber die D_{6h} -Struktur wird durch das σ -Gerüst und die Mesomerie erzwungen.

Zum Konzept der Aromatizität siehe Maier [285], Minkin et al. [243] und Neus [277].

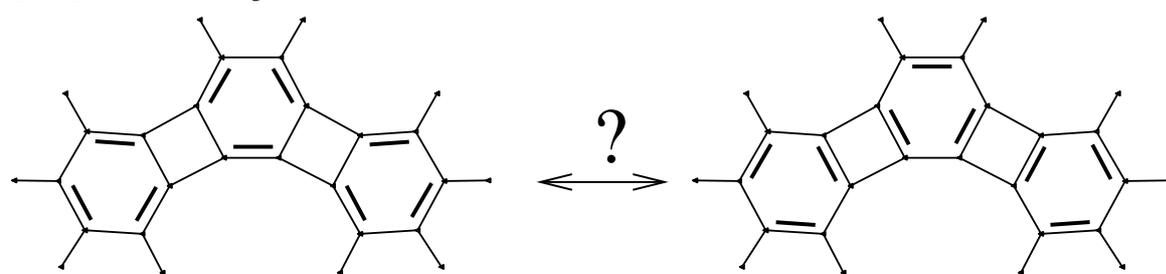
5.3.2 LMO's bei der Diskussion “aromatisch oder olefinisch“

Betrachten wir die zwei Strichformeln des [2]Phenylens aus der Abbildung 5.11 oben, so können wir uns fragen, ob bei dieser Verbindung ein mesomeres Gleichgewicht vorliegt, d.h., liegt hier ein aromatisches Molekül vor? Falls dies der Fall wäre, so wird die rechte “mesomere Grenzstruktur“ schwächer am mesomeren Gleichgewicht beteiligt

[2]Phenylene



[3]Phenylene



[4]Phenylene

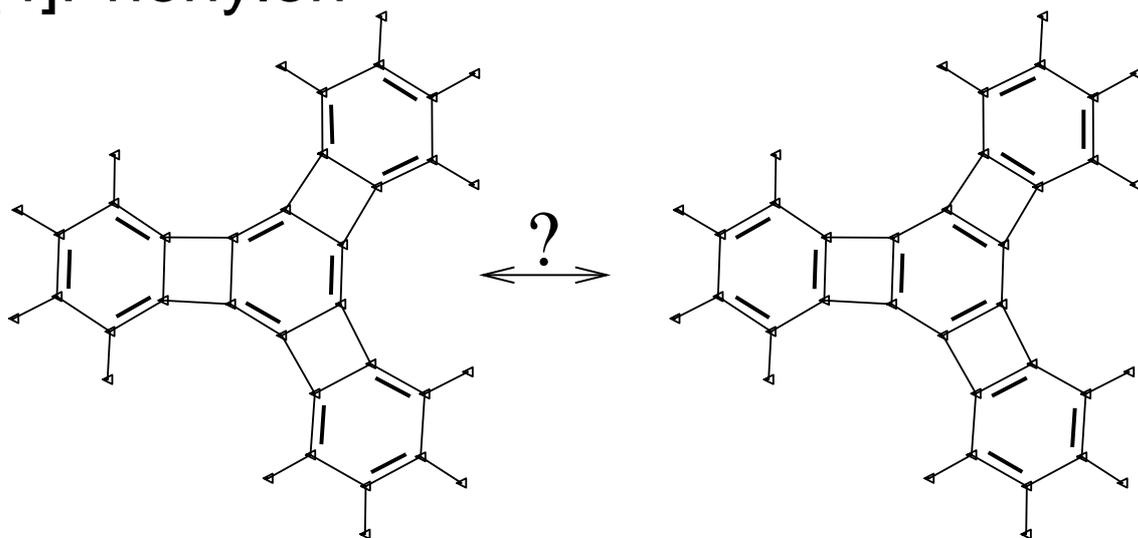
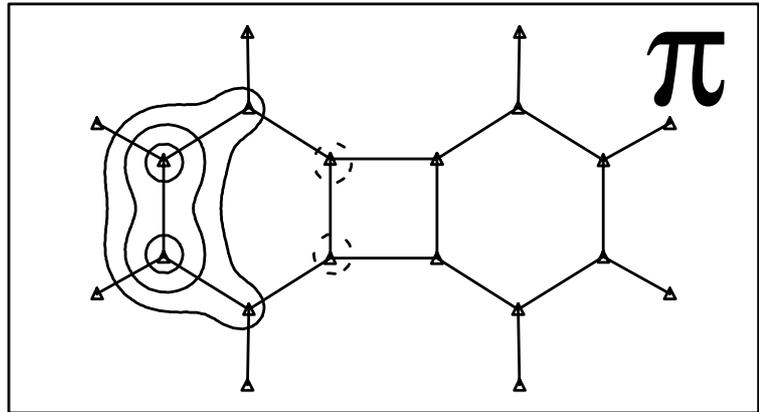
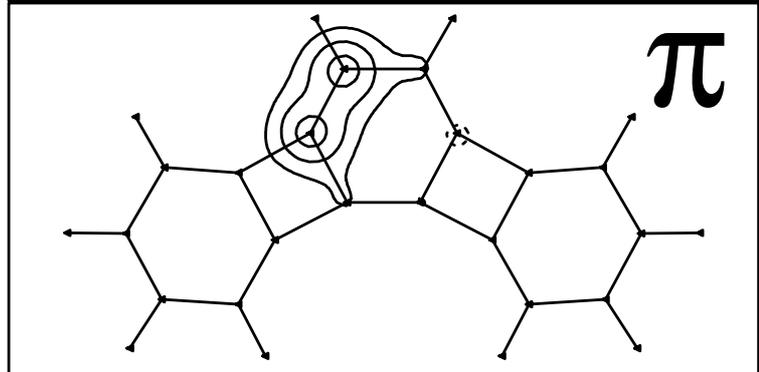


Abbildung 5.11: Zur Problematik des mesomeren Gleichgewichts bei den $[n]$ Phenylene

[2]Phenylene



[3]Phenylene



[4]Phenylene

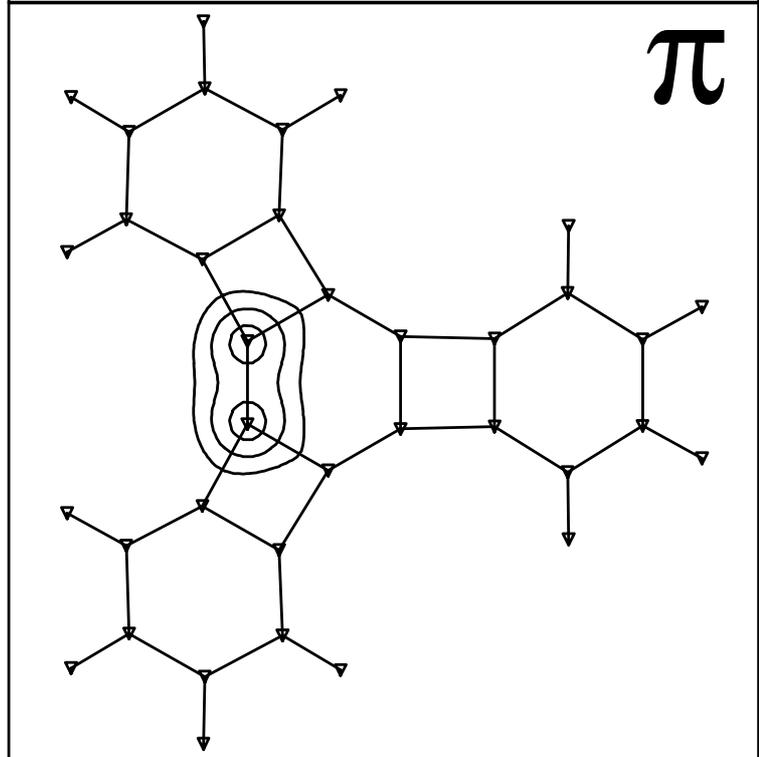


Abbildung 5.12: Die π -LMO's der $[n]$ Phenylene; Schnitthöhe: jeweils 30 pm oberhalb der Molekülebene; Konturlinienwerte: $\pm 0.045 \cdot 2^n \sqrt{e/\text{bohr}^3}$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$

sein als die linke "Grenzstruktur", da bei der rechten "Grenzstruktur" ein energetisch ungünstiges (*antiaromatisches*) Cyclobutadiengerüst enthalten ist. Oder ist die rechte "Grenzstruktur" energetisch sogar so ungünstig, dass das "Gleichgewicht" ganz zur linken Seite verschoben ist, so dass hier gar kein mesomeres Gleichgewicht vorliegt, sondern ein Molekül mit fixierten Doppelbindungen, also ein olefinisches System, welches der linken Strichformel entsprechen würde. Diese Problematik nimmt vom [2]Phenylen über das [3]Phenylen zum [4]Phenylen zu, da bei der rechten "Grenzstruktur" des [3]Phenylens schon zwei und bei der rechten "Grenzstruktur" des [4]Phenylens sogar schon drei energetisch ungünstige Cyclobutadiengerüste enthalten sind (siehe die Abbildung 5.11 rechts).

Liegt also bei diesen Molekülen eine aromatische oder eine olefinische Bindungssituation vor, und lässt sich ein Übergang von aromatischem zu olefinischem Verhalten (vom [2]Phenylen über das [3]Phenylen zum [4]Phenylen) aufzeigen?

Zur Beantwortung dieser Fragen erweisen sich die π -LMO's dieser Verbindungen als sehr nützlich. Wir haben bereits in Kapitel 2 (siehe die Seite 118: "Cyclobutadien und Benzol") darauf hingewiesen, dass man für Olefine (wie Ethylen) oder Antiaromaten (wie Cyclobutadien) 2-Zentren- π -LMO's erhält (siehe die Seite 120: Abbildung 2.8). Für Aromaten (wie Benzol) erhalten wir hingegen π -LMO's, die sich über mehr als 2 Zentren erstrecken (siehe die Seite 121: Abbildung 2.9), dies wird als "lokale Delokalisation" bezeichnet.

Betrachten wir deshalb die π -LMO's dieser Moleküle (siehe die Abbildung 5.12) und einige weitere Aromatizitätskriterien wie die Bindungslängenalternanz (5.7) bzw. (5.8) (die für Benzol 0 pm und für Polyene etwa 13 pm beträgt), den NICS-Wert [279] (der für Benzol etwa -10 ppm und für Cyclobutadien etwa +25 ppm beträgt) und die Reaktivität dieser Moleküle (siehe die Tabelle 5.1). Ein energetisches Aromatizitätskriterium wie die Resonanzenergie konnte für diese Molekültypen nicht bestimmt werden, da die Spannungsverhältnisse innerhalb des Molekülgerüsts der zu vergleichenden Moleküle zu unterschiedlich sind (siehe hierzu auch die Seite 223, Punkt 1).

Tabelle 5.1: Zusammenstellung verschiedener Aromatizitätskriterien diverser Hexatrien-Motive: π -LMO, Bindungslängenalternanz (*BLA*) (5.7) bzw. (5.8), Nucleus Independent Chemical Shift (NICS) und Reaktivität; es wird versucht, jeweils nach aromatisch (**a**) oder olefinisch (**o**) zu klassifizieren (**a/o** bedeutet hierbei: zwischen aromatisch und olefinisch); S_E : elektrophile Substitution; exp.: experimenteller Wert

Verbindung	π -LMO	<i>BLA</i> [pm] (Benzol = 0, Polyene \approx 13)	NICS [ppm] (Benzol \approx -10, C ₄ H ₄ \approx +25)	Reaktivität
Tris(cyclopropeno) benzol	Abb. 5.16 a	0.3 a	-12.2 a	unbekannt
[2]Phenylen	Abb. 5.12 a	5.9 (exp.) [286] a	-6.6 a	S_E (bevorzugt in 2-Stellung) [286] a
Tris(bicyclo[2.1.1] hexeno)benzol	Abb. 5.14 "mehr" a	8.9 (exp.) [290] a/o	-8.7 a	noch unbekannt
[3]Phenylen	Abb. 5.12 a/o	10.1 (exp.) [287] a/o	-1.9 "mehr" o	hydrieren [287] o
Tris(boririno) benzol	Abb. 5.16 o	8.9 a/o	+5.5 o	unbekannt
Tris(oxireno) benzol	Abb. 5.15 o	9.6 a/o	-14.6 a	unbekannt
[4]Phenylen	Abb. 5.12 o	15.9 (exp.) [288] o	-0.6 o	epoxidieren, cyclopropanieren, hydrieren [289] o
Tris(azirino) benzol	Abb. 5.15 o	21.1 o	-15.5 a	unbekannt

Die π -LMO's des [2]Phenylens erstrecken sich über 4 Zentren (siehe die Abbildung 5.12), die BLA ist klein (5.9 pm), der NICS-Wert ist stark negativ (-6.6 ppm), und das [2]Phenylen geht elektrophile Substitutionen ein. Alle diese Ergebnisse weisen auf ein aromatisches Verhalten hin (siehe die Tabelle 5.1). Beim [3]Phenylen sind die π -LMO's deutlich weniger ausgedehnt als beim [2]Phenylen (siehe die Abbildung 5.12), die π -LMO's weisen auf ein Verhalten zwischen aromatisch und olefinisch hin. Auch die BLA von 10.1 pm weist auf solch ein Verhalten hin. Der betragsmäßig kleine NICS-Wert (-1.9 ppm) und die Reaktivität (der mittlere Sechsring lässt sich hydrieren) des [3]Phenylens sprechen hingegen schon für ein "mehr" olefinisches Verhalten (siehe die Tabelle 5.1). Für den zentralen Sechsring des [4]Phenylens sprechen schließlich alle herangezogenen Kriterien für ein olefinisches Verhalten: die π -LMO's erstrecken sich nur noch über 2 Zentren (siehe die Abbildung 5.12), die BLA (15.9 pm) liegt im BLA-Bereich der Polyene, der NICS-Wert (-0.6 ppm) ist fast Null, und das [4]Phenylen lässt sich epoxidieren, cyclopropanieren und hydrieren (siehe die Tabelle 5.1).

Diese Resultate weisen darauf hin, dass wir es bei dem [2]Phenylen mit einem **aromatischen** und bei dem zentralen Sechsring des [4]Phenylens mit einem **olefinischen** System zu tun haben. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des mittleren [3]Phenylensechsrings lassen sich irgendwo **zwischen aromatisch und olefinisch** einordnen. Aus der Abbildung 5.12 lässt sich auch sehr schön aufgrund der vom [2]Phenylen über das [3]Phenylen zum [4]Phenylen abnehmenden "lokalen Delokalisation" der π -LMO's der Übergang von aromatischem ([2]Phenylen) zu olefinischem ([4]Phenylen) Verhalten erkennen.

Geben wir beim Benzol eine BLA von 20 pm vor, so "möchte" das π -System trotz der großen BLA weiterhin aromatisch bleiben (die π -LMO's (siehe die Abbildung 5.13), die sich über 4 Zentren erstrecken, und der stark negative NICS-Wert (-8.4 ppm) belegen dies). D.h., versucht man das aromatische System durch Gerüst-Verzerrung zu zerstören, so "hinkt" das aromatische System aromatisch nach. Betrachten wir in diesem Zusammenhang als nächstes das **Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol** (siehe die Abbil-

dung 5.14). Diese Verbindung konnte 1995 erstmalig durch Siegel et al. [291] synthetisiert werden. Siegel et al. [290] sprechen bei diesem Molekül aufgrund der großen BLA (8.9 pm) von einem “benzoiden Kohlenwasserstoff mit echter **Cyclohexatrien**struktur“. Unsere π -LMO's (siehe die Abbildung 5.14), die sich deutlich über 4 Zentren erstrecken, und der stark negative NICS-Wert (-8.8 ppm) sprechen für ein aromatisches System (siehe die Tabelle 5.1). Die Verzerrung des Sechsrings wird offensichtlich durch die am Ring befindlichen “Klammern“ (überbrückte Fünfringe) hervorgerufen und nicht durch das π -System (wie bei den $[n]$ Phenylene), das π -System “möchte“ weiter **aromatisch** sein (die π -LMO's und der NICS-Wert belegen dies). Die Formulierung als Cyclohexatrien-Struktur trifft also für die geometrische, nicht aber für die elektronische Struktur zu.

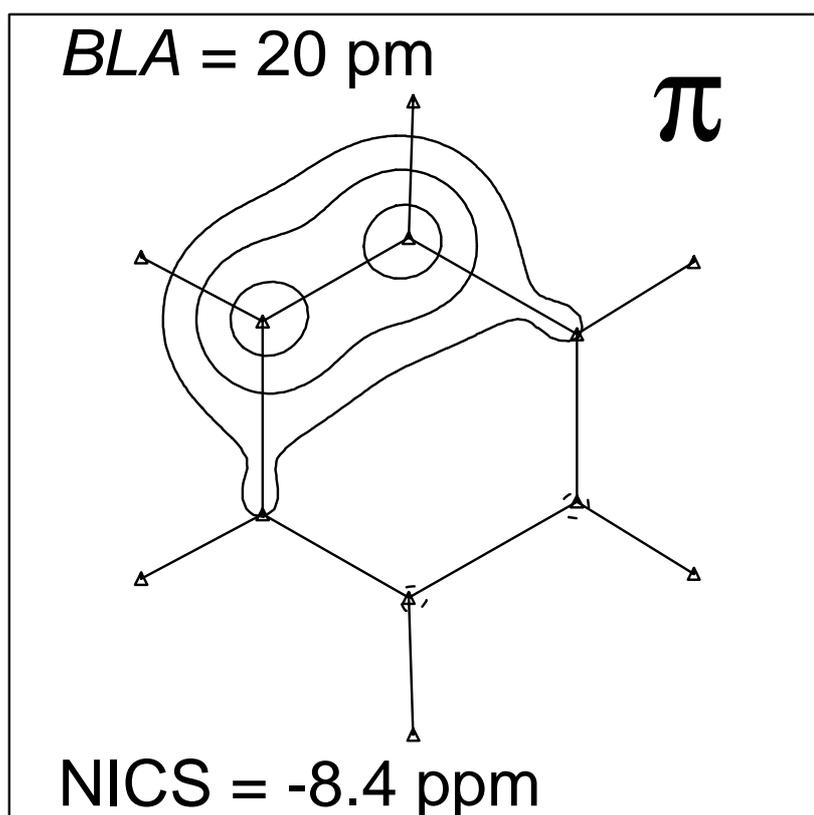


Abbildung 5.13: Ein π -LMO eines verzerrten Benzol-Moleküls ($BLA = 20$ pm); Schnitthöhe und Konturlinienwerte wie bei der Abbildung 5.12

Tris(bicyclo[2.2.1]hexeno)benzol

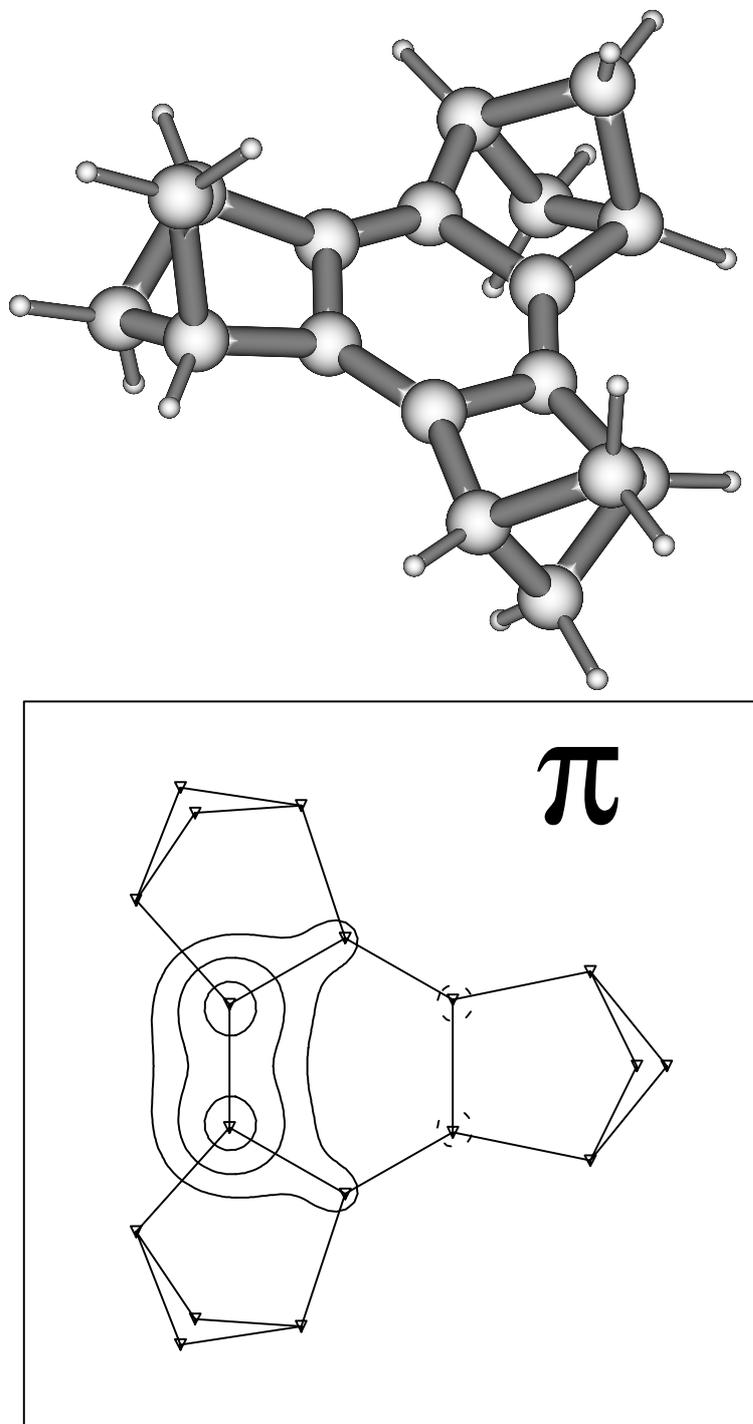


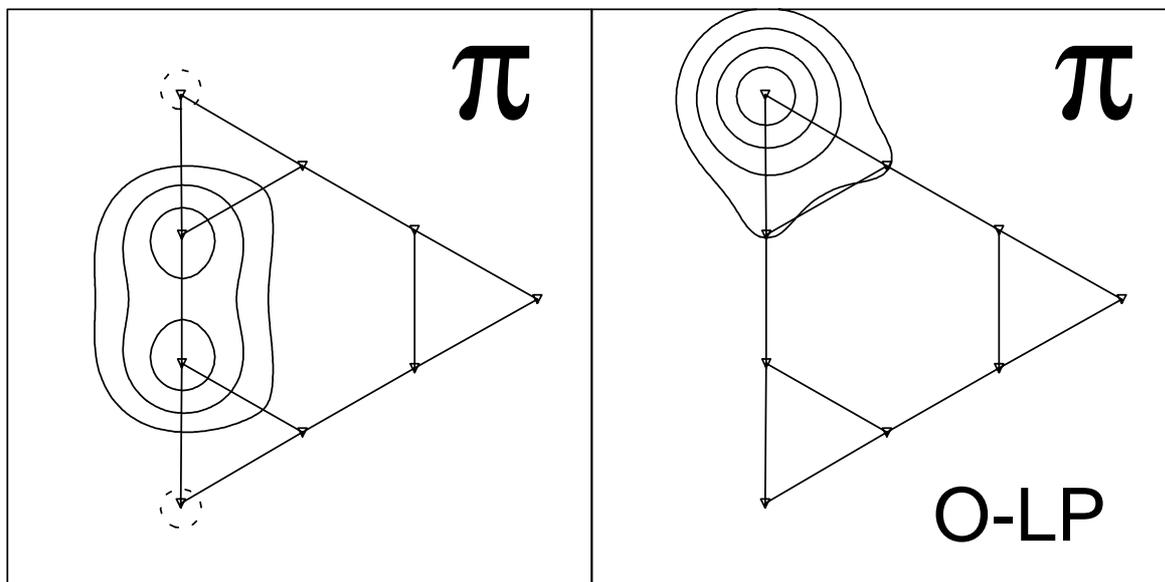
Abbildung 5.14: Die geometrische Struktur und ein π -LMO des Tris(bicyclo[2.1.1]-hexeno)benzols; Schnitthöhe und Konturlinienwerte wie bei der Abbildung 5.12

Die geometrische Struktur eines Moleküls wird von der elektronischen Struktur und von Nachbargruppen- und Brückeneffekten festgelegt. In verbrückten Systemen ist die Bindungslängenalternanz somit kein gutes Kriterium zur Klassifizierung nach aromatisch oder olefinisch. Die Bindungslängenalternanz sollte nur dann als Aromatizitätskriterium verwendet werden, wenn die Verzerrung durch die Elektronenstruktur zustande kommt.

Betrachten wir die hypothetischen Verbindungen Tris(oxireno)benzol (C_2O)₃ und Tris(azirino)benzol (C_2NH)₃ [292]. Die CC- π -LMO's dieser Verbindungen erstrecken sich nur über 2 Zentren (siehe die Abbildung 5.15 links), dies spricht für ein olefinisches Verhalten. Die CC- π -LMO's sind sehr kompakt, da hier eine sogenannte "π-Pauli-Abstoßung" mit den direkt benachbarten "lone pair (LP)"- π -LMO's (siehe die Abbildung 5.15 rechts) vorliegt. Die CC- π -LMO's des Tris(azirino)benzols sind kompakter als die des Tris(oxireno)benzols, da die LP- π -LMO's des Tris(azirino)benzols ausgedehnter sind als die des Tris(oxireno)benzols (siehe die Abbildung 5.15 rechts). Die Bindungslängenalternanz weist beim Tris(azirino)benzol (21.1 pm) auf ein olefinisches Verhalten hin und beim Tris(oxireno)benzol (9.6 pm) auf ein Verhalten zwischen aromatisch und olefinisch (siehe die Tabelle 5.1). Die stark negativen NICS-Werte erscheinen in diesem Zusammenhang aber sehr merkwürdig, da sie nahelegen, dass sowohl Tris(oxireno)benzol (-14.6 ppm) als auch Tris(azirino)benzol (-15.5 ppm) viel aromatischer wären als Benzol (-11.5 ppm). Aufgrund der sehr kompakten LMO's und der großen Bindungslängenalternanzen kann dies aber ausgeschlossen werden. Unsere Untersuchungen weisen darauf hin, dass sich die beiden hypothetischen Verbindungen **Tris(oxireno)benzol** und **Tris(azirino)benzol olefinisch** verhalten sollten. Die Frage, warum der NICS-Wert bei diesen Systemen so stark daneben liegt, muss offen bleiben. Doch soviel lässt sich feststellen, der NICS-Wert wird beeinflusst:

- von dem σ -System des Ringes und etwas von dem σ -System der Umgebung (wie bei Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol)
- von dem π -System des Ringes und von dem π -System aus der Umgebung, welches in Konjugation zum Ring- π -System steht (wie bei den [*n*]Phenylenen)

Tris(oxireno)benzol $(C_2O)_3$



Tris(azirino)benzol $(C_2NH)_3$

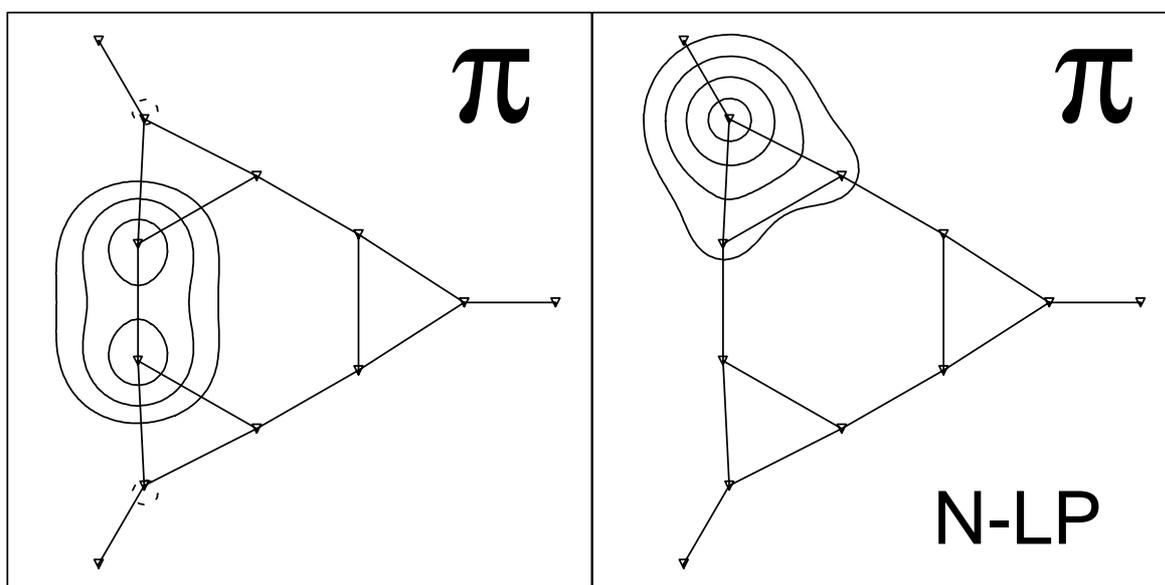


Abbildung 5.15: Die π -LMO's von Tris(oxireno)benzol und Tris(azirino)benzol, jeweils eines von drei äquivalenten CC- π -LMO's (links) und jeweils eines von drei äquivalenten "lone pair (LP)"- π -LMO's (rechts); Schnitthöhe und Konturlinienwerte wie bei der Abbildung 5.12

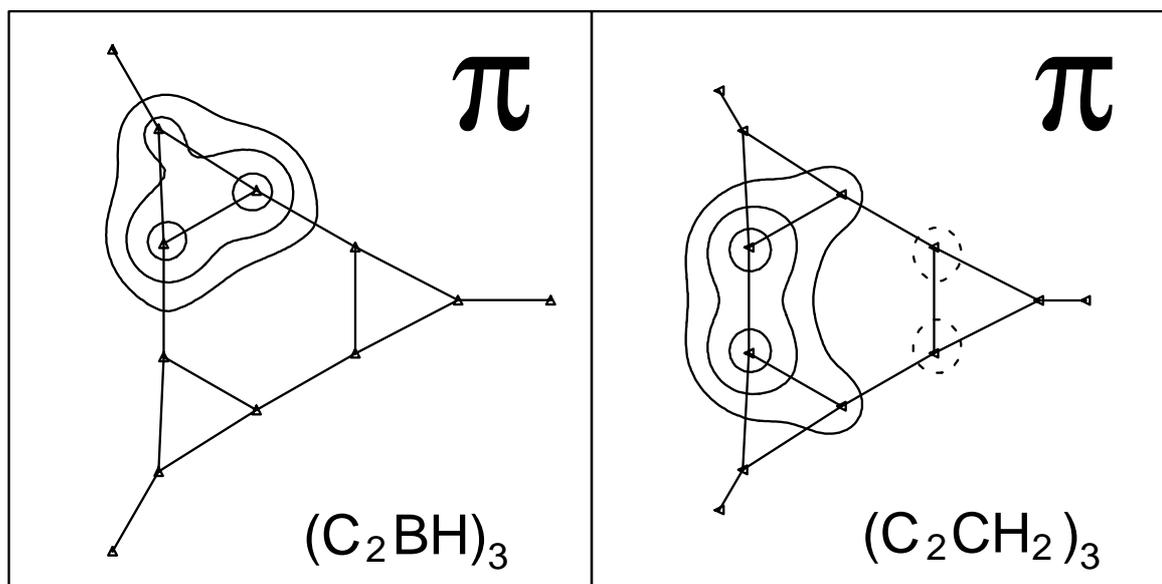


Abbildung 5.16: Jeweils eines von drei äquivalenten π -LMO's von Tris(boririno)benzol (links) und Tris(cyclopropeno)benzol (rechts); Schritthöhe und Konturlinienwerte wie bei der Abbildung 5.12

- von den $\pm I, M$ -Effekten der Atome, die sich in der Nachbarschaft des Ringes befinden (wie bei Tris(oxireno)benzol (+M-Effekt der $-\overline{O}-$ Gruppe), Tris(azirino)benzol (+M-Effekt der $-\overline{NH}-$ Gruppe) und Tris(boririno)benzol (-M-Effekt der $-BH-$ Gruppe; siehe weiter unten))

Eine eingehende Untersuchung, auf welche Weise der NICS-Wert von diesen unterschiedlichen Einflüssen abhängt, wäre sehr wünschenswert, da sie neue Einsichten verspricht.

Bei dem hypothetischen **Tris(boririno)benzol** $(C_2BH)_3$ sprechen die Kriterien für ein **olefinisches** System (siehe die Tabelle 5.1). Die π -LMO's (siehe die Abbildung 5.16 links) erstrecken sich im 6-Ring über 2 Zentren, dies weist auf ein olefinisches Verhalten hin. Ausserhalb des 6-Rings sind die π -LMO's delokalisiert, da Bor eine Oktettlücke besitzt, die mit den π -Elektronen der $CC-\pi$ -Bindung aufgefüllt werden kann. Die π -MO's sind wegen der Oktettlücke an den *endo*-Positionen lokalisiert, bei allen anderen betrachteten Verbindungen befinden sich die π -LMO's immer an den *exo*-Positionen.

Die BLA von 8.9 pm weist auf ein Verhalten zwischen olefinisch und aromatisch hin, und der NICS-Wert (+5.5 ppm) spricht für ein olefinisches System.

Bei dem hypothetischen **Tris(cyclopropeno)benzol** (C_2CH_2)₃ sprechen alle drei Kriterien für ein **aromatisches** System (siehe die Tabelle 5.1). Die π -LMO's (siehe die Abbildung 5.16 rechts) erstrecken sich deutlich über 4 Zentren, die BLA von 0.3 pm ist sehr klein, und der NICS-Wert (−12.2 ppm) ist stark negativ.

Abschließend sei noch angemerkt, dass eine Frage nach der Aromatizität immer eine Frage nach dem π -System ist:

1. Wie liegt das π -System im Grundzustand vor?
Dies lässt sich anhand der LMO's zeigen.
2. Wie reagiert das π -System bei kleinen Störungen, von welcher Art ist die Störung?
Dies lässt sich durch elektrische (z.B. elektrische Polarisierbarkeiten) und magnetische (z.B. chemische Verschiebungen) Eigenschaften bestimmen.
3. Wie liegt das π -System im angeregten Zustand vor?
Dies lässt sich durch spektroskopische Eigenschaften bestimmen.
4. Wie verändert sich die Energie, wenn das π -System reaktiv angegriffen wird und sich gleichzeitig womöglich das σ -System verändern muss?

5.4 Schlussbetrachtungen

LMO's beschreiben "mehr oder weniger lokalisierte" Bindungen. Die Bindungsverhältnisse lassen sich folgendermaßen klassifizieren:

- "lokalisierte" 1- und 2-Zentren-Orbitale
(z.B. Ethylen, Formaldehyd, Cyclobutadien)

- polare 2-Zentren-Orbitale in “hypervalenten“ Systemen **ohne** Valenzaufweitung (z.B. PF_5 , R_3PO)
- 3- und mehr-Zentren-Orbitale mit bindenden Schwänzen (z.B. Benzol, Coronen)
- 4-Elektronen-3-Zentren-Systeme, sogenannte 4e3c-Bindungen aus zwei 3-Zentren-LMO's mit antibindenden Schwänzen (z.B. XeF_2 , NF_5)

Es gibt 3 Fälle:

1. Das MO-Modell ist einigermaßen genau, und die LMO's sind entweder 1- oder 2-zentrisch :
 1 Lewis-Strich-Schema mit Bindungs-, mit “lone pair“-Strichen und (bei polaren Bindungen) mit -Pfeilen
 (z.B. C_2H_4 , H_2CO , PF_5)
2. Das MO-Modell ist ausreichend genau, aber die LMO's sind auch mehr-zentrisch: dann behilft sich das Lewis-Strich-Schema mit mesomeren Grenzstrukturen (z.B. Benzol, XeF_2 , H_2CNN)
3. Das MO-Modell ist nicht ausreichend genau, z.B. für Ozon, CrF_2 etc.:
 man braucht mehr MO's als Elektronen(-Paare);
 typische Mehrteilcheneffekte (Entartungskorrelationen) lassen sich nicht einfach und korrekt durch Orbital-Modelle beschreiben

In neuerer Zeit wächst das Interesse an LMO's in ausgedehnten periodischen Systemen. Das Lokalisierungsverhalten der LMO's in solchen Systemen ist abhängig von [146, 148]:

- der Anzahl der Elektronen pro Atom (**Ferne Lokalität:** bezieht sich auf den Abfall des LMO's bei großen Abständen):

- *voll besetztes Band* → gut lokalisierte MO's
 - exponentieller Abfall der LMO-Schwänze
 - Isolatoren
- *teilweise besetztes Band* → schlecht lokalisierte MO's
 - nur potentieller Abfall der LMO-Schwänze
 - Metalle
- der Anzahl der nächsten Nachbarn N_N und der Anzahl der Valenzelektronen pro Atom N_V (**Nahe-Lokalität**: bezieht sich auf die Topologie des LMO's in unmittelbarer Nähe seines Zentrums):
 - $\frac{N_N}{N_V}$ "Bindungsstriche" werden zur Symbolisierung eines Elektronenpaares benötigt
 - $\frac{N_N}{N_V}$ ist **klein**/*groß* → **gut**/*schlecht* nahe-lokalisierte MO's
- der Größe der Energielücke:
 - je größer die Energielücke ist, desto besser ist die Lokalisierung

Schlussbetrachtungen

*“Not only does science begin in wonder;
it also ends in wonder“ [293]*

Abraham H. Maslow (1908 – 1970)

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Resultate dieser Arbeit findet sich jeweils zu Anfang eines Kapitels.

Das Lewis–Strich–Schema ist eines der erfolgreichsten chemischen Konzepte. Die Tatsache, dass die durch eine passende unitäre Transformation lokalisierten Orbitale eine Brücke von der Quantenmechanik zu dem traditionell–chemischen Lewis–Strich–Schema schlagen, gehört in den Worten von Hans Primas “zu den überraschensten, schönsten und wichtigsten Resultaten der Quantenchemie“.

Das LMO–Konzept wurde dabei immer an die neuen Möglichkeiten zur Berechnung molekularer Systeme angepasst. So stehen heutzutage nicht nur die LMO’s der HF–Eindeterminantennäherung, die keine Korrelationseffekte berücksichtigt, zur Verfügung, sondern auch LMO’s korrelierter Wellenfunktionen. Dabei bedient man sich der natürlichen Orbitale der Einteilchen–Dichtematrix und konstruiert hieraus durch geeignete Transformationen die natürlichen LMO’s. Auch die LMO’s im Rahmen der DFT–Eindeterminantennäherung berücksichtigen die Elektronenkorrelation. Sogar in einem

Programmpaket wie dem ADF, welches relativistische Effekte berücksichtigt, stehen neuerdings lokalisierte Orbitale zur Verfügung.

Trotz dieser Erweiterungen des Lokalisierungskonzepts muss die Frage erlaubt sein, wann eine Beschäftigung mit LMO's, also eines "alten" Konzepts, welches bereits auf viele Moleküle angewendet wurde, heutzutage noch sinnvoll ist.

- Die heutzutage wichtigste Anwendung der LMO's betrifft die Entwicklung der "linear skalierenden Algorithmen" zur Reduzierung der Rechenzeit, ohne dabei auf die Berücksichtigung von Korrelationseffekten zu verzichten, damit auch große Moleküle mit einer hohen Genauigkeit berechenbar werden. Für die "linear skalierenden Algorithmen" ist es häufig wichtig, zum einen bestimmte LMO-Typen (wie σ/π -separierte LMO's) zu erzeugen und zum anderen LMO's gezielt in bestimmten Raumbereichen zu spezifizieren. Das in Kapitel 2 vorgestellte Lokalisierungsverfahren erfüllt diese Anforderungen. Um dabei die Eingabe der gewünschten LMO's zu vereinfachen, wäre eine graphische Oberfläche sehr hilfreich. Es sei hier darauf hingewiesen, dass das Verfahren sich nicht nur auf lokalisierte MO's beschränkt, sondern es können damit auch andere Typen von MO's erzeugt werden. Mit den "linear skalierenden Algorithmen" stehen Methoden zur Verfügung, mit denen man in den hochinteressanten Bereich der biochemischen Systeme (Peptide, kleine Proteine, DNA-Fragmente usw.) vorstoßen könnte. Die quantenchemischen Rechnungen an biochemischen Systemen werden in den nächsten Jahrzehnten sicherlich an Bedeutung gewinnen.
- Die Beschäftigung mit einem "alten" Konzept ist natürlich auch dann immer lohnenswert, wenn das Grundlagenwissen dieses Konzepts erweitert werden kann. So ist es gelungen, korrigierte Symmetriebedingungen zur kontinuierlichen Entartung von LMO-Sätzen aufzustellen (siehe Kapitel 3 und Tabelle 3.1), die zu einem tieferen Verständnis bezüglich des LMO-Konzepts beitragen. Durch die Auswertung der neuen Symmetriebedingungen konnten darüber hinaus, unter Zuhilfenahme

des in Kapitel 2 entwickelten äusseren Lokalisierungsverfahrens viele interessante Gegenbeispiele zu dem Symmetrie-Theorem von England gefunden werden (siehe Kapitel 2).

- Eine andere wichtige Anwendung betrifft die LMO-Analyse zur Klärung der Bindungssituation neuer Verbindungen. So konnte die in Kapitel 4 durchgeführte detaillierte LMO-Analyse der Bindungsverhältnisse der hypothetischen Verbindungsklasse der metastabilen Stickstoff-Cluster ein tieferes Verständnis liefern, warum bestimmte Stickstoff-Cluster aufgrund der unterschiedlich starken Ausprägungen und Kombinationen der Winkel (Baeyer)-Spannung, der LP-LP (Pitzer)-Abstoßung, der Mesomeriestabilisierung und der Anzahl der Mehrfachbindungen energetisch stabiler sind als andere. Aufgrund dieser neugewonnenen Einsichten ist es gelungen, gezielt einige neue metastabile Stickstoff-Cluster zu berechnen. Unter diesem Punkt ist auch das wachsende Interesse an LMO's bzw. Wannierfunktionen großer ausgedehnter periodischer Systeme, wie die LMO's bzw. Wannierfunktionen von linearen Ketten, Polymeren, Netzen, metallischen Systemen usw. zu nennen.
- Eine weitere nützliche Anwendung betrifft die LMO-Analyse zur Klärung der Bindungssituation schon bekannter Verbindungen, bei denen die LMO's neue Einsichten in die Bindungsverhältnisse versprechen. So konnte in Kapitel 5 zeigen werden, dass beispielsweise beim Phosphorpentafluorid eine ionische/kovalente und beim Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol eine aromatische Bindungssituation vorliegt. Auch zur Bestätigung vermuteter Bindungsverhältnisse haben sich die LMO's als hilfreich erwiesen. So sprechen die LMO's beim [2]Phenylen für ein aromatisches und beim [4]Phenylen für ein olefinisches Verhalten (siehe Kapitel 5).

Diese Beispiele zeigen, dass die LMO's in der Quantenchemie weiterhin eine wichtige Stellung einnehmen werden. Es gibt hinsichtlich des LMO-Konzepts noch viele Ansatzpunkte für zukünftige Untersuchungen. So ist beispielsweise die Anwendung des LMO-Konzepts auf Reaktionsabläufe, wie Additions-, Substitutions-, Eliminierungs- und Umlagerungsreaktionen, bisher kaum untersucht worden, verspricht aber neue Einsichten über den

Mechanismus einer Reaktion und die Wechselbeziehung zwischen Reaktivität und molekularer Gestalt. Zukünftige Untersuchungen in dieser Richtung sind wünschenswert und erfolgversprechend. Neben den LMO's gibt es noch andere Konzepte zur Analyse der Bindungsverhältnisse, wie die Differenzelektronendichte, die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF), die Bader-Analyse usw. Interessant wäre es, eine vergleichende Studie hinsichtlich dieser verschiedenen Konzepte durchzuführen und dabei den Fragen nachzugehen, was die jeweiligen Vor- und Nachteile dieser Konzepte sind, für welche Konzepte es Gemeinsamkeiten oder Unterschiede gibt und für welche Verbindungsklassen ein Konzept besser geeignet ist als ein anderes.

So kann die spannende und fruchtbare Forschung über lokalisierte Orbitale weitergehen und noch so manche Erkenntnis und Überraschung über unser komplexes Naturgeschehen zu Tage fördern.

Literaturverzeichnis

- [1] **Leonardo da Vinci:** Trattato della Pittura (Das Buch von der Malerei), ca. 1480 – 1516, Nr. 33, Abschrift in Rom: Biblioteca Vaticana, nach dem Codex Vaticanus 1270, übers. von H. Ludwig, in “Quellenschriften für Kunstgeschichte und Kunsttechnik des Mittelalters und der Renaissance XVI – XVIII, Hrsg. R. Eitelberger von Edelberg, Wien (1882)
- [2] **Galileo Galilei:** Il Saggiatore (Die Goldwaage), G. Mascardi, Rom (1623), in “Le Opere di Galileo Galilei VI“, Hrsg. A. Favaro, Edizione nazionale, Firenze (1890 – 1909)
- [3] **W. Heisenberg:** Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen, *Z. Physik* **33** (1925) 879
- M. Born, P. Jordan:** Zur Quantenmechanik, *Z. Physik* **34** (1925) 858
- M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan:** Zur Quantenmechanik II, *Z. Physik* **35** (1926) 557
- P.A.M. Dirac:** The Fundamental Equations of Quantum Mechanics, *Proc. Roy. Soc. A* **109** (1925) 642
- [4] **E. Schrödinger:** Quantisierung als Eigenwertproblem, *Ann. Phys.* **79** (1926) 361, **80** (1926) 437, **81** (1926) 109
- [5] **L. de Broglie:** Waves and Quanta, *Nature* **112** (1923) 540; Recherches sur la Théorie des Quanta, *Annales de Physique* **10** (1925) 22

- [6] **A. Einstein, B. Podolsky, N. Rosen:** Can Quantum–Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete ?, *Phys. Rev.* **47** (1935) 777
- H. Primas:** Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism, Springer, Berlin (1983)
- [7] **M. Born, J.R. Oppenheimer:** Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.* **84** (1927) 457
- [8] **M. Born, K. Huang:** Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press (1954)
- [9] **D.R. Hartree:** The wave mechanics of an atom with a non–Coulomb central field, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24** (1928) 89
- [10] **V. Fock:** Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Z. Physik* **61** (1930) 126
- [11] **G.W. Kellner:** Die Ionisierungsspannung des Heliums nach der Schrödingerschen Theorie, *Z. Physik* **44** (1927) 91
- J.C. Slater:** The Theory of Complex Spectra, *Phys. Rev.* **34** (1929) 1293; Note on Hartree’s Method, *Phys. Rev.* **35** (1930) 210
- [12] **W.G. Richards, D.L. Cooper:** Ab Initio Molecular Orbital Calculations for Chemists, 2. Auflage, Oxford University Press, New York (1983)
- [13] **D.R. Hartree:** Calculation of Atomic Structures, John Wiley & Sons, New York (1957)
- [14] **C.C.J. Roothaan:** New Developments in Molecular Orbital Theory, *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951) 69
- G.G. Hall:** The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials, *Proc. Roy. Soc. A* **205** (1951) 541

- [15] **J. Almlöf, K. Faegri, K. Korsell:** Principles for a direct SCF approach to LCAO–MO ab initio calculations, *J. Comput. Chem.* **3** (1982) 385
- [16] **S. Saebø, P. Pulay:** Local Configuration Interaction: An Efficient Approach for Larger Molecules, *Chem. Phys. Lett.* **113** (1985) 13
- S. Saebø, P. Pulay:** Fourth–order Møller–Plesset perturbation theory in the local correlation treatment. I. Method, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 914; The local correlation treatment. II. Implementation and tests, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 1884
- C. Hampel, H.–J. Werner:** Local treatment of electron correlation in coupled cluster theory, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 6286
- G. Hetzer, P. Pulay, H.–J. Werner:** Multipole approximation of distant pair energies in local MP2 calculations, *Chem. Phys. Lett.* **290** (1998) 143
- N. Runeberg, M. Schutz, H.–J. Werner:** The aurophilic attraction as interpreted by local correlation methods, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 7210
- C.A. White, B.G. Johnson, P.M.W. Gill, M. Head–Gordon:** Linear scaling density functional calculations via the continuous fast multipole method, *Chem. Phys. Lett.* **253** (1996) 268
- R.E. Stratmann, G.E. Scuseria, M.J. Frisch:** Achieving linear scaling in exchange–correlation density functional quadratures, *Chem. Phys. Lett.* **257** (1996) 213
- J.M. Millam, G.E. Scuseria:** Linear scaling conjugate gradient density matrix search as an alternative to diagonalization for first principles electronic structure calculations, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 5569
- A.D. Daniels, J.M. Millam, G.E. Scuseria:** Semiempirical methods with conjugate gradient density matrix search to replace diagonalization for molecular systems containing thousands of atoms, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 425

- W. Kohn:** Density Functional and Density Matrix Method Scaling Linearly with the Number of Atoms, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 3168
- R. Baer, M. Head–Gordon:** Sparsity of the Density Matrix in Kohn–Sham Density Functional Theory and an Assessment of Linear System–Size Scaling Methods, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 3962
- [17] **P.E. Maslen, C. Ochsenfeld, C.A. White, M.S. Lee, M. Head–Gordon:** Locality and Sparsity of Ab Initio One–Particle Density Matrices and Localized Orbitals, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 2215
- [18] **R.S. Mulliken:** Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I; II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies; III. Effects of Hybridization on Overlap and Gross AO Populations; IV. Bonding and Antibonding in LCAO and Valence–Bond Theories, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1833, 1841, 2338, 2343
- [19] **K.B. Wiberg:** Application of the Pople–Santry–Segal CNDO Method to the Cyclopropylcarbinyl and Cyclobutyl Cation and to Bicyclobutane, *Tetrahedron* **24** (1968) 1083
- [20] **I. Mayer:** Charge, Bond Order and Valence in the Ab Initio SCF Theory, *Chem. Phys. Lett.* **97** (1983) 270
- [21] **P.–O. Löwdin:** Quantum Theory of Many–Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin–Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configuration Interaction, *Phys. Rev.* **97** (1955) 1474
- [22] **J.P. Foster, F. Weinhold:** Natural Hybrid Orbitals, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7211
- A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold:** Natural Population Analysis, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 735

- A.E. Reed, F. Weinhold:** Natural Localized Molecular Orbitals, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 1736
- A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold:** Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor–Acceptor Viewpoint, *Chem. Rev.* **88** (1988) 899
- [23] **R. Heinzmann, R. Ahlrichs:** Population Analysis Based on Occupation Numbers of Modified Atomic Orbitals (MAOs), *Theoret. Chim. Acta* **42** (1976) 33
- C. Ehrhardt, R. Ahlrichs:** Population Analysis Based on Occupation Numbers II. Relationship Between Shared Electron Numbers and Bond Energies and Characterization of Hypervalent Contributions, *Theoret. Chim. Acta* **68** (1985) 231
- [24] **E.R. Davidson:** Electronic Population Analysis of Molecular Wavefunctions, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 3320
- [25] **K.R. Roby:** Quantum theory of chemical valence concepts I. Definition of the charge on an atom in a molecule and of occupation numbers for electron density shared between atoms, *Mol. Phys.* **27** (1974) 81
- [26] **P. Pulay:** Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory, *Mol. Phys.* **17** (1969) 197; II. Force constants of water, *Mol. Phys.* **18** (1970) 473
- P. Pulay:** Direct Use of the Gradient for Investigating Molecular Energy Surfaces, in “Modern Theoretical Chemistry IV, Applications of Electronic Structure Theory“, Ed. H.F. Schaefer III, Plenum, New York (1977), S. 153
- [27] **J.O. Hirschfelder:** Classical and Quantum Mechanical Hypervirial Theorems, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 1472
- J.O. Hirschfelder, C.A. Coulson:** Hypervirial Theorems Applied to Molecular Quantum Mechanics, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 941
- [28] **H. Hellmann:** Zur Rolle der kinetischen Elektronenenergie für die zwischenatomaren Kräfte, *Z. Physik* **85** (1933) 180

- [29] **J.C. Slater:** The Virial and Molecular Structure, *J. Chem. Phys.* **1** (1933) 687
- [30] **H. Hellmann:** Einführung in die Quantenchemie, Deuticke, Leipzig (1937)
- [31] **K. Ruedenberg:** The Physical Nature of the Chemical Bond, *Rev. Mod. Phys.* **34** (1962) 326
- M.J. Feinberg, K. Ruedenberg, E.L. Mehler:** The Origin of Binding and Antibinding in the Hydrogen Molecule–Ion, *Adv. Quantum Chem.* **5** (1970) 27
- M.J. Feinberg, K. Ruedenberg:** Paradoxial Role of the Kinetic–Energy Operator in the Formation of the Covalent Bond, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 1495
- [32] **W. Pauli:** Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik, in “Handbuch der Physik XXIV/1“, Hrsg. H. Geiger, K. Scheel, Springer, Berlin (1933), S. 83
- R.P. Feynman:** Forces in Molecules, *Phys. Rev.* **56** (1939) 340
- [33] **W. Kutzelnigg:** Einführung in die Theoretische Chemie Band 1, 2. Auflage, VCH, Weinheim (1992)
- [34] **S.F. Boys:** Electronic wave functions, I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system, *Proc. Roy. Soc. A* **200** (1950) 542
- I. Shavitt:** The Method of Configuration Interaction, in “Modern Theoretical Chemistry III, Methods of Electronic Structure Theory“, Ed. H.F. Schaefer III, Plenum, New York (1977), S. 189
- [35] **S.R. Langhoff, E.R. Davidson:** Configuration Interaction Calculations on the Nitrogen Molecule, *Int. J. Quantum Chem.* **8** (1974) 61
- [36] **A.C. Wahl, G. Das:** The Multiconfiguration Self–Consistent Field Method, in “Modern Theoretical Chemistry III, Methods of Electronic Structure Theory“, Ed. H.F. Schaefer III, Plenum, New York (1977), S. 51
- [37] **K. Ruedenberg, K.R. Sundberg:** MCSCF Studies of Chemical Reactions: Natural Reaction Orbitals and Localized Reaction Orbitals, in “Quantum Science:

Methods and Structure“, Eds. J.–L. Calais, O. Goscinski, J. Linderberg, Y. Öhrn, Plenum, New York (1976), S. 505

L.M. Cheung, K.R. Sundberg, K. Ruedenberg: Electronic Rearrangements during Chemical Reactions II. Planar Dissociation of Ethylene, *Int. J. Quantum Chem.* **16** (1979) 1103

- [38] **K. Ruedenberg, M.W. Schmidt, M.M. Gilbert, S.T. Elbert:** Are Atoms Intrinsic to Molecular Electronic Wavefunctions? I. The FORS Model, II. Analysis of FORS Orbitals, III. Analysis of FORS Configurations, *Chem. Phys.* **71** (1982) 41, 51, 65

- [39] **B.O. Roos, P.R. Taylor, P.E.M. Siegbahn:** A Complete Active Space SCF Method (CASSCF) using a Density Matrix formulated Super–CI Approach, *Chem. Phys.* **48** (1980) 157

P.E.M. Siegbahn, J. Almlöf, A. Heidberg, B.O. Roos: The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton–Raphson formulation with application to the HNO molecule, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 2384

B.O. Roos: The Complete Active Space Self–Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations, *Adv. Chem. Phys.* **69** (1987) 399

- [40] **F. Coester:** Bound states of a many–particle system, *Nucl. Phys.* **7** (1958) 421

F. Coester, H. Kümmel: Short range correlations in nuclear wave functions, *Nucl. Phys.* **17** (1960) 477

W. Kutzelnigg: Pair Correlation Theories, in “Modern Theoretical Chemistry III, Methods of Electronic Structure Theory“, Ed. H.F. Schaefer III, Plenum, New York (1977), S. 129

R.J. Bartlett: Coupled–Cluster Approach to Molecular Structure and Spectra: A Step toward Predictive Quantum Chemistry, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 1697

- [41] **W. Kutzelnigg:** r_{12} -Dependent terms in the wave function as closed sums of partial wave amplitudes for large l , *Theoret. Chim. Acta* **68** (1985) 445
- W. Klopper, W. Kutzelnigg:** Møller–Plesset Calculations Taking Care of the Correlation Cusp, *Chem. Phys. Lett.* **134** (1986) 17
- [42] **E.A. Hylleraas:** Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho–Helium, *Z. Physik* **54** (1929) 347; Über den Grundterm der Zweielektronenprobleme von H^\ominus , He, Li^\oplus , $Be^{2\oplus}$ usw., *Z. Physik* **65** (1930) 209
- [43] **W. Kutzelnigg, W. Klopper:** Wave functions with terms linear in the interelectronic coordinates to take care of the correlation cusp. I. General theory, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 1985
- J. Noga, W. Kutzelnigg, W. Klopper:** CC–R12, a correlation cusp corrected coupled–cluster method with a pilot application to the Be_2 potential curve, *Chem. Phys. Lett.* **199** (1992) 497
- [44] **W. Klopper:** Vortrag anlässlich der Verleihung des Hans–Hellmann–Preises, 35. Symposium für Theoretische Chemie in Freiberg (1999)
- [45] **C. Møller, M.S. Plesset:** Note on an Approximation Treatment for Many–Electron Systems, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618
- W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople:** Ab Initio Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York (1986)
- R.J. Bartlett:** Many–Body Perturbation Theory and Coupled Cluster Theory for Electron Correlation in Molecules, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32** (1981) 359
- [46] **R. Krishnan, J.A. Pople:** Approximate Fourth–Order Perturbation Theory of the Electron Correlation Energy, *Int. J. Quantum Chem.* **14** (1978) 91
- [47] **R.P. Feynman:** Space–Time Approach to Quantum Electrodynamics, *Phys. Rev.* **76** (1949) 769

- [48] **J. Goldstone:** Derivation of the Brueckner many-body theory, *Proc. Roy. Soc. A* **239** (1957) 267
- R.J. Bartlett, D. Silver:** Some Aspects of Diagrammatic Perturbation Theory, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **9** (1975) 183
- [49] **L.H. Thomas:** The calculation of atomic fields, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23** (1927) 542
- E. Fermi:** Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Z. Physik* **48** (1928) 73
- P.A.M. Dirac:** Note on exchange phenomena in the Thomas atom, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26** (1930) 376
- E.P. Wigner:** On the Interaction of Electrons in Metals, *Phys. Rev.* **46** (1934) 1002
- [50] **P. Hohenberg, W. Kohn:** Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864
- [51] **M. Levy:** Universal variational functionals of electron densities, first order density matrices, and natural spin orbitals and solution of the v -representability problem, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76** (1979) 6062
- M. Levy:** Electron densities in search of Hamiltonians, *Phys. Rev. A* **26** (1982) 1200
- [52] **W. Kohn, L.J. Sham:** Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133
- [53] **R.G. Parr, R.G. Pearson:** Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7512
- [54] **W. Yang, R.G. Parr:** Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **82** (1985) 6723

- [55] **R. G. Pearson:** Hard and soft acids and bases, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533
- [56] **R.G. Pearson:** Recent Advances in the Concept of Hard and Soft Acids and Bases, *J. Chem. Educ.* **64** (1987) 561
- [57] **A.D. Becke:** Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behaviour, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098
- [58] **R.R. Colle, O. Salvetti:** Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells, *Theoret. Chim. Acta* **37** (1975) 329
- [59] **C. Lee, W. Yang, R.G. Parr:** Development of the Colle–Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785
- [60] **J.P. Perdew:** Density–functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8822; *Phys. Rev. B* **34** (1986) 7406 (E)
- [61] **J.P. Perdew:** Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation, in “Electronic Structure of Solids ’91“, Eds. P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin (1991), S. 11
- J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang:** Generalized gradient approximation for the exchange–correlation hole of a many–electron system, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 16533
- [62] **J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof:** Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865; *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1396 (E)
- [63] **W. Kohn:** Fundamentals of Density Functional Theory, in “Density Functionals: Theory and Application, Lecture Notes in Physics“, Ed. D. Joubert, Springer, Heidelberg (1998), S. 1

- [64] **W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr:** Density Functional Theory of Electronic Structure, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12974
- [65] **R.M. Martin:** Density Polarization Functional Theory, in “Density Functionals: Theory and Applications, Lecture Notes in Physics“, Ed. D. Joubert, Springer, Heidelberg (1998), S. 91
- [66] **J.C. Slater:** A Simplification of the Hartree–Fock Method, *Phys. Rev.* **81** (1951) 385
- [67] **R. Gáspár:** Über die Approximation des Hartree–Fock’schen Potentials durch eine universelle Potentialfunktion, *Acta Physica Acad. Sci. Hung.* **3** (1954) 263
- [68] **J.C. Slater:** Statistical exchange–correlation in the self–consistent field, *Adv. Quantum Chem.* **6** (1972) 1
- J.C. Slater:** The Self–Consistent Field for Molecules and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4, McGraw–Hill, New York (1974)
- K. Schwarz:** Optimisation of the statistical exchange parameter α for the free atoms H through Nb, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 2466
- [69] **S.J. Vosko, L.Wilk, M. Nusair:** Accurate spin–dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200
- [70] **D.M. Ceperley, B.J. Alder:** Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 566
- [71] **T. Ziegler:** Approximate Density Functional Theory as a Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics, *Chem. Rev.* **91** (1991) 651
- [72] **H. Stoll, C.M.E. Pavlidou, H. Preuß:** On the Calculation of Correlation Energies in the Spin–Density Functional Formalism, *Theoret. Chim. Acta* **49** (1978) 143

- [73] **F. Herman, J.P. Van Dyke, I.B. Ortenburger:** Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many–electron systems, *Phys. Rev. Lett.* **32** (1969) 807; A Method for Improving the Physical Realism of First–Principles Band Structure Calculations, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **3** (1970) 827
- [74] **A.D. Becke:** Density functional calculations of molecular bond energies, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 4524
- [75] **A.D. Becke:** Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behaviour, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098
- [76] **J.P. Perdew:** Accurate density functional for the energy: Real–space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1665
J.P. Perdew, Y. Wang: Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8800
- [77] **C.F. Weizsäcker:** Zur Theorie der Kernmassen, *Z. Physik* **96** (1935) 431
- [78] **M. Ernzerhof:** Hybrid Methods: Combining Density Functional and Wavefunction Theory, in “Density Functionals: Theory and Application, Lecture Notes in Physics“, Ed. D. Joubert, Springer, Heidelberg (1998), S. 60
- [79] **A.D. Becke:** Density–functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648
- [80] **A.D. Becke:** Density–functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact–exchange mixing, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 1040
- [81] **J. Harris, R.O. Jones:** The surface energy of a bounded electron gas, *J. Phys. F* **4** (1974) 1170
O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist: Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin–density–functional formalism, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 4274

- D.C. Langreth, J.P. Perdew:** Exchange–correlation energy of a metallic surface: Wave–vector analysis, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 2884
- [82] **J.A. Pople, M. Head–Gordon, D.J. Fox, K. Raghavachari, L.A. Curtiss:** Gaussian–1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 5622
- [83] **P.M.W. Gill, B.G. Johnson, J.A. Pople, M.J. Frisch:** An Investigation of the Performance of a Hybrid of Hartree–Fock and Density Functional Theory, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **26** (1992) 319
- [84] **L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople:** Gaussian–2 theory for molecular energies of first– and second–row compounds, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 7221
- [85] **T.S. Kuhn:** Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen, 3. Auflage, Suhrkamp, Frankfurt am Main (1978)
- [86] **I.N. Levine:** Quantum Chemistry, 4. Auflage, Prentice–Hall, New Jersey (1991)
- R. McWeeny:** Methods of Molecular Quantum Mechanics, 2. Auflage, Academic Press, San Diego (1989)
- F.L. Pilar:** Elementary Quantum Chemistry, 2. Auflage, McGraw–Hill, New York (1990)
- A. Szabo, N.S. Ostlund:** Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Macmillan, New York (1982)
- G. Náray–Szabó, P.R. Surján, J.G. Ángyán:** Applied Quantum Chemistry, D. Reidel, Dordrecht (1987)
- R. Daudel, G. Leroy, D. Peeters, M. Sana:** Quantum Chemistry, John Wiley & Sons, New York (1983)
- L. Zülicke:** Quantenchemie Band 1 & 2, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1978 & 1985)

- M. Scholz, H.–J. Köhler:** Quantenchemie Band 3, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1981)
- H.–H. Schmidtke:** Quantenchemie, VCH, Weinheim (1987)
- H. Primas, U. Müller–Herold:** Elementare Quantenchemie, B.G. Teubner, Stuttgart (1984)
- W. Kutzelnigg:** Einführung in die Theoretische Chemie Band 1 & 2, 2. Auflage, VCH, Weinheim (1992 & 1994)
- R.G. Parr, W. Yang:** Density–Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York (1989)
- T. Bally:** Experimentelle und theoretische Beiträge zur Abklärung der Möglichkeiten und Grenzen semiempirischer quantenchemischer Rechenverfahren, Inaugural–Dissertation, Universität Basel (1978)
- T. Krüger:** Ein neuer Potentialflächenansatz zur Lösung der vibronischen Schrödingergleichung, Dissertation, Universität Hannover (1985)
- W.H.E. Schwarz:** Theoretische Chemie II, Skript zur Vorlesung, Universität–GH–Siegen (~ 1985)
- [87] **Guillelmi de Ockham:** Summa Logicae, in “Opera Philosophica I“, Hrsg. P. Boehner, G. Gál, S. Brown, Franciscan Institute, St. Bonaventure University, New York (1974), S. 43
- Wilhelm von Ockham:** Summe der Logik Teil I: Über die Termini, Hrsg. P. Kunze, Felix Meiner Verlag, Hamburg (1984)
- [88] **R.B. Woodward, R. Hoffmann:** Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, VCH, Weinheim (1970); Stereochemistry of Electrocyclic Reactions, Selection Rules for Concerted Cycloaddition Reactions, Selection Rules for Sigmatropic Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 395, 2046, 2511

- N.T. Anh:** Die Woodward–Hoffmann–Regeln und ihre Anwendungen, VCH, Weinheim (1972)
- [89] **T. Koopmans:** Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms, *Physica* **1** (1934) 104
- L. Brillouin:** Les Champs self-consistents de Hartree et de Fock, Hermann & Cie, Paris (1934)
- [90] **W.H. Adams:** On the Solution of the Hartree–Fock Equation in Terms of Localized Orbitals, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 89; Orbital Theories of Electronic Structure, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 2009; Orbital Theories of Electronic Structure. II. Molecularly Invariant Orbitals, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 4030
- T.L. Gilbert:** Self-Consistent Equations of Localized Orbitals in Polyatomic Systems, in “Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology“, Eds. P.–O. Löwdin, B. Pullman, Academic Press, New York (1964), S. 405
- [91] **H. Weinstein, R. Pauncz, M. Cohen:** Localized Molecular Orbitals, *Adv. At. Mol. Phys.* **7** (1971) 97
- [92] **F. Hund:** Zur Frage der chemischen Bindung. II. Zum Verständnis der organischen Chemie, *Z. Physik* **73** (1931) 565; Zur Theorie der schwerflüchtigen nichtleitenden Atomgitter, *Z. Physik* **74** (1932) 1
- [93] **J.E. Lennard–Jones, J.A. Pople:** The molecular orbital theory of chemical valency IV. The significance of equivalent orbitals, *Proc. Roy. Soc. A* **202** (1950) 166
- [94] **C. Edmiston, K. Ruedenberg:** Localized Atomic and Molecular Orbitals, *Rev. Mod. Phys.* **35** (1963) 457
- [95] **C. Edmiston, K. Ruedenberg:** Localized Atomic and Molecular Orbitals. II, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) S97

- [96] **K. Ruedenberg:** Localized Self Consistent Field Orbitals in Atoms and Molecules, in “Modern Quantum Chemistry, Part I“, Ed. O. Sinanoğlu, Academic Press, New York (1965), S. 85
- [97] **W. von Niessen:** Density Localization of Atomic and Molecular Orbitals. I, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 4290; Density Localization of Atomic and Molecular Orbitals, II. Homonuclear Diatomic Molecules, *Theoret. Chim. Acta* **27** (1972) 9; Density Localization of Atomic and Molecular Orbitals, III. Heteronuclear Diatomic and Polyatomic Molecules, *Theoret. Chim. Acta* **29** (1973) 29
- [98] **J.M. Foster, S.F. Boys:** Construction of Some Molecular Orbitals to be Approximately Invariant for Changes from One Molecule to Another, *Rev. Mod. Phys.* **32** (1960) 296;
S.F. Boys: Localized Orbitals and Localized Adjustment Functions, in “Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State“, Ed. P.O. Löwdin, Academic Press, New York (1966), S. 253
- [99] **J. Pipek, P.G. Mezey:** A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 4916
- [100] **J.D. Peters:** Localised Molecular Orbitals in the Self-Consistent Field Wave Functions of linear Molecules. Part I. Hybridisation, Part II. Atomic Charges and Dipole Moments, Part III. Hybridisations, Atomic Charges, and Dipole Moments in Non-linear Molecules, *J. Chem. Soc.* (1963) 2003, 2015, 4017; Localised Molecular Orbitals in Self-Consistent Field Wave Functions. Part VIII. The Role of the Inner-shell Elektrons in Molecule Formation, Part IX. The Ionic Bond Energy and Dipole-Dipole Interaction Energies, Part X. The Nature of Elektronegativity, *J. Chem. Soc. A* (1966) 644, 652, 656; Self-Consistent-Field Molecular Orbital Theory of the Chemical Bond. I. Formal Theory, II. The Carbon-Hydrogen Bond of Methane, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 1559, 1566

- [101] **V. Magnasco, A. Perico:** Uniform Localization of Atomic and Molecular Orbitals. I, *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 971; Uniform Localization of Atomic and Molecular Orbitals. II, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 800
- [102] **H. Weinstein, R. Pauncz:** Molecular Orbital Set Determined by a Localization Procedure, *Symp. Faraday Soc.* **2** (1968) 23
- [103] **J.H. Letcher, T.H. Dunning:** Localized Orbitals. I. σ Bonds, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 4538
- [104] **M. Rajzmann, B. Brenier, K.F. Purcell:** Localized virtual and occupied molecular orbitals, Resolution of the difficulties with use of local orbital population as the criterion for localization, *Theoret. Chim. Acta* **72** (1987) 13
- [105] **C. Edmiston:** Interpretation of Molecular Behaviour by Localized Molecular Orbitals (LMOs), in "Theoretical Models of Chemical Bonding, Part 2, The Concept of the Chemical Bond", Ed. Z.B. Maksić, Springer-Verlag, New York (1990), S. 257
- [106] **A. Schmelzer:** Nicht-kanonische Molekülorbitale in SCF-Rechnungen, Inauguraldissertation, Universität Basel (1977)
- [107] **C.N. Cavasotto, C.G. Giribet, R.H. Contreras:** Localization Method for Semiempirical Molecular Orbitals Based on the Boys-Foster Criterion, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **210** (1990) 107
- [108] **R.C. Raffinetti, K. Ruedenberg, C.L. Jassen, H.F. Schaefer:** Efficient use of Jacobi rotations for orbital optimization and localization, *Theoret. Chim. Acta* **86** (1992) 149
- [109] **J.M. Leonard, W.L. Luken:** Quadratically Convergent Calculation of Localized Molecular Orbitals, *Theoret. Chim. Acta* **62** (1982) 107

- [110] **J. Cizek, W. Förner, J. Ladik:** Localization of the filled and virtual orbitals in the nucleotide bases, *Theoret. Chim. Acta* **64** (1983) 107
- [111] **M.W. Schmidt, S. Yabushita, M.S. Gordon:** Structure, Bonding, and Internal Rotation in H₃PO, H₂POH, and HFPOH, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 382
- M.W. Schmidt, M.S. Gordon:** Electronic Structure of the Phosphoryl and Thiophosphoryl Bonds, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1922
- [112] **J. Cioslowski:** Isopycnic Orbital Transformations and Localization of Natural Orbitals, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **24** (1990) 15
- [113] **C. Edmiston, K. Ruedenberg:** Localized Atomic and Molecular Orbitals. III, in "Quantum theory of atoms, molecules, and the solid state, Ed. P.-O. Löwdin, Academic Press, New York (1966), S. 263
- [114] **W. England, M.S. Gordon:** On Energy Localization of Approximate Molecular Orbitals, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6864
- W. England:** The LMO Description of Multiple Bonding and Multiple Lone Pairs, *J. Chem. Educ.* **52** (1975) 427
- [115] **W. England, M.S. Gordon, K. Ruedenberg:** Localized Charge Distributions. VII. Transferable Localized Molecular Orbitals for Acyclic Hydrocarbons, *Theoret. Chim. Acta* **37** (1975) 177
- [116] **W. England, L.S. Salmon, K. Ruedenberg:** Localized Molecular Orbitals: A Bridge between Chemical Intuition and Molecular Quantum Mechanics, *Fortschr. Chem. Forsch.* **23** (1971) 31
- [117] **W.J. Taylor:** Localized Molecular Orbitals by a Quadratic Approximation to the Method of Steepest Ascents, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 2385
- R. Barr, H. Basch:** Improved Convergence in Orbital Localization Methods, *Chem. Phys. Lett.* **32** (1975) 537

- R.C. Haddon, G.R.J. Williams:** Calculation of Localised Molecular Orbitals with the Foster–Boys Criterion, *Chem. Phys. Lett.* **42** (1976) 453
- [118] **W. England:** First order scheme for energy localization, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 5182
- [119] **J.E. Lennard–Jones, J.A. Pople:** The molecular orbital theory of chemical valency IX. The interaction of paired electrons in chemical bonds, *Proc. Roy. Soc. A* **210** (1951) 190
- W. Kutzelnigg:** Localization and Correlation, in “Localization and Delocalization in Quantum Chemistry I, Atoms and Molecules in the Ground State“, Eds. O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner, J.P. Malrieu, Reidel, Dordrecht (1975), S.143
- T. Neuheuser, M. von Arnim, S.D. Peyerimhoff:** Localized molecular orbitals in CI calculations of organic molecules, *Theoret. Chim. Acta* **83** (1992) 123
- P.R. Surjan:** Correlation and Localization, *Top. Curr. Chem.* **203** (1999) 1
- [120] **E. Kapuy, F. Bartha, F. Bogár, C. Kozmutza:** Application of the many–body perturbation theory to normal saturated hydrocarbons in the localized representation, *Theoret. Chim. Acta* **72** (1987) 337
- [121] **J. Cioslowski:** Bulk properties from finite–cluster calculations. V. Pseudo–Wannier orbitals from molecular orbital calculations on finite clusters, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 1236
- J. Cioslowski, M.B. Lepetit:** Bulk properties from finite–cluster calculations. VI. A finite–size perturbation theory for the Hartree–Fock energy of linear oligomers, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 3536
- [122] **W. Förner:** Formulation of the Coupled Cluster Theory with Localized Orbitals in Correlation Calculations on Polymers, *Int. J. Quantum Chem.* **43** (1992) 221

- Y.J. Ye, W. Förner, J. Ladik:** Numerical application of the coupled cluster theory with localized orbitals to polymers. I. Total correlation energy per unit cell, *Chem. Phys.* **178** (1993) 1
- [123] **K. Fink:** Korrelationseffekte in ein- und zweidimensionalen periodischen Systemen, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1995)
- [124] **S.A. Perera, D.E. Bernholdt, R.J. Bartlett:** Localized Hartree Product Orbitals in Correlated Studies of Molecules, *Int. J. Quantum Chem.* **49** (1994) 559
- [125] **J. Cioslowski, P.R. Surjan:** An observable-based interpretation of electronic wavefunctions: application to “hypervalent“ molecules, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **255** (1992) 31
- [126] **J.J.W. McDouall, M.A. Robb:** An Intrinsic Localization Procedure for Active CAS SCF Orbitals, *Chem. Phys. Lett.* **132** (1986) 319
- [127] **W.J. Hunt, P.J. Hay, W.A. Goddard:** Self-Consistent Procedures for Generalized Valence Bond Wavefunctions, Applications H₃, BH, H₂O, C₂H₆, and O₂, *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 738; Generalized Valence Bond Description of Simple Alkenes, Ethylene, and Acetylene, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8293
- [128] **S.J. Rothenberg:** Localized Orbitals for Polyatomic Molecules. I. The Transferability of the C–H Bond in Saturated Molecules, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 3389; Localized Orbitals for Polyatomic Molecules. II. The C–H Bond Transferability in Unsaturated Systems, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 68
- W. von Niessen:** A Theory of Molecules in Molecules. II. The Theory and Its Application to the Molecules Be–Be, Li₂–Li₂, and to the Internal Rotation in C₂H₆. III. Application to the Hydrogen Bonding Interaction of Two FH Molecules, *Theoret. Chim. Acta* **31** (1973) 111, 297; A Theory of Molecules in Molecules. V. Study of the Relative Stability of Some Para-, Meta-, and Ortho-Disubstituted Benzene Molecules, *Theoret. Chim. Acta* **33** (1974) 7

- D. Peters:** Localized Molecular Orbitals in Methane and Ethane and the Transferability of the Chemical Bond between These Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 707
- E. Kapuy, C. Kozmutza, R. Daudel, M.E. Stephens:** Transferability of Some Properties of Localized Molecular Orbitals. I. Energy Quantities, *Theoret. Chim. Acta* **53** (1979) 147
- E. Kapuy, C. Kozmutza, R. Daudel:** Transferability of Some Properties of Localized Molecular Orbitals. II. Electric Moments, *Theoret. Chim. Acta* **56** (1980) 259
- E. Kapuy, R. Daudel, C. Kozmutza:** Study of the Transferability of some Molecular Properties, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **181** (1988) 237
- C. Edmiston:** Direct Calculation of Delocalization and Resonance Energies using Truncated LMOs, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **169** (1988) 331
- [129] **E. Kapuy, F. Bartha, F. Bogár, Z. Csépes, C. Kozmutza:** Applications of the MBPT in the Localized Representation, *Int. J. Quantum Chem.* **38** (1990) 139
- E. Kapuy, P.G. Szalay, R. Daudel, F. Bogár, F. Bartha, C. Kozmutza:** The Transferability of some Molecular Properties in All-Trans Conjugated Polyenes, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **226** (1991) 351
- [130] **W. von Niessen:** On a Definition of Bond Energies Based on Localized Molecular Orbitals, *Theoret. Chim. Acta* **38** (1975) 9
- [131] **P. Degand, G. Leroy, D. Peeters:** Use of Localized Orbitals in the Theoretical Study of Molecules. I. Saturated Hydrocarbons, *Theoret. Chim. Acta* **30** (1973) 243
- A. Deplus, G. Leroy, D. Peeters:** Orthogonalized Hybrid Orbitals in the Theoretical Study of Polyatomic Systems, *Theoret. Chim. Acta* **36** (1974) 109

- B. O'Leary, B.J. Duke, J.E. Eilers:** Utilization of Transferability in Molecular Orbital Theory, *Adv. Quantum Chem.* **9** (1975) 1
- B.J. Duke, B. O'Leary:** On the Transferability of Fock Matrix Elements, *Theoret. Chim. Acta* **62** (1983) 223
- [132] **M.E. Zandler, E.R. Talaty:** Lokalisierte versus delokalisierte Molekülorbitalbeschreibung, Zusammenhänge—Strategien—Regeln, *J. Chem. Educ.* **61** (1984) 124
- [133] **C. Edmiston, J. Bartleson, J. Jarvie:** Pauli Forces and the Valence Shell Electron Pair Repulsion Model for H₂O and NH₃, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3593
- [134] **M.A. Robb, W.J. Haines, I.G. Csizmadia:** A Theoretical Definition of the "Size" of Electron Pairs and Its Stereochemical Implications, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 42
- [135] **K.E. Yee, T. Hughbanks:** Utility of Semilocalized Bonding Schemes in Extended Systems: Three-Center Metal-Metal Bonding in MoS₂, H_x(Nb,Ta)S₂, and ZrS, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 2321
- [136] **D.S. Marynick, C.M. Kirkpatrick:** Localized Molecular Orbitals of Simple Metal-Olefin Complexes, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **169** (1988) 245
- [137] **R. Daudel, M.E. Stephens, I.G. Csizmadia, C. Kozmutza, E. Kapuy, J.D. Goddard:** Theory of Lone Pairs. II. A Moment Analysis of Localized Molecular Orbitals in Ten-Electron Hydrides, *Int. J. Quantum Chem.* **11** (1977) 665
- [138] **C. Edmiston, P. Lindner:** On the Dimerisation of BH₃ and the Associated Delocalization (Resonance) Energy, *Int. J. Quantum Chem.* **7** (1973) 309
- [139] **D. Caldwell, H. Eyring:** Localized Orbitals in Spectroscopy, *Adv. Quantum Chem.* **11** (1978) 93

- [140] **C. Edmiston, J. Jarvie, J. Bartleson:** Analyses of the “allowed” inversion barriers of H₂O and NH₃: Incompleteness of the Woodward–Hoffmann HOMO–LUMO symmetry ideas due to neglect of $\langle \phi_i^0 | \Delta N A | \phi_i^0 \rangle$ molecular orbital terms, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 6907
- [141] **K. Akagi, T. Yamabe, H. Kato, A. Imamura, K. Fukui:** Analysis of the Rotational Strength by Means of Configuration Analysis Based on the Localized Molecular Orbitals, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5157
- [142] **P.O. Åstrand, G. Karlström:** Local polarizability calculations with localized orbitals in the uncoupled Hartree–Fock approximation *Mol. Phys.* **77** (1992) 143
- [143] **A. Imamura, K. Ye, M. Taketoshi:** A Theoretical Study of the Ionized State of Polymers with the Localized Molecular Orbital Method, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62** (1989) 979
- [144] **W. England, K. Ruedenberg:** Localized π –Orbitals, Pauling Bond Orders, and the Origin of Aromatic Stability, *Theoret. Chim. Acta* **22** (1971) 196;
- [145] **W. England, K. Ruedenberg:** Why Is the Delocalization Energy Negative and Why Is It Proportional to the Number of π Electrons?, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8769
- [146] **W. Kohn:** Analytic Properties of Bloch Waves and Wannier Functions, *Phys. Rev.* **115** (1959) 809
- [147] **D.S. Bulyanitsa, Y.E. Svetlov:** Properties of the Bloch and Wannier Functions, *Sov. Phys. Solid State* **4** (1962) 981
- E.I. Blount:** Formalisms of Band Theory, *Solid State Phys.* **13** (1962) 305
- J. Des Cloizeaux:** Analytical Properties of n –Dimensional Energy Bands and Wannier Functions, *Phys. Rev.* **135** (1964) A685, A698

- B. Lix:** The Asymptotic Behaviour of Wannier Functions, *Phys. Stat. Sol. B* **44** (1971) 411
- G. Kögel:** Lokalisierte Funktionen als Verallgemeinerung der Wannier-Funktionen im Vielbandfall, *Phys. Stat. Sol. B* **44** (1971) 577
- H. Teichler:** Best Localized Symmetry-Adapted Wannier Functions of the Diamond Structure, *Phys. Stat. Sol. B* **43** (1971) 307
- E. Krüger:** Symmetrische verallgemeinerte Wannierfunktionen, *Phys. Stat. Sol. B* **52** (1972) 215, 519
- H.J. Monkhorst:** On Localized Orbitals in Infinite, Periodic Systems, *Chem. Phys. Lett.* **17** (1972) 461
- M. Kertész, B. Biczó:** On a Variational Localization of Wannier Functions, *Phys. Stat. Sol. B* **60** (1973) 249
- K. Ruedenberg:** Description of Molecules in Terms of Localized Orbitals, in "Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids", Eds. F. Herman, A.D. McLean, R.K. Nesbet, Plenum, New York, S. 149
- M. Kertész, J. Koller, A. Azman:** Numerical Calculation of Localized (Wannier) Functions from Ab-Initio Hartree-Fock Wave Functions, *Solid State Commun.* **30** (1979) 329
- M. Kertész, J. Koller, A. Azman:** Localized Orbitals in an Extended Hydrogen-Bonded System—(HF)_x, *J. Mol. Struct.* **56** (1979) 289
- M.C. Liegener:** Ab initio calculations of correlation effects in trans-polyacetylene, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 6999
- H.B. Zhang, G.M. Liang, A.M. Tian, G.S. Yan:** Study on Bonding Behavior of the Element Clusters Li_n^e, *Acta Phys. Chim. (Chinese)* **10** (1994) 360
- B. Sporkmann, H. Bross:** Calculation of Wannier functions for fcc transition metals by Fourier transformation of Bloch functions, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 10869

- [148] **P. Scheurer:** Lokalisierte Orbitale in ausgedehnten molekularen Systemen, Diplomarbeit, Universität Siegen (1996)
- [149] **C. Kozmutza, E. Kapuy, E.M. Evleth, E. Kassab:** The application of localized representation in the calculation of interaction energy, *J. Mol. Struct. (Theor. Chem)* **332** (1995) 141
- [150] **T. Minato, S. Yamabe:** Theoretical Studies on Gas-Phase Reactions of F^{\ominus} with Fluoroethane: $E2$ and S_N2 Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4621
- [151] **J. Pancir, F. Turecek:** The Mechanism of the Retro-Diels-Alder Reaction in 4-Vinylcyclohexene Cation Radical, *Chem. Phys.* **87** (1984) 223
- [152] **R. Gleiter, W. Schäfer, H. Sakurai:** Evidence for a Strong σ/π Interaction in 3,4,7,8-Tetrasilacycloocta-1,5-diyne and 3,4,7,9,11,12-Hexasilacyclododeca-1,5,9,-triyne, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3046
- [153] **H. Fujimoto, T. Yamasaki, I. Hataue, N. Koga:** A Theoretical Study of Lone-Pair Orbitals in Chemical Interactions, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 779
- [154] **W. England:** Continuous Degeneracy and Energy-Localization of Molecular Orbitals, *Int. J. Quantum Chem.* **5** (1971) 683
- [155] **P. Scheurer, W.H.E. Schwarz:** Externally Localized Molecular Orbitals: A Numerical Investigation of Localization Degeneracy, *Int. J. Quantum Chem.* **76** (2000) 420
- [156] **M.W. Schmidt, K. Ruedenberg:** Effective convergence to complete orbital bases and to the atomic Hartree-Fock limit through systematic sequences of Gaussian primitives, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 3951
- [157] **P.O. Löwdin:** On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals, *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 365

- [158] **W. England:** First order scheme for energy localization, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 5182
- [159] **M.J. Frisch et mult. al., J.A. Pople:** GAUSSIAN 94, Revision C, Gaussian Inc. Pittsburgh PA (1994)
- [160] **A. Balková, R.J. Bartlett:** A multireference coupled-cluster study of the ground state and lowest excited states of cyclobutadiene, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 8972
- [161] **G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Thiel:** Das Dianion 1,2-Diphenylbenzocyclobutadiendiid; Das Dianion 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutadiendiid, *Angew. Chem.* **94** (1982) 141
- [162] **H. van der Heijden, A.G. Orpen, P. Pasma:** Photochemistry of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3]$ in Benzene Solution; Crystal Structure of $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-}\eta^2, \eta^{2'}\text{-C}_6\text{H}_6)\}$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 1576
- M.P. Gomez-Sal, B.F.J. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, A.H. Wright:** Benzene in a New Face-capping Bonding Mode: Molecular Structure of $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{11}(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ and $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 1682
- B.F.J. Johnson, J. Lewis, M. Martinelli, A.H. Wright, D. Braga, F. Grepioni:** Synthesis and Characterisation of $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 364
- [163] **N. Matsunaga, T.R. Cundari, M.W. Schmidt, M.S. Gordon:** A comparative study of the bonding in heteroatom analogues of benzene, *Theoret. Chim. Acta* **83** (1992) 57
- [164] **E. Breitmaier, G. Jung:** Organische Chemie I, Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionstypen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1994)
- T.H. Lowry, K. Schueller Richardson:** Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper & Row, New York (1976)

- J. Hine:** Physical Organic Chemistry, McGraw–Hill, NewYork (1956)
- C.K. Ingold:** Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca N.Y. (1953)
- [165] **M. Scholz, H.–J. Köhler:** Quantenchemie Band 3, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1981)
- H. Preuß, A. Reimann:** Atom– und Molekülorbitale, Diesterweg · Sauerländer, Frankfurt am Main (1990)
- H. Primas, U. Müller–Herold:** Elementare Quantenchemie, B.G. Teubner, Stuttgart (1984)
- W. Kutzelnigg:** Einführung in die Theoretische Chemie Band 2, 2. Auflage, VCH, Weinheim (1994)
- W.H.E. Schwarz:** Wo sind die Erkenntnisse über delokalisierte Elektronen lokalisiert?, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 178
- [166] **Hermann Hesse:** Stufen, in “Hermann Hesse Gesammelte Werke Band 1“, Suhrkamp Verlag, Frankfurt am Main (1973), S. 119
- [167] **P. Scheurer, W.H.E. Schwarz:** Continuous Degeneracy of Sets of Localized Orbitals, *Int. J. Quantum Chem.* **76** (2000) 428
- [168] **A. Hirsch:** The Chemistry of the Fullerenes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1994)
- A. Hirsch:** Fullerenes and Related Structures, *Top. Curr. Chem.* **199** (1999) 1
- [169] **N.N. Greenwood, A. Earnshaw:** Chemie der Elemente, VCH, Weinheim (1990)
- J.C. Bailar, H.J. Emeléus, Sir R. Nyholm, A.F. Trotman–Dickenson:** Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon, Oxford (1973)
- [170] **M. Häser, U. Schneider, R. Ahlrichs:** Cluster of Phosphorus: A Theoretical Investigation, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 9551

- M. Häser:** Systematik der Phosphorgerüste, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe (1996)
- [171] **H. Huber, T.-K. Ha, M.T. Nguyen:** Is N_6 an Open-Chain Molecule?, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **105** (1983) 351
- [172] **M. Ramek:** Comment on "Is N_6 an Open-Chain Molecule?", *J. Mol. Struct. (Theochem)* **109** (1984) 391
- [173] **J.A.C. Gorini, J. Farràs, M. Feliz, S. Olivella, A. Solé, J. Vilarrasa:** 4-31G Ab initio and MNDO Semi-empirical Calculations on Bicyclic CN_7^- and N_8 Species, and N.M.R. and I.R. Studies on ^{15}N -Labelled CN_7^- , *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 959
- [174] **M.T. Nguyen:** Comments on the Stable Points on the N_6 Energy Hypersurface, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 6923
- [175] **R. Engelke:** Reply to Comments on the Stable Points on the N_6 Energy Hypersurface, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 6924
- [176] **R. Engelke:** Ab-Initio Correlated Calculations of Six N_6 Isomers, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 10789
- [177] **T.-K. Ha, M.T. Nguyen:** The identity of the six nitrogen atoms (N_6) species, *Chem. Phys. Lett.* **195** (1992) 179
- [178] **M.N. Glukhovtsev, P. von Ragué Schleyer:** Structures, bonding and energies of N_6 isomers, *Chem. Phys. Lett.* **198** (1992) 547; **204** (1993) 394
- [179] **M.N. Glukhovtsev, P. von Ragué Schleyer, C. Maerker:** Pentaaza- and Pentaphosphacyclopentadienide Anions and Their Lithium and Sodium Derivatives: Structures and Stabilities, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8200
- [180] **M.N. Glukhovtsev, P. von Ragué Schleyer:** The N_4 Molecule Has an Open-Chain Triplet C_{2h} Structure, *Int. J. Quantum Chem.* **46** (1993) 119

- [181] **H.H. Michels, J.A. Montgomery, K.O. Christe, D.A. Dixon:** Theoretical Prediction of the Structures and Stabilities of Azidamines, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 187
- [182] **M.T. Nguyen, T.-K. Ha:** Azidopentazole is Probably the Lowest-Energy N_8 Species — A Theoretical Study, *Chem. Ber.* **129** (1996) 1157
- [183] **M.N. Glukhovtsev, H. Jiao, P. von Ragué Schleyer:** Besides N_2 , What is the Most Stable Molecule Composed Only of Nitrogen Atoms?, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 7124
- [184] **M.N. Glukhovtsev, S. Laiter:** Thermochemistry of Tetrazete and Tetraazate-tetrahydro: A High-Level Computational Study, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 1569
- [185] **A.A. Korkin, A. Balkova, R.J. Bartlett, R.J. Boyd, P. von Ragué Schleyer:** The 28-Electron Tetraatomic Molecules: N_4 , CN_2O , BFN_2 , C_2O_2 , B_2F_2 , $CBFO$, C_2FN , and BNO_2 . Challenges for Computational and Experimental Chemistry, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 5702
- [186] **J.S. Wright:** Stability and Aromaticity of Nitrogen Rings. N_3^\oplus , N_4 , and N_6 , *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4753
- [187] **T.-K. Ha, R. Cimiraglia, M.T. Nguyen:** Can Hexazine (N_6) be Stable?, *Chem. Phys. Lett.* **83** (1981) 317
- [188] **P. Saxe, H.F. Schaefer III:** Cyclic D_{6h} Hexaazabenzene — A Relative Minimum on the N_6 Potential Energy Hypersurface?, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1760
- [189] **K.B. Wiberg, D. Nakaji, C.M. Breneman:** Azines. A Theoretical Study of π -Electron Delocalization, *J. Chem. Soc.* **111** (1989) 4178
- [190] **R. Engelke:** Five Stable Points on the N_6 Energy Hypersurface: Structures, Energies, Frequencies, and Chemical Shifts, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 5722

- [191] **W.J. Lauderdale, J.F. Stanton, R.J. Bartlett:** Stability and Energetics of Metastable Molecules: Tetraazatetrahedrane (N_4), Hexaazabenzene (N_6), and Octaazacubane (N_8), *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 1173
- [192] **K.F. Ferris, R.J. Bartlett:** Hydrogen Pentazole: Does it Exist?, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 8302
- [193] **J. Li, C.-W. Liu, J.-X. Lu:** Ab initio studies on the electronic structures of certain 10 π -electron six-membered ring compounds, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **280** (1993) 223
- [194] **M.L. Leininger, C.D. Sherrill, H.F. Schaefer III:** N_8 : A Structure Analogous to Pentalene, and Other High Energy Density Minima, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 2324
- [195] **B.M. Gimarc, M. Zhao:** Strain Energies in Homoatomic Nitrogen Clusters N_4 , N_6 , and N_8 , *Inorg. Chem.* **35** (1996) 3289
- [196] **Å. Larson, M. Larsson, H. Östmark:** Theoretical study of rectangular (D_{2h}) N_4 , *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997) 2963
- [197] **L. Gagliardi, S. Evangelisti, P.-O. Widmark, B.O. Roos:** A theoretical study of the N_8 cubane to N_8 pentalene isomerization reaction, *Theor. Chem. Acc.* **97** (1997) 136
- [198] **L. Gagliardi, S. Evangelisti, B.O. Roos, P.-O. Widmark:** A theoretical study of ten N_8 isomers, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **428** (1998) 1
- [199] **C. Chen, K.-C. Sun, S.-F. Shyu:** Theoretical study of various N_{10} structures, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **459** (1999) 113
- C. Chen, K.-C. Sun, S.-F. Shyu:** Corrigendum to "Theoretical study of various N_{10} structures", *J. Mol. Struct. (Theochem)* **496** (2000) 229

- [200] **T.-K. Ha, O. Suleimenov, M.T. Nguyen:** A quantum chemical study of three isomers of N_{20} , *Chem. Phys. Lett.* **315** (1999) 327
- [201] **L. Gagliardi, S. Evangelisti, A. Bernhardsson, R. Lindh, B.O. Roos:** Dissociation reaction of N_8 azapentalene to $4 N_2$: A theoretical study, *Int. J. Quantum Chem.* **77** (2000) 311
- [202] **M.F. Guest, I.H. Hillier, V.R. Saunders:** Theoretical Study of the Bonding in P_4 and N_4 , *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **68** (1972) 2070
- [203] **T.J. Venanzi, J.M. Schulman:** The N_4 molecule and the N_3^{\oplus} ion, *Mol. Phys.* **30** (1975) 281
- [204] **G. Trinquier, J.-P. Malrieu, J.-P. Daudey:** Ab Initio Study of the Regular Polyhedral Molecules, *Chem. Phys. Lett.* **80** (1981) 552
- [205] **J.S. Murray, J.M. Seminario, P. Lane, P. Politzer:** Anomalous Energy Effects Associated with the Presence of Aza Nitrogens and Nitro Substituents in some Strained Systems, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **207** (1990) 207
- [206] **M.M. Francl, J.P. Chesick:** The N_4 Molecule and Its Metastability, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 526
- [207] **R. Engelke, J.R. Stine:** Is N_8 Cubane Stable?, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5689
- [208] **T.J. Lee, J.E. Rice:** Theoretical characterization of tetrahedral N_4 , *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 1215
- [209] **R. Engelke:** Calculated Properties of the 22 Carbon/Nitrogen Cubanoids, *J. Org. Chem.* **57** (1992) 4841
- [210] **A.A. Bliznyuk, M. Shen, H.F. Schaefer III:** The dodecahedral N_{20} molecule, *Chem. Phys. Lett.* **198** (1992) 249

- [211] **R. Janoschek:** Pentazol und andere Stickstoffringe, *Angew. Chem.* **105** (1993) 242
- [212] **R. Engelke:** Ab Initio Calculations of Ten Carbon/Nitrogen Cubanoids, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 2961
- [213] **C. Chen, K.-C. Sun, L.-H. Lu:** Comparison between ab Initio and Modified INDO-MO Calculations of N₂₀, *J. Chin. Chem. Soc.* **40** (1993) 199
- [214] **K.M. Dunn, K. Morokuma:** Transition state for the dissociation of tetrahedral N₄, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 4904
- [215] **C. Chen, K.-C. Sun:** Theoretical study of the N₂₀ molecule, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **340** (1995) 143
- [216] **C. Chen, K.-C. Sun:** Comparisons of the Theoretical Calculation of Nitrogen Clusters by Semiempirical MO Method, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **30** (1996) 497
- [217] **S. Evangelisti, L. Gagliardi:** A complete active-space self-consistent-field study on cubic N₈, *Il nuovo cim. D* **18** (1996) 1395
- [218] **Q.S. Li, H. Qu, H.S. Zhu:** Quantum chemistry calculations of nitrogen cages N₁₀, *Chin. Sci. Bull.* **41** (1996) 1184
- [219] **C. Chen, K.-C. Sun:** Theoretical study of N₂₈ molecule using semiempirical MO methods, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **362** (1996) 181
- [220] **A.-M. Tian, F. Ding, L. Zhang, Y. Xie, H.F. Schaefer III:** New Isomers of N₈ without Double Bonds, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 1946
- [221] **M.L. Leininger, T.J. Van Huis, H.F. Schaefer III:** Protonated High Energy Density Materials: N₄ Tetrahedron and N₈ Octahedron, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 4460

- [222] **H. Qu, Q.S. Li, H.S. Zhu:** Quantum chemical calculations of nitrogen cages N_{12} , *Chin. Sci. Bull.* **42** (1997) 462
- [223] **J.S. Wright, D.J. McKay, G.A. DiLabio:** Dodecahedral molecular nitrogen (N_{20}) and related structures, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **424** (1998) 47
- [224] **J.-D. Gu, K.-X. Chen, H.-L. Jiang, J.-Z. Chen, R.-Y. Ren, A.-M. Tian:** N_{18} : a computational investigation, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **428** (1998) 183
- [225] **C. Chen, S.-F. Shyu:** Theoretical Study of Single-Bonded Nitrogen Cluster-Type Molecules, *Int. J. Quantum Chem.* **73** (1999) 349
- [226] **M.W. Schmidt, M.S. Gordon, J.A. Boatz:** Cubic Fuels?, *Int. J. Quantum Chem.* **76** (2000) 434
- [227] **E.T. Seidel, H.F. Schaefer III:** Theoretical studies of oxygen rings: Cyclotetraoxygen, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 7043
- [228] **L. Pauling:** Die Natur der chemischen Bindung, VCH, Weinheim (1976)
- D.R. Lide:** Handbook of Chemistry and Physics, 73. Auflage, Boca Raton, Florida (1992)
- P.W. Atkins:** Physikalische Chemie, 2. Auflage, VCH, Weinheim (1996)
- S.S. Zumdahl:** Chemical Principles, 2. Auflage, D.C. Heath and Company, Lexington (1995)
- R.S. Berry, S.A. Rice, J. Ross:** Physical Chemistry, John Wiley & Sons, New York (1980)
- H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit:** Fachlexikon ABC Chemie, 3. Auflage, Harri Deutsch, Frankfurt/Main (1987)
- W.J. Wedenejew, L.W. Gurwitsch, W.H. Kondratjew, W.A. Medwedew, E.L. Frankewitsch:** Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentia-

- le und Elektronenaffinitäten, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1971)
- [229] **R.T. Sanderson:** Polar Covalence, Academic Press, New York (1983)
- [230] **D. Cremer:** PROS and CONS of σ -Aromaticity, *Tetrahedron* **44** (1988) 7427
- [231] **H. Kollmar:** Direct Calculation of Resonance Energies of Conjugated Hydrocarbons with ab Initio MO Methods, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4832
- [232] **G. Ohanessian, P.C. Hiberty, J.-M. Lefour, J.-P. Flament, S.S. Shaik:** Is Delocalization a Driving Force in Chemistry? First- and Second-Row Heteroannulenes, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2219
- [233] **T.M. Klapötke:** Recent Developments in the Chemistry of Covalent Azides, *Chem. Ber.* **130** (1997) 443
- [234] **K.P. Huber, G. Herzberg:** Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York (1979)
- [235] **M. Carlotti, J.W.C. Johns, A. Tombetti:** The ν_5 Fundamental Bands of the N_2H_2 and N_2D_2 , *Can. J. Phys.* **52** (1974) 340
- [236] **N. Wiberg, G. Fischer, H. Bachhuber:** Diazen und andere Distickstoffhydride: Bildungswärmen, Dissoziationsenergien, Aufttrittspotentiale, Protonenaffinitäten, *Z. Naturforsch.* **34b** (1979) 1385
- [237] **Y. Morino, T. Iijima, Y. Murata:** An Electron Diffraction Investigation on the Molecular Structure of Hydrazine, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** (1960) 46
- [238] **J.A. Dean:** Lange's Handbook of Chemistry, 14. Auflage, Mc Graw-Hill, New York (1992)
- [239] **S.F. Boys, F. Bernardi:** The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.* **19** (1970) 553

- A. Johansson, P. Kollman, S. Rothenburg:** An Application of the Functional Boys–Bernardi Counterpoise Method to Molecular Potential Surfaces, *Theoret. Chim. Acta* **29** (1973) 167
- [240] **F.B. van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt–van de Rijdt, J.H. van Lenthe:** State of the Art in Counterpoise Theory, *Chem. Rev.* (1994) **94** 1873
- N.R. Kestner, J.E. Combariza:** Basis set superposition errors: Theory and practice, *Rev. Comput. Chem.* **13** (1999) 99
- [241] **R.J. Holland, G.Q. Xu, J. Levkoff, A. Robertson, S.L. Bernasek:** Experimental studies of the dynamics of nitrogen van der Waals cluster scattering from metal surfaces, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 7952
- K. Töglhofer, F. Aumayr, H. Kurz, H.P. Winter, P. Scheier, T.D. Märk:** Near–threshold electron emission from impact of slow van der Waals clusters and fullerene ions on clean gold, *J. Chem. Phys.* (1993) **99** 8254
- J.A. Niese, J.N. Beauregard, H.R. Mayne:** Geometry–Dependent Trends in the Scattering of van der Waals Clusters from Crystal Surfaces, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 8600
- J.R. Stallcop, H. Partridge:** The N_2 – N_2 potential energy surface, *Chem. Phys. Lett.* **281** (1997) 212
- [242] **S.D. Kahn, W.J. Hehre, J.A. Pople:** Hartree–Fock Descriptions of 1,3–Dipoles. Zwitterions, 1,3–Diradicals, or Hypervalent Species?, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1871
- [243] **V.I. Minkin, M.N. Glukhovtsev, B.Y. Sinkin:** Aromaticity and Antiaromaticity, John Wiley & Sons, New York (1994)
- [244] **R. Huisgen, I. Ugi:** Zur Lösung eines klassischen Problems der organischen Stickstoff–Chemie, *Angew. Chem.* **68** (1956) 705

- R. Huisgen, I. Ugi:** Die Lösung eines klassischen Problems der organischen Stickstoffchemie; Pentazole, I, *Chem. Ber.* **90** (1957) 2914
- [245] **J.D. Wallis, J.D. Dunitz:** An All-nitrogen Aromatic Ring System: Structural Study of 4-Dimethyl-aminophenylpentazole, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **16** (1983) 910
- [246] **A. Vogler, R.E. Wright, H. Kunkely:** Photochemische reduktive cis-Eliminierung bei cis-Diazidobis(triphenylphosphan)platin(II); Hinweis auf die Bildung von Bis(triphenylphosphan)platin(0) und Hexaazabenzol, *Angew. Chem.* **92** (1980) 745
- [247] **K.O. Christe, W.W. Wilson, J.A. Sheehy, J.A. Boatz:** N_5^{\oplus} : ein neuartiges homoleptisches Polystickstoff-Ion als Substanz mit hoher Energiedichte, *Angew. Chem.* **111** (1999) 2112
- [248] **T.M. Klapötke:** Homopolyatomare Stickstoffverbindungen, *Angew. Chem.* **111** (1999) 2694
- [249] **M.T. Nguyen, T.-K. Ha:** Theoretical study of the pentanitrogen cation (N_5^{\oplus}), *Chem. Phys. Lett.* **317** (2000) 135
- [250] **W.-G. Xu, G.-L. Li, L.-J. Wang, S. Li, Q.-S. Li:** Ab initio and density functional theory study of the mechanism of synthesis of the N_5^{\oplus} cation, *Chem. Phys. Lett.* **314** (1999) 300
- [251] **Stanisław Jerzy Lec:** Alle unfrisierten Gedanken, Hrsg. u. übers. K. Dedecius, Carl Hanser Verlag, München (1982)
- [252] **W. Kutzelnigg:** Einführung in die Theoretische Chemie Band 2, 2. Auflage, VCH, Weinheim (1994)
- [253] **A. Strich, A. Veillard:** Electronic Structure of Phosphorus Pentafluoride and Polytopal Rearrangement in Phosphoranes, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5574

- [254] **J.I. Musher:** Hypervalente Moleküle, *Angew. Chem.* **81** (1969) 68
- J.I. Musher:** The Role of Nonbonding Orbitals, s Mixing, and d-Orbital Participation in Hypervalent Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1370
- J.I. Musher:** Theory of Bonding in Ylides, Acetylacetonates and π -Cyclopentadienyl Compounds, *Tetrahedron* **30** (1974) 1747
- [255] **G.N. Lewis:** The Atom and the Molecule, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 762
- I. Langmuir:** The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **41** (1919) 868
- G.N. Lewis:** Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Dover, New York (1966)
- [256] **W. Kutzelnigg:** Die chemische Bindung bei den höheren Hauptgruppenelementen, *Angew. Chem.* **96** (1984) 262
- [257] **R.E. Rundle:** Electron Deficient Compounds, *J. Phys. Chem.* **61** (1957) 45
- [258] **W.N. Lipscomb:** Valence in the Boron Hydrides, *J. Phys. Chem.* **61** (1957) 23
- [259] **T.A. Halgren, L.D. Brown, D.A. Kleier, W.N. Lipscomb:** Apparent Octet Rule Violations, Fractionality, and the Interpretation of Localized Molecular Orbital Structures. Polarization and Hybridization Functions in Chemical Bonding, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6793
- [260] **R.W.F. Bader:** Atoms in Molecules, Clarendon, Oxford (1990)
- [261] **J. Cioslowski:** A New Population Analysis Based on Atomic Polar Tensors, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8333
- [262] **L. Pauling:** The Nature of the Chemical Bond, 3. Auflage, Cornell University Press, Ithaca N.Y. (1960)

- L. Pauling:** The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **53** (1931) 1367
- [263] **R.J. Hach, R.E. Rundle:** The Structure of Tetramethylammonium Pentaiodide, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 4321
- R.E. Rundle:** The Probable Structure of XeF_4 and XeF_2 , *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 112
- [264] **G.C. Pimentel:** The Bonding of Trihalide and Bifluoride Ions by the Molecular Orbital Method, *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 446
- [265] **H. Wallmeier, W. Kutzelnigg:** Nature of the Semipolar XO Bond. Comparative Ab Initio Study of H_3NO , H_2NOH , H_3PO , H_2POH , $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{F}$, H_2SO , HSOH , HClO , ArO , and Related Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2804
- [266] **D.W.J. Cruickshank, M. Eisenstein:** The Role of d Functions in Ab-Initio Calculations, Part 1. The Deformation Densities of H_3NSO_3 and SO_3^\ominus , *J. Mol. Struct.* **130** (1985) 143
- D.W.J. Cruickshank:** A Reassessment of d_π - p_π Bonding in the Tetrahedral Oxyanions of Second-Row Atoms, *J. Mol. Struct.* **130** (1985) 177
- [267] **A.E. Reed, F. Weinhold:** On the Role of d Orbitals in SF_6 , *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3586
- [268] **A.E. Reed, P.v.R. Schleyer:** The Nature and Decomposition Pathways of SiH_5^\ominus , PH_5 and SH_5^\oplus , the Simplest Viable Pentavalent Molecules, *Chem. Phys. Lett.* **133** (1987) 553
- A.E. Reed, P.v.R. Schleyer:** Chemical Bonding in Hypervalent Molecules. The Dominance of Ionic Bonding and Negative Hyperconjugation over d -Orbital Participation, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1434

- [269] **J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter:** Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1995)
- [270] **D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford:** Anorganische Chemie, 2. Auflage, Hrsg. J. Heck, W. Kaim, M. Weidenbruch, Wiley-VCH, Weinheim (1997)
- [271] **H.F. Bettinger, P.v.R. Schleyer, H.F. Schaefer:** NF_5 — Viable or Not?, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 11439
- [272] **C.S. Ewig, J.R. Van Wazer:** Ab Initio Studies of Molecular Structures and Energetics. 3. Pentacoordinated $\text{NF}_n\text{H}_{5-n}$ Compounds, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1989) 4172
- [273] **H.H. Michels, J.A. Montgomery Jr.:** The electronic structure and stability of NF_5 and PF_5 , *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 1805
- [274] **J. Autschbach, W.H.E. Schwarz,** zu veröffentlichende Resultate
- [275] **A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg:** Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1995)
- [276] **D.L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, S.C. Wright:** The Electronic Structure of 1,3-Dipoles: Spin-Coupled Descriptions of Nitrene and Diazomethane, *Chem. Phys. Lett.* **138** (1987) 296
- [277] **J. Neus:** Aromatizität: Geschichte und mathematische Analyse eines fundamentalen chemischen Begriffs, Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für die Sekundarstufe II, Siegen (1998)
- [278] **H. Günther:** NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13 Kernresonanz-Spektroskopie, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1992)

- [279] **P.v.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N.J.R. van Eikema Hommes:** Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 6317
- [280] **K. Backhaus, B. Erichson, W. Plinke, R. Weiber:** Multivariate Analysemethoden: Eine anwendungsorientierte Einführung, 8. Auflage, Springer, Berlin (1996)
- S. Wold, C. Albano, W.J. Dunn, U. Edlund, K. Esbensen, P. Geladi, S. Hellberg, E. Johansson, W. Lindberg, M. Sjöström:** Multivariate Data Analysis in Chemistry, in "Chemometrics: Mathematics and Statistics in Chemistry", Ed. B.R. Kowalski, Reidel, Dordrecht (1984), S. 17
- [281] **A.R. Katritzky, P. Barczynski, G. Musumarra, D. Pisano, M. Szafran:** Aromaticity as a Quantitative Concept. I. A Statistical Demonstration of the Orthogonality of "Classical" and "Magnetic" Aromaticity in Five- and Six-Membered Heterocycles, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 7
- A.R. Katritzky, M. Karelson, N. Malhotra:** Heterocyclic Aromaticity, *Heterocycles* **32** (1991) 127
- [282] **K. Jug, A.M. Köster:** Aromaticity as a Multi-Dimensional Phenomenon, *J. Phys. Org. Chem.* **4** (1991) 163
- [283] **T.M. Krygowski, A. Ciesielski, C.W. Bird, A. Kotschy:** Aromatic Character of the Benzene Ring Present in Various Topological Environments in Benzenoid Hydrocarbons. Nonequivalence of Indices of Aromaticity, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **35** (1995) 203
- [284] **S.S. Shaik, P.C. Hiberty:** When does Electron Delocalization Become a Driving Force of Molecular Shape and Stability? The "Aromatic" Sextet, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3089

- S.S. Shaik, P.C. Hiberty, D. Danovich, A. Shurki:** Why does Benzene Possess a D_{6h} Symmetry? A Quasiclassical State Approach for Probing π -Bonding and Delocalization Energies, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 7760
- S.S. Shaik, A. Shurki, D. Danovich, P.C. Hiberty:** A different Story of benzene, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **398–399** (1997) 155
- A. Shurki, S. Shaik:** Lässt sich die Frage nach der Tendenz des π -Elektronensystems von Benzol zur Abweichung von der D_{6h} -Symmetrie mit Hilfe von Strukturobservablen beantworten?, *Angew. Chem.* **109** (1997) 2322
- [285] **G. Maier:** „Aromatisch“ — was heisst das eigentlich?, *ChiuZ* **9** (1975) 131
- [286] **D. Lloyd:** The Chemistry of Conjugated Cyclic Compounds: To Be Or Not To Be Like Benzene?, John Wiley & Sons, Chichester (1989)
- [287] **R. Diercks, K.P.C. Vollhardt:** Cobalt-katalysierte Cyclisierung von Bis(2-ethinylphenyl)ethin — neue Synthese von gewinkelttem [3]Phenylen (Terphenylen), einem Molekül mit einer Cyclohexatrien-Einheit, *Angew. Chem.* **98** (1986) 268
- [288] **R. Diercks, K.P.C. Vollhardt:** Tris(benzocyclobutadieno)benzene, the Triangular [4]Phenylene with a Completely Bond-Fixed Cyclohexatriene Ring: Cobalt-Catalyzed Synthesis from Hexaethynylbenzene and Thermal Ring Opening to 1,2:5,6:9,10-Tribenzo-3,4,7,8,11,12-hexadehydro[12]annulene, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3150
- [289] **R. Boese, D. Bläser, W.E. Billups, M.M. Haley, A.H. Maulitz, D.L. Mohler, K.P.C. Vollhardt:** Der Effekt angular anellierter, gespannter Ringe auf Benzol: Strukturen von 1,2-Dihydrocyclobuta[*a*]cyclopropa[*c*]-, 1,2,3,4-Tetrahydrodicyclobuta[*a, c*]-, 1,2,3,4-Tetrahydrodicyclobuta[*a, c*]cyclopropa[*e*]- und 1,2,3,4,5,6-Hexahydrotricyclobuta[*a, c, e*]benzol im Kristall, *Angew. Chem.* **106** (1994) 321

- D.L. Mohler, K.P.C. Vollhardt, S. Wolff:** Neue Derivate von Tris(benzocyclobutadieno)cyclohexatrien: durch Triscyclopropanierung und Trisepoxidierung zu den ersten [2.1.2.1.2.1]Hexaannularen, *Angew. Chem.* **107** (1995) 601
- [290] **H.-B. Bürgi, K.K. Baldrige, K. Hardcastle, N.L. Frank, P. Gantzel, J.S. Siegel, J. Ziller:** Kristallographischer Nachweis der Cyclohexatrien-Struktur von Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol: Bindungslängenalternanz nach Widerlegung der Mills-Nixon-Theorie, *Angew. Chem.* **107** (1995) 1575
- [291] **N.L. Frank, K.K. Baldrige, J.S. Siegel:** Synthesis and Characterization of Trisbicyclo[2.1.1]hexabenzene, a Highly Strained Bicycloannelated Benzene, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 2102
- [292] **K.K. Baldrige, J.S. Siegel:** Bond Alternation in Triannelated Benzenes: Dissection of Cyclic π from "Mills-Nixon" Effects, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 9583
- [293] **Abraham H. Maslow:** The Psychology of Science: A Reconnaissance, Harper & Row, New York (1966)

Anhang A

Einheiten

Physikalische Konstante	Atomare Einheit	SI-Äquivalent
reduziertes Plancksches Wirkungsquantum	$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1$	$1.05459 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Elektronenmasse	$m_e = 1$	$9.10953 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Elementarladung	$e = 1$	$1.60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Dielektrizitätskonstante	$\varepsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$	$8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Permittivität	$\kappa_0 = 4\pi\varepsilon_0 = 1$	$1.11265 \cdot 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Physikalische Größe	Atomare Einheit	SI-Äquivalent
Länge	$a_0 = \frac{\kappa_0 \cdot \hbar^2}{m_e \cdot e^2} = 1$ (Bohrscher Radius)	$5.29177 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ (52.9177 pm)
Energie	$E_0 = \frac{m_e \cdot e^4}{\kappa_0^2 \cdot \hbar^2} = 1$ (1 Hartree)	$4.35975 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ (27.2116 eV, 2625.51 kJ/Mol)

Publikationsliste

Zur Wahrung der Priorität wurden einige Ergebnisse dieser Arbeit bereits publiziert:

- **P. Scheurer, W.H.E. Schwarz:** Externally Localized Molecular Orbitals: A Numerical Investigation of Localization Degeneracy, *Int. J. Quantum Chem.* **76** (2000) 420
- **P. Scheurer, W.H.E. Schwarz:** Continuous Degeneracy of Sets of Localized Orbitals, *Int. J. Quantum Chem.* **76** (2000) 428
- **P. Scheurer, A.-M. Tian, W.H.E. Schwarz:** Metastable Nitrogen Clusters, *J. Phys. Chem.*, submitted