

# KIMBALL.EXE - ein Programm zur Berechnung von Molekülen; Weiterentwicklung eines Modells von George E. Kimball

Silvan Perego und [Ernst Schumacher](#), Universität Bern

## 0. Inhalt

### [1. Absicht](#)

### [2. Hardware- und Softwareanforderungen](#)

### [3. Installation des Programms](#)

### [4. Überblick der Funktionen](#)

[Grafikbildschirm](#)

[Aufbau eines Moleküls](#)

[Tabelle 1: Grafikbefehle](#)

[Fenster-Technik](#)

[Zuordnung von Startwerten für die Strukturvariablen](#)

[Trace Window](#)

[Strukturoptimierung \(die Rechnung\)](#)

### [5. Systematische Erklärung der Funktionen](#)

[FILE](#)

[EDIT](#)

[VIEW](#)

[CENTER](#)

[MEASURE](#)

[WINDOW](#)

[PARAMETER](#)

[CALCULATE](#)

[SET](#)

[TRACE](#)

### [6. Anhang 1: Parametersatz, einige Beispiele und Vergleiche mit quantenchemischen Resultaten](#)

### [7. Anhang 2: p-Chinon und Ringschluss](#)

## 1. Absicht

KIMBALL.EXE hat zum Ziel, die Strukturen einfacher Moleküle auf effiziente Art zu berechnen. Durch die Verwendung einer interaktiven grafischen Benutzeroberfläche wird die Arbeit mit dem Programm übersichtlich und einfach. So sind zur Benützung keine speziellen Computerkenntnisse vorausgesetzt. Rudimentäre Kenntnisse des Kimball-Modells sind jedoch vorteilhaft, siehe [Einführungstext](#).

*Leistungsumfang:*

KIMBALL erlaubt die Berechnung der

- Grundzustandsenergie (gesamte, kinetische, Komponenten der potentiellen Energie)
- Strukturdaten
- Dipolmomente
- Kraftkonstanten und
- angeregten Zustände gewisser Systeme.

In der gegenwärtigen Beta-Version sind nur Atome von **Wasserstoff bis Fluor** zugelassen. Das Programm berechnet Doppelbindungen, Dreifachbindungen und Ringsysteme. Durch Wahl einer besonderen Art von Doppelbindungsknoten lassen sich auch delokalisierte, konjugierte Systeme und Aromaten berechnen. Es erlaubt, Konformationsenergien zu ermitteln und ist allgemein ein sehr rascher "Präprozessor" für ab initio Programme, in dem es eine brauchbare quantitative Strukturmatrix produziert, die nur bei höheren Ansprüchen weiter optimiert werden muss. Bei dieser Anwendung ist es verwandt mit empirischen Kraftfeldrechnungen, nur viel rascher. Es können am Schluss einer Rechnung mit Kimball.exe direkt verwendbare Inputfiles zu den Quantenchemieprogrammen MOPAC, GAMESS und Gaussian98 gespeichert werden, siehe [5.Funktionen/FILE](#) und Anhänge.

## 2. Hardware- und Softwareanforderungen

KIMBALL.EXE benötigt folgende Hardware:

Systemeinheit: IBM PC/XT/AT, IBM PS/2, Compaq-Personal-Computer oder genügend kompatible  
Dringend empfohlen wird ferner die Verwendung eines Coprozessors 80x87, d.h. eine CPU ab 80486, besser ein Pentium oder Pentium II mit 200 oder mehr MHz..

Grafikkarte/Bildschirm:

IBM-EGA, IBM-VGA, Hercules-Monochrom, Olivetti-Monochrom (640x400)/AT&T (Die IBM-CGA-Karte wird nicht unterstützt)

Maus: Logitech Logimouse, Microsoft-Mouse

Software:

Microsoft MS-DOS Version 2.20 oder spätere, oder ein DOS-Fenster unter Windows 3.1, 3.11, 95 oder NT 4.

Logitech Mouse-Driver Rel. 3.43 oder spätere. / Microsoft Mouse-Driver 6.0 oder spätere.

## 3. Installation des Programms

KIMBALL.EXE braucht in der Regel keine speziellen Installationen. Es stellt selbständig fest, über welche Grafikkarte Ihr Computer verfügt und ob ein Coprozessor vorhanden ist.

Bei nicht vollständig kompatiblen Computern mag es zutreffen, dass die Grafikkarte nicht richtig erkannt wird. Sie kann dann beim Starten des Programms durch die Angabe einer Option eingestellt werden. Dabei bedeutet:

KIMBALL <ret> Automatische Erkennung der Grafikkarte

KIMBALL/H <ret> Verwende Hercules Grafikkarte

KIMBALL/E <ret> Verwende IBM-EGA Grafikkarte

KIMBALL/V <ret> Verwende IBM-VGA Grafikkarte

KIMBALL/O <ret> Verwende Olivetti M24 / AT&T Grafikkarte

.

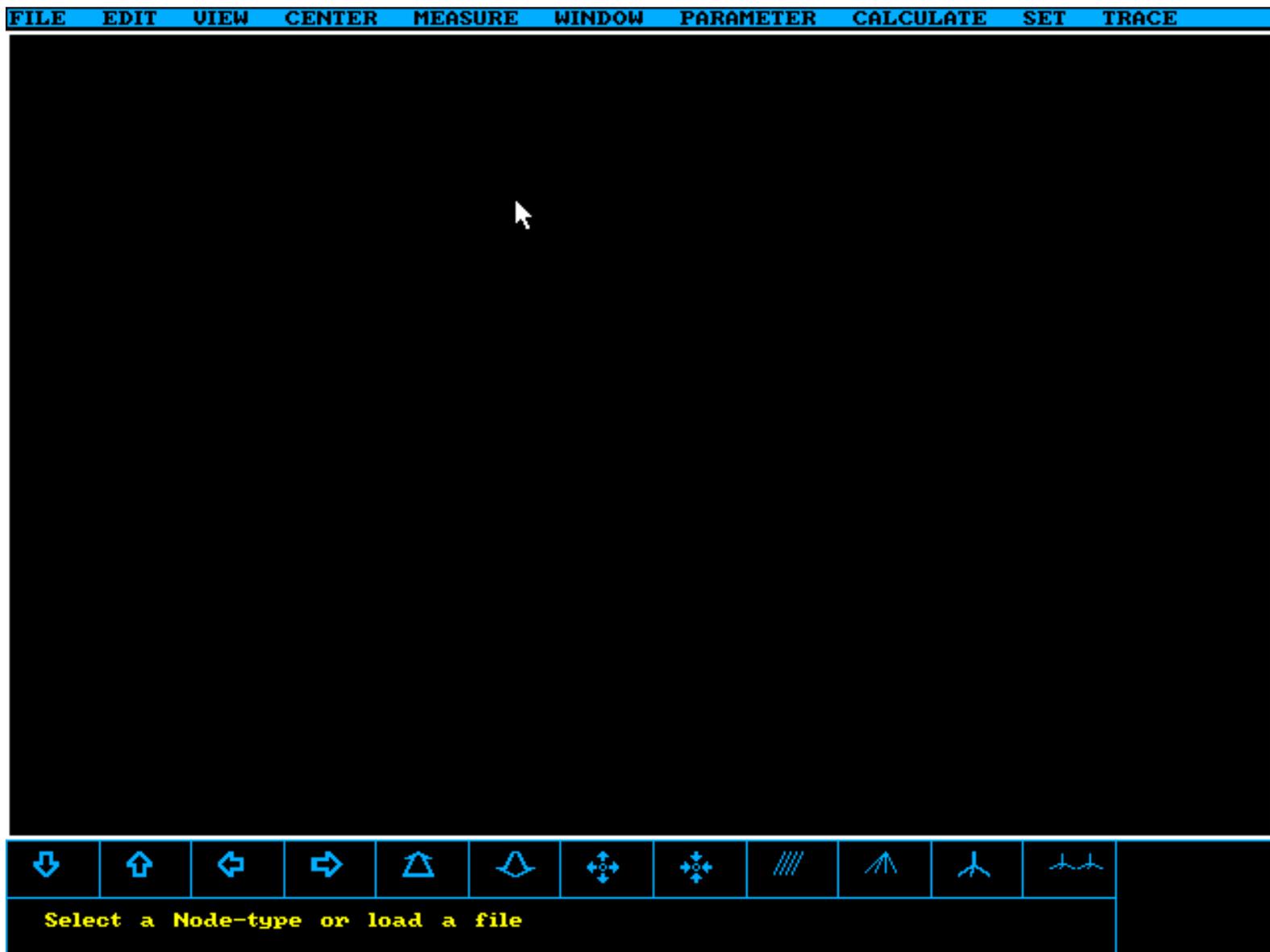
## 4. Überblick der Funktionen

Um einen Eindruck der Funktionsweise des Programms zu gewinnen, wird in diesem Kapitel eine Beispiel-Rechnung dokumentiert. Eine systematische Zusammenstellung der Funktionen des Programms wird im nächsten Kapitel gegeben.

### ***Grafikbildschirm***

In der ersten Abbildung sieht man die Bildschirmteilung von KIMBALL.EXE. Oben ist eine Menü-Leiste bemerkbar. In ihr sind die Namen der Befehlskapitel eingetragen. Zuunterst auf dem Schirm erkennt man ein langes Fenster in dem "Select a Node or load a File" geschrieben steht. Dies ist das Kommentarfenster, in dem aktuelle Hinweise zur Benützung des Programms oder auch Resultate erscheinen. Oberhalb des Kommentarfensers ist ein Fenster mit Symbolen für die Steuerung der graphischen Darstellung des aktuellen Moleküls. Diese Symbole stellen mit der Maus wählbare Befehle dar, welche auf Tabelle 1 erklärt werden. Rechts davon ist ein kleines rechteckiges, leeres Fenster sichtbar. In ihm wird der aktuelle Knoten-Typ dargestellt. Das grosse, leere Fenster in der Mitte schliesslich ist das Molekülfenster.

**Abb.1.** Der Bildschirmaufbau von KIMBALL.EXE

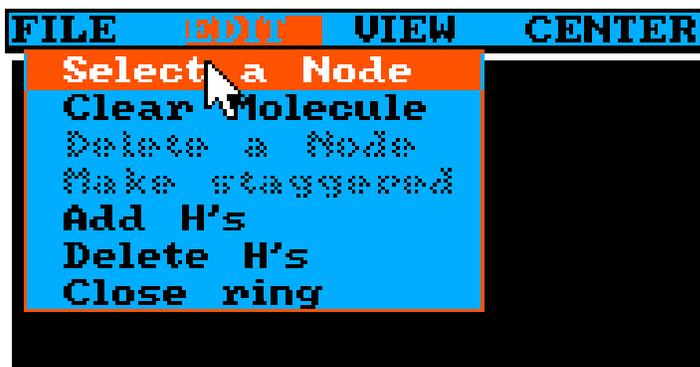


## ***Aufbau eines Moleküls***

Um einen molekularen Verband bauen zu können - wir werden im folgenden Methanol zusammensetzen -, muss für jedes Atom ein Knotentyp gewählt werden, wodurch dem Programm mitgeteilt wird, welche Atome in welcher Konfiguration zum Skelett addiert werden sollen.

Den Knotentyp bestimmt man mit dem Befehl *EDIT / Select A Node*.

**Abb.2:** Die Verwendung des Hauptmenüs

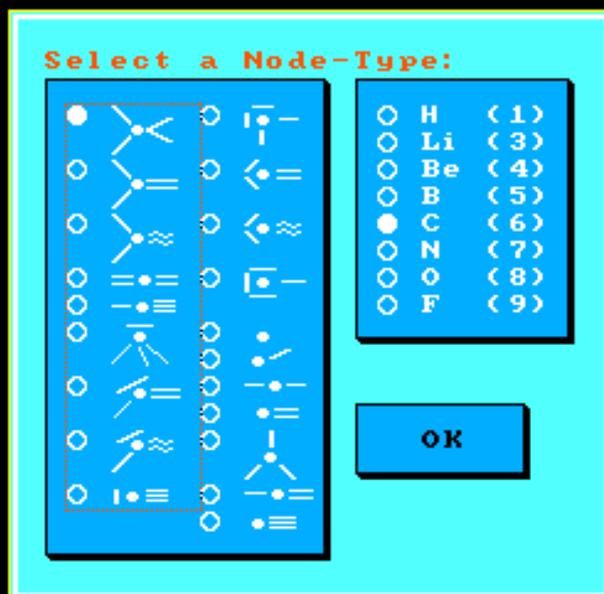


Man fährt mit dem Mauszeiger in der Menüzeile auf das Wort "EDIT" und drückt die linke Maustaste. Es erscheint darauf eine Auswahl der Befehle des Kapitels "EDIT". Der oberste Befehl "Select a Node" wird gewählt, indem der Mauszeiger an seine Position gefahren und die linke Maustaste gedrückt wird.

*Das beschriebene Vorgehen ist nur eine von mehreren Möglichkeiten, einen Befehl zu wählen. Eine Variante wäre zum Beispiel: Mauszeiger auf das Wort "EDIT" bewegen und linke Taste drücken. Taste aber erst loslassen nachdem der Zeiger auf den Befehl "Select a Node" verschoben wurde. Oder auch: "E"-Taste drücken. Es erscheint der Befehls-Rahmen. Balken im Rahmen mittels Cursor-Tasten auf "Select a Node" bewegen und <ENTER> - Taste drücken*

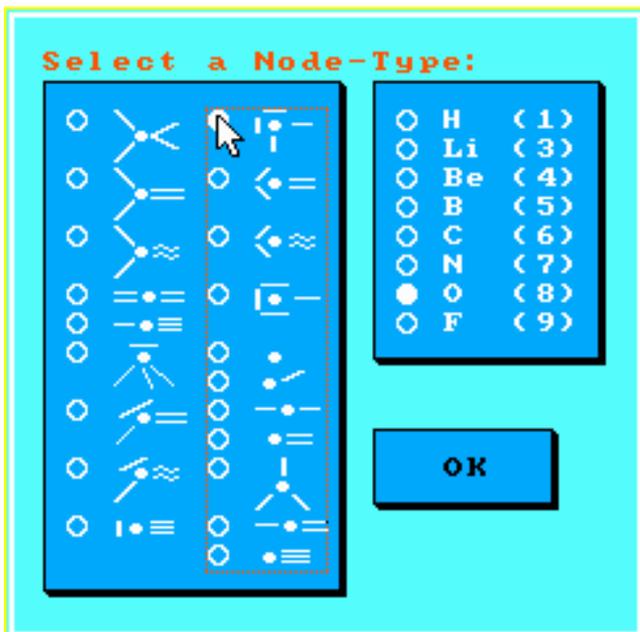
Es erscheint nun eine "Dialog-Box", Fig.3, auf dem Bildschirm. In dieser wird rechts der richtige Atom-Typ gewählt, z.B. das C-Atom des Methanols, durch anklicken des "Radiobuttons" daneben.

**Abb.3:** Die 'Select a Node' - Dialog-Box



Es muss nun noch der richtige Bindungstyp gesucht werden. Das C-Atom in Methanol macht vier kovalente Bindungen. Der richtige Bindungstyp ist also der Punkt mit vier Strichen zuoberst links im linken Kasten. Mit klicken auf "OK" wird die Auswahl abgeschlossen und die Dialog-Box verschwindet wieder. Dafür erscheint der gewählte Knotentyp im rechteckigen Fenster unten rechts auf dem Bildschirm. Der Stern am Ende einer der abgebildeten Bindungen bezeichnet die Verknüpfungsstelle und kann mit der Maus an eine andere verschoben werden. Der gewählte Knoten kann nun an das Molekülskelett addiert werden. Da bisher noch kein Atom addiert worden ist, spielt der Ort der Verknüpfung keine Rolle. Man fährt also mit dem Mauszeiger auf das grosse Molekülfenster und drückt die linke Maustaste. Sofort erscheint der Knoten. Wundern Sie sich nicht, wenn Sie nur drei Bindungen sehen können: In der Anfangsprojektion fallen zwei Bindungen aufeinander. Es wäre an dieser Stelle also sinnvoll, das dargestellte C-Atom zu drehen. Dies geschieht mit den Symbolen im Befehlsfenster. Ihre Bedeutung sei deshalb in Tab.1 erklärt.

Durch "Drehe nach links" und "Vergrössere" kann der Knoten in eine komfortable Lage gebracht werden.



Als nächstes wird nun Sauerstoff addiert. Dazu wird der richtige Knotentyp mit *EDIT / Select a Node* gewählt.

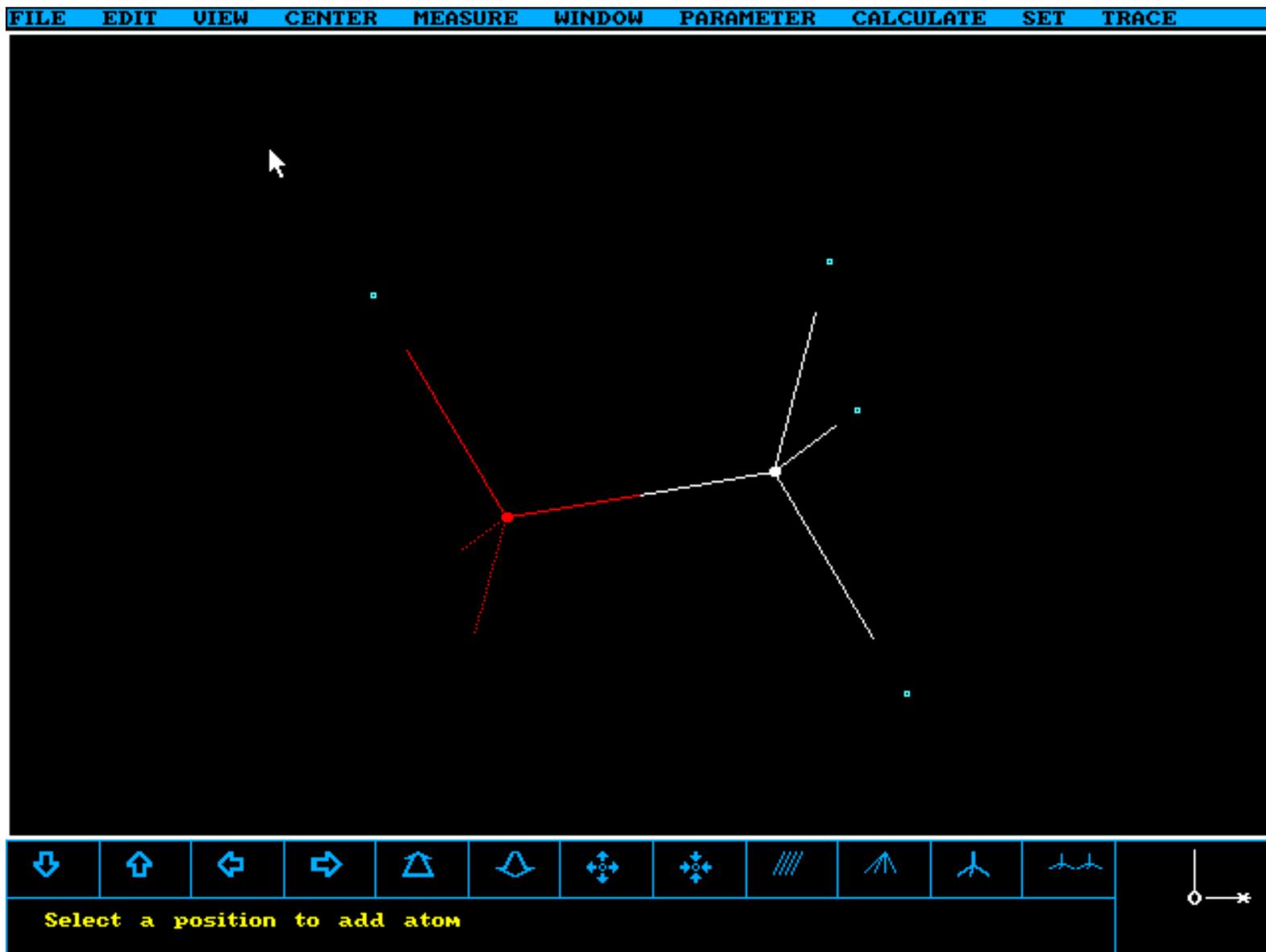
Man addiert das Sauerstoffatom an das C-Atom, indem man mit der Maus auf eine der unbenutzten Bindungen des C-Atoms klickt.

Nun müssten auch die Wasserstoffatome auf dieselbe Art angehängt werden. Das Programm bietet aber mit dem Befehl *EDIT / Add Hs* eine raschere Möglichkeit dafür.

Tabelle 1

Symbol	Bedeutung, falls mit der linken Maustaste gewählt	Bedeutung, falls mit der rechten Maustaste gewählt
	Verschiebe nach unten	Drehe nach unten
	Verschiebe nach oben	Drehe nach oben
	Verschiebe nach links	Drehe nach links
	Verschiebe nach rechts	Drehe nach rechts
	Verschiebe nach hinten	Drehe im Gegenuhrzeigersinn
	Verschiebe nach vorne	Drehe im Uhrzeigersinn
	Vergrößere	Vergrößere Stereoeffekt
	Verkleinere	Verkleinere Stereoeffekt
	Parallelprojektion	
	Zentralprojektion	
	einfache Darstellung	Verkleinere Stereobasis
	Stereodarstellung	Vergrößere Stereobasis

Abb.4: Methanol fertig zusammengesetzt



Durch Wählen von *VIEW / with Names* werden die Atome mit ihrem Symbol beschriftet. Wird *VIEW / with Clouds* gewählt, so werden Äquatorkreise sichtbar, welche die sphärischen Elektronen "orbitale" anzeigen.

### **Fenster-Technik**

Häufig besteht der Wunsch, mehrere Ansichten desselben Moleküles gleichzeitig betrachten zu können. Das Kimball-Programm stellt dazu mehrere Fenster zur Verfügung. Wird *WINDOW / Open a new* gewählt, so erscheint ein neues, kleineres Molekülfenster in der Mitte des Bildschirms. Fenster können aktiviert, verschoben und in der Größe verändert werden:

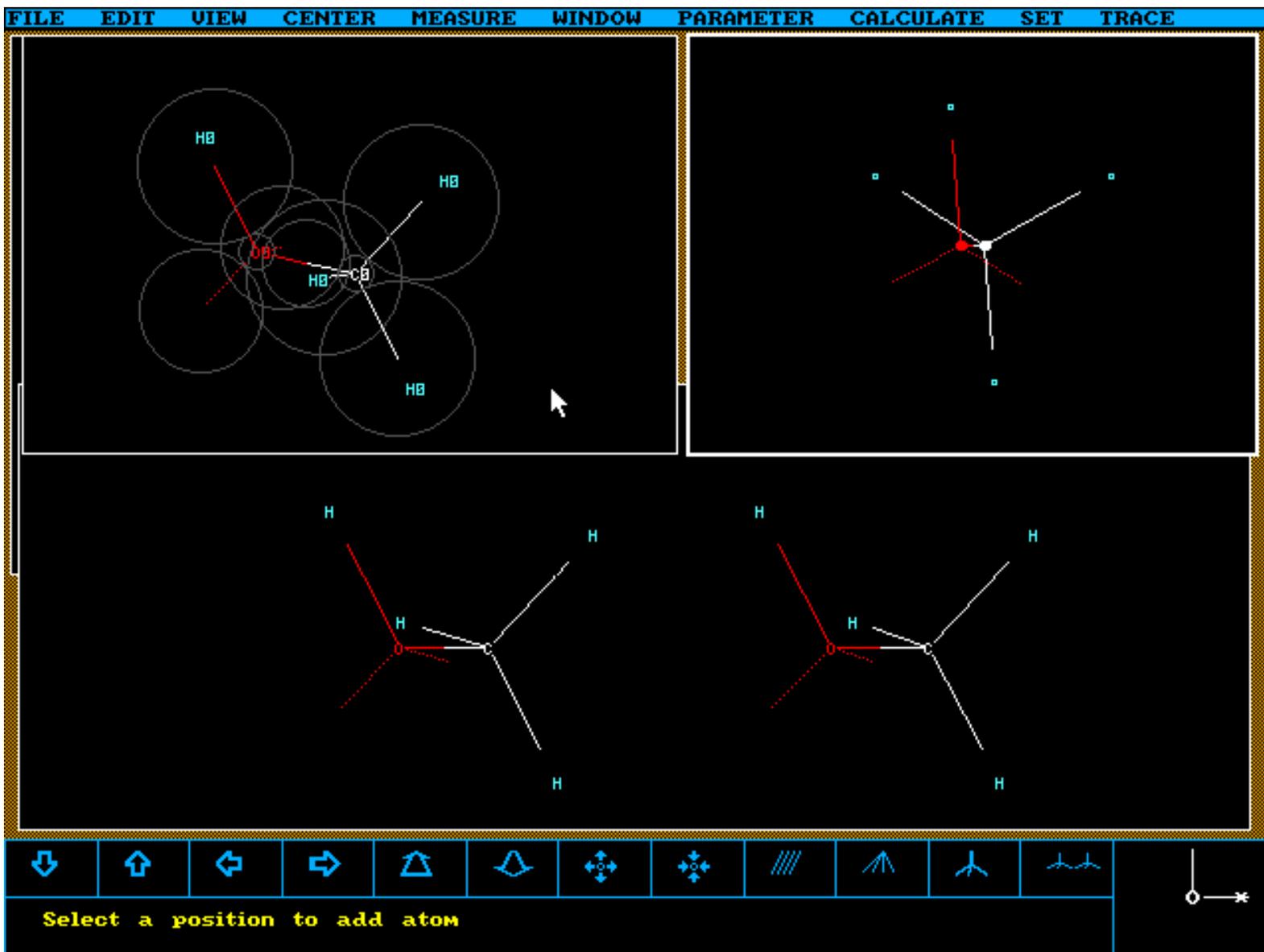
Zum Verschieben eines Fensters zeigt man mit dem Mauszeiger auf den oberen Rand des aktuellen Molekülfensters und drückt die linke Maustaste nieder. Solange die Maustaste gedrückt bleibt, wird nun mit der Maus das gesamte Fenster verschoben - drag & drop. Dies wird durch die Verschiebung eines gestrichelten Rahmens angezeigt. Beim Loslassen der Maustaste wird das Fenster endgültig an der neuen Position gezeichnet.

Das Vorgehen um die Größe eines Fensters zu ändern, ist mit dem Verschieben identisch. Der Mauszeiger sitzt dazu aber auf einer der vier Ecken des aktuellen Fensters.

Um ein neues Fenster zu wählen wird der Mauszeiger auf dieses Fenster bewegt und die linke Maustaste gedrückt.

Das aktuelle Fenster erkennt man daran, dass es in der Regel doppelt umrandet ist. Mit *WINDOW / Close* kann es wieder gelöscht werden.

**Abb.5:**Mit Fenstern arbeiten



### Zuordnung von Startwerten für die Strukturvariablen

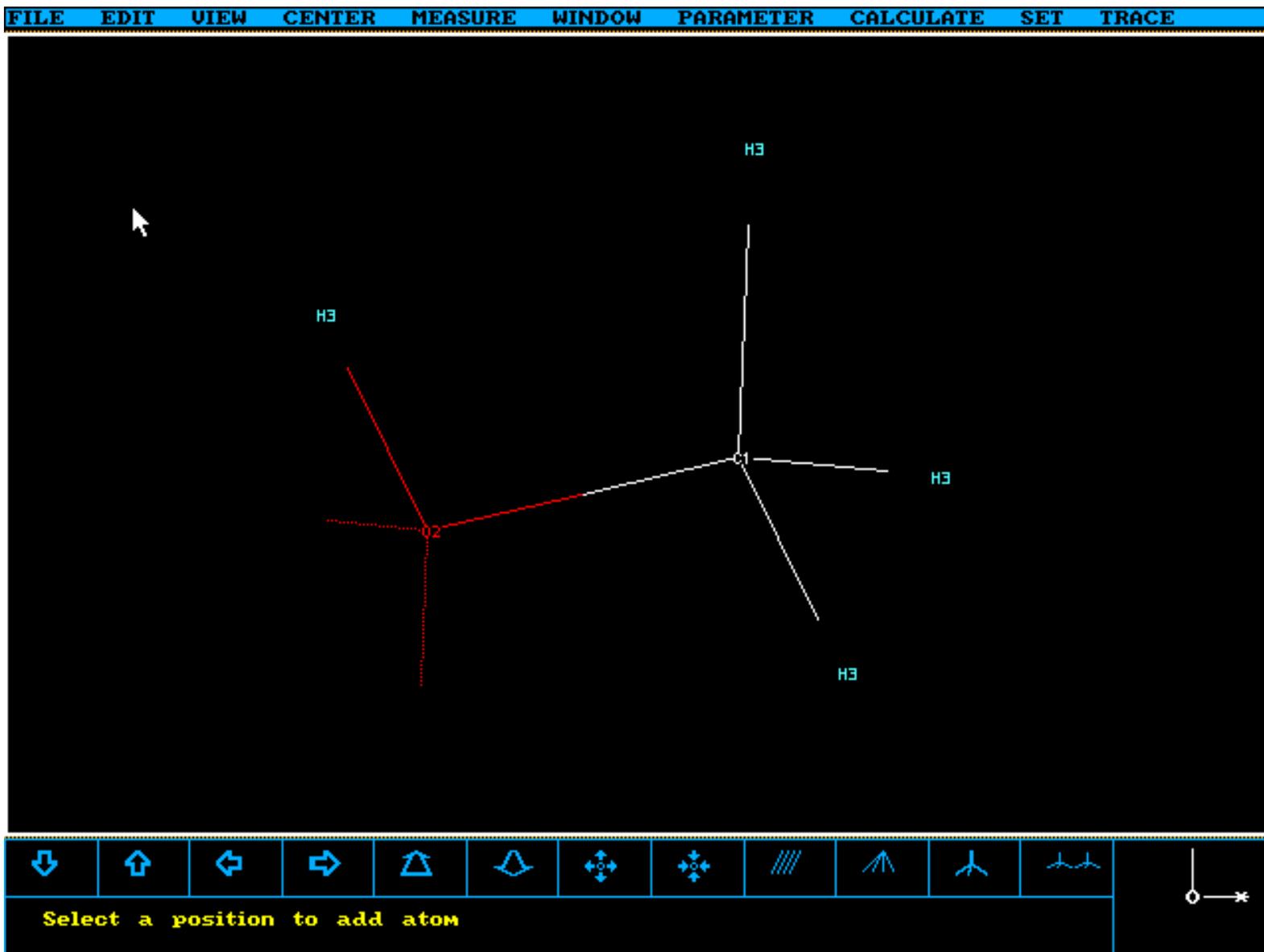
Bevor eine Rechnung beginnen kann, müssen allen zu optimierenden Variablen Startwerte zugeordnet werden, welche eine rohe Form der geometrischen Struktur des Moleküls in internen Koordinaten festlegen. Dies sind u.a. Radien der Kimballkugeln. Atome, welche die gleiche Ordnungszahl und geometrisch äquivalente Positionen besitzen, werden als "Klasse" bezeichnet. Sie erhalten sowohl beim Beginn der Rechnung wie während der Iterationen zum Auffinden des Energieminimums die gleichen Werte für alle sie beschreibenden Radien. Zur

Klassenbildung lassen wir mit VIEW / *with Class Nr.* zuerst die Klassennummer der Atome anzeigen. Betrachtet man das Molekül auf dem Bildschirm, so sieht man, dass hinter allen Atomsymbolen eine "0" steht. Null bedeutet hier, dass das entsprechende Atom noch in keine Klasse eingeteilt worden ist und noch keine Anfangswerte seiner Strukturvariablen besitzt..

Die einfachste Art die Startwerte und Klassennummern zu vergeben, ist die Verwendung der Option *PARAMETER / find automatically*. Sie sucht im Molekül unter Berücksichtigung seiner Symmetrie äquivalente Atome auf, teilt sie in je eine Klasse ein und ordnet vernünftige Startwerte für die Kimballradien und andere Größen zu.

*Es sei hier darauf hingewiesen, dass im Kimball-Programm mit dem Terminus "Parameter" immer Strukturparameter gemeint sind. Empirische Korrekturparameter für die kinetische Energie und die Elektron-Elektron Abstossung innerhalb einer Wolke werden konsequent "Prefactors" (Vorfaktoren) genannt. In diesen steckt die "Parametrisierung" anhand von experimentellen Größen analog zu der Parametrisierung bei semiempirischen Rechenmodellen der Quantenchemie.*

**Abb.6:** Methanol nach dem Aufruf von *PARAMETER / find automatically*



An den Klassen-Nummern sieht man, dass das Kohlenstoffatom, wie auch das Sauerstoffatom je einer Klasse zugeordnet wurde. Alle Wasserstoffatome bilden eine weitere Klasse.

*Es ist eigentlich nicht besonders sinnvoll, dass der Wasserstoff, der an Sauerstoff gebunden ist, derselben Klasse zugeordnet wurde, wie alle anderen Wasserstoffatome. Das Kimball-Programm wirft in jedem Falle alle Wasserstoff-Atome zunächst in dieselbe Klasse. Man ist frei dies als "design-flaw" zu bezeichnen, der durch Handarbeit korrigiert werden kann. Der Einfluss auf die Energie ist jedoch sehr gering, etwas grösser aber jener auf Bindungslängen und -Winkel.*

Die Startwerte der Strukturvariablen, die durch den Aufruf von *PARAMETER / find automatically* Methanol zugeordnet wurden, sind an sich so sinnvoll, dass man die Rechnung ohne weiteres starten könnte. Wir sehen uns aber doch die Grössen an, die "automatisch" zugeteilt worden sind:

**Abb.7:** Die Parameter-Box

FILE EDIT VIEW CENTER MEASURE WINDOW PARAMETER CALCULATE SET TRACE

H3

**Param-Values opt.?**

	length fak. para	alpha fak. para	beta fak. para
15: 0.25	1: 16	0 0	0 0
16: 2.	2: 17	1 18	0 0
17: 2.	3: 17	1 18	1 19
18: 109.4712	4: 17	1 18	-1 19
19: 120.	delta 1 0	rad-i	
20: 0.25			1 15
21: 2.			
22: 2.			
23: 54.79561			

Buttons: Ins. Para, Del. Para, Edit  $\pi$ 's, OK

Bottom bar: Edit parameters

Die Parameter einer Klasse können durch den Befehl *PARAMETER / Edit a class* ediert werden. Im Kommentarfenster erscheint die Meldung "Select a class". Es muss also die zu edierende Klasse gewählt werden. Mit der linken Maustaste kann eine Klasse "angefärbt" werden, indem man ein Atom der Klasse anklickt. Mit der rechten Maustaste wird die Eingabe abgeschlossen.

Wenn die Klasse C1 gewählt wird (hier nur ein Element), erscheint die Dialogbox, Abb.7. Links in der Box befinden sich die eigentlichen Parameter mit der Parameternummer, dem Parameterinhalt und einem kleinen Quadrat welches mit einem "x" anzeigt, ob der Parameter in der nachfolgenden Rechnung optimiert werden soll. Die weiss eingetragenen Parameter lassen sich edieren, die nicht zur gewählten Klasse gehörigen grauen Felder können nicht verändert werden. Man müsste dazu z.B. die Dialogbox der Klasse O2 wählen. Rechts oben ist eingetragen, welcher Parameter für welche Bindung gilt. Dabei bedeuten "length" die Länge der Bindung zum nächsten Atom, "alpha" den Winkel zwischen der frei gewählten Normrichtung und der Bindungsachse (vergl. Einführung), und "beta" den Drehwinkel um die Normachse. Bei jeder Grösse sind zwei Zahlen eingetragen. Die rechte ist die Nummer des Parameters, die linke ein (Symmetrie-)Faktor.

Der Eintrag für die erste Bindung bedeutet: Bindung 1 führt vom C zum O-Atom. Die Länge wird mit 1 mal dem Parameter 16 (2 Bohr) gemessen. Unter "alpha" und "beta" ist als Parameter 0 eingetragen. Dies bedeutet, dass die C-O Bindung als Normachse verwendet wird.

Die Einträge unter der zweiten bis vierten Bindung sind die drei CH Bindungen der Methylgruppe. Die Länge dieser Bindungen wird je mit Parameter 17 beschrieben. Dessen Wert ist zwar im Moment auch 2. Durch das Verwenden einer anderen Parameternummer (17) als bei der CO Bindung (16) weiss das Strukturoptimierungsverfahren aber, dass die CH Bindungen gemeinsam, aber unabhängig von der CO Bindung optimiert werden. Der Winkel zwischen der ersten CH Bindung und der Normrichtung entspricht Parameter 18 (im Moment gleich dem Tetraederwinkel, aber zu optimieren). Die nächsten beiden CH Bindungen haben den Parameter 19 (120 bzw. -120°) als Drehwinkel gegenüber der ersten CH Bindung. Dieser Wert ist nicht zur Optimierung markiert, d.h. es wird eine Methylgruppe mit C3 Symmetrie vorausgesetzt.

Unter "delta" wird der Parameter des Torsionswinkels der Bindung zum vorhergehenden Atom eingetragen. Im Falle eines Wasserstoffatoms bedeutet dieser Parameter die Distanz des Protons innerhalb einer Wolke zu deren Zentrum. Protonen sind immer exzentrisch (ausser beim H-Atom) und zwar um so stärker je höher die Rumpfladung des damit verbundenen Atoms.

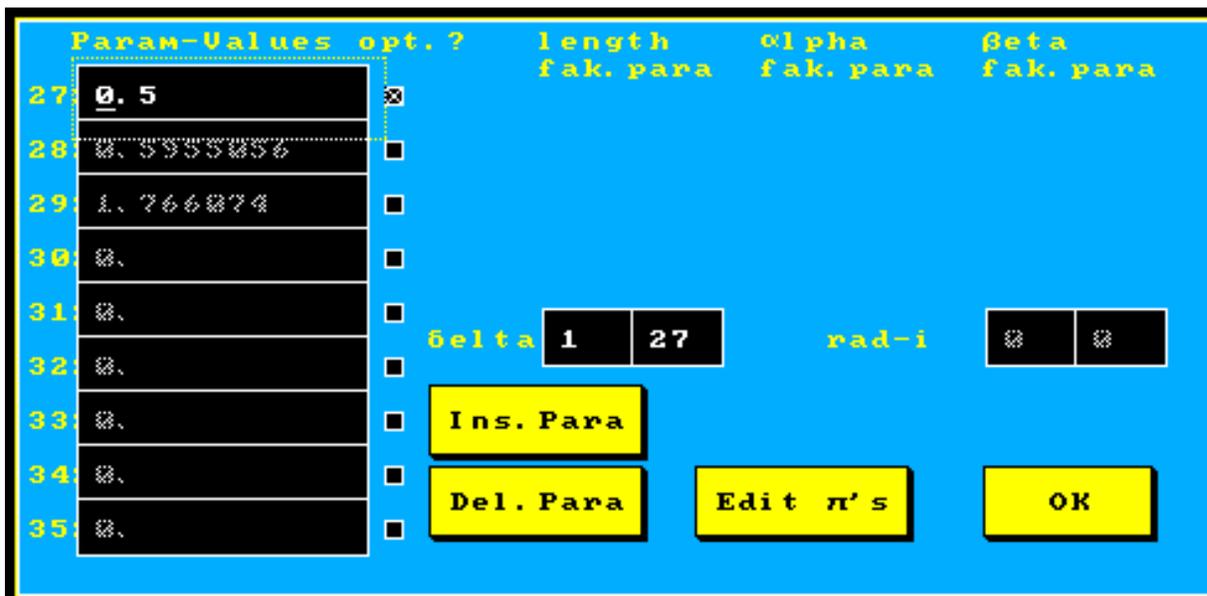
Der Wert für "rad-i" ist der zu optimierende (innere) Radius des He-Rumpfs  $1s^2$  des C-Atoms.

Param-Values opt. ?		length fak. para	alpha fak. para	beta fak. para
20	0.25	1 16	1 25	-1 26
21	2.	1 22	1 24	1 26
22	2.	1 21	1 23	0 0
23	54.73561	1 21	-1 23	0 0
24	125.2644	1 0	rad-i	
25	125.2644	delta		
26	90.	Ins. Para		
27	0.5	Del. Para		
28	0.5955056	Edit π's		
OK				

Wenn man mit *PARAMETER / Edit a class* O2 wählt, wird die Dialogbox links angezeigt. Die OC-Bindung ist jetzt mit -C als erste angegeben und hat natürlich den gleichen Längenparameter 16 wie in Abb.7. Die OH Bindung ist zur Optimierung (Parameter 22) vorgesehen. Die Einträge 3 und 4 mit "-"

entsprechen den beiden "einsamen Paaren" am O-Atom. Ihre Grösse wird mit dem Parameter 21 optimiert. Gegeneinander werden sie mit dem Startwinkel  $2 \cdot 54.7356 = 109.47$ , dem Tetraederwinkel, angeordnet. Die Normachse C-O besitzt gegenüber der Winkelhalbierenden der beiden einsamen Paarrichtungen den Startwinkel  $125.2644^\circ$ , was auch für die OH-Richtung zutrifft, jedoch unabhängig optimiert wird. Schliesslich stehen die OH- und die OC-Richtungen um + bzw.  $-90^\circ$  gegenüber dieser Winkelhalbierenden. Dieser letzte Winkel wird nicht optimiert, d.h. die beiden einsamen Paare werden symmetrisch zur Ebene der gestaffelten HO/CH Richtungen belassen.

Alle diese Details können Sie nun wieder vergessen, weil das Programm dies selbständig erledigt. Es dient der Festlegung der Struktur in internen Koordinaten, frei von einem äusseren, festen Koordinatensystem.



Schliesslich ergibt *PARAMETER / Edit a class* mit H3 das Bild links. Hier ist nur der Parameter für die exzentrische Lage der Protonen zu wählen. Der Wert 0.5 ist für alle vier H-Atome gleich gross und zur Optimierung markiert. Man könnte mit *PARAMETER / Make a New Class* für das H-Atom der OH Bindung eine neue Klasse H4 definieren, sie dann

auswählen und den Exzentrizitätsparameter zur Optimierung ankreuzen. Versuchen Sie diesen Schritt einmal, und analysieren Sie die Unterschiede zum einfacheren Fall mit allen H-Atomen in der gleichen Klasse. Man kann noch weiter gehen: Bei tiefer Temperatur ist die gehinderte Rotation der  $\text{CH}_3$ - gegenüber der OH-Gruppe "eingefroren". Dann werden auch die drei H-Atome der Methylgruppe verschieden voneinander. Erzeugen Sie die weiteren Klassen H5 und H6 mit optimierbarer Exzentrizität, kreuzen Sie in der Dialogbox für C1 den Parameter 19 zur Optimierung an und stellen Sie mit "Ins. Para" für das dritte H-Atom (Klasse H6) einen eigens zu optimierenden Drehwinkel zur Verfügung. Damit sind gegenüber dem einfachsten Modell fünf weitere Variablen zur Optimierung entstanden, insgesamt also jetzt 16. Wie gross sind die Änderungen im Resultat (in der Gesamtenergie  $1.9 \text{ milliHartree} = 1.2 \text{ kcal/mol}$  stabiler)?

Mit dem Knopf "Ins. Para" lassen sich weitere Parameter einfügen. Mit "Del. Para" werden sie wieder gelöscht.

Bei Methanol gibt es zwar keine Doppel- oder Dreifachbindungen. Es sei aber hier auf den weiteren Knopf "Edit  $\pi$ 's" in den obigen Dialogboxen hingewiesen. Doppelbindungen werden mit zwei Bindungsrichtungen dargestellt. Die erste ist gleich definiert, wie bei der Einfachbindung. Die zweite bezieht sich auf die Lage der  $\pi$ -Wolken bezüglich der  $\sigma$ -Bindung. Normalerweise steht diese zweite Richtung also senkrecht zur ersten. Durch den Aufruf des Befehles *Edit  $\pi$ 's* erscheint eine weitere Dialogbox. Darin sind Parameter für die  $\pi$ -Bindung aufgeführt. " $\pi$ -rad" bedeutet den Radius der  $\pi$ -Wolke, " $\pi$ -dist" ist die Distanz des Zentrums der  $\pi$ -Wolke zur  $\sigma$ -Bindung. " $\pi$ -tang" schliesslich bezeichnet den Ort der  $\pi$ -Wolken zwischen den zwei verbundenen Atomen. (0.: die  $\pi$ -Wolken befinden sich auf der Höhe des Atoms; 0.5: die  $\pi$ -Wolken befinden sich in der Mitte der Bindung; 1.: die  $\pi$ -Wolken befinden sich auf der Höhe des gebundenen Atoms). Es gibt noch einen anderen Typ Doppelbindung, der durch eine gewellte Doppellinie dargestellt wird und für die Berechnung delokalisierter, konjugierter Systeme geeignet ist, siehe [EDIT / Select a node](#) .

Die durch den Befehl *PARAMETER / find automatically* zugeordneten Startparameter sind bei Methanol sinnvoll, so dass es nicht notwendig ist, Änderungen in der Parameterbox vorzunehmen. Auch bei grösseren Molekülen und solchen mit Doppel- und Dreifachbindungen, kann man sich meist auf diese automatische Zuordnung verlassen. Im Fall von Ringschlüssen werden weiter unten zusätzliche Informationen gegeben.

### **Trace-Window**

Bevor endlich mit der Rechnung gestartet wird, soll noch das Trace-Window erklärt werden. Dieses wird mit dem Befehl *TRACE / Watch Trace* eingeschaltet. Es erscheint in der rechten Bildschirmhälfte und kann nicht verschoben oder in der Grösse verändert werden. Es dient zur Anzeige interessanter Grössen des Moleküls. Man möchte z.B. die C-O Distanz von Methanol während der Optimierung verfolgen. Dazu wählt man *TRACE / Add Distance*. Der Computer schreibt dann "Select 1st point" ins Kommentarfenster. Nach Anklicken dieses Atoms wird man zum Anklicken des zweiten "Select 2nd point" aufgefordert. Mit der Maus können somit die zwei Atome gewählt werden, zwischen denen die Distanz während der Optimierung der Struktur gemessen werden soll. Man gibt dann z.B. "CO" in das geöffnete Fenster ein und quittiert mit ENTER. Im Trace-Fenster wird diese Distanz angezeigt, siehe Abb.8 des fertig gerechneten Methanols mit allen Strukturgrössen.

### **Strukturoptimierung (die Rechnung)**

Um die Strukturoptimierung durchzuführen wählt man *CALCULATE / Optimize*. Das Programm beginnt dann sofort mit der Rechnung. Es zeigt zunächst die Anzahl der zu optimierenden Variablen im Kommentarfenster an (12 bei Methanol). In diesem werden hernach die jeweils aktuellen Werte der Gesamtenergie angezeigt. Diese sollten allmählich kleiner werden. Alle zehn Iterationen wird das Molekül neu gezeichnet. Die gesamte Rechnung dauert bei Methanol wenige Sekunden (ca. 2 sec mit Pentium 233 MHz). Anfänglich wird mit dem Simplex-Algorithmus, später mit "Hehlen", einer "steepest-descent" Variante, und schliesslich mit der Methode der konjugierten Gradienten von Powell gearbeitet. Nachdem das (ein) Minimum gefunden wurde, stoppt das Programm und die Meldung "Procedure converged" erscheint. Mit *CALCULATE / Energy* wird die Energie des Moleküls angezeigt. Es lohnt sich meist, *CALCULATE / Optimize* nochmals zu starten, da Powell in einem flachen Minimum gelegentlich zu früh aufgibt. Man erkennt das am Wert des Virials  $-V/T$ , das im Minimum exakt 2.00000 sein muss, was freilich nur selten erreicht wird, weil bei Überlappung einzelner Kugeln die Austauschintegrale nur näherungsweise bestimmt werden. Mit *TRACE / Print Trace* werden alle Energien sowie die Zahlen im Trace-Window ausgedruckt (IBM Proprinter, HP Laserjet, HP Deskjet, Epson Inkjets und anderen). Mit *FILE / Save Molecule* kann das Molekül mit allen Eigenschaften unter einem frei zu wählenden Namen gespeichert werden. Mit *FILE / Load Molecule* wird die Moleküldatei wieder geladen und das Molekül gezeichnet.

**Abb.8:** Methanol fertig gerechnet

FILE	EDIT	VIEW	CENTER	MEASURE	WINDOW	PARAMETER	CALCULATE	SET	TRACE
							Trace - Window		
C	-	O					1.426778E+0	A	
C	-	H					1.107950E+0	A	
O	-	H					9.402980E-1	A	
<	H	O	C				1.044843E+2	dg	
<	H	C	O				1.064961E+2	dg	
<	H	C	H				1.122754E+2	dg	

↓	↑	↶	↷	△	▽	⊕	⊗	///	∧	∨	⋈
---	---	---	---	---	---	---	---	-----	---	---	---

**Energy = -115.4113 Hartree -U/T = 2.00000**

Zum Schluss sei noch auf die Option-Box hingewiesen. Sie wird mit dem Befehl *SET / Options* aufgerufen.

In ihr werden Einstellungen vorgenommen, die grösstenteils die Umgebung des Programms betreffen. So können z.B. die Masseneinheiten gesetzt werden, die für Anzeigen auf dem Bildschirm und für Ausdrücke verwendet werden sollen. Das aktuelle Molekül kann ferner benannt werden. Dieser Name erscheint dann auf dem Ausdruck. Unter der Rubrik "exchange Energies" kann festgelegt werden, ob Austauschintegrale berücksichtigt oder vernachlässigt werden sollen. (Vergl. Einführung)

**Abb.9:** Die Option-Box

Name of Molecule:	Methanol	
Aspect Ratio :	1.	
<input checked="" type="checkbox"/> exchange-Energies		
<b>UNITS</b>		
<b>Energy</b>	<b>Distance</b>	<b>Angles</b>
<input checked="" type="radio"/> Hartree	<input checked="" type="radio"/> Angstrom	<input checked="" type="radio"/> degree
<input type="radio"/> eV	<input type="radio"/> Bohr	<input type="radio"/> radian
<input type="radio"/> kJ / Mol		
<input type="radio"/> kcal / Mol		
<b>OK</b>		

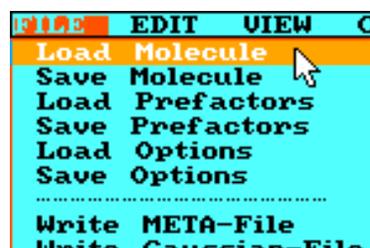


Da die Pixel vieler Computermonitore nicht gleich hoch wie breit sind, ist vorgesehen, unter "Aspect ratio" einen Korrekturfaktor einzugeben. Dieser Faktor ist definiert als Pixelhöhe dividiert durch Pixelbreite Ihres Bildschirms. Das Verändern des Wertes in der Dialogbox hat noch keine unmittelbare Folgen. Erst beim Neudimensionieren der Fenster wird er berücksichtigt. Damit ein neuer "Aspect Ratio" Eintrag aktiv wird, kann auch *WINDOW / Redraw all* aufgerufen werden.

## 5. Systematische Erklärung der Funktionen

Im folgenden werden alle Funktionen des Kimball-Programms der Reihe nach beschrieben.

### FILE



Unter FILE sind Befehle zusammengefasst, die im weitesten Sinne etwas mit Dateioperationen zu tun haben.

```
Write Gaussian-File  
Write Gamess-File  
Write Mopac7-File  
Write EHT-File  
Write Cart.Coord  
.....  
Quit
```

## Load Molecule

Ein mit **Save Molecule** gespeichertes Molekül wird mit allen Daten geladen.

## Save Molecule

Die Konfiguration, die Strukturdaten, die Parameter, die Vorfaktoren und der Name des aktuellen Moleküls werden gespeichert. Nach Aufruf des Befehls erscheint eine Dialogbox, in welche der gewünschte Name eingetragen werden kann. Wird keine Erweiterung angegeben, so wird automatisch die Erweiterung ".MOL" verwendet.

## Load Prefactors

Vorfaktoren, die mit **Save Prefactors** gespeichert wurden, können geladen werden.

## Save Prefactors

Die aktuellen Vorfaktoren werden gespeichert. Wird vom Benutzer keine Datei-Erweiterung angegeben, so wird die Erweiterung ".PRF" verwendet.

## Load Options

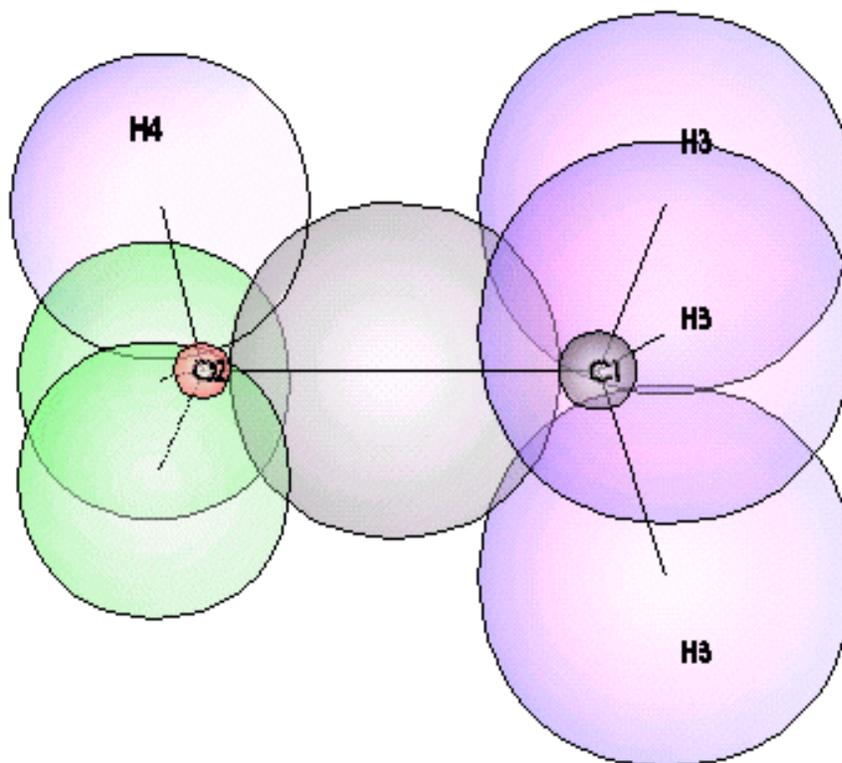
Optionen, die mit **Save Options** gespeichert wurden, können geladen werden.

## Save Options

Die Optionen, die in der Optionen-Box eingestellt werden, können gespeichert werden. Wird vom Benutzer keine Datei-Erweiterung angegeben, so wird die Erweiterung ".OPT" verwendet.

## Write a META-File

Dieser Befehl speichert das 2d- oder 3d-Bild des Moleküls im aktuellen Fenster in einem Grafik-Metafile. Das Format dieser Datei ist so angelegt, dass sie durch Programme wie **LOTUS-FREELANCE**, **Corel-Draw** u.a. importiert werden kann. Auf diese Weise können Molekülmodelle, die mit KIMBALL.EXE erzeugt wurden, mit Hilfe kommerziell erhältlicher Software weiter verarbeitet und gedruckt werden. Es ist ferner möglich das Bild mit der Taste 'Print Screen' in den Zwischenspeicher zu kopieren. Es kann dann z.B. in Paint Shop Pro importiert und dort weiter bearbeitet werden. Die nächste Figur zeigt eine (etwas kitschige) Bearbeitung der Metadatei des oben berechneten Moleküls Methanol mit CorelDraw Vers. 7:



## Write Gaussian98 File

Dieser Befehl schreibt nach vollendeter Rechnung eine Datei "molname.gjf", welche direkt als Inputfile für eine Rechnung mit dem Quantenchemieprogramm Gaussian98 verwendet werden kann. Es wird dabei vorausgesetzt, dass eine Modellchemie RHF/6-31G verwendet werden soll. Ferner wird Ladung 0 und Singulett-Grundzustand angenommen. Beides lässt sich im Frontend-Editor des G98W Programms leicht ändern.

Das Kimball-Programm ist bei dieser Anwendung ein Präprozessor für das Gaussian98-Programm und spart dadurch erheblich Zeit, dass es die Z-matrix (Spezialfall: kartesische Strukturmatrix) vorgibt. Ferner liegt aus Erfahrung das Kimball-Resultat für die totale Energie zwischen den Werten, welche eine (restricted) HFSCF-Rechnung mit den Modell"chemien" Sto-3G oder 6-31G ergibt. Man hat also einen guten Anhaltspunkt, was die erfolgreiche Gaussian98-Rechnung liefern wird.

[Gaussian98W](#) wird von Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, vertrieben. Eine Single User Lizenz kostet für akademische Betriebe \$750 (1998).

**Gaussian98 file:** The main time saver is, of course, a fairly reasonable quantitative structure in cartesian coordinates which Kimball has found and which may be used as a starter. A second entry in the file might contain "opt" and/or "freq". The latter is essential to make sure that the Kimball structure is at an energy minimum and not a transition state.

Copy this file into your G98 directory and start G98 opening this \*.GJF file.

```
#p rhf/6-31g scf=tight
```

```
Glyceroltrinitrate generated by Kimball.exe
```

```
0 1
C  2.29310033E-1 -4.24075931E-1  4.75278332E-1
C  7.58726636E-1  5.56537182E-1 -0.62092644
C -1.33387547    -4.24075931E-1  4.75278332E-1
O -1.85242552    -9.85778401E-1 -7.05709094E-1
O  6.40214553E-1  1.01076545E-1  1.72945192
O  2.16482428    5.86536015E-1 -6.54461444E-1
N -3.19269248    -8.88608301E-1 -5.01407577E-1
```

## Write Gamess-File

Dieser Befehl schreibt nach vollendeter Rechnung eine Datei "molname.inp", welche nach dem Kopieren in das Gamess Verzeichnis und Umbenennen in "input" direkt als Inputfile für das GamessPC-Programm verwendet werden kann. Die Voraussetzungen sind: Modellchemie: RHF und GBASIS=N31 NGAUSS=6, also wie oben, 6-31G; Ladung 0, Singulett-Grundzustand. Die korrekte Symmetriegruppe, z.B. Cnv 2, muss mit einem Editor eingesetzt werden. Wenn Sie nicht wissen, welcher Symmetriegruppe Ihr Molekül angehört, geben Sie zweckmässig C1 ein. Ferner wird nur eine 'Single point' Rechnung mit RUNTYP=ENERGY vorgegeben; d.h. die Kimball Struktur wird von Gamess unverändert übernommen. Alle diese Annahmen lassen sich mit einem Texteditor vor dem Beginn der Gamess Rechnung leicht ändern, z.B. RUNTYP=OPTIMIZE, um eine Geometrieoptimierung gegenüber Kimball zu testen. Das Programm wird dann im DOS-Fenster (Win95/98 oder NT 4) mit "gamess > molname.out" gestartet.

GamessPC ist ein von GAMESS-US abgeleitetes, wesentlich schnelleres und verbessertes Programm von A. Granovsky, Moskau. Bei gleicher Modellchemie ist es erheblich rascher als Gaussian98W und gibt praktisch damit identische Resultate. Die Quelle für GamessPC ist auf der Homepage von ES an mehreren Stellen angegeben. Das Programm ist gratis, wird in der ursprünglichen Version für viele Computerplattformen von Dr. Mike Schmidt, Ameslab betreut. GamessPC ist ebenfalls von dort herunterladbar: [Gamess](#)

**GAMESS file:** Here the symmetry group of the molecule has to be correctly entered. In this case it is C1. The model chemistry is the same as in the Gaussian file. In both cases the structure of Kimball is used for a single point energy calculation. If you write RUNTYP=OPTIMIZE the structure is refined. Usually the energy is then about 0.1-0.3 hartrees lower than that of Kimball.- Gamess offers to do virial scaling, i.e. the orbital exponents (effective nuclear charges) are varied very slightly in order to satisfy the Virial Theorem. Just add the line:

```
$SCF VTSCAL=.T. $END after $BASIS
```

to enable this feature.

Copy this file as "INPUT" into your GamessPC directory and type **GAMESS** > Outputfile<cr>

```

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY
      COORD=CART $END
$SYSTEM TIMLIM=60 MEMORY=750000 $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Glyceroltrinitrate generated by Kimball.exe
Insert the symmetry group, e.g. Cnv 2 (here C1)

C  6.0  2.29310033E-1 -4.24075931E-1  4.75278332E-1
C  6.0  7.58726636E-1  5.56537182E-1 -0.62092644
C  6.0 -1.33387547    -4.24075931E-1  4.75278332E-1
O  8.0 -1.85242552    -9.85778401E-1 -7.05709094E-1
O  8.0  6.40214553E-1  1.01076545E-1  1.72945192
O  8.0  2.16482428     5.86536015E-1 -6.54461444E-1
N  7.0 -3.19269248     -8.88608301E-1 -5.01407577E-1
.      . . .      . . .      . . .

```

## Write Mopac7-File

Diese Option schreibt am Ende der Kimball-Rechnung ein Inputfile "molname.dat" für das Mopac-Paket, das nach dem Kopieren in das Mopac Verzeichnis direkt verwendet werden kann, und mit "mopac molname.dat" im DOS-Fenster die Rechnung startet. Es sind im File die Schlüsselworte AM1 VECTORS DENSITY PI und PRECISE vorgegeben. Ferner sind die Koordinaten nicht zur Optimierung markiert, sodass man direkt mit der Kimball-Struktur eine Mopac Rechnung ausführt. Man bekommt dadurch einen Hinweis über die Qualität dieser Struktur. Meist ist der Gradient so klein, dass er für Mopac akzeptabel ist und keiner Verfeinerung bedarf.- Statt dem AM1 Hamiltonian können natürlich auch die drei anderen, PM3, MNDO und MINDO/3 vorgegeben werden. Mit einer kleinen Edition des Inputfiles lässt sich auch eine Strukturoptimierung durchführen: Die nach jeder Koordinate erscheinende 0 muss dazu für jene Koordinaten, die Sie optimieren wollen, in eine 1 geändert werden.

[Mopac](#) ist gratis erhältlich und steht gegenwärtig in der Version 7.01 (für Linux und Win95/98/NT4) zur Verfügung. Die Versionen 5 oder 6 sind aber damit fast identisch und existieren in einer Win32 Version. Mopac wurde von der Dewar- Gruppe entwickelt und wird heute von J.P. Stewart betreut. Auch Gaussian98W und Gamess ermöglichen Rechnungen mit den Mopac-Hamiltonians, brauchen dafür aber wesentlich länger als das Mopac Programm.

**MOPAC file:** The AM1 hamiltonian is selected but can be edited. For a quick run the results will be given for the Kimball coordinates. If you want to refine the structure you have to change all the "0"s after every coordinate into a "1". In most cases the program qualifies the Kimball structure as satisfactory with "gradient acceptably small". However an optimized run is, here again, advised.

Copy this file into your MOPAC directory and type  
**MOPAC filename.inp<cr>**

Add the last line:

**\$NBO \$END**

if you wish to obtain a *Natural Bond Orbital* analysis by running **MOPNBO filename.inp<cr>**

```
AM1 VECTORS DENSITY PRECISE
```

```
Glyceroltrinitrate
```

```
file generated by Kimball.exe
```

```
C  2.29310033E-1  0  -4.24075931E-1  0   4.75278332E-1  0
C  7.58726636E-1  0   5.56537182E-1  0  -0.62092644    0
C  -1.33387547    0  -4.24075931E-1  0   4.75278332E-1  0
O  -1.85242552    0  -9.85778401E-1  0  -7.05709094E-1  0
O   6.40214553E-1  0   1.01076545E-1  0   1.72945192    0
O   2.16482428    0   5.86536015E-1  0  -6.54461444E-1  0
N  -3.19269248    0  -8.88608301E-1  0  -5.01407577E-1  0
.      . . .      . . .      . . .
$NBO  $END
```

## Write EHT-File

Es wird ein Inputfile für das *Extended Hückel Molecular Orbital* Programm **ICONC** aus der Gruppe von [Gion Calzaferri](#) Universität Bern, geschrieben. Dieses kann direkt verwendet werden und ergibt die Molekularorbitale der Valenzschale und eine Menge weiterer Informationen. Der Link zu Calzaferri's Programmen gibt weitere Einzelheiten. Das gratis download-bare Programm Iconc.exe ist in NT-bin.zip für Win95/98/NT4 enthalten. Ein ausgezeichnetes Tutorial und viele Beispiele sind ebenfalls dabei.

Während Kimball nur die gesamte Grundzustandsenergie und deren Aufteilung in mehrere Komponenten liefert (und damit z.B. erlaubt, die Atomisierungsenergie oder die Bildungsenthalpie zu bestimmen), ergibt die nachgeschaltete EHT-Rechnung die Orbitalenergien (das Niveauschema) und damit einen Einblick in die Elektronenstruktur.

**EHT file:** The file has the correct format for the programm **ICONC** from the group of [Gion Calzaferri, Univ. Bern](#), where it can be downloaded in source or binary form (NT-bin.zip) with all auxiliary programs, including an excellent tutorial and many examples.

Run it by typing

```
iconc < glycin.ico > glycin.out
```

in a DOS-Window for Windows 95/98/NT4 or in a terminal window under Linux. Under Linux "sources.tar.gz" has to be downloaded, and the FORTRAN program modules compiled and linked e.g. with f2c, g77 or with the power compiler for FORTRAN from Fujitsu.

If you want to check on the structure you can run **gop**, a geometry optimizer, finding a minimum energy for the structural parameters under scrutiny.

Glycine generated by Kimball.exe/G3

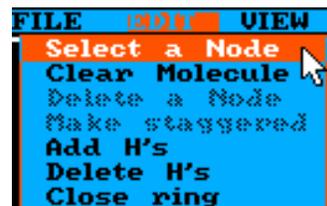
```

0 10 0 0 0 1FFFFFFFF 2.00 .000 .000FFFFFFFFFFFFFFFFFFFFFFF
.350000
-0.580595 -0.858711 0.000000
0.399485 -1.929555 0.000000
0.000000 0.552087 0.000000
1.180580 0.821696 0.000000
-0.973367 1.495184 0.000000
-1.237021 -0.953922 0.873966
-1.237021 -0.953922 -0.873966
1.011261 -1.819763 -0.807553
1.011261 -1.819763 0.807553
-0.519002 2.358959 0.000000
C N C O O H H H H H

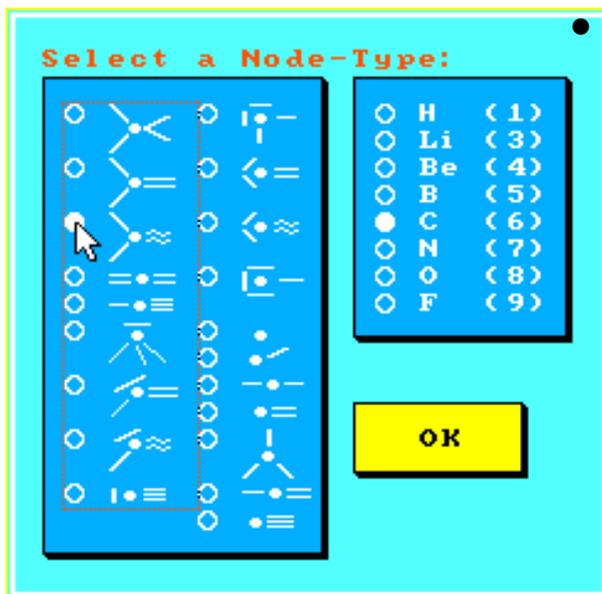
```

**Quit:**

Das Programm wird verlassen. Es ist zu beachten, dass mit dem Verlassen des Programms auch alle Daten und Einstellungen verloren gehen, sofern sie nicht explizit gespeichert worden sind.

**EDIT**

Im Kapitel EDIT sind Befehle zusammengefasst, die dem Aufbau und der Änderung von Molekülmodellen dienen.

**Select a Node**

- Es erscheint eine Dialogbox, in welcher der zu addierende Knotentyp gewählt werden kann. Die Eingabe wird mit "OK" abgeschlossen. Der gewählte Knotentyp wird dann im "Add-Window", im kleinen rechteckigen Fenster unten rechts auf dem Bildschirm, gezeichnet. In diesem Fenster kann mit der Maus die Bindung gewählt werden, die an das bestehende Molekülgerüst addiert werden soll. Diese Bindung wird durch einen Stern markiert.

Beachten Sie, dass zu den Knoten mit einer *Doppelbindung* zwei Varianten zur Verfügung stehen, eine gestreckte und eine gewellte Form (hier mit Mauspfeil markiert). Die gestreckte Form ist für lokalisierte, die gewellte für delokalisierte Doppelbindungen vorgesehen. Der Unterschied besteht darin, dass "lokalisierte" Doppelbindungen als "Bananenbindungen" mit je einem Elektron in einer der zwei Hantelkugeln der  $\pi$ -Wolke realisiert werden. Diese  $\pi$ -Bindungen werden nahe der Mitte zwischen den gebundenen Atomen stabilisiert. Im "delokalisierten" Fall werden die beiden Kugeln der Hantel gemeinsam mit *einem* Elektron gefüllt. Es gibt also doppelt so viele  $\pi$ -Wolken. Diese sind dann meist am Ort des ( $sp^2$ )-Rumpfs am

stabilsten. Wenn es keine Gelegenheit zur Delokalisierung gibt, z.B. bei Ethen, ist es gleichgültig, welcher Doppelbindungstyp gewählt wird. Ist es der gewellte Typ, so "schmelzen" im Verlauf der Optimierung die beiden  $\pi$ -Doppelwolken zu einer einzigen Hantel zusammen. Im Falle von Benzen bleiben die  $p_z$ -Orbitale am Ort der C-Rümpfe stehen, sodass die Symmetrie  $D_{6h}$  und nicht  $D_{3h}$  entsteht, wie sie bei lokalisierten Doppelbindungen zu erwarten wäre. Es werden dann sich überlappende  $\pi$ -Bindungen gebildet. Dies gilt auch für konjugierte offenkettige Polyene, was man schon bei 1,3-Butadien ausprobieren kann.

## Clear Molecule

Löscht das aktuelle Molekül. Gewisse Einstellungen des Programms (wie z.B. Vorfaktoren) bleiben jedoch erhalten. Treten beim Gebrauch dieses Befehls Probleme auf, so empfiehlt es sich, das Programm mit *FILE / Quit* zu verlassen und neu zu starten.

## Delete a Node

Löscht einzelne Atome. **Delete a Node** löscht nur Knoten, die bereits eine Bindung eingegangen sind. Sie müssen am Ende eines Asts des Verknüpfungsbaums stehen.

## Make staggered

Es können zwei Bindungen, eine Bindung und ein "einsames Paar" oder zwei einsame Paare gewählt werden, die gestaffelt zueinander stehen sollen. Dieser Befehl ist ausser bei der Untersuchung von Konformeren auch beim Aufbau von Molekülen nützlich: Bei der Addition weiterer Knoten wird gelegentlich die Lage ihrer noch offenen Bindungen nicht Ihrer Absicht entsprechen. In diesem Fall lässt sich mit diesem Befehl eine Drehung des Knotens bewirken.

## Add H's

An alle noch freien Bindungen werden Wasserstoffatome angehängt.

## Delete H's

Es werden alle Wasserstoffatome gelöscht

## Close ring

Mit diesem Befehl können Ringsysteme gebaut werden. Dies geschieht dadurch, dass zwei noch leere Bindungen angegeben werden, die den Ring schliessen sollen. Da Ringsysteme im Gegensatz zu offenkettigen Verbindungen in der Regel von *PARAMETER / find automatically* nicht vollständig richtig parametrisiert werden und Parameter daher von Hand vergeben werden müssen, ist das Rechnen mit

Ringen nicht trivial und muss etwas geübt werden. Im [Anhang 1](#) werden dazu Beispiele angegeben und in [Anhang 2](#) wird beschrieben, wie es gemacht wird.

## VIEW

 Die Befehle dieses Kapitels betreffen die Darstellung des Moleküls auf dem Bildschirm.

### with Balls

Atome werden mit kleinen Kugeln und Quadraten dargestellt.

### with Names

Atome werden durch ihre normalen Symbole dargestellt (z.B. H, He, Li usw.)

### with Class-Nr.

Atome werden durch Symbole und eine Zahl, ihre Klassennummer, dargestellt. (vgl. [PARAMETER](#))

### with Atom-Nr.

Atome werden durch Symbole und ihre Atomnummer dargestellt. Die Atomnummern sind nicht die Ordnungszahlen sondern entsprechen der Reihenfolge, in der die Atome addiert wurden.

### with Clouds

Die Anzeige der Kimball-Wolken wird ein- oder ausgeschaltet. Diese Kugeln werden bei jeder Stellung des Molekülskeletts immer als Grosskreisprojektionen stereographisch korrekt gezeichnet. Auf eine realistischere Kugeldarstellung wurde bewusst verzichtet, da sie das Skelett weniger gut sichtbar machen würde. Ferner sind die Kugeln nur sehr grobe Annäherungen an die (beobachtbare) "Elektronendichte"-Verteilung und nur Rechenhilfsgrößen ohne tiefere physikalische Bedeutung.

## CENTER

 In diesem Kapitel sind Befehle zusammengefasst, welche die Zentrierung des Moleküls auf dem Bildschirm betreffen.

### Center of mass

Das Molekül wird nach seinem geometrischen Mittelpunkt zentriert. D.h. alle Drehoperationen benutzen

den Mittelpunkt als Drehpunkt.

## at Atom...

Es kann ein Atom gewählt werden, um welche Drehoperationen stattfinden.

## MEASURE

 In diesem Kapitel sind Befehle zusammengefasst, welche das Ausmessen des aktuellen Moleküls erlauben. Bei allen Messungen werden mit der Maus Atome als Messpunkte bestimmt. Das Resultat wird dann in der eingestellten Einheit (Siehe *SET / Options*) im Kommentar-Fenster angezeigt.

### Distance

Berechnet die Distanz zwischen zwei Messpunkten.

### Angle

Berechnet den Winkel zwischen der Geraden von Punkt zwei nach Punkt eins und der Geraden von Punkt zwei nach Punkt drei.

### Torsion

Berechnet den Torsionswinkel zwischen der Geraden von Punkt zwei nach Punkt eins und der Geraden von Punkt drei nach Punkt vier.

## WINDOW

 Die Befehle dieses Kapitels dienen der Fensterverwaltung. Zum allgemeinen Gebrauch von Fenstern, vgl. Abschnitt Fenster-Technik.

### Open a new

Es wird ein neues Fenster in der Mitte des Bildschirms geöffnet. Maximal können fünf Fenster geöffnet werden.

### Close actual

Schliesst das aktuelle Fenster.

### Zoom

Vergrossert das aktuelle Fenster bis zur maximal möglichen Grösse.

**Redraw all**

Zeichnet alle Molekül-Fenster mitsamt Inhalt neu.

**PARAMETER**

Mit den Befehlen dieses Kapitel können den Bindungen eines Atoms Parameter zugeteilt werden.

ACHTUNG: Bei falscher oder unsorgfältiger Parametrisierung kann das Programm sofort oder in der nachfolgenden Rechnung abstürzen.

**Make a new class**

Es kann eine Teilmenge von Atomen einer bisherigen Klasse ausgewählt werden, die dann eine neue Klasse bilden. Die Anzahl vergebener Klassennummern steigt um 1 an.

**Edit a class**

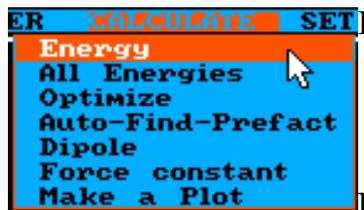
Die Parameter einer Klasse können ediert und neu zugeordnet werden.

**Join classes**

Zwei Klassen werden vereinigt. Unterschieden wird dabei zwischen der "Joining class" und der "Joined class". Die zuerst ausgewählte "Joining class" übernimmt die Einstellungen der "Joined class", worauf die Anzahl der total vergebenen Klassennummern um 1 abnimmt.

**Find automatically**

Dem aktuellen Molekül werden vollautomatisch Klassen und Startparameter zugeteilt. Bevor dieser Befehl ausgeführt wird, müssen zwei Suchtiefen eingegeben werden. Je grösser die eingetragenen Zahlen sind, desto pedantischer wird die Symmetrie des Moleküls untersucht, und um so mehr Parameter werden in der Regel dann auch verwendet.

**CALCULATE**

In diesem Kapitel sind Rechenbefehle zusammengefasst.

Energy

Die Gesamtenergie des Moleküls, sowie der Virialkoeffizient (potentielle Energie dividiert durch kinetische Energie) in der aktuellen Struktur werden berechnet und im Kommentarfenster angezeigt.

## All Energies

Dieser Befehl arbeitet gleich wie **Energy**. In Ergänzung zu diesem wird die Gesamtenergie aber in kinetische und Komponenten der potentiellen Energie aufgeteilt.

## Optimize

Führt eine Strukturoptimierung ausgehend von den vergebenen Parametern durch. Nur die zur Optimierung angekreuzten Parameterwerte gehen in die Optimierungsfunktion ein. "Optimieren" bedeutet immer das Aufsuchen eines Energieminimums.

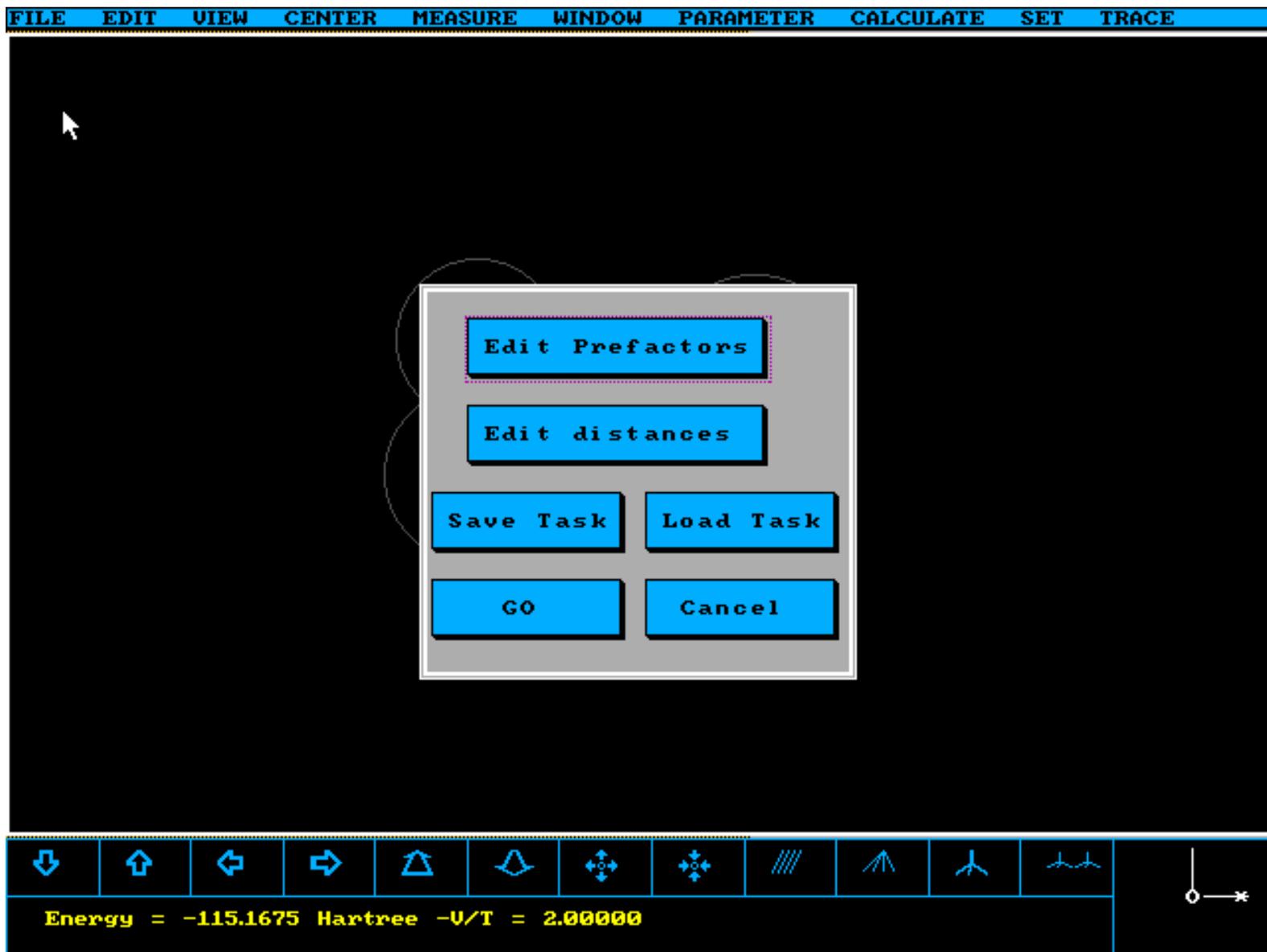
Es muss berücksichtigt werden, dass die Strukturoptimierung nicht mit mehr als 60 zu optimierenden Variablen arbeiten kann. Weist eine Verbindung mehr als diese auf, so müssen vereinfachende Annahmen bezüglich der Struktur getroffen werden: Verminderung der Anzahl Klassen durch Vereinigung ähnlicher. Z.B. können ohne merkliche Fehler in einem gestaffelten n-Kohlenwasserstoff alle H-Atome der gleichen Klasse, die Methylen-C-Atome einer weiteren und die endständigen Methyl-C-Atome einer dritten Klasse zugeteilt werden. Dadurch erhält das Problem unabhängig von der Grösse des Moleküls nur 6 Strukturparameter.

## Auto-Find-Prefakt

Dieser Befehl unterstützt die automatische Suche von Vorfaktoren, also die empirische Parametrisierung im eigentlichen Sinn. Dazu wird eine bekannte Molekülstruktur vorgegeben. Das Programm versucht dann die Vorfaktoren so lange anzugleichen, bis das gerechnete Resultat mit den vorgegebenen Daten gut übereinstimmt. Diese Bestimmung der Vorfaktoren ist weit weniger gut als jene, welche energetische Grössen verwendet, z.B. Atomisierungs- oder Bildungsenthalpien, sowie Terme der Gesamtenergie wie  $V_{ne}$ ,  $V_{nn}$ ,  $V_{ee}$ , etc. Auf solchen Daten beruht die G2Fix.prf Vorfaktorendatei. Die dazu entwickelten Programme sind nicht in Kimball.exe eingebaut.

Die jetzige Version des Programms enthält Tabellen von Vorfaktoren, welche geladen werden können und an einer grösseren Zahl gut bekannter Verbindungen geeicht worden sind, siehe [Anhang 1](#), [FILE](#) und Einführung.

**Abb.10:** Die Auto-Find-Prefakt Box



Nach dem Aufruf des Befehls erscheint eine Dialog-Box, welche weitere Befehle enthält:

**Abb.11:** Die Vorfaktoren- Tabelle

```

Index 1 Index 2 Index 3
1: 0      0      0

```

Mit *Edit Prefactors* wird ein Fenster geöffnet, in dem angegeben wird, welche Vorfaktoren optimiert werden sollen. Der Vorfaktor wird dabei mit einem speziellen Code nach folgendem Schema identifiziert (index 1, index 2, index 3):

```

IF index1=0 THEN
  IF index2=0 THEN
    (* Vorfaktor der Elektron-Elektron-Abstossung *)
  ELSE

```

Instruction for KIMBALL Program

```
IF index3=0 THEN
```

```
(* Vorfaktor der kinetischen Energie der leeren Wolke des Atoms mit der Kernladung Index2 *)
```

```
ELSE
```

```
(* Vorfaktor der kinetischen Energie der inneren (1s) Wolke des Atoms mit Kernladung index2
```

```
END
```

```
END
```

```
ELSE
```

```
IF index3=0 THEN
```

```
(*Vorfaktor der kinetischen Energie einer Einfachbindung zwischen den  
Atomen mit der Kernladung index1 resp. index 2*)
```

```
ELSIF index3=1 THEN
```

```
(*Vorfaktor der kinetischen Energie der  $\sigma$ -Bindung einer Doppelbindung  
zwischen den Atomen mit der Kernladung index1 resp. index2*)
```

```
ELSE
```

```
(*Vorfaktor der kinetischen Energie der  $\pi$ -Wolken einer Doppelbindung  
zwischen den Atomen mit der Kernladung index1 resp. index2*)
```

```
END
```

```
END
```

Die Indizes der zu optimierenden Vorfaktoren werden in die Tabelle eingetragen. Dazu werden folgende Tasten verwendet:

→	Cursor fährt ein Zeichen nach rechts
←	Cursor fährt ein Zeichen nach links
↑	Cursor fährt ein Feld nach oben
↓	Cursor fährt ein Feld nach unten
Tab	Cursor fährt ein Feld nach rechts
Shft-Tab	Cursor fährt ein Feld nach links
Ctrl-Y	Das Feld wird gelöscht
Ctrl-Z	Alle Buchstaben vom Cursor bis zum Ende des Feldes werden gelöscht
F1	Unterhalb des Cursors wird eine neue Zeile eingesetzt
F2	Die Zeile, auf der der Cursor steht, wird gelöscht
F3	Die Eingabe wird beendet

Mit *Edit Distances* wird ein Fenster geöffnet, in dem die Molekülstruktur eingegeben werden kann. Zur Strukturbeschreibung können nur Distanzen zwischen Atomen des Moleküls verwendet werden.

**Abb.12:** Die Distanzen-Tabelle

```

  Atom 1  Atom 2  Distance
1:  0      0      0.

```

In den Rubriken "Atom 1" und "Atom 2" werden die Atomnummern der vermessenen Atome, in der Rubrik "Distance" die Distanz zwischen diesen Atomen, gemessen in Bohr-Radien eingetragen. (Die Atomnummern können mittels *VIEW / with atom Nr.* sichtbar gemacht werden.)

Mit dem Befehl **SAVE** können die eingetragenen Werte in einer Datei als "Task" (Aufgabe) gespeichert werden. Als Dateinamenerweiterung wird ".TSK" verwendet.

Mit **LOAD** können solche Tasks zu einem späteren Zeitpunkt wieder geladen werden.

Mit **GO** schliesslich wird die Rechnung gestartet. Da die automatische Suche von Parametern recht häufig nicht konvergiert, und das Programm deshalb überraschend abgebrochen werden muss, ist die Möglichkeit vorgesehen, ein Log-File schreiben zu lassen. In diese Datei werden nach jeder Iteration die neuen Parameter geschrieben. Diese bleiben demnach auch erhalten, falls das Programm abstürzen sollte, oder mit **Ctrl-Break** unterbrochen werden muss.

**Dipole**

Berechnet das Dipolmoment des aktuellen Moleküls in seiner aktuellen Struktur. Das Resultat wird im Kommentarfenster in D (Debye) angezeigt.

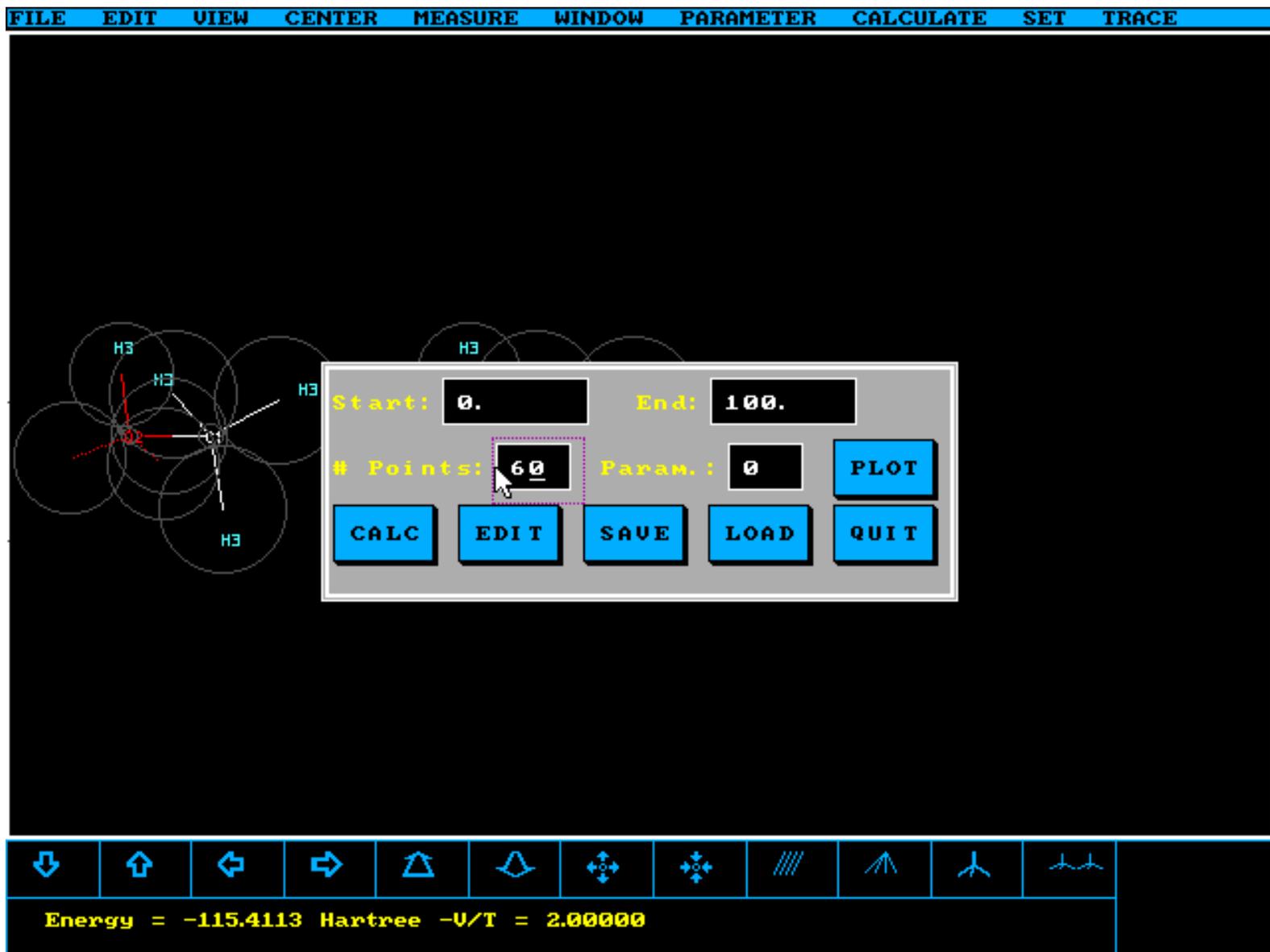
**Force constant**

Berechnet die Kraftkonstante der Streckschwingung einer isolierten Bindung. Dies geschieht dadurch, dass die ausgewählte Bindung einmal um einen kleinen Wert gestreckt, dann um einen kleinen Wert gestaucht wird. Aufgrund der erhaltenen Molekülenergien wird die zweite Ableitung der Energie (die Kraftkonstante) numerisch bestimmt. Beim Gebrauch dieser Funktion muss beachtet werden, dass durch das Strecken einer Bindung eines Moleküls eine Symmetrierniedrigung auftreten kann, und deshalb die Parametrisierung angepasst werden muss.

**Make a Plot**

Dieser Befehl dient dem automatischen Erstellen von Energiediagrammen.

**Abb.13:** Die Plot-Box



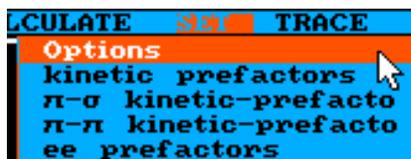
Es erscheint eine Dialog-Box, in der die nötigen Einträge für das Diagramm getätigt werden können:

Unter *Start* und *End* wird der Wert des linken resp. des rechten Endes der x-Achse angegeben. *# Points* bezeichnet die Anzahl der Stützstellen, die für das Diagramm bestimmt werden sollen. In *Parameter* schliesslich steht die Nummer des Parameters, der als unabhängige Variable variiert werden soll. Mit dem Aufruf von *CALC* wird die Rechnung gestartet. *Plot* zeigt das berechnete Diagramm an.

#### Abb.14: Energie-Diagramm

Mit *Save* werden die berechneten Daten gespeichert. (Als Default-Extension wird ".PLO" verwendet.) Die Datei wird dabei im Ascii-Format angelegt. Die Daten können also mit einem Editor weiterverarbeitet und z.B. in Excel oder Lotus-123 importiert werden. Mit *Load* werden einmal gespeicherte Daten später wieder geladen.

**SET**



Die Befehle dieses Kapitels legen die Programmumgebung fest.

## Options

Es können mehrere Optionen eingestellt werden. Diese wurden bereits im Abschnitt [Strukturoptimierung](#) erläutert. Für Werte aller Vorfaktoren (prefactors) siehe [Anhang 1](#)

### kinetic prefactors

Es erscheint eine Dreieckstabelle, in der die Vorfaktoren der kinetischen Energien der Wolken der Einfachbindungen eingetragen werden. Die Eingabe dieser Zahlen wird mit **F3** abgeschlossen.

### $\pi$ - $\sigma$ kinetic-prefactors

Es erscheint eine Dreieckstabelle, in der die Vorfaktoren der kinetischen Energien der  $\sigma$ -Wolken der Doppelbindungen eingetragen werden. Die Eingabe dieser Zahlen wird mit **F3** abgeschlossen.

### $\pi$ - $\pi$ kinetic-prefactors

Es erscheint eine Dreieckstabelle, in der die Vorfaktoren der kinetischen Energien der  $\pi$ -Wolken der Doppelbindungen eingetragen werden.

### e - e prefactors

Es erscheint eine Tabelle, in der die Vorfaktoren der kinetischen Energien der inneren  $1s^2$ - und der freien Wolken einsamer Paare, sowie der Vorfaktor der Elektron-Elektron Abstossung eingetragen werden. Für die Elektron-Elektron Abstossung der beiden Elektronen einer doppelt besetzten Wolke gibt es in der jetzigen Programmversion nur *eine* Grösse. Es scheint, dass diese jedoch etwas von der Wolkengrösse und auch davon abhängt, ob darin ein Proton sitzt oder nicht. Dies ruft nach weiteren empirischen Parametern, auf welche jedoch in KIMBALL.EXE, Version 2.0, verzichtet worden ist.

## TRACE



Die Befehle dieses Kapitels werden zur Verwaltung des Trace-Window verwendet.

Die Add- Befehle funktionieren analog zu den *MEASURE* Befehlen. Im Gegensatz zu diesen wird bei ihnen das Resultat aber in das Trace-Window geschrieben und später laufend nachgeführt.

### Add Distance

Eine intramolekulare Distanz wird ins Trace-Window geschrieben. Zur Spezifikation der Distanz ist die Angabe von zwei Atomen notwendig, welche durch linken Mausklick auf ihr Symbol ausgewählt werden..

### **Add Angle**

Ein intramolekularer Winkel wird ins Trace-Window geschrieben. Zur Spezifikation dieses Winkels ist die Angabe von drei Atomen notwendig.

### **Add Torsion**

Ein molekularer Torsionswinkel wird ins Trace-Window geschrieben. Zur Spezifikation dieses Winkels, ist die Angabe von vier Atomen notwendig.

### **Delete**

Ein Eintrag im Trace-Window wird gelöscht. Der zu löschende Eintrag wird mit dem Mauszeiger bezeichnet. (Linke Maustaste)

### **Watch Trace**

Das Trace-Window wird ein- oder ausgeschaltet.

### **Save Trace**

Der Inhalt des Trace-Windows wird zusammen mit den Molekülenergien in eine Datei \*.TCE geschrieben. In diese wird ferner eine kartesische Strukturmatrix eingetragen, welche direkt als Input für Zeichenprogramme wie RASWIN oder WebLab Viewer dienen kann.

### **Print**

Der Inhalt des Trace-Windows wird zusammen mit den Molekülenergien und den kartesischen Atomkoordinaten ausgedruckt. Dies funktioniert mit dem IBM Proprinter, den HP-Laserjets, HP-Deskjets, EPSON Inkjets und anderen Printern (nicht mit Nadeldruckern ?).

Letzte Änderung 7. Februar 2000 [ES](#)

# Anhang 1: Parametersatz, einige Beispiele und Vergleiche

## Parametersatz G21205.PRF

Kimball.exe braucht, verglichen mit semiempirischen quantenchemischen Programmen, eine sehr geringe Zahl Parameter. Diese sind anhand von ab initio Rechnungen bekannter Moleküle geeicht worden. Dazu gehörten CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, HF, F<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, sowie C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> und HCHO für Verbindungen mit Doppelbindungen. Der Parametersatz, der in den folgenden vier Bildern gezeigt wird, ist noch unvollständig und bei gewissen Einträgen nicht genau (nur eine Stelle nach dem Komma). Es besteht also noch ein weiter Spielraum, das Verhalten des Programms zu verbessern. Z.B. finden Sie für die Moleküle [LiH](#), [BeH<sub>2</sub>](#), bis [HF](#) eine mit Hilfe der Gaussian98-G2/G3 Energien verbesserte Parametrisierung, welche zeigt, wie weit man etwa gehen kann. Ferner ist für [gestaffelte Kohlenwasserstoffe](#) mit der Eichung an den ersten paar Gliedern eine übertragbare Parametrisierung erreicht worden, welche bis etwa C<sub>50</sub>H<sub>102</sub> Bildungsenthalpien in wenigen Sekunden auf zehntel kcal/mol genau berechnen lässt. Selbst bei C<sub>194</sub>H<sub>390</sub> wird in 81 s (1GHz PIII) die folgende [Bildungsenthalpie](#) erhalten, welche auf 1 kcal/mol genau ist. Die Parametrisierungskonstanten heissen "Vorfaktoren" (prefactors), weil der unveränderte Faktor 1.0 jeweils dem nicht parametrisierten Kimball-Modell entspricht, siehe [Einführung](#). Der Faktor 1.0 ist eingestellt, wenn Sie das Programm starten. Erst wenn Sie ein bereits gerechnetes Molekül oder eine Vorfaktorendatei mit *FILE / Load Molecule* oder *FILE / Load prefactors* laden, haben die Tabellenfelder evt. andere Einträge als den Faktor 1.0. Die vier folgenden Tabellen entstehen, wenn Sie die Parameterdatei G21205.PRF laden. Versuchen Sie auch G2Fix.PRF, eine noch unvollständige neuere Parameterdatei (mit immer noch konstanter Abschirmkonstante) oder den früheren "Standard" ES0706.PRF. Unter dem Befehl SET können Sie diese Tabellen selber abändern und damit eine Sie interessierende Klasse von Molekülen präziser berechnen als es mit den Standard Parametern möglich ist. Bitte speichern Sie solcherart veränderte Vorfaktoren unter einem neuen Namen *FILE / Save prefactors* ab, wodurch sie Ihnen immer wieder zur Verfügung stehen. Die [Autoren](#) sind sehr daran interessiert, Ihre verbesserten Parameterdateien erhalten und in Zukunft mit dem Programm ausliefern zu dürfen.

### Kinetische Vorfaktoren (Einfachbindungen):

```

Edit kinetic prefactors.  (F3-to exit)

```

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F
H	<u>1.</u>	1.	1. 13	1.	1. 13	1. 218	1. 317	1. 426	1. 484
He		1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.
Li			1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.
Be				1.	1.	1. 2	1.	1. 5	1. 3
B					1. 1	1. 25	1. 2	1. 37	1. 45
C						1. 367	1. 545	1. 716	1. 728
N							1. 757	1. 8	1. 9
O								2. 172	2. 2
F									2. 329

### $\pi$ - $\sigma$ kinetische Vorfaktoren (Doppelbindungen)

```

Edit  $\pi$ - $\sigma$  kinetic prefactors.  (F3-to exit)

```

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F
H	<u>1.</u>	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.
He		1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.
Li			1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.
Be				1.	1.	1.	1.	1. 3	1.
B					1.	1.	1. 25	1.	1.
C						1. 11	1. 35	1. 45	1.
N							1. 45	1. 5	1.
O								1. 773	1.
F									1.

### $\pi$ - $\pi$ kinetische Vorfaktoren (Doppelbindungen)

```

Edit  $\pi$ - $\pi$  kinetic prefactors. (F3-to exit)

```

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F
H	<u>1.</u>	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.
He		1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.
Li			1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.
Be				1.	1.	1.	1.	1.7	1.
B					1.	1.	1.7	1.	1.
C						1.5	1.75	1.65	1.
N							1.6	1.5	1.
O								1.466	1.
F									1.

Kinetische Vorfaktoren für einsame Paare *empty-c.*, zentrale  $1s^2$  Wolken *central-c.*, sowie Vorfaktor *e-e* für die Elektronenabstossung in einer doppelt besetzten Wolke

```

Edit prefactors. (F3-to exit)

```

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F
<i>empty-c.</i>	<u>1.</u>	1.	1.	1.	1.	1.	1.314	1.373	1.192
<i>central-c.</i>	1.	1.	1.	1.	1.12	1.012	0.980	0.951	0.950
<i>e-e</i>	0.838								

Der letzte Wert der obigen Tabelle betrifft die Elektronenwechselwirkung innerhalb einer Kimball Kugel. Gegenwärtig ist in Kimball.exe ein einziger Wert dafür vorgesehen. Es zeigt sich, dass dies die grösste Fehlerquelle des ganzen Verfahrens ist. Man muss jeder Art Kimballkugel, also z.B. der CH-, NH-, CC-Kugel etc. einen leicht verschiedenen Wert zuordnen, um die Präzision zu erreichen, wie sie für die oben angegebenen, weiter entwickelten Anwendungen, gilt, siehe unter Weiterentwicklung, 2. Dieser Ausbau des Programms ist gegenwärtig in Arbeit.

## Beispiele und Vergleiche

<a href="#">H2 Molekül</a>	<a href="#">Li-Hydrid Molekül</a>	<a href="#">tert-Butanol</a>	<a href="#">HCN</a>
<a href="#">CH4, NH3, H2O, HF</a>	<a href="#">CH2F2</a>	<a href="#">Bortrifluorid</a>	<a href="#">Formaldehyd</a>
<a href="#">Difluorformaldehyd</a>	<a href="#">N2O3</a>	<a href="#">Salpetrige Säure</a>	<a href="#">Salpetersäure</a>
<a href="#">Nitroglycerin</a>	<a href="#">S-Alanin</a>	<a href="#">S- und R-Valin</a>	<a href="#">Glycylglycin</a>
<a href="#">n-Hexan</a>	<a href="#">C14H30</a>	<a href="#">n-Alkane: C100H202</a>	<a href="#">cyclo-Pentan</a>
<a href="#">cyclo-Hexan</a>	<a href="#">Radialene-5</a>	<a href="#">Hexamethylradialene-6</a>	<a href="#">p-Chinon</a>
<a href="#">Harnstoff</a>	<a href="#">1,4-cyclohexadiene</a>	<a href="#">S-aminobuttersäure</a>	<a href="#">Adamantan</a>
<a href="#">Benzen</a>	<a href="#">Naphthalene</a>	<a href="#">Dimethylformamid</a>	<a href="#">1,3-Butadiene</a>
<a href="#">EDTA</a>	<a href="#">Hydroxypropene</a>	<a href="#">c-Decane</a>	<a href="#">c-C16H32</a>

## Weiterentwicklung des Modells

### 1. Erweiterung auf Na bis Cl und 3d-Übergangsmetalle

Im Programm CHEMUNT \ Kimball \ en.exe, das die Elektronegativitäten der Elemente bis Cr "ab initio" bestimmt, ist bereits gezeigt worden, wie die Erweiterung vorgenommen werden kann. Die einfachste Möglichkeit ist ein zweistufiger Vorgang. Man rechnet vorerst jedes Atom der zweiten Periode mit dem He- und Ne-Rumpf. Hernach werden die 8 Elektronen des Ne-Rumpfs gemeinsam als Kugelschale beschrieben mit gleichgrosser kinetischer Energie wie die 4 doppeltgefüllten Wolken über dem He-Rumpf. Wenn dieser Rumpf nun in einen Verband eingebracht wird, zB H<sub>2</sub>S oder

PH<sub>3</sub>, so wird er nur mit *einem* (zu optimierenden) Radiusparameter für die Ne-Schale behandelt. Dies hat Ähnlichkeiten mit der "frozen core" Näherung verschiedener quantenchemischer Methoden, z.B. GAMESS oder Gaussian94. Auf dieses kugelige Gebilde werden nun die Elektronenwolken der zweiten Periode genau gleich aufgebaut wie jene der ersten auf den He-Rumpf. Man wird dadurch von einer viermal grösseren Zahl von Variablen verschont und ausserdem von der etwas unphysikalischen Problematik, wie man nun die Aussenkugeln zweckmässig in die "Vertiefungen" der inneren, vollständigen, Schale verteilen soll. Dieses Verfahren kann nach Erreichen der Argonschale wiederholt werden und gibt bis Chrom sehr gute Werte. Darüber hinaus wurde es noch nicht geprüft. Diese Erweiterungen müssen noch ins Kimball.exe Programm eingebaut werden.

## 2. Elektronenwechselwirkung

Für die Elektronenabstossungsenergie  $V_{ee}$  in einer gemeinsamen Wolke wird der Wert  $6/5R \cdot (N - (N/2)^{1/3})$  hartree,  $R$  in bohr,  $N$  Anzahl der Elektronen, berechnet. Mit  $N=2$  erhält man also gerade  $6/5R$ , wie von Kimball als elektrostatische Wechselwirkung zweier superponierter Ladungskugeln gleicher Dichte mit je einem Elektron bestimmt. Jedes Elektron wird vom anderen von der Ladung des im Zentrum der Kugel sitzenden Kerns "abgeschirmt", wodurch nur noch eine effektive Kernladung wirkt, welche um die "Abschirmkonstante" vermindert ist.  $6/5R$  ergibt eine Abschirmkonstante von 0.4 Ladungseinheiten. In der [Einführung](#) steht mehr zu dieser Problematik. Hier sei nur das Desideratum festgehalten, dass auch diese Grösse einen (empirischen) Vorfaktor erhalten muss. In der jetzigen Programmversion ist nur eine mittlere Abschirmungskonstante, die gleiche für alle doppeltbesetzten Wolken, enthalten. Beim Laden der Vorfaktorentabellen wird  $\sigma = 0.3354$  (entspricht ca. dem Rumpf des  $N$ -Atoms) gesetzt. Bei [J.C. Slater](#) (1930) war diese Konstante 0.3 für Li ... F während E.Clementi & D.L. Raimondi (1963) eine neue Tabelle von Abschirmkonstanten vorschlugen, in welcher die Werte einzelner Atome verschieden gross sind. Von Li, Be, ..., F ändern sie sich von 0.3094, 0.3125, ..., bis 0.3499. [Versuche](#) haben gezeigt, dass die Präzision der Kimball-Rechnungen erheblich verbessert wird, wenn  $\sigma$  einer Parametrisierung unterworfen wird.

Besonders notwendig ist diese Anpassung im Falle der Kugeln, welche ein Proton enthalten, also bei gebundenen Wasserstoffatomen. Es gibt eine "tiefer" Begründung dazu, welche die Dichtespitze beim Proton bei der Bestimmung der Korrelationsenergie einbezieht. Beim Wasserstoffmolekül gibt es zwei Dichtespitzen in der gleichen Kimballkugel, wodurch der  $V_{ee}$ -Wert statt  $6/5R$   $6.2475/5R$  oder  $\sigma = 0.4165$  erreicht, wie die folgende Figur zeigt:

## Generalized Hydrogen molecule with variable $0.4 \leq Z < 2.2$

$$i := 1..18 \quad z_1 := 0.4 \quad z_{i+1} := z_i + 0.1$$

$$\sigma := 0.4165$$

$$e_i := - \left[ 2 \cdot z_i - 0.5 \cdot (z_i)^{\frac{5}{3}} - 0.4 \right]^2 + (z_i)^2$$

Original Kimball Ansatz with  $\sigma = 0.4$ 

$$ee_i := - \left[ 2 \cdot z_i - 0.5 \cdot (z_i)^{\frac{5}{3}} - \sigma \right]^2 + (z_i)^2$$

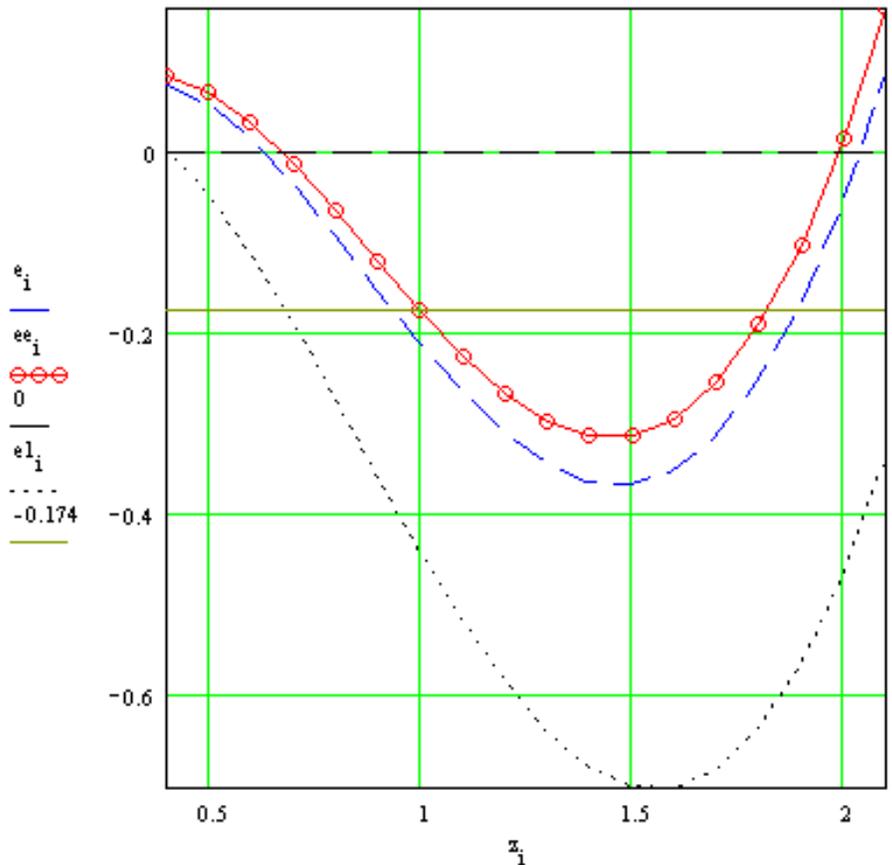
Corrected Ansatz with  $\sigma = 0.4165$ 

$$el_i := - \left[ 2 \cdot z_i - 0.5 \cdot (z_i)^{\frac{5}{3}} - 0.3 \right]^2 + (z_i)^2$$

Ansatz with  $\sigma = 0.3$  as for Helium

$z_i$	$e_i$	$ee_i$	$el_i$
0.4	0.075072	0.084417	0.006788
0.5	0.054185	0.068516	-0.044317
0.6	0.015916	0.035001	-0.111401
0.7	-0.034276	-0.010654	-0.18909
0.8	-0.091522	-0.063569	-0.27258
0.9	-0.151427	-0.119342	-0.357531
1	-0.21	-0.173972	-0.44
1.1	-0.263599	-0.223812	-0.516383
1.2	-0.308885	-0.265516	-0.583376
1.3	-0.342792	-0.296014	-0.637944
1.4	-0.362498	-0.312479	-0.677293
1.5	-0.365407	-0.312311	-0.698851
1.6	-0.349124	-0.293111	-0.700247
1.7	-0.311445	-0.252672	-0.679297
1.8	-0.250341	-0.188961	-0.63399
1.9	-0.163948	-0.100112	-0.562481
2	-0.050555	0.015589	-0.463074
2.1	0.091405	0.159711	-0.334219

Bond energy as function of Z (hartree)



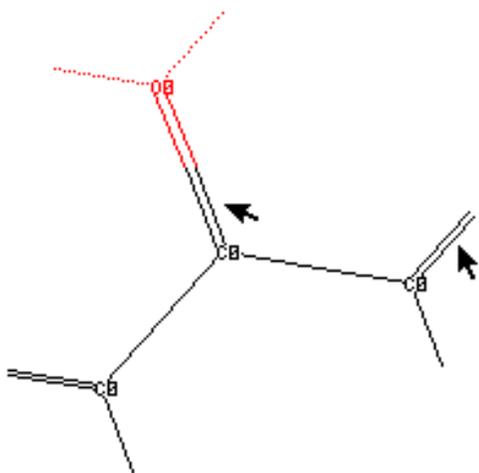
### 3. Programmentwicklung

Verbesserung des Frontends, der Stabilität (weniger Abstürze bei schlechten Startwerten...). Vereinfachung der Struktureingabe, Windowsoberfläche, C/C++ oder Java statt Modula-2 Sprache. Bessere Behandlung der Delokalisation. Fähigkeit, freie Radikale, angeregte Zustände (ausser He(1s2s und He(1s2p)!), zu berechnen. Ausgabe von Bildungsenthalpien bei 0 K. Verbesserung der Bestimmung der Schwingungsspektren (und thermodynamischen Funktionen), NMR-Abschirmkonstanten. Erweiterung auf Kristallgitter (siehe Diamant und Li-Metall). Die meisten dieser Desiderata sind bereits in unabhängigen Programmen realisiert. Sie müssen nun noch in das Kimball.exe Programm integriert werden.

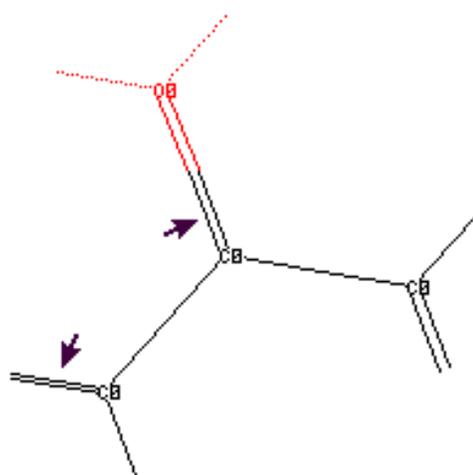
Letzte Änderung 27. Feb. 2002 [ES](#)

## Anhang 2: Aufbau mit Ringschluss

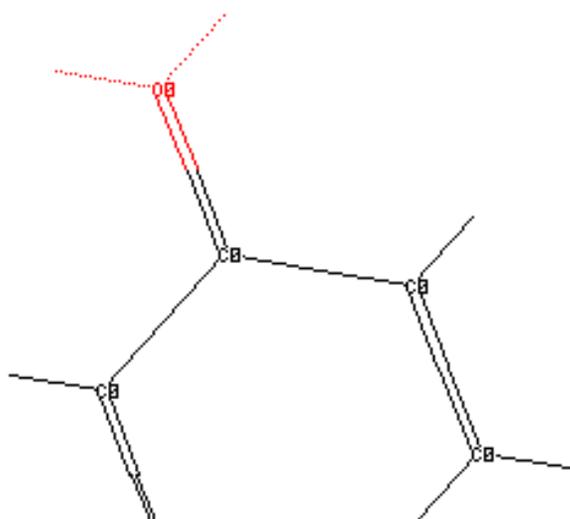
Wir wollen *p-Chinon* aufbauen und rechnen. Im folgenden werden dazu alle Schritte ausführlich dargestellt. Das ganze erscheint dadurch wohl wesentlich komplizierter als es sich nach ein wenig Übung erweist! Alle diese Operationen gehen dann mit der Maus in wenigen Sekunden über die Bühne.



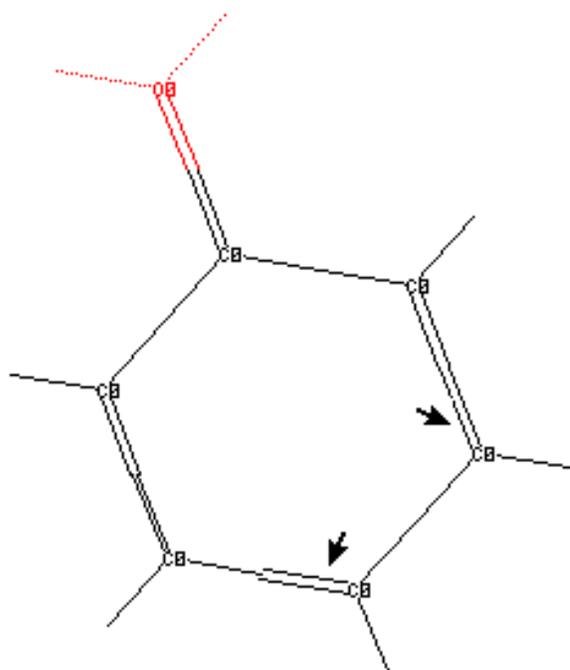
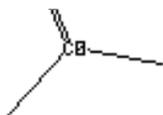
Nach dem Zusammenhängen des O-Atoms mit der Doppelbindung eines C-Atoms werden zwei weitere C-Atome des gleichen Typs wie links über die Einfachbindungen angehängt. Da das Programm nicht weiss, was wir bauen wollen, werden die beiden Knoten mit der Doppelbindung nach aussen angehängt. Das müssen wir korrigieren, in dem wir *EDIT / Make staggered* anklicken und dann mit der Maus auf die beiden mit Pfeilen markierten "Legs" klicken. Es entsteht dann das folgende Bild:



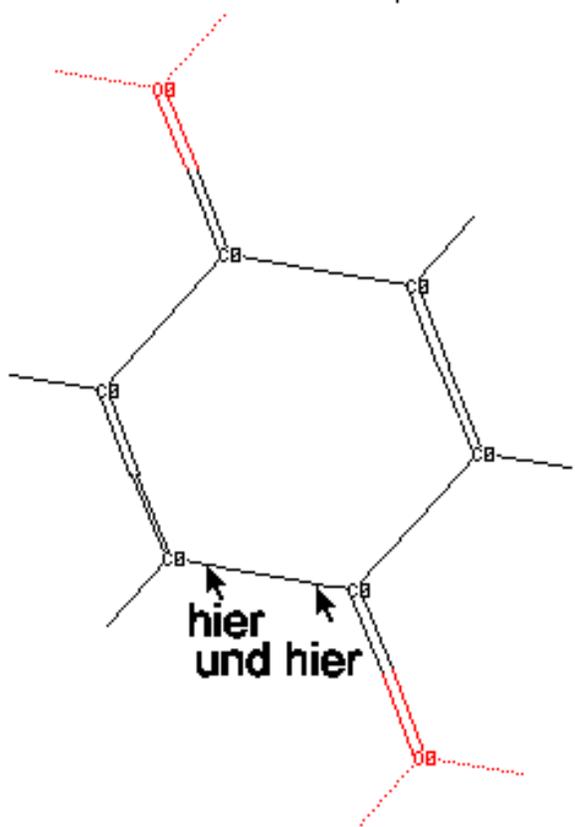
Mit dem linken C-Atom müssen wir den Vorgang wiederholen. Nun können zwei weitere C-Atome mit der vorbereiteten Doppelbindung angehängt werden:



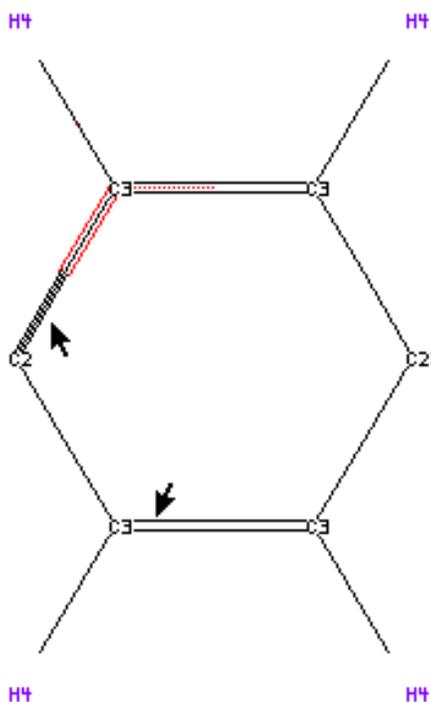
Das letzte C-Atom muss wieder mit der Einfachbindung angehängt werden, die Lage der einzurichtenden Doppelbindung ist aber nicht bekannt und wird prompt falsch angesetzt, siehe nächste Figur:



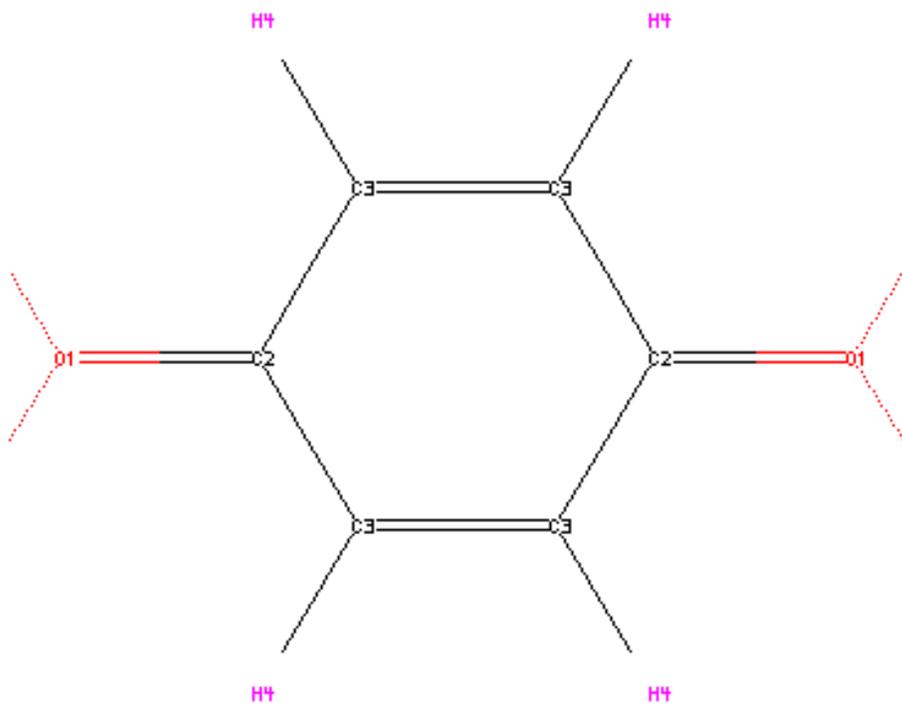
Wir müssen nochmals mit *EDIT / Make staggered* drehen, um die Doppelbindung nach aussen zu kehren und dann das zweite O-Atom anhängen, nächstes Bild. Nun ist das Molekül scheinbar fertig aufgebaut. Wenn wir jetzt *EDIT / Add H's* aufrufen würden, erhielten wir jedoch 6 statt 4 Wasserstoffatome, weil die auf dem nächsten Bild mit Pfeilen markierte "Bindung" noch nicht geschlossen ist!



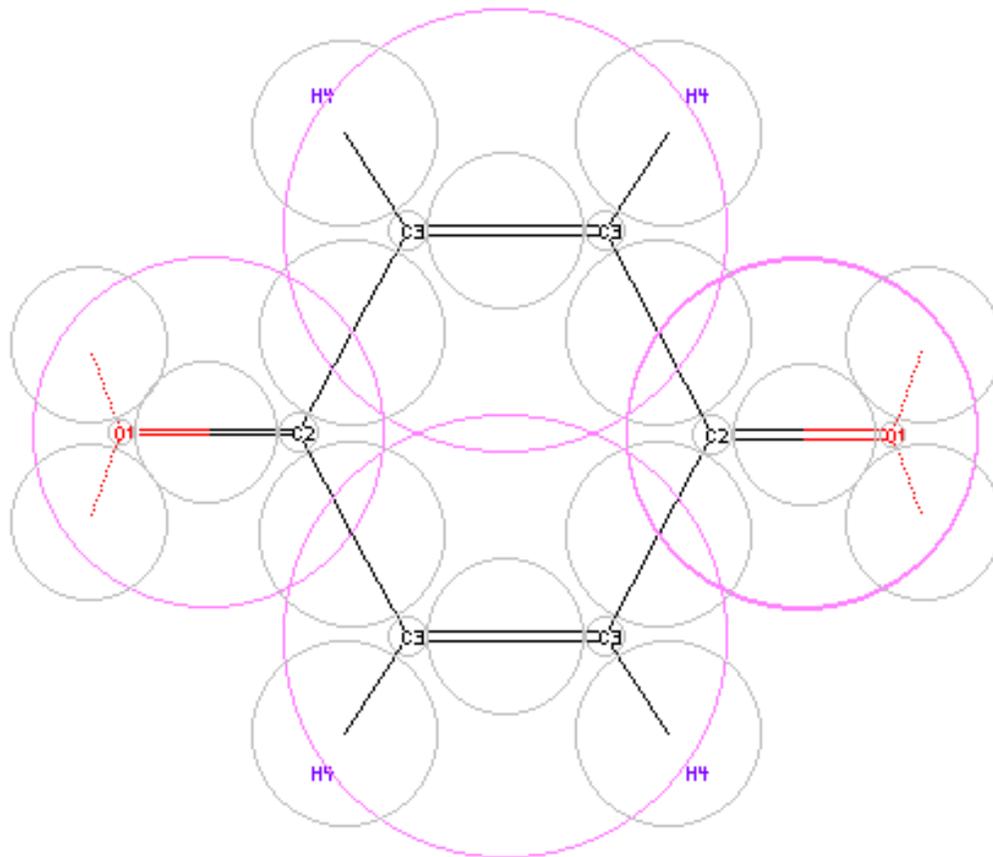
Um den Ring zu schliessen klickt man *EDIT / Close ring* an und klickt dann auf die beiden zu verschmelzenden "Beine" bei den Pfeilen. Nun sind immer noch vier "Valenzen frei", welche durch *EDIT / Add H's* mit Wasserstoffatomen abgesättigt werden. Um hernach zur Berechnung von Chinon zu schreiten, werden den Variablen Startwerte zugeordnet mit *PARAMETER / find automatically*. An der durch die Ringverknüpfung entstandenen neuen Bindung treffen zwei Bindungsrichtungen aufeinander, so dass bei der Parametrisierung der Winkel die exakte Konformation nicht a priori bekannt ist (aber mit wesentlich mehr Programmieraufwand immer einer plausiblen Zuordnung entsprechen könnte).



Leider schlägt uns hier die redundante Information noch einmal ein Schnippchen: Die automatisch zugeordneten Winkel legen die OC Doppelbindung auf die nächste CC-Bindung! Man könnte nun in *PARAMETER / Edit a class* nach dem Sündenbock suchen. Wenn Sie noch wenig Übung mit dem Editieren von Parametern haben, empfiehlt sich der Aufruf von *EDIT / Make staggered* nochmals: Klicken Sie dann links auf die unterste Doppelbindung und auf die pathologische Doppelbindung im weissen Bereich. Schon springt sie hinaus und wir erhalten:



Jetzt ist alles richtig, die Klassen sind der Symmetrie entsprechend vollständig zugeordnet und die Rechnung kann mit *CALCULATE / Optimize* beginnen. Es sind 17 variable Größen an der Optimierung beteiligt. Man muss diesen Befehl hier zwei bis dreimal starten (wobei die zweite und dritte Runde sehr kurz sind) bis man das gute Schlussresultat der nächsten Figur bekommt. Man sieht deutlich die bei der Optimierung entstandene Strukturänderung gegenüber den zugeordneten Startwerten.



Energy = -376.4715 Hartree -U/T = 2.00007



Die Anzeige eines Stereobildes erübrigt sich bei diesem flachen Molekül. Die Tabellen unten vergleichen das Resultat mit quantenchemischen Methoden. Der einzige wesentliche Unterschied, der jedoch erst in der besseren Gaussian Rechnung zum Vorschein kommt, ist der partielle Doppelbindungscharakter der Bindung C2C3, die mit 1.49 etwas kürzer als die Einfachbindung mit 1.54 Å wird aber immer noch erheblich länger ist als die Doppelbindung C3C3 mit 1.32 Å..

## Vergleich der Resultate mit quantenchemischen Methoden

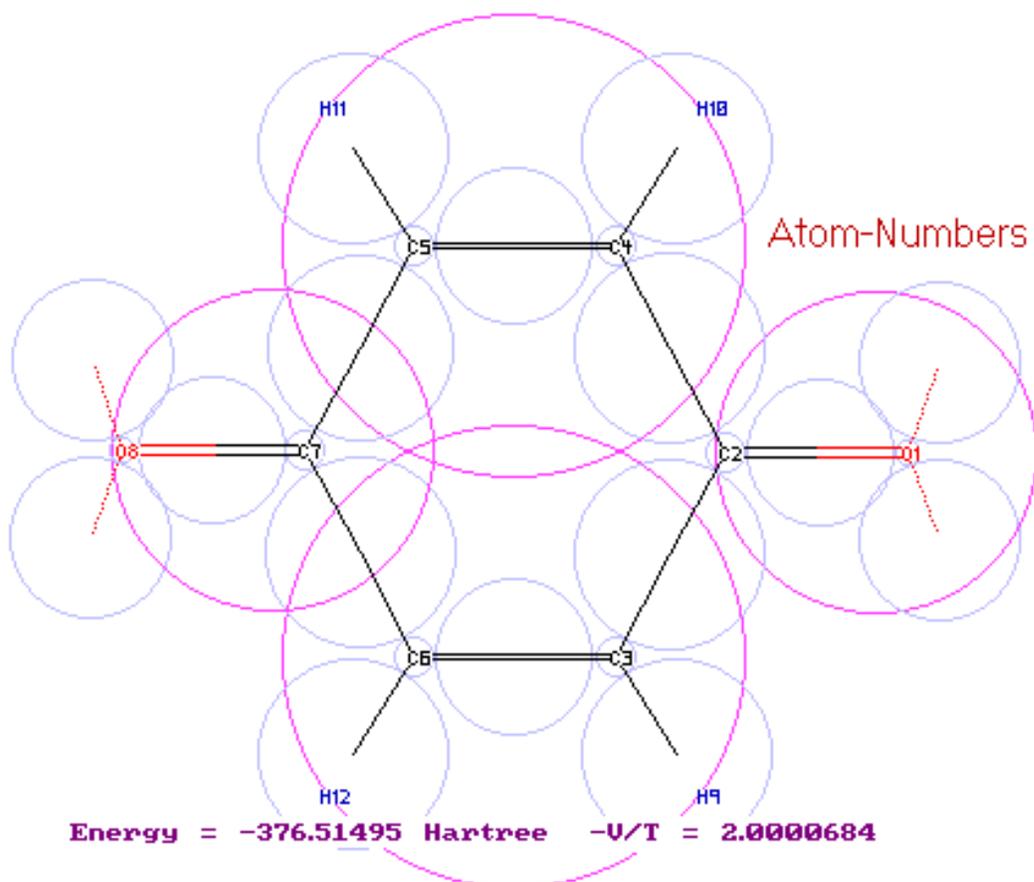
### 1. Energie und andere Daten (alle mit 300MHz PentiumII unter Windows NT 4.0)

Method	Modellchemie	Energie(hartree)	Virial	Rechenzeit	Startstruktur
Kimball	Standard Parameter	-376.4715	2.00007	1 min	de novo
Gaussian94W(1)	RHF/STO-3G(5d,7f)	-374.3533	2.089	2 min 43s	von Kimball
Gaussian94W(2)	RHF/6-31G(D)	-379.2356	2.015	27 min 31s	von Kimball

### 2. Strukturgrößen, Klassennummern bezogen auf letztes Bild oben (Ångström / degr.)

Methode	Symmetrie(calc.)	dO1C2	dC2C3	dC3C3	dC3H4	<O1C2C3	<H4C3C2
Kimball	D2h	1.194	1.542	1.323	1.087	117.96	118.90
Gaussian94W(1)	D2h	1.227	1.541	1.317	1.084	115.63	116.02
Gaussian94W(2)	D2h	1.194	1.489	1.323	1.074	117.20	115.84

## Der Geschichte zweiter Teil



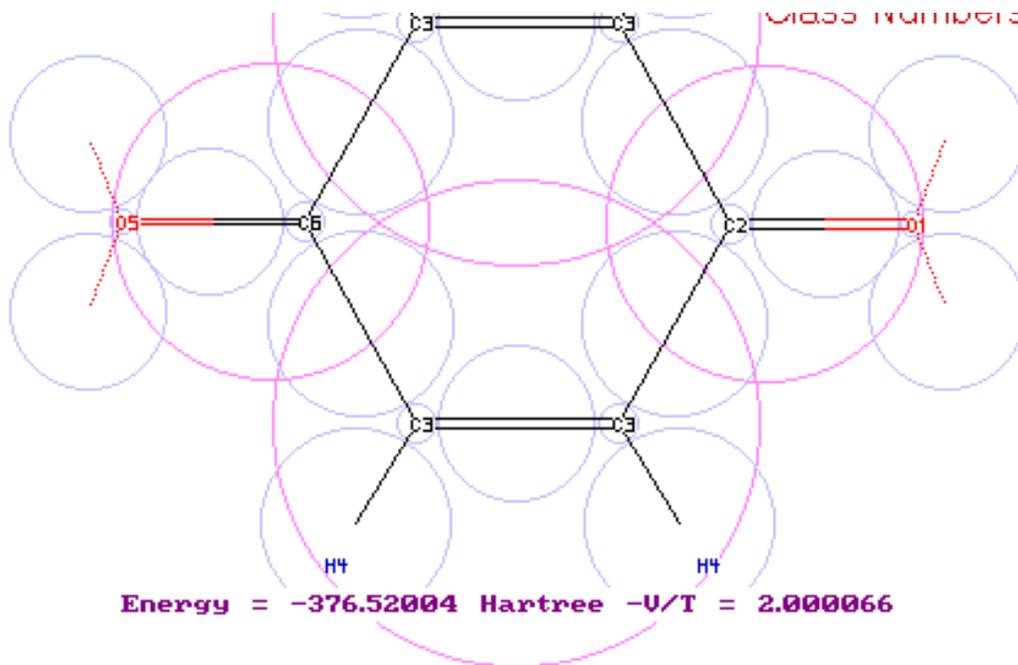
Im eben verfolgten Aufbau von p-Chinon wurde die Lage der  $\pi$ -Wolken über den CC- und OC-Bindungen nicht zur Optimierung freigegeben und mit dem Parameter  $\pi$ -tang = 0.5 in der Bindungsmittle festgelegt. Für die CC-Bindung ist dies zutreffend. Für die polare OC-Bindung jedoch nicht. Markiert man ein C2-Atom mit *PARAMETER / Edit a class* und wählt dann *Edit  $\pi$ 's* so sieht man, dass der Parameter 22 die Lage der  $\pi$ -Wolken der OC-Bindung regelt. Wenn man diesen zur Optimierung markiert, so erhält man ein um mehr als 43 milliHartree oder 27 kcal/mol stabileres Molekül. Beim Betrachten der Wolkenanordnungen fällt aber auf, dass die beiden OC-Bindungen gerade umgekehrte Verschiebungen aufweisen, bei der einen in Richtung O- bei der anderen in Richtung

C-Atom.

Die verletzte D2h Symmetrie kommt davon her, dass wir das eine O-Atom beim Aufbau des Moleküls als ersten, das zweite als letzten Knoten angefügt haben. Dadurch ist die Atomnummer beim ersten kleiner als jene des daran hängenden C-Atoms, beim zweiten O-Atom ist es umgekehrt.  $\pi$ -tang gibt die Lage vom Atom niederer Atomnummer zu jenem höherer Atomnummer an, gleichgültig wie die Klassennummern sind. Um die beiden O-Atome gleich zu behandeln, müssen beide dieselbe Rangordnung bezüglich dem Doppelbindungspartner aufweisen, also höhere oder tiefere Atomnummer als das C-Atom haben. Wenn wir das berücksichtigen wollen, müssen wir das Molekül entweder anders aufbauen als oben, da die Atomnummern nachträglich nicht geändert werden können oder die folgende, einfache Korrektur anbringen:



Mit *PARAMETER/ make a new class* klicken wir auf das Atom O8 der obigen Figur, bei der die Atomnummern des Aufbaus gezeigt werden (mit Klick rechts irgendwo im Bild abschliessen). Wir haben jetzt



eine Klasse O5 erzeugt und wiederholen das Verfahren mit dem benachbarten C7-Atom, um es in die vom anderen C=O verschiedene Klasse C6 einzuteilen (im Bild links sind die Klassennummern angegeben). Nun können die beiden O=C Bindungen unabhängig voneinander optimiert werden. C6 ordnen wir mit `PARAMETER/ edit a class` (mit der linken Maustaste auf das neue C6-Atom klicken, mit der rechten Maustaste abschliessen) die neuen Parameter in der sich öffnenden Tabelle zu, in dem wir die leeren Quadrate neben den weissen Zahlen anklicken. Dasselbe wiederholen wir

mit dem neuen O5. Bei O1 ist mit `PARAMETER/ edit a class` noch der Parameter 22 auf 0.8 einzustellen, damit sich die  $\pi$ -Wolke Richtung C-Atom optimiert. Jetzt mit `ENERGY/ Optimize` die Rechnung nochmals ausführen, worauf sich ein  $D_{2h}$  Molekül in der korrekten Form präsentiert. Es ist jetzt ein weiterer kleiner Stabilitätsgewinn von 5 milliHartree festzustellen. Die beiden Moleküldateien sind im `kimball.zip` download als `pchinon2.mol` und `pchinon3.mol` zur Übung enthalten, während `p-chinon.mol` ein neu aufgebautes Molekülgerüst mit der richtigen Reihenfolge der beiden O=C Gruppen enthält.

Letzte Änderung 1. März 2000, [ES](#)

CHEMSOFT - Schumacher  
Kalchackerstrasse 69, CH-3047 Bremgarten

---

# Kimball's Ansatz

---

Verfasst von  
Prof. Ernst Schumacher

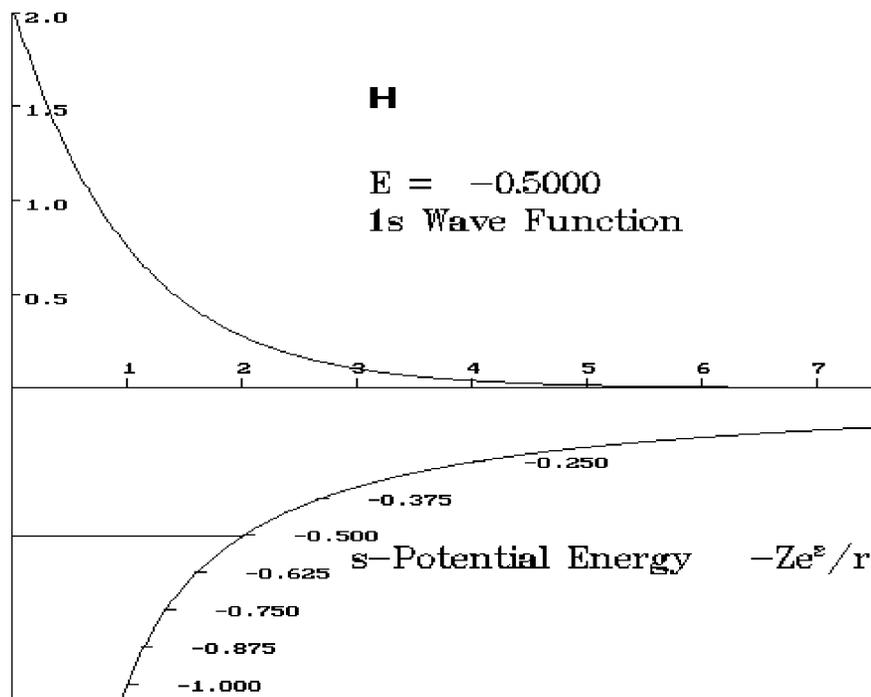
Begleittext zur Programmsammlung CHEMUNT:  
\\KIMBALL\ 9) Einführung in das quantitative  
Kimball-Modell

2002

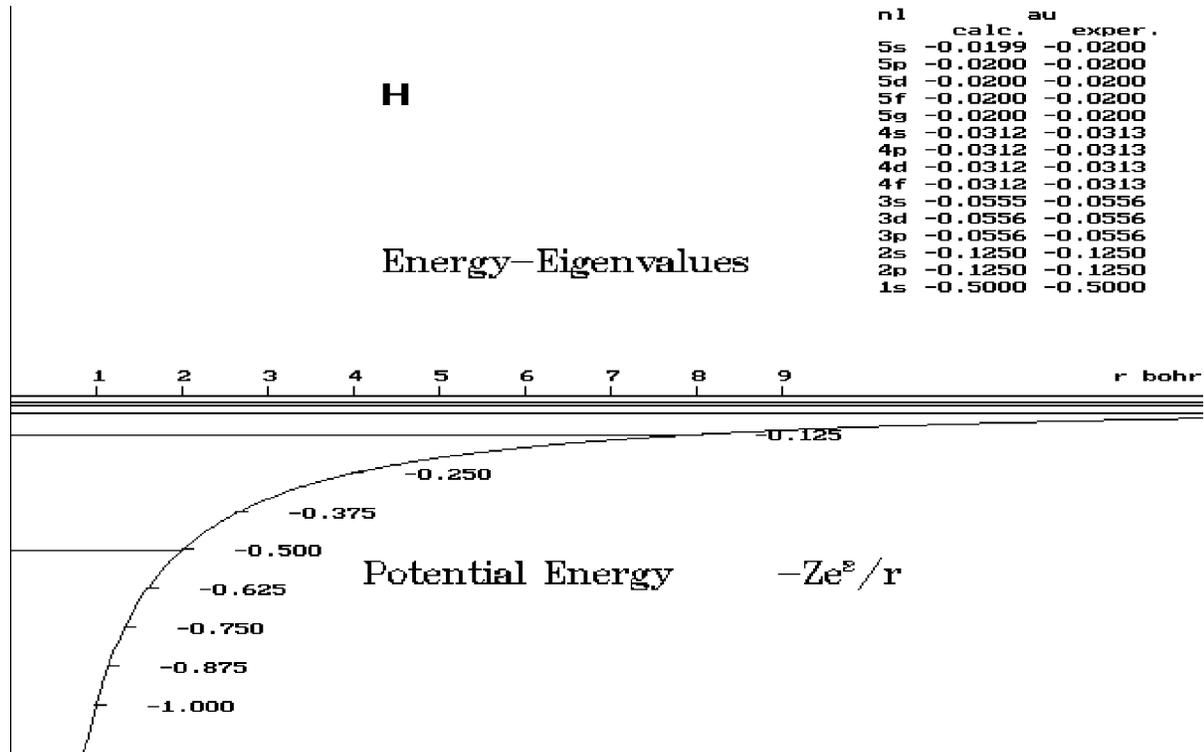
## Das H-Atom

Die Geschichte beginnt mit einigen Überlegungen zum H-Atom. Das Programm `\ATOM_MOL\HATOM` erzeugt die radialen Lösungen des H-Atom-Problems durch die *numerische* Integration der Schrödinger'schen Differentialgleichung. Diese verlangt, dass die Bewegung des Elektrons im gegenseitigen elektrostatischen Feld Proton-Elektron so erfolgt, dass die sie beschreibende Wellenfunktion mit zunehmendem Abstand  $r$  der beiden Teilchen *asymptotisch nach Null* geht. Das Programm sucht von einem (negativen) Startwert der *Gesamtenergie*  $E = \text{kinetische Energie } T + \text{potentielle Energie } V$  aus in kleinen Inkrementen jene Energiewerte zu finden, für welche die Wellenfunktion die eben angegebene "Randbedingung"  $\psi(r) \rightarrow 0$  für  $r \rightarrow \infty$  erfüllt. Das trifft nur bei ganz bestimmten, diskreten (negativen) Energiewerten zu, welche *Eigenwerte* heissen und vom Programm (bis zu einer willkürlichen oberen Grenze) alle richtig gefunden werden. Am Schluss werden die Eigenwerte als *Energieniveau*-System des H-Atoms in den Coulomb-Potentialtopf der Proton-Elektron-Wechselwirkung hineingezeichnet (Figur 2). Der Nullpunkt der Energieskala liegt bei der vollständigen Trennung von Elektron-Proton, bei der *Ionisationsgrenze*. Positive Energiewerte liegen im *Ionisationskontinuum*. Darin ist die Energie nicht mehr gequantelt, da sich das Elektron dort ohne Randbedingungen, d.h. ohne Einschränkungen, frei bewegen kann.

Uns interessiert hier der tiefste Energiezustand, der *Grundzustand*, der die Etiketete **1s** bekommen hat. Auf **Figur 1** ist die für 1s von *HATOM* gefundene Lösung dargestellt (Abszissenachse  $r$  in *bohr* = 52.9 pm):



Zum Vergleich werden auf **Figur 2** alle von *HATOM* bestimmten Eigenwerte als Niveau und Zahlenwert in der rechten oberen Ecke angegeben. Dort, wo man mehr als *einen* Eintrag für den gleichen Eigenwert findet, gibt es mehrere *Eigenfunktionen*, sogenannte *entartete Zustände*, welche alle die gleiche Energie haben. Diese Werte besitzen bei der Tabelle in der Kolonne links aussen jeweils denselben *n*-Wert, dieselbe *Hauptquantenzahl*.



Mit dem Programm *KIMBR* bestimmen wir im ersten Bildschirm den mittleren radialen Abstand des Elektrons vom Proton, in dem wir in der Nähe des Protons einen zufälligen Radiusvektor (x,y) in einer Ebene durch das Proton bei (0,0) aufspannen und die exakte 1s-Wellenfunktion (im Quadrat) fragen, ob dort ein Elektron anzutreffen sei. Falls ein Treffer erfolgt, tragen wir ihn als Punkt am Ende des Radiusvektors ein. Dies gibt das Bild mit den kreisförmig angeordneten Zufallspunkten, rechts. Insgesamt fragen wir solange, bis wir ca. 25'000 Treffer gefunden haben. Von jedem wissen wir den Abstand  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  vom Kern. Der Mittelwert aller dieser Abstände ergibt mit guter Präzision  $1.50 \pm 0.01$  bohr. Wir vermuten, dass der exakte Wert genau 1.5 ist und zeigen das wie folgt arithmetisch statt durch ein "Monte Carlo"-Experiment:

Die mit *HATOM* erzeugte 1s-Wellenfunktion  $\psi_{1s}$  hat folgende funktionelle Form:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

wobei für H:  $Z=1$ ;  $a_0$  ist die atomare Längeneinheit = 1 bohr. Misst man  $r$  in bohr, so erhält man

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-r}.$$

(Die Ordinatenkala in Fig. 1 ist mit dem Vorfaktor 2.0 angegeben).

Das Quadrat dieser Funktion ist die "Verteilungsfunktion" der Elektronenorte auf dem Radius  $0 = r < \infty$ . Wir erhalten für den mittleren Abstand  $\langle r \rangle$  von Proton-Elektron die folgende Vorschrift:

$$\langle r \rangle = \int_{r=0}^{r=\infty} r \cdot \psi^2 dV$$

$dV$  ist das Volumenelement. Für radiale Funktionen ist es gleich einer Kugelschale der Dicke  $dr$ :  $dV = 4\pi r^2 dr$  also

$$\langle r \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{r=0}^{r=\infty} 4\pi r^2 \cdot r \cdot e^{-2r} dr = 4 \cdot \frac{3!}{2^4} = \frac{3}{2} \text{ bohr } \quad q.e.d.$$

Der mittlere Abstand wird somit exakt  $\langle r \rangle_{\psi_{1s}} = R = 1.5 a_0$ .

Gemäss dem 2. und 3. Bildschirm in *KIMBR* drücken wir jetzt die kinetische Energie  $T$  und die potentielle Energie  $V$  des 1s-Zustands mit diesem mittleren Radius aus. Dazu dient eine Dimensions-Überlegung mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung:

$$(1) \quad E\psi = \nabla^2\psi + V\psi$$

wobei

$$\nabla^2 = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right]$$

Wir dividieren durch  $\psi$ :

$$E = \frac{1}{\psi} \nabla^2\psi + V = T + V$$

$$E_{kin} \quad E_{pot}$$

$$\propto l^{-2} \quad \propto l^{-1}$$

Im Nenner von  $E_{kin}$  stehen Längskoordinate  $x, y, z$  im Quadrat. Die Dimension von  $\psi$  hebt sich in der zweiten Gleichung weg, weshalb  $T \propto l^{-2}$ .  $V$  ist ausschliesslich Coulomb-Energie, die aus dem Integral der Coulomb-Kraft über den Weg

$$- \int_{r=r}^{r=\infty} \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r}$$

entsteht, also  $\propto l^{-1}$ .

Der Abstand  $r$  von Proton-Elektron ist der einzige Längenparameter des radialen H-Atom Problems. Somit können wir den Ansatz machen:

$$E = E(r) = \frac{a}{r^2} - \frac{b}{r}$$

Wir suchen den Wert von  $r$ , für welchen  $E$  ein Minimum wird; denn jedes ungestörte System der Natur wird im Laufe der Zeit einen Zustand

**minimaler Energie** annehmen (**thermodynamische Stabilität**).

Wir suchen das Minimum durch Nullsetzen der ersten Ableitung:

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{2a}{r^3} + \frac{b}{r^2} \rightarrow 0 \rightarrow r = \frac{2a}{b}$$

$$(2) \quad E_{\min} = \frac{ab^2}{4a^2} - \frac{b^2}{2a} = \frac{b^2}{4a} - \frac{b^2}{2a} = -\frac{b^2}{4a}$$

In Fig.1 und 2 ist  $E_{1s} = -0.500$  angegeben. Mit obiger Bestimmung von  $\langle r \rangle$  wird

$$\langle r \rangle_{1s} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{3}{2} \text{ Bohr} = \text{atomare Längeneinheit}$$

$$E_{1s} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{me^4}{\hbar^2} = -\frac{1}{2} \text{ Hartree} = \text{atomare Energieeinheit}$$

**Zu den physikalischen Einheiten in der Mikrophysik:** (1986)

Elektronen(ruh)masse	$m = 9.1093897 \text{ E-31 [kg]}$
Elementarladung	$e = 1.60217733\text{E-19 [C]}$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2.99792458\text{E+ 8 [m s}^{-1}\text{]}$
Planck'sches Wirkungsquantum	$h = 6.6260755 \text{ E-34 [Js]}$
	$\hbar = h/2\pi$

Coulomb Gesetz: 
$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

wobei  $q_1$  und  $q_2$  die wechselwirkenden Ladungen im Vakuum. Die elektrischen Ladungen in diesem Text sind immer  $-e$  oder Vielfache von  $+e$ . Wir lassen die Konstante  $1/4\pi\epsilon_0$  immer weg, implizieren also ihre Quadratwurzel als Bestandteil von  $e$ .

Mit diesen Einheiten geschrieben, wird die Schrödingergleichung

$$(1) \quad E\psi = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi \quad (\text{für eine Dimension})$$

**Atomare Einheiten a.u. oder au**

Es ist zur Vereinfachung des Gleichungsbildes üblich, in der Mikrophysik die folgenden Einheiten zu verwenden:

$m = 1 \text{ au}$	Elektronenmasse
$e \cdot \sqrt{1/4\pi\epsilon_0} = 1 \text{ au}$	Ladungseinheit
$\hbar = 1 \text{ au}$	Wirkungseinheit

Damit werden die davon abgeleiteten Einheiten:

Atomare Längeneinheit:  $\hbar^2/me^2 = 1 \text{ au} = 1 \text{ Bohr} = 52.9177249 \text{ pm}$

Atomare Energieeinheit:  $me^4/\hbar^2 = 1 \text{ au} = 1 \text{ Hartree} = 27.211395 \text{ eV}$   
 $= 2 \text{ Rydberg}$

Mit diesen beiden Werten können wir Zahlen für a und b gewinnen:

$$\begin{cases} -\frac{b^2}{4a} = -\frac{1}{2} \\ \frac{2a}{b} = \frac{3}{2} \end{cases} \quad \begin{cases} b^2 = 2a & b^2 = \frac{3b}{2} & b = \frac{3}{2} \\ a = \frac{3b}{4} & a = \frac{9}{8} \end{cases}$$

Schliesslich erhält man mit  $\langle r \rangle_{\psi_{1s}} = R$  die gesuchten Ausdrücke:

$$T = \frac{9}{8R^2} \left[ \frac{me^4}{\hbar^2} \right] \quad V = -\frac{3Ze^2}{2R} \left[ \frac{me^2}{\hbar^2} \right] \quad \text{und}$$

$$(K) \quad E = \frac{9}{8R^2} - \frac{3Z}{2R} \quad \text{in atomaren Einheiten}$$

Bisher haben wir keine weitere Näherung eingeführt (die übliche Annahme, dass man die Bewegung des langsamen Protons (eines Atomkerns) gegenüber jener des Elektrons vernachlässigen könne, steckt schon im quantenchemischen Resultat. Sie liesse sich hier wie dort leicht aufgeben durch Einführung der sog. *reduzierten Masse*. Bei grösseren Verbänden ist das schwieriger. Die Annahme ist eine Formulierung des *Born-Oppenheimer* Prinzips).

Wir haben nun einige Transformationen der exakten Lösung des H-Atom 1s-Zustands ausgeführt. Dabei sind sehr einfache Ausdrücke der kinetischen und potentiellen Energie anhand der Mittelwertsgrösse  $R_{1s} = 1.5$  bohr entstanden. Diese lassen sich sofort exakt auf alle Atomionen im 1s-Zustand und  $Z > 1$  verallgemeinern:

$$R = \frac{3}{2Z} \quad \text{und} \quad E_{1s} = -\frac{1}{2} \cdot Z^2$$

**Jetzt führen wir den Ansatz von *George Kimball* ein**, möchten uns aber vorher, wenigstens im Kleintext, über die Motive zur Verwendung von Modellen einige Gedanken machen. Man wird sonst dem Erfinder nicht gerecht. George Kimball ist Mitautor des berühmten Lehrbuchs *Eyring, Walter and Kimball: Quantum Chemistry*, Wiley, New York, 1944 (von dem wir älteren alles gelernt haben!). Er war Professor für (Physikalische) Chemie an der Columbia University, New York, und ist 1964 viel zu jung gestorben. Deshalb fehlt eine grössere zusammenfassende Darstellung seiner Ideen zu diesem Modell und der Arbeit seiner fünf Doktoranden. Wenn wir im folgenden gelegentlich von "*George*" reden, so impliziert das weder Duz-Freundschaft noch mangelnden Respekt. Schliesslich wurde ja auch Präsident Bush in der Presse so genannt!

**Zum Nutzen von Modellen (1. Teil):** Kimball hat sich beim Anblick der exakten Gleichung (K) überlegt, ob man eine so einfache Form nicht auf Gleichgewichtszustände komplexerer Systeme als das H-Atom, also auf höhere Atome, Moleküle und feste Gitterverbände übertragen könnte. Wenn es gelänge, die Elektronenzustände in Molekülen durch kugelförmige Aufenthaltsräume genügend gut anzunähern und dabei die eben gegebenen Ausdrücke zu verwenden, so könnte diese stark vereinfachte "Quantenchemie" tatsächlich zum täglich benützten Werkzeug des Chemikers werden. Das war anfangs der fünfziger Jahre, wo die Leistung der Computer noch weit davon entfernt war, chemische Verbände "ab initio" quantenmechanisch berechnen zu können. Heute ist das ganz anders geworden: Es gibt "Workstations", die man auf den Arbeitstisch stellen kann, welche etwa eine Million mal leistungsfähiger und 1000 mal billiger sind, als es der grösste Computer 1952 war. Sie sind in der Lage, in wenigen Stunden grössere Moleküle mit vollausgebauten quantenchemischen Methoden zu berechnen (z.B. mit dem Paket GAUSSIAN-92, das für viele moderne Fragestellungen in der chemischen Forschung nicht mehr wegzudenken ist und *sehr genaue Resultate* liefert!).

In Hinblick auf diesen Sachverhalt kann man sich fragen, ob die Beschäftigung mit einem einfachen Modell von beschränkter (aber für viele Fragen ausreichenden) Genauigkeit noch sinnvoll ist. Wenn man das ursprüngliche Ziel von Kimball betrachtet, so gibt es zwei Bemerkungen: Erstens ist heute trotz der Existenz leistungsstarker, preiswerter Workstations die quantenchemische Rechnung noch bei den wenigsten professionellen Chemikern täglich benütztes Werkzeug. Zweitens sind die ausgebauten Quantenchemie-Programme weder trivial zu bedienen noch bieten die Resultate direkt einsehbare chemische Erkenntnisse an. Solche werden meist erst dadurch gewonnen, dass man das produzierte Zahlenmaterial auf einige einfache Zusammenhänge hin reduziert, also vereinfacht. Dies ist recht arbeitsintensiv und verlangt eine grosse Erfahrung, damit sich nicht Fehler einschleichen. Nach den verschiedenen Stufen der Vereinfachung ist man dann etwa dort angelangt, wo ein primitives Modell mit viel weniger Aufwand die gleiche Einsicht direkt hätte vermitteln können! Dazu kommt, dass viele Kollegen, welche Quantenchemie-Programme routinemässig einsetzen, diese wie eine "black box" verwenden, ohne die "Innereien" gründlich zu verstehen.

Damit sind wir bei den Unterrichtsmotiven angelangt. Im **Unterricht** möchte man doch wohl lieber ein gewisses Verständnis der Zusammenhänge an einfachen Modellen als rigorose Genauigkeit mit einer undurchschaubaren blackbox erreichen. Wir benützen bei der täglichen Arbeit in der Chemie ja ohnehin eine Unzahl von Näherungsvorstellungen und grob definierten Begriffen, um unsere Intuition und unser Gedächtnis zu unterstützen. Chemisch fruchtbare Modelle müssten etwa auf diese Argumentebene passen und Antworten auf viele Fragen in wenigen Minuten als Orientierungshilfe bereitstellen können.

Dieser Anspruch ist natürlich völlig verschieden von jenem der quantenchemischen Forscher, welche ihre Methoden immer weiter entwickeln, um die Eigenschaften chemischer Verbände mit der Quantenchemie so genau zu berechnen, dass die Präzision experimenteller, vor allem spektroskopischer Befunde, erreicht wird. Dies ist bei kleinen Molekülen bereits gelungen, bei solchen aus einigen dutzend (leichten) Atomen mit ausreichender Näherung. Viele Kollegen aus der Zunft quantenchemischer Theoretiker verstehen und kennen heute leider die akuten aber viel primitiveren Bedürfnisse z.B. des synthetisch arbeitenden Chemikers nach Orientierungshilfen nicht mehr. Dies erklärt ihre Arroganz, mit der sie "primitive Modelle" verdammen. Dagegen müsste man anführen, dass die viel toleranteren Physiker das bereits 1926 endgültig als falsch erkannte Atom-Modell von Niels Bohr (1912) immer noch lehren und damit ganzen Generationen von zukünftigen Politikern (usw.) eine völlig falsche Idee vom Mikrokosmos und seinen Wundern beibringen (sie vermitteln immer noch ein fast völlig in der klassischen Physik verankertes Weltbild, siehe Heinz Werner Preuss, *Atome und Moleküle als Bausteine der Materie*, Salle + Sauerländer, 1982, der das kritisiert)! Im Vergleich zum Bohr-Modell ist das, was wir hier behandeln, auf einem hehren Podest!

In diese Reihe "primitiver" Modelle passt das *K(imball)-Modell*, das wir jetzt einführen, neben

anderen "quantenchemischen Karrikaturen", etwa *HMO*- (in \ATOM\_MOL) und *EHT-Modell* (EHT = Extended Hückel "Theory", Kontakt: Prof. G. Calzaferri, Institut für physikalische Chemie, Universität Bern, Freiestr.3, 3012 Bern, für sein PC-EHT-Programm).

Wir zeigen zuerst, dass der Ausdruck (K) ein H-Atom im

### ***Kräftegleichgewicht (mechanische Stabilität)***

darstellt. Dann leiten wir den Ausdruck für  $V$  modellbezogen her:

Im mechanischen Gleichgewicht ist ein System gegen Verschiebungen aus der Gleichgewichtslage stabil, d.h. die Verschiebung mobilisiert Rückstellkräfte, welche das Gleichgewicht nach Entfernen der Verschiebungsursache wieder herstellen (Prinzip von d'Alembert). Im Gleichgewicht verschwinden alle Kräfte und Momente. Aus (K) werden durch Bildung der ersten Ableitung nach  $r$  zwei Kräfte gewonnen:

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{9}{4r^3} \cdot \frac{\vec{r}}{r} + \frac{3}{2r^2} \cdot \frac{\vec{r}}{r}$$

Die Ableitung misst die Energieänderung bei einer kleinen Verschiebung des Gleichgewichtsradius  $R$  um  $+dr$ . Die kinetische Energie antwortet mit einer Verkleinerung, Stabilisierung, die potentielle Energie mit einer Vergrößerung, Destabilisierung der Gesamtenergie  $E$ . Im Gleichgewicht sind diese Kräfte einander entgegengesetzt gleich, d.h.

$$\frac{9}{4r^3} = \frac{3}{2r^2} \quad \text{woraus}$$

$$\frac{9}{4r} = \frac{3}{2} \quad \text{oder} \quad R = \frac{3}{2} \text{ bohr} \quad R \text{ gilt im Gleichgewicht}$$

Das wissen wir eigentlich schon; denn auf S.4 ist  $R$  doch so bestimmt worden, dass  $E$  zu einem Minimum wird. Neu ist jedoch die Form der Rückstellkräfte: Die Coulomb-Energie treibt  $r$  wieder zum Gleichgewichts- $R$  zurück, während die Ableitung der kinetischen Energie den "inneren Druck" des sich bewegenden Elektrons "misst", der sich entspannen möchte, es aber wegen der Coulomb-Anziehung nicht tun kann. Dass sich die mechanische Stabilität des H-Atoms auf dieses Kräftegleichgewicht stützt, war aus der *klassischen Mechanik* nicht vorhersehbar. Sie wird auch aus dem Bohr-Modell des H-Atoms nicht ersichtlich. Bei diesem wird das mechanische Gleichgewicht aus der, mindestens für s-Zustände falschen, Äquivalenz von Zentripetalkraft einer Drehbewegung und Coulomb-Kraft hergeleitet.

Wir wissen, dass  $\langle r \rangle_{\psi_{1s}} = R$  der Mittelwert über die  $r$ -Koordinate der radialen "Elektronenverteilung" gemäss dem Quadrat der unbegrenzten 1s-Wellenfunktion, Fig.1, ist. Gemäss Bildern 2 und 3 in *KIMBR* versuchen wir jetzt, mit *Kimball* herauszufinden, was geschieht, wenn wir zum Zwecke vereinfachter Bestimmung der Coulomb-Energie die Elektronenladung auf eine Kugel dieses Radius

$\langle r \rangle_{\psi_{1s}} = R$  einschränken und sie *gleichmässig* damit füllen, also *ein* Elektron (eine Punktpartikel!) als negative elektrische Raumladung auf eine Kugel des Volumens  $4\pi/3 \cdot R^3$  verteilen mit einer *Ladungsdichte* von  $-3e/(4\pi R^3)$ . Wie gross ist die potentielle Energie, wenn ein Proton aus  $r = \infty$  bis an diese Kugeloberfläche herankommt und dann in das Innere eindringt, bis sie das Zentrum erreicht? Dort ist sie an einem kräftefreien Punkt, da sich zu jeder radial wirkenden Kraft auf Grund der Kugelsymmetrie eine gleichgrosse entgegengesetzte finden lässt (Prinzip von Gauss). *KIMBR* zeigt den Potentialverlauf, den wir jetzt bestimmen wollen. Die Coulomb-Energie setzt sich aus zwei Teilen zusammen, wie schon angedeutet (schauen Sie sich jetzt *KIMBR*, 2. und 3. Bildschirm nochmals an):

$$1. \text{ Teil bis Kugeloberfläche} \quad - \int_{r=R}^{r=\infty} \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{R} = -\frac{1}{R} \text{ a.u.}$$

$$2. \text{ Teil bis Kugelzentrum} \quad - \int_{r=0}^{r=R} \left[ \frac{4\pi r^3}{3} \cdot e \right] \cdot \frac{e}{r^2} dr$$

$$= - \int_{r=0}^{r=R} \frac{e^2 \cdot r \cdot dr}{R^3} = -\frac{e^2}{2R} = -\frac{1}{2R} \text{ a.u.}$$

$$\text{Summe beider Teile} \quad V = -\frac{3e^2}{2R} = -\frac{3}{2R} \text{ a.u.}$$

Dieser Wert ist aber gleich gross wie in Gleichung (K), welche aus dem wellenmechanischen H-Atom hergeleitet wurde. Die nach der klassischen Elektrostatik berechnete Coulomb-Energie eines Protons mit der ausgedehnten (nicht selbst-wechselwirkenden) Ladungswolke innerhalb des *Mittelwertsradius* ergibt somit den korrekten Wert der potentiellen Energie, *ein Punkt für George!*

Wir wollen den 2. Teil des Integrals oben nur bis zu einem Radius  $r < R$  führen, also die Rechnung jetzt auf eine *nichtkonzentrische Lage* des Protons erweitern:

$$2. \text{ Teil bis Radius } r \quad - \int_{r=r}^{r=R} \frac{r \cdot dr}{R^3} = -\frac{1}{2R} + \frac{r^2}{2R^3} \text{ a.u.}$$

$$\text{Summe mit äusserem Teil} \quad V_r = -\frac{1}{R} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{r^2}{R^2} \right] \text{ a.u.}$$

Natürlich ist ein exzentrisches Proton nicht im mechanischen Gleichgewicht. Es erfährt durch die innerhalb des Radius  $r$  liegende Teilladung eine anziehende Kraft, die es zum Zentrum hin zwingt, wenn das nicht durch eine Gegenkraft verhindert wird....und diese führen wir jetzt ein: Wir stecken ein zweites Proton in die gleiche

1s-Elektronen-Ladungskugel. Die beiden Protonen stoßen einander mit einer potentiellen Energie vom Betrag  $+e^2/d$  ab, wenn  $d = 2r$ ,  $r$  der Abstand jedes Protons von der Mitte der Ladungskugel:

### **Das $H_2^+$ -Molekülion nach Kimball:**

Die Energie dieses Dreiteilchen-Systems wird nun durch Zusammensetzen der früheren Ausdrücke wie folgt erhalten:

$$\text{Energie von } H_2^+ \quad E = \frac{9}{8R^2} + \frac{1}{2r} - \frac{2}{R} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right]$$

$$\text{Minimum mit zwei Variablen !} \quad \frac{\partial E}{\partial r} = -\frac{1}{2r^2} + \frac{2r}{R^3}$$

$$\frac{\partial E}{\partial R} = -\frac{9}{4R^3} + \frac{3}{R^2} - \frac{3r^2}{R^4}$$

$$\text{Nullsetzen der r-Ableitung:} \quad r = \frac{R}{4^{1/3}}$$

Einsetzen von  $r$  in R-Ableitung und

$$\text{Nullsetzen derselben:} \quad R = \frac{3}{4} \cdot \frac{4^{2/3}}{(4^{2/3} - 1)} = 1.243472 \text{ bohr}$$

$$r = 0.783338 \text{ bohr}$$

Wir haben vorausgesetzt, dass die beiden Protonen auf einem Durchmesser einander gleichweit vom Zentrum gegenüber sitzen. Dies hätten wir auch vom Modell finden lassen können, sehen aber bei Betrachtung der Symmetrie des Problems leicht ein, dass dies die einzige stabile Position der beiden Protonen ist.

Wir finden eine ganze Reihe interessanter Zahlen:

- Die beiden Protonen befinden sich innerhalb der 1s-Ladungskugel mit  $R = 1.2435.. \text{ bohr}$ . Dieser Wert ist *kleiner* als jener des H-Atoms. Die "Wolke" ist von  $R = 1.5$  auf  $1.24.. \text{ bohr}$  geschrumpft, weil sich das Elektron jetzt im anziehenden Feld zweier Protonen bewegt.
- Der Protonenabstand wird  $2r = 1.5667.. \text{ bohr} = 0.829 \text{ \AA}$
- Die Gesamtenergie beträgt  $E = -0.72758.. [a.u.]$ , die kinetische Energie  $T = 0.72758..$  und die potentielle Energie  $V = -1.455158.. [a.u.]$ . Es fällt auf, dass  $E = -T$  und  $V/T = -2.00000..$  Diesen Zusammenhang, dass der Absolutwert der potentiellen Energie eines Gleichgewichtszustands gerade das Doppelte der kinetischen Energie ist, heisst *Virialtheorem*. Dieses kann man herleiten. Es ist auch schon in der Gleichung (2) oben enthalten. Es gilt in der ganzen Chemie, und beweist, dass Atome, Moleküle, Festkörper.. durch die elektrostatische, die Coulomb-Kraft, zusammenhalten. Deren Wirkung muss aber

im Mikrokosmos mit der Quantenmechanik beschrieben werden. Im K-Modell kommt das in der "nichtklassischen" kinetischen Energie  $9/8R^2$  zum Ausdruck, an der wir nichts approximiert haben!

Sind Sie sich im klaren, dass Sie soeben mit dem Taschenrechner in wenigen Minuten das einfachste Molekül(ion) "berechnet" haben? ein *zweiter Punkt für George!* Da man  $H_2^+$  experimentell leicht durch elektrische Entladungen in Wasserstoffgas herstellen kann, sind seine Eigenschaften gut bekannt. Wir vergleichen die experimentellen mit den berechneten Daten:

Eigenschaft von $H_2^+$	Experiment	K-Modell
Gesamtenergie [a.u.]	-0.602625	-0.72758
Bindungsenergie [a.u.]	0.102625	0.22758
Bindungsabstand Å	1.058	0.829

In quantitativer Hinsicht sieht das nicht besonders gut aus. Die Bindungsenergie gilt für den Vorgang  $H + H^+ \rightarrow H_2^+$ , entspricht also der Differenz  $|E(H_2^+) - E(H)| = 0.72758 - 0.5 = 0.22758$ , und ist mehr als zweimal zu gross. Dementsprechend ist der Bindungsabstand um 28% zu klein, ein *Minus-Punkt für George!* Die Gültigkeit des Virialtheorems und der mechanischen Stabilität (die wir durch Bildung und Nullsetzen der ersten Ableitungen von E nach R und r erzwungen haben) ist zwar notwendig aber kein Garant für die Qualität der Resultate. Bemerkenswert: Dieses Ergebnis am einfachsten molekularen Verband ist das schlechteste aller K-Modell-Rechnungen!

### ***Das He-Atom nach Kimball:***

Wir kehren das Problem um und versuchen jetzt, das Drei-Teilchen Problem He-Atom, mit einem  $He^{+2}$ -Kern und *zwei* Elektronen zu lösen. Nach Ausführung des Programms `\ATOM_MOL\HFHELIUM` wissen wir, dass die nun zu berechnende *Elektronenwechselwirkung* für die Quantenchemie eine besonders harte Nuss war. Sie ist es im K-Modell vordergründig nicht, bei höherer Anforderung an die Resultate aber auch.

Wir rechnen die elektrostatische Energie der beiden in der gleichen Kugelwolke überlagerten Elektronen nach Kimball wie folgt aus: Einer 1s-Elektronenwolke mit Radius R addieren wir kugelschalenweise die Ladung eines zweiten Elektrons. Die potentielle Energie einer infinitesimalen Kugelschale mit der Ladungsdichte  $\rho$  und der Ladung  $4\pi r^2 \rho dr$  ist am Ort  $r$  in der Ladungswolke:

$$dV = -\frac{e}{R} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right] \cdot 4\pi r^2 \rho dr \quad (> 0)$$

wobei 
$$\rho = -\frac{e}{4\pi R^3/3} = -\frac{3e}{4\pi R^3} \text{ und } 4\pi\rho = -\frac{3}{R^3} \text{ a.u.}$$

Wir integrieren und erhalten:

$$V = \frac{3}{R^4} \int_{r=0}^{r=R} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right) r^2 dr = \frac{3}{R^4} \left[ \frac{3}{2} \int_{r=0}^{r=R} r^2 dr - \frac{1}{2R^2} \int_{r=0}^{r=R} r^4 dr \right]$$

$$= \frac{3}{R^4} \left[ \frac{3}{2} \cdot \frac{R^3}{3} - \frac{1}{2R^2} \frac{R^5}{5} \right] = \frac{6}{5R} \text{ [a.u.]}$$

Nun setzen wir das He-Problem wieder aus unseren Bausteinen in Gl.(K) zusammen unter Berücksichtigung, dass zwei Elektronen vorliegen und für Helium  $Z = 2$ :

$$E_{He} = 2 \cdot \frac{9}{8R^2} - 2 \cdot \frac{3Z}{2R} + \frac{6}{5R} = \frac{9}{4R^2} - \frac{3 \cdot (Z - 0.4)}{R}$$

Wir bilden wieder die erste Ableitung und setzen diese = Null, um das Gleichgewicht zu bestimmen:

$$\frac{dE}{dR} = -\frac{9}{2R^3} + \frac{3 \cdot (Z - 0.4)}{R^2} \Rightarrow R_{He} = \frac{3}{2 \cdot (Z - 0.4)}$$

$$E_{He} = -(Z - 0.4)^2$$

ein weiterer Punkt für George! Es ist ein stabiles He-Atom entstanden. Die Qualität der Rechnung gewinnen wir wieder durch Vergleich mit dem Experiment:

He und He-ähnliche Ionen	Experiment a.u.	K-Modell a.u.	K'-Modell a.u.
$H^-$	- 0.529	- 0.36	- 0.49
He	- 2.903	- 2.56	- 2.89
$Li^+$	- 7.2796	- 6.76	- 7.29
$Be^{2+}$	- 13.656	- 12.96	- 13.69
...	...	...	...
$Ar^{16+}$	-314.089	-309.76	-313.29

Die Formel ergibt für die He-(Ionen-)Energie  $|(Z-0.4)^2|$ , während die H-(Ionen)  $|Z^2/2|$  zeigten. Der Faktor 2 kommt vom zweiten Elektron her. Interessanter ist der Subtrahend -0.4, welcher die Kernladung um 0.4 positive Ladungseinheiten vermindert. Beim Nachschauen in der Formel oben sieht man, dass diese Grösse von der Elektronenwechselwirkung herrührt:  $3 \cdot 0.4 = 1.2 = 6/5$ . Die Elektronenabstossung wirkt sich somit auf die Gesamtenergie so aus, wie wenn jedes Elektron das andere um 0.4 Ladungen der Kernladung *abschirmen* würde. Man nennt deshalb diesen negativen Summanden *Abschirmkonstante*  $\sigma$ . Experimentell findet man den erheblich kleineren Betrag:  $\sigma_{1s} = 0.3$  (Slater, s.u.). Die vierte Kolonne der Tabelle wurde mit  $\sigma = 0.3$  ausgerechnet. Die Werte stimmen fast perfekt mit den experimentellen Daten überein, während dies für das Kimball  $\sigma$  lange nicht so gut zutrifft, besonders bei kleinem  $Z$ .

Die Näherung der übereinandergelagerten Elektronenkugeln gleicher und konstanter Dichte ist also nicht sehr gut. Man kann leicht einsehen, dass der erhaltene Beitrag von  $6/5R$  zur potentiellen Energie sicher zu gross ist. In der ganzen Kimball-Kugel ist an jedem Ort die Wahrscheinlichkeit genau gleichgross, Elektron "1" und gleichzeitig Elektron "2" anzutreffen. Das Elektron der Quantenmechanik ist keine "verschmierte Wolke" sondern ein sehr kleiner geladener Massenpunkt, der sich im Atom mit einigen Prozenten der Lichtgeschwindigkeit bewegt. Es ist der kleinste Massenpunkt mit  $r = 10^{-18}$  cm, den man ausgemessen hat (Hofstadter, Stanford Linear Accelerator). Weil sich die Elektronen gegenseitig abstossen, werden sie sich immer möglichst weit weg voneinander aber gleichzeitig möglichst nahe dem positiven Kern aufhalten. Ihre Bewegungen sind also *korreliert*. Wenn man grob annimmt, dass sich Elektron "1" bevorzugt in der entgegengesetzten Halbkugel aufhält wie Elektron "2", so erhält man gerade  $\sigma = 0.3$ . Wir wollen diese *erste Korrektur* an den Annahmen Kimball's anbringen und das korrigierte Modell *K'-Modell* taufen.

Der einzige Fall der obigen Tabelle, wo auch das K'-Modell versagt, ist das Hydrid-Ion  $H^-$ , das in der Gasphase, in Kristallgittern, Komplexen und polaren, aprotischen Lösungsmitteln nachgewiesen wird. In der 4. Kolonne wird es als nicht stabil vorausgesagt; denn wir müssen von  $-0.49$  noch  $-0.5$ , die Energie eines H-Atoms, subtrahieren und erhalten dann  $+0.01$  a.u., also eine *positive Energie*, einen nicht gebundenen Zustand. Das H-Atom hat aber eine gemessene Elektronenaffinität von  $0.0275$  also  $E = -0.5275$  au für  $H^-$ . Wir wollen George diesen kleinen Fehler nicht anrechnen, weil sogar die "Hartree-Fock"-Grenze der Quantenchemie das gleiche Ergebnis,  $-0.4879$  au, ergibt (C.J.Roothaan et al. Rev.Mod.Phys. **32**(1960)186; W.A.Goddard III, J.Chem.Phys. **48**(1968)1008).

Nun sind wir vorbereitet für

### ***Das Wasserstoff-Molekül***

$Z = 1$ , aber zwei Protonen, wie in  $H_2^+$ , und zwei Elektronen, wie in He.

$$E_{H_2} = 2 \cdot \frac{9}{8R^2} + \frac{6}{5R} + \frac{1}{2r} - \frac{2 \cdot 2}{R} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right]$$

Die partielle Ableitung nach  $r$  und Nullsetzen ergibt  $r = R/2$ . Dieses eingesetzt in die partielle Ableitung nach  $R$  und Nullsetzen derselben schliesslich  $R = 1.5/1.1 = 1.3636..[a.u.]$  und  $E_{H_2} = -1.1^2 = -1.21 [a.u.]$ .

Eigenschaft von $H_2$	Experiment	K-Modell
Gesamtenergie [a.u.]	-1.17447	-1.21
Bindungsenergie [a.u.]	0.17447	0.21
Bindungsabstand Å	0.7414	0.7216

*Ein Punkt für George*, dass man in diesem Fall sogar ohne Taschenrechner ein Molekül berechnen kann, an dem 1927 W. Heitler und F. London etwa ein halbes Jahr lang rechneten und ohne die Hilfe von Y. Sugiura, der ihnen ein schwieriges Integral auswertete, wohl noch länger gehabt hätten. Ihre Resultate waren  $E_{\text{H}_2} = -1.1148$  a.u.;  $d_{\text{H}_2} = 0.869 \text{ \AA}$ , also schlechter als das K-Modell! Freilich wäre es jetzt Blasphemie, sich darauf etwas einzubilden: Heitler & London haben zum erstenmal in der Menschheitsgeschichte eine, noch unvollkommene aber zur Verallgemeinerung fähige, *Erklärung der kovalenten Atombindung* gegeben, die vor 1926, der Erfindung der Quantenmechanik, ganz unmöglich war. Dafür gebührt ihnen grösste und bleibende Anerkennung.

- An diesem Beispiel können wir zwei Arten von Kräftegleichgewichten überprüfen. Das erste haben wir bei der Minimalisierung der Gesamtenergie schon verwendet: Die Entweichungskraft, welche sich in der Ableitung der kinetischen Energie der Elektronen nach dem Radius manifestiert, und die rücktreibende Kraft der Anziehung der beiden Protonen mit beiden Elektronen. Dies entspricht der impliziten Lösung der Schrödingergleichung. Das zweite Gleichgewicht ist anschaulicher: Die elektrostatische Abstossungskraft zwischen den beiden Protonen muss durch die Anziehung jedes Protons gegen die Mitte der negativen Ladungskugel kompensiert werden. Das *Hellmann-Feynman Theorem* fordert die Existenz des Gleichgewichts dieser beiden Kräfte. Wir wollen es für das K-Modell des  $\text{H}_2$  zeigen und anschliessend verallgemeinern:

$$\frac{e^2}{R^2} - \frac{e}{(R/2)^2} \cdot 2e \cdot \frac{(R/2)^3}{R^3} = \frac{e^2}{R^2} - \frac{e^2}{R^2} = 0$$

Der positive Term entspricht der Abstossung je eines der beiden Protonen durch das andere im Abstand  $R$ , der negative der Anziehung eines Protons durch die im Zentrum lokalisierte, innerhalb von  $R/2$  liegenden Ladung, welche gleich  $-2e \cdot \text{Kugelvolumen innerhalb } R/2 / \text{Gesamtkugelvolumen}$  ist.

- Die Verallgemeinerung des Hellmann-Feynman(HF-)-Theorems bedeutet, dass auch in vielatomigen Verbänden (inkl. Kristallgitter) jeder Atomkern in seiner Gleichgewichtslage dadurch stabilisiert wird, dass die Abstossungskraft, die er *durch alle anderen Kerne* erfährt, exakt kompensiert wird durch die Anziehung, die *alle Elektronen* auf ihn ausüben. Wir haben *alle* betont, weil dies die Crux für die Anwendung dieses Theorems bedeutet. Die Kerne sind im schwingungslosen Molekülgerüst fest angeordnet ( $R_e$ -Struktur, Born-Oppenheimer Approximation). Wenn die Struktur bekannt ist, so kann man Kern-Kern Kräfte also leicht ermitteln, da man Ladung und Abstände kennt. Die Anziehungskraft bedeutet aber, dass man von einem gewählten Kern aus über *alle* Elektroneneigenfunktionen (im Quadrat) und deren Besetzungszahlen bis nach  $\infty$  integriert. Wenn die Eigenfunktionen nur näherungsweise bekannt sind, so sind diese Integrale nicht sehr gut und das

Kräftegleichgewicht kann nicht bewiesen werden. Z.B. ist das Heitler & London'sche  $H_2$ -Molekül weit weg vom Kräftegleichgewicht. Es erfüllt auch das Virialtheorem nicht!

- Im Rahmen des K-Modells ist es jedoch einfach, das HF-Theorem zu befriedigen, da man elektrostatisch nur über Ladungskugeln und Punktladungen zu *summieren* (nicht integrieren) braucht. Alle unsere Rechnungen werden immer mechanisch und thermodynamisch stabile Verbände liefern.  
Zur Anschauung noch: Wie gross ist die negative Ladung effektiv, welche ein Proton im  $H_2$ -Molekül an seinem Ort hält? Die Ladung der Kugel innerhalb  $R/2$  ist  $2 \times (1/8)$  also genau  $1/4$  Elektronenladung! Wie viel ist es bei  $H_2^+$ ?

Die in der Tabelle angegebenen experimentellen Werte beziehen sich, wie jene aus dem K-Modell, auf den tiefsten Energiewert des schwingungslosen  $H_2$ -Moleküls. Heute sind diese Grössen aus der vollständigen Quantenchemie auf mehr Dezimalen gesichert, als man messen kann, aber mit etwa 7 signifikanten Stellen in vollständiger Übereinstimmung mit dem Experiment. Es besteht nicht mehr der geringste Zweifel, dass die Quantenmechanik eine "wahre Theorie" der chemischen Bindung, und anderer Phänomene der Mikrophysik ist. Trotzdem ist ihr Einfluss auf die Gewinnung chemischer Erkenntnisse bescheiden geblieben.

Vgl. dazu H. Primas, *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*, Springer, Heidelberg, 1981, der u.a. ausführt zu welchen Konzepten der Chemie die Quantenmechanik keine Antworten geben kann. Etwas einfacher, und doch tiefschürfend, haben H. Primas & U. Müller-Herold, *Elemente der Quantenchemie*, Teubner, Stuttgart, 1984, dieses Thema mit anderer Zielsetzung wieder aufgegriffen. Dies ist ein sehr wertvolles Buch. Es geht so sorgfältig mit den Begriffen um, dass es nur bis zur detaillierten Erklärung des  $H_2^+$ -Moleküls, dem einfachsten "chemisch gebundenen System" vorstösst - diese Theorie jedoch in einem dichten Feld hervorragender dargestellter Grundlagen einbettet.- Die Autoren kritisieren die qualitative Verwendung des Orbitalbegriffs in der Mittelschule und explizit ein qualitatives "Kimball-Modell" auf Seite 315, zweitunterster Abschnitt, das in den früheren Büchern von H.R. Christen oder in "Chemical Bond Approach", ein in den sechziger Jahren in Californien entstandenes High School Buch, eine wichtige Rolle spielte. Es sei hier betont, dass G. Kimball's quantitatives Modell mit dem Christen'schen "Kimball-Modell" nichts gemeinsam hat.

### **Verallgemeinertes Wasserstoff-Molekül: $HeH^+$ , $He_2^{2+}$ und $Z_1Z_2^{(Z_1+Z_2-2)+}$**

Da nur  $1/4$  Elektronenladung genügt, um zwei Protonen zu binden und der Rest der Ladung zur Elektroneutralität des  $H_2$ -Moleküls dient, vermuten wir, dass das 2-Elektronensystem auch höher geladene Kerne zu binden vermag.

Das Protonierungsprodukt  $HeH^+$  ist bekannt. Es ist die stärkste (einfach geladene) Brønsted-Säure, die selbst  $CH_4$  in der Gasphase mit Leichtigkeit zur Säure  $CH_5^+$  mit fünfbindigem Kohlenstoff protoniert ( $HeH^+$  wird in der Massenspektroskopie zur *chemischen Ionisation* mit Protonierung des Zielmoleküls verwendet). Wir

haben die gleiche K-Formel wie bei  $H_2$ , nur muss für den He-Kern  $Z=2$  gesetzt werden. Ausserdem ist natürlich nicht zu erwarten, dass der He-Kern und das Proton gleichweit vom Zentrum der Ladungskugel entfernt sind:

$$H_{HeH^+} = 2 \cdot \frac{9}{8R^2} + \frac{6}{5R} + \frac{2}{r_1+r_2} - \frac{2}{R} \cdot \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r_1^2}{R^2} \right] - \frac{4}{R} \cdot \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r_2^2}{R^2} \right]$$

also eine Funktion mit *drei* Variablen, welche so gewählt werden müssen, dass  $E$  minimal wird. Obwohl man diesen Ausdruck leicht differenzieren und die drei partiellen Ableitungen je Null setzen und damit  $r_1$ ,  $r_2$ , und  $R$  bestimmen kann, wäre es jetzt sinnvoll, das Funktionen-Minimalisierungsprogramm aller Programme unter \CHEMUNT\KIMBALL zu verwenden. Man könnte die Nullstellen der drei Ableitungen auch mit Hilfe des Newton-Raphson Verfahrens aus \CHEMUNT\SOLUCHEM ermitteln, was wir unten zeigen.

Wenn wir aber schon auf eine Taschenrechner-Lösung verzichten, so ist es interessant, gleich alle möglichen, gebundenen 2-Elektronen/2-Kern Probleme zu behandeln, um zu sehen, wie weit stabile Verbindungen zu erwarten sind:

$$E_{Z_1 Z_2^{(Z_1+Z_2-2)^+}} = 2 \cdot \frac{9}{8R^2} + \frac{6}{5R} + \frac{Z_1 \cdot Z_2}{r_1+r_2} - \frac{2 \cdot Z_1}{R} \cdot \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r_1^2}{R^2} \right] - \frac{2 \cdot Z_2}{R} \cdot \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r_2^2}{R^2} \right]$$

Die Menge der Lösungen enthält Kerne mit kontinuierlichen Ladungszahlen  $0 < Z < \infty$ . Wir wählen zuerst  $Z_1 = Z_2$ , das verallgemeinerte  $H_2$ -System. Der vollständige Lösungsweg ist ohne weiteres mit Papier und Bleistift zu finden. Wir benötigen dafür jedoch zwei nützliche Programme, siehe nächste Seite: Zunächst suchen wir die geschlossene algebraische Lösung mit Hilfe von *muMATH*, ein Computer-Algebra Programm, das Sie im \CHEMUNT\KIMBALL-Verzeichnis finden.

Die oberste Zeile der folgenden Seite gibt die obige Formel für gleiche  $Z$  der beiden Kerne an. Hierauf leitet man nach  $P=r$  ab und setzt die Ableitung Null. Man erhält *eine* reelle Nullstelle, die man in  $P$  einsetzt. Mit EXPAND(E) wird der gefundene Wert von  $P$  in  $E$  substituiert  $\rightarrow E1$ .  $E1$  wird jetzt nach  $R$  differenziert, die Ableitung Null gesetzt, wodurch man den Gleichgewichts- $R$ Wert bekommt.  $E2$  wird erhalten, indem  $R$  in  $E1$  substituiert und gleichzeitig die Energie der beiden "Wasserstoff-Atome" je mit Kern  $+Z$  subtrahiert wird. Dieser Wert ist ja  $-Z^2/2$ .

Die für diese Aufgabe nun gefundene geschlossene Formel (wieder *ein Punkt für George*) wird in das Programm *MATHCAD* oder *WINMCAD* eingelesen, untere Hälfte der Seite, in einer i-Schleife von  $Z=0.2$  bis  $Z=2.2$  ausgewertet und graphisch dargestellt. Der Wert bei  $Z=1$  entspricht der oben bestimmten Bindungsenergie des  $H_2$ -Moleküls.  $He_2^{2+}$  ist gerade noch knapp gebunden, aber mehr als 4 mal weniger stabil als  $H_2$ . Der ganze Kurvenverlauf entspricht sehr gut der *ab initio* Rechnung von J. Dunitz & T-K. Ha (1965). Da das  $H_2$  mit dem K-Modell etwas zu stabil ist, wird auch  $He_2^{2+}$  hier gerade noch als gebunden gemeldet. Wenn man die Kurve durch das "richtige"  $H_2$ -Ergebnis führt, ist das  $He_2^{2+}$  nicht mehr gebunden. Dies scheint dem experimentellen Befund eher zu entsprechen. Die Energiebilanz der Prozesse wird zusammenfassend auf S. 17 gezeigt.

% Dies ist das verallgemeinerte H2-Problem mit muMATH %

E:  $9/(4R^2)+6/(5R)+Z^2/(2P)-(2Z)/R*(3-P^2/R^2)$

? DIF(E,P);

@:  $4 Z P/R^3 - Z^2/(2 P^2)$

? SOLVE(@,P);

@: {P == R #E^(4/3 #I #PI) Z^(1/3)/2,  
P == R #E^(2/3 #I #PI) Z^(1/3)/2,  
P == R Z^(1/3)/2}

? P: R Z^(1/3)/2 \$

? E1: EXPAND(E);

@:  $-6 Z/R + 3/2 Z^{(5/3)}/R + 9/4/R^2 + 6/5/R$

? DIF(E1,R);

@:  $6 Z/R^2 - 3/2 Z^{(5/3)}/R^2 - 9/4/R^3 - 6/5/R^2$

? SOLVE(@,R);

@: {R ==  $15/(-4 + 20 Z - 5 Z^{(5/3)})$ }

? R:  $15/(-4 + 20 Z - 5 Z^{(5/3)})$  \$

? E2: EXPAND(E1) + Z^2;

@:  $-4/25 + 8/5 Z - 3 Z^2 - 2/5 Z^{(5/3)} + 2 Z^{(8/3)} - Z^{(10/3)}/4$

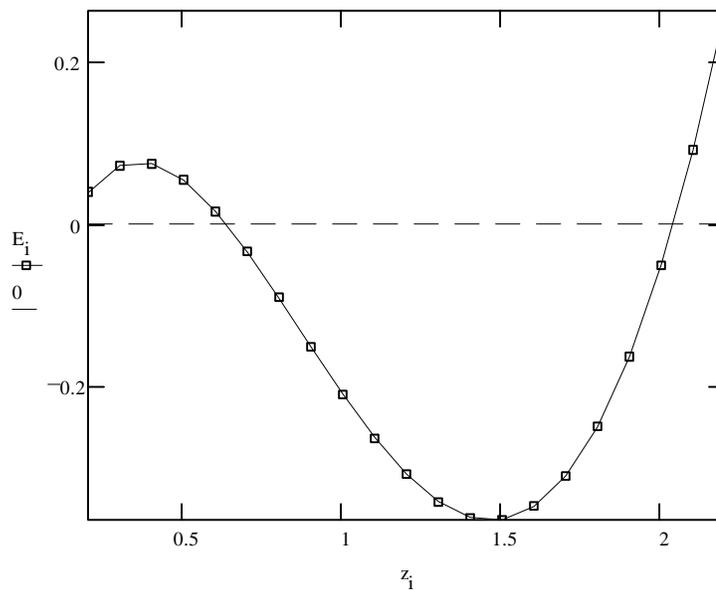
i := 0..20

z<sub>0</sub> := 0.2

z<sub>i+1</sub> := z<sub>i</sub> + 0.1

$$E_i := -0.16 + 1.6 \cdot z_i - 3 \cdot (z_i)^2 - 0.4 \cdot (z_i)^3 + 2 \cdot (z_i)^{8/3} - 0.25 \cdot (z_i)^{10/3}$$

Verallgemeinertes Wasserstoffmolekül mit  $0.2 < Z < 2.2$   
Bindungsenergie aufgetragen gegen Z



E <sub>i</sub>	z <sub>i</sub>
0.03883	0.2
0.07237	0.3
0.075072	0.4
0.054185	0.5
0.015916	0.6
-0.034276	0.7
-0.091522	0.8
-0.151427	0.9
-0.21	1
-0.263599	1.1
-0.308885	1.2
-0.342792	1.3
-0.362498	1.4
-0.365407	1.5
-0.349124	1.6
-0.311445	1.7
-0.250341	1.8
-0.163948	1.9
-0.050555	2
0.091405	2.1
0.263361	2.2

### Prozesse für das $He_2^{2+}$ Molekül: Energieangaben in a.u.

	$He^+ + He^+ \rightarrow HeHe^{2+}$	$\rightarrow He^{2+} + He$	
<i>K-Modell</i>	-2.0 - 2.0	-4.0506	-2.56 <span style="float: right;"><i>knapp stabil</i></span>
<i>K'-Modell</i>	-2.0 - 2.0	-4.4631	-2.89

### Analog für das $HHe^+$ Molekül: Energieangaben in a.u.

	$H + He^+ \rightarrow HHe^+$	$\rightarrow H^+ + He$	
<i>K-Modell</i>	-0.5 - 2.0	-2.9805	-2.56 <span style="float: right;"><i>stabil</i></span>
<i>K'-Modell</i>	-0.5 - 2.0	-3.3358	-2.89

Gegenüber  $H + He^+$  ist  $HHe^+$  sehr stabil. Für die Protonenübertragung geht es aber um den Energieunterschied nach rechts. Dieser ist nur ca. 0.1 a.u. = 2.7 eV  $\cong$  60 kcal/Mol (wir nehmen zu dieser Schätzung die  $HHe^+$ -Energie vom K, die He-Energie vom K'-Modell, was dem guten  $H_2$ -(K), und dem guten He-(K') Resultat entspricht). Der experimentelle Wert ist nahezu gleich gross. Es ist die kleinste *Protonenaffinität* irgend eines Verbands, weshalb  $HeH^+$  die stärkste Brønsted-Säure ist.

Hier die Pascal-Routinen für  $HeH^+$  und alle ähnlichen Probleme, für welche man die ersten Ableitungen nach den zu bestimmenden Parametern leicht algebraisch zu ermitteln vermag:

```
{FTheH.pas INCLUDE-File in SOLUMAT.PAS}
var z1,z2 : extended;
procedure input;
begin
  n:=3;
  z1:=1.0;
  z2:=2.0;
  symbol[1]:='r1';
  symbol[2]:='r2';
  symbol[3]:='R';
end;
{Der beta[]-Array enthält die 1. Ableitungen nach  $r_1=x[1]$ ,  $r_2=x[2]$  und  $R=x[3]$ ,
deren Nullstellen zu finden sind. Die Gesamtenergie e wird ebenfalls hier
bestimmt, damit alle problemspezifischen Grössen in diesem INCLUDE-File un-
tergebracht sind}

procedure mfunction(x : RealArrayNP; Var beta : RealArrayNP);
begin
  beta[1]:=-z1*z2/sqr(x[1]+x[2])+2*z1*x[1]/x[3]/sqr(x[3]);
  beta[2]:=-z1*z2/sqr(x[1]+x[2])+2*z2*x[2]/x[3]/sqr(x[3]);
  beta[3]:=-3.0/sqr(sqr(x[3]))*(z1*sqr(x[1])+z2*sqr(x[2]));
  beta[3]:=beta[3]+3*(z1+z2)/sqr(x[3])-4.5/x[3]/sqr(x[3])-1.2/sqr(x[3]);
  e:=2.25/sqr(x[3])+1.2/x[3]+z1*z2/(x[1]+x[2]);
  e:=e-z1/x[3]*(3.0-sqr(x[1])/sqr(x[3]));
  e:=e-z2/x[3]*(3.0-sqr(x[2])/sqr(x[3]));
end;
```

---

Zusatz zu **SOLUMAT.PAS** für Kimball-Rechnungen (mit Editor anbringen):

```

.....
    usrfun(x,n,alpha,beta);
    gotoxy(1,3);
Ändern: writeln('i':5,'          Grösse          Wert          Nullstelle');
        FOR i := 1 TO n DO
Ändern: writeln(i:5,' ',symbol[i]:10,' =',x[i]:10:7,' ',-beta[i]:14);
        writeln;
Neu:    Writeln('          Energie Etot ',e:10:7);
{die nächsten 4 Zeilen sind normalerweise nicht nötig. Hier dienen sie nur
gerade der besseren Illustration der Bestandfähigkeit von HeH+ }
Neu:    writeln('          Kin.Energ. T ',2.25/sqr(x[3]):10:7);
"      writeln('          Kraft H - El ',-2.0*z1*x[1]/x[3]/sqr(x[3]):10:7);
"      writeln('          Kraft He- El ',-2.0*z2*x[2]/x[3]/sqr(x[3]):10:7);
"      writeln('          Kraft H - He ',z1*z2/sqr(x[1]+x[2]):10:7)
        END;
.....

```

Der **Aufruf** ist wie in \SOLUCHEM: **NEWTON FTHEH**↵

---

Hier sind die **Resultate für die Zusammenfassung** oben:

i	Grösse	Wert(Bohr)	Nullstelle	
1	r1 =	0.6630568	-0.00000E+0000	H <sup>+</sup> genau doppelt so-
2	r2 =	0.3315284	-0.00000E+0000	weit von Mitte wie He <sup>2+</sup>
3	R =	0.8688502	-3.25261E-0019	
	Energie Etot	-2.9805244 a.u.	Virial-	
	Kin.Energ. T	2.9805244	prinzip	
	Kraft H - El	-2.0218363	Kräfte-	
	Kraft He- El	-2.0218363	gleich-	
	Kraft H - He	2.0218363	gewicht	

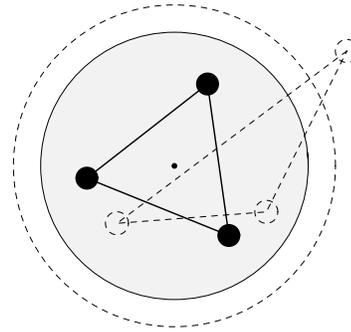
---

### ***H<sub>3</sub><sup>+</sup>, ein dreiatomiger Verband mit zwei Elektronen***

Zum Abschluss der Zweielektronen-Probleme wollen wir das H<sub>3</sub><sup>+</sup>-Molekülion berechnen, die zu H<sub>2</sub> konjugate Brønsted-Säure. Dieses Teilchen ist jedem bekannt, der Wasserstoffgas in die Ionenquelle des Massenspektrometers bei relativ hohem Druck (ca. 1e-4 mbar) einströmen lässt. Seine Struktur ist vor kurzem erfolgreich mit der Methode der *Coulomb-Explosion* als gleichseitiges Dreieck bestimmt worden. Man "schießt" dazu ein auf > 6 MeV beschleunigtes H<sub>3</sub><sup>+</sup> durch eine sehr dünne Graphitfolie, in der es die beiden Elektronen (adiabatisch) verliert. Das geht so rasch, dass die drei nackten Protonen unmittelbar danach noch in der genau gleichen relativen Position wie im Molekül zueinander stehen. Nun beginnt ihre Abstossung frei zu wirken, was zu einer schnellen "Explosion" unter Wahrung der ursprünglichen relativen Lagen führt. Nach einer Laufzeit durch ein feldfreies Rohr ist das Dreieck soweit gedehnt, dass man die Löcher, welche die drei Protonen in eine Detektorfolie schießen, direkt unter dem Mikroskop ausmessen, oder Protonen mit einem Vieldraht-Zählrohr zeit- und orts aufgelöst detektieren kann. Man

sieht derart die Molekülgestalt direkt und kann sie auf die ursprüngliche Dimension zurückrechnen (Z. Vager et al., Weizman Institute of Science, Rehovot, Israel, seit 1986).

Wenn man die drei Protonen an willkürlichen Orten auf einer Ebene durch den Mittelpunkt der Zwei-Elektronen Kimballkugel anordnet und das Modell die Gleichgewichtskonfiguration selbst finden lässt (z.B. mit der Energieminimalisierungsroutine in `\CHEMUNT\KIMBALL` oder mit `FindMinimum[func, x1,y1,x2,y2,x3,y3,R]` aus `MATHEMATICA`), so führt dies vom gestrichelten Start-Dreieck zum gleichseitigen Dreieck um den Kugelmittelpunkt.



Wir nehmen ein gleichseitiges Dreieck an, bei dem der Abstand  $r$  der Protonen vom Mittelpunkt und der Kugelradius  $R$  die Parameter der Minimalisierung sind:

$$E_{H_3^+} = 2 \cdot \frac{9}{8R^2} + \frac{6}{5R} + 3 \cdot \frac{1}{r\sqrt{3}} - \frac{3 \cdot 2}{R} \cdot \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right]$$

Die Taschenrechner-Lösung ergibt:

**Prozesse für das  $H_3^+$  Molekül: Energieangaben in a.u.**

	$H^+ + H + H$	$\rightarrow H_3^+$	$\rightarrow H_2 + H^+$	
Energie a.u.	-0.5 - 0.5	-1.66314	-1.21	<i>stabil</i>
HH-Abstand a.u.		1.33144	1.3636	
Kugelradius a.u.		1.16312	1.3636	

Das Molekül wird etwas stabiler berechnet als das experimentelle Ergebnis, wie schon  $H_2^+$  und  $H_2$ . Die Struktur stimmt jedoch gut mit dem israelischen Experiment überein - *George bekommt einen Punkt*. Wenn man die drei Protonen beliebig auf einen Durchmesser setzt, so findet `FindMinimum` ein *Nebenminimum*, das *kollineare  $H_3^+$* , bei dem ein Proton in der Kugelmitte sitzt, die beiden anderen je gleichweit rechts und links davon:

**Kollineares  $H_3^+$  Molekül: Energieangaben in a.u.**

	$H^+ + H + H$	$\rightarrow H_3^+$	$\rightarrow H_2 + H^+$	
Energie a.u.	-0.5 - 0.5	-1.29502	-1.21	<i>stabil</i>
HH-Abstand a.u.		1.12697	1.3636	
Kugelradius a.u.		1.31811	1.3636	

Nocheinmal *ein Punkt für George*, weil er die grössere Stabilität des dreieckigen gegenüber dem linearen  $H_3^+$  richtig voraussagt.

## ***Zusammenfassung der ersten Fingerübungen mit George Kimball's Ansatz***

Die bisherigen Ausführungen haben es klar gemacht, dass das K-Modell kein eigenständiger, von der Quantenchemie unabhängiger, Ansatz ist. Die kinetische Energie entspricht dem korrekten Wert eines 1s-Zustands. Dieser lässt sich korrekt charakterisieren durch Angabe des mittleren radialen Abstands  $R$  des Elektrons vom Proton eines H-Atoms.  $T$  wird dadurch  $9/8R^2$  und  $V = 3Z/2R$  a.u. Kimball führt *zwei Modellannahmen* ein:

1)  $R$  wird als Parameter gebraucht, dessen Variation eine Verdichtung oder Dehnung der 1s-Funktion ermöglicht, wie sie zur Beschreibung der wechselwirkenden Teilchen nötig ist. So bekommt man z.B. korrekte Energien aller 1-Elektronensysteme mit beliebigem  $Z$ , was jedoch nicht überrascht, da dies in den Lösungen des H-Atom-Problems schon enthalten ist, wenn man statt der Protonladung  $e$  einfach  $Ze$  schreibt.

2) Die Flexibilität von  $R$  kommt erst in nichttrivialer Weise zur Wirkung, wenn man die potentielle Energie einbezieht: Kimball versucht die Lösung der Schrödinger-Gleichung zu umgehen, indem er für  $V$  einen *klassischen Ansatz* macht, der komplizierte Integrale über Wellenfunktionen vermeidet: Kugeln mit flexiblem  $R$  werden mit homogener Ladungsdichte  $\rho$  gefüllt, wobei  $(4\pi/3)\rho R^3$  der Ladung von *einem* oder *zwei* Elektronen (maximal) entspricht. Für dieses Gebilde lassen sich mit einfachen Formeln aus der klassischen Elektrostatik alle potentiellen Energieterme angeben: Überlagerung zweier Elektronen(ladungen), zentrale oder exzentrische Lage von positiven Atomkernen, und dazu die triviale Atomkern-Atomkern Wechselwirkung. Für die Ladungsdichte gilt die implizite Zuordnung zu je einem Elektron. Die durch *ein* Elektron erzeugte Ladungsdichte soll keine Wechselwirkung ihrer einzelnen Raumladungselemente besitzen, während diese zum *anderen* Elektron voll zur Geltung kommt.

Mit Hilfe dieser beiden Annahmen, kann man die Beschreibung atomarer Verbände aus einzelnen Termen zusammensetzen, welche nur noch vom Parameter  $R$  abhängen. Dieser wird durch Aufsuchen des *Energieminimums* bestimmt. Es entspricht dem *mechanischen und thermodynamischen Gleichgewicht* des behandelten Systems.

Soweit sind dies Rechenübungen in klassischer Elektrostatik mit kugeligen Raumladungswolken, und Stabilität verleihenden nichtklassischen Kräften aus der kinetischen Energie der (des) Elektron(en).

Haben nun diese Übungen irgendetwas mit atomaren und molekularen Verbänden gemeinsam, welche sie näherungsweise zu beschreiben vorgeben ?

Dies können wir anhand der Stichproben sicher noch nicht entscheiden. Die folgenden Bemerkungen führen uns aber weiter:

Man geht nicht fehl, wenn man erwartet, dass so ein Schema für weitere kugelsymmetrische Verbände wohl etwa stimmen könnte, wenn es doch für H-ähnliche Ionen exakt ist. Gesamtenergien, Ionisationsarbeiten und Dimensionen

von He und He-ähnlichen Ionen kommen tatsächlich gut heraus, besonders, wenn man die plausible Korrektur vom K- zum K'-Modell anbringt. Ganz ähnlich gut kommen wir, wie unten gezeigt wird (siehe CNOFHYDR), mit nahezu kugelförmigen 10-Elektronen-Molekülen zurecht und besonders erfolgreich mit Kohlenwasserstoffen, welche praktisch gleich grosse C-C und C-H-Wolken besitzen (siehe ALKOMP und ALKCOR-Programme).

Bei den zylindersymmetrischen  $H_2^-$  und  $H_2^+$ -Molekülen ist die numerische Präzision weniger gut oder nicht überzeugend. Wir wissen aus der quantenchemischen Lösung, dass in beiden Molekülen der energetisch tiefste Zustand, neben einer genügenden "Ladungsdichte" ( $-e\psi^2 dV$ ) in der Mitte, zwei starke Spitzen des Wellenfunktionsquadrats je bei den beiden Protonen aufweist. Diesem Geschehen vermag sich weder die einparametrische kinetische Energieform noch die Ladungskugel genügend anzupassen. Ganz im Sinne Kimball's (siehe Lit. am Schluss) könnte man nun versuchen, das bekannte "Ladungsmuster" bei diesen Molekülen mit Hilfe von (zunächst) drei Kugeln besser zu modellieren: Wenn zwei gleiche Teilladungen in zwei kleineren Kugeln mit  $R_2$  um je ein Proton als Zentrum plaziert und der Rest der Ladung in einer diese einbettenden Kugel mit  $R_1 \gg R_2$  untergebracht würde, so wäre die zylindrische Gestalt geschaffen. Jetzt wären jedoch vier Parameter durch eine Optimierung zu finden:  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $d_{HH}$  und die Grösse der *Teilladung*. Wir reproduzieren das tatsächlich viel "bessere" Resultat für  $H_2^+$  hier nicht, da man für die Rechnung mehrere Parametrisierungen mit bekannten Daten des  $H_2^+$  ausführen muss, die nur gerade für diesen Fall anwendbar sind.

Die Beschreibung ist etwas künstlich und soll nur zeigen, dass sich das Modell anpassen lässt. Der Vorgang ist zwar elementar aber analog zu den Prozeduren des GAUSSIAN-Pakets, bei dem man die schlecht handhabbaren atomaren Teilfunktionen durch Superposition von mehreren Gauss'schen Glockenkurven optimal anpasst. Es gibt jedoch einen sehr wichtigen Unterschied zur Quantenchemie, der uns davor warnt, zum Zwecke besserer numerischer Präzision allzu künstliche Gebilde zu konstruieren: In der Quantenchemie geschehen alle diese raffinierten Funktionsanpassungen unter einem übergeordneten Prinzip, das Entgleisungen zuverlässig verhindert: Das sogenannte *Variationsprinzip*. Dieses steht nur bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung zur Verfügung und bewirkt, dass man aus einer geeigneten Basis von Startfunktionen für die zu findenden Eigenfunktionen wählen darf, ohne befürchten zu müssen, ein Resultat zu bekommen, das einen stabileren Verband ergibt, als der experimentelle Wert. Ein derartiges Prinzip gibt es beim K-Modell nicht, wie bereits das  $H_2^+$ -Problem zeigt: Wir haben ja ein Molekülion gefunden, das *stabiler* ist als das wirkliche! Die Anpassung mit drei Kugeln soll nun etwas weniger stabiles produzieren - wieviel weniger stabil? Wo liegt die Grenze? In der Quantenchemie ergibt jede Flexibilisierung der Startfunktionen eine Verbesserung des Ergebnisses im Sinne einer Energieverminderung, die *von oben her asymptotisch dem wahren Wert näher kommt*. Im K-Modell muss eine Flexibilisierung des Ansatzes über anzupassende Parameter vorgenommen

werden: Im Falle des  $H_2^+$  wären dazu die drei experimentellen Grössen Gesamtenergie, Bindungsabstand und Kraftkonstante der Kern-Schwingung geeignet, die zusammen mit der Energieminimalisierung die vier erwähnten Parameter bestimmen liessen.

Man nennt in der Quantenchemie Methoden, welche nicht ohne experimentelle Grössen auskommen, *semiempirische Methoden*. Dazu gehören u.v.a. das *HMO*- und auch das *EHT-Verfahren*. Beim letzteren benötigt das Rechenprogramm eine riesige Datenbank experimenteller atomarer Befunde. Beim HMO-Programm eicht man die wenigen Modell-Parameter mit geeigneten Messwerten an ganzen *Stoffklassen*.

Kimball und seine Schüler versuchten, ein *ab initio*, also *eichfreies*, Verfahren zu schaffen. Ein solches vermag wegen der zu geringen Anpassbarkeit der kugelförmigen "Kimball-Funktionen" nur in einem kleinen Teil der Chemie zu befriedigen. Wir werden auch die im Prinzip triviale Erweiterung zu elliptischen Funktionen nicht ausführen, weil der Gewinn nur klein ist, die Einfachheit des Rechenverfahrens jedoch fast ganz verloren geht. Nach einigen kritisch diskutierten Beispielen mit mehr als einem Elektronenzustand werden wir das Postulat der Eichfreiheit aufgeben.

Ein *semi-empirisches K-Modell* ergibt Resultate mit brauchbarer Präzision und erlaubt, über die *Eichung* chemische Intuition und Erfahrung in die Modellgestalt einzubringen. Wichtiger und sogar notwendig ist jedoch die *Parametrisierung als Ersatz des fehlenden Variationsprinzips*. Es überrascht, dass diese Einsicht in Kimball's Schriften nicht diskutiert wird.

Parametrisierungen sind natürlich nur interessant, wenn man mit wenigen experimentellen Daten geeigneter Eichmoleküle ganze Stoffklassen zuverlässig beschreiben kann. Das Modell bekommt dadurch den Charakter einer inter- und extrapolierenden, also einer *Regelmässigkeiten abbildenden Instanz*, welche im Alltag nützliche Entscheidungshilfen bietet. Man erhält aus semi-empirischen Modellen keine "Naturgesetze", wohl aber erklärende Regeln. Mehr kann man in der Chemie, die aus einem System von Regeln und Analogieschlüssen besteht, ohnehin nicht erhoffen. Die einzigen strengen Gesetze der Chemie sind Symmetrieaussagen, und diese werden wir voll zur Geltung bringen.

## Weiterentwicklung des Ansatzes von George Kimball

### Mehrelektronensysteme und Quantenzahlen

Die höheren Zustände des H-Atoms geben uns Hinweise für das weitere Vorgehen: Die folgenden Formeln sind in vollständiger Übereinstimmung mit den Energieniveaus der Fig.2;  $n$  ist die *Hauptquantenzahl*.

**ns-Zustände** 
$$E_{ns} = n^2 \frac{9}{8R^2} - \frac{3Z}{2R} \quad E\text{-Minimalisierung:}$$

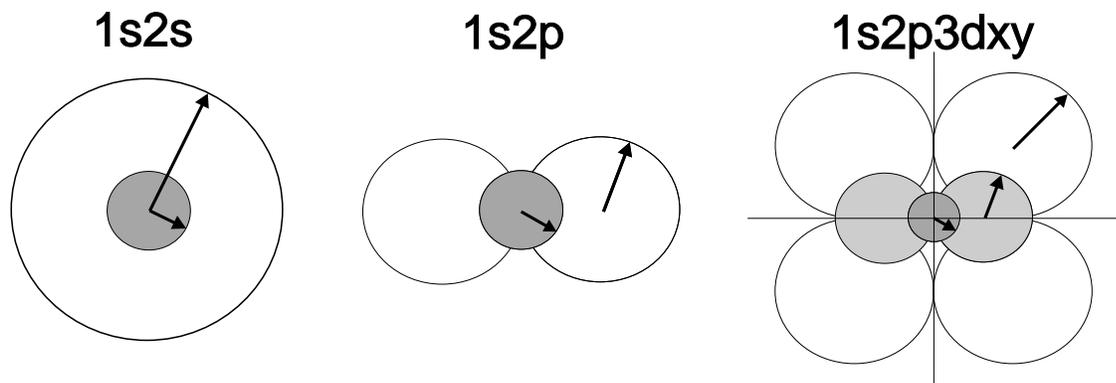
$$R_{ns} = \frac{3n^2}{2Z} \quad E_{ns} = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

**np-Zustände** 
$$E_{np} = \frac{n^2}{2R^2} - \frac{Z}{R} \quad E\text{-Minimalisierung:}$$

$$R_{np} = \frac{n^2}{Z} \quad E_{np} = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

**nd-Zustände** 
$$E_{nd} = \frac{n^2}{R^2} - \frac{Z \cdot \sqrt{2}}{R} \quad E\text{-Minimalisierung:}$$

$$R_{nd} = \frac{n^2 \sqrt{2}}{Z} \quad E_{nd} = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

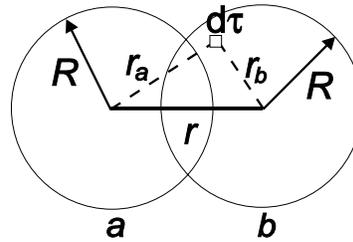


Die Darstellungen zeigen Superpositionen von  $1s$ - mit  $2s$ -,  $1s$ - mit  $2p$ -, bzw.  $1s$ -,  $2p$ - mit  $3d_{xy}$ -Zuständen. Für diese Art Überlagerungen von Ladungskugeln müssen wir die V-Integrale noch ausrechnen. Es handelt sich dabei stets um exzentrische Überlagerungen zweier Kugeln mit zwei verschiedenen Radien. Solche Integrale ermittelt man zweckmässig in bipolaren Koordinaten, deren Ursprünge um die Distanz der beiden Kugelmittelpunkte verschoben sind.

Partielle "Überlappung" zweier gleich grosser Kugeln mit Radius  $R$  im Abstand  $r$ :

Bipolare Koordinaten:

$$d\tau = 2\pi \frac{r_a r_b}{r} dr_a dr_b$$



$$V_{ab} = \int \frac{\rho_a}{e} \cdot V_b d\tau_a = \int \frac{\rho_b}{e} V_a d\tau_b = \frac{2\pi}{r} \cdot \frac{\rho_b}{e} \int \int V_a r_a r_b dr_a dr_b$$

$$\frac{\rho_b}{e} = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{1}{R^3}$$

$$V_a = \frac{1}{R} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{r_a}{R} \right)^2 \right] \quad r_a \leq R$$

$$= \frac{1}{r_a} \quad r_a > R$$

Daraus wird das folgende Integral erhalten:

$$V_{ab} = \frac{3}{2r} \cdot \frac{1}{R^3} \left\{ \int_{r-R}^R r_a dr_a \int_{r-r_a}^R \frac{1}{2R} \left[ 3 - \left( \frac{r_a}{R} \right)^2 \right] r_b dr_b + \int_R^r dr_a \int_{r-r_a}^R r_b dr_b + \int_r^{r+R} dr_a \int_{r_a-r}^R r_b dr_b \right\}$$

Das ist nicht schwierig auszuwerten. Da es aber dutzende von Termen gibt, macht man meist arithmetische Fehler. Deshalb geben wir den Ausdruck in muMATH ein und erhalten: (P = r, muMATH kann keine kleinen Buchstaben verarbeiten!)

```
% Dies sind die Integrale über je zwei überlappende Ladungs-
kugeln; File KIMBINT.MAT
DEFINT: Definite Integral, bestimmtes Integral; Aufruf:
DEFINT(expression, variable, lowerlimit, upperlimit)
EXPAND(expression): multipliziert Polynome aus, trägt Terme zusammen %
```

```
% Zwei gleichgrosse Kugeln mit Radius P im Abstand R:
X = Ra, Y = Rb (sonst wie Integral oben) %
```

```
(3/2/R)*(1/P^3)*((1/2/P)*
DEFINT(X*DEFINT((3-X^2/P^2)*Y,Y,R-X,P),X,R-P,P) +
DEFINT(DEFINT(Y,Y,R-X,P),X,P,R) +
DEFINT(DEFINT(Y,Y,X-R,P),X,R,R+P));
```

```
@: -3/32 R*(R - P)^4/P^6 + 9/16 R*(R - P)^2/P^4 - 15/32 R/P^2 -
(R - P)^6/(16 R P^6) + 3/8 (R - P)^4/(R P^4) - (R + P)^3/(4 R P^3) -
9/16 (R - P)^2/(R P^2) - 3/4 R^2/P^3 + 3/20 (R - P)^5/P^6 -
3/4 (R - P)^3/P^4 + 3/4 (R + P)^2/P^3 + 1/(2 R) + 3/5/P
```

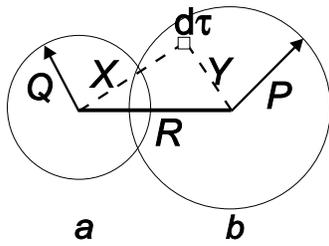
```
IRP: EXPAND(@);
```

```
@: -R^2/(2 P^3) + 3/16 R^3/P^4 - R^5/(160 P^6) + 6/5/P
```

$$V_{ab} = \frac{1}{R} \left[ \frac{6}{5} - \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^2 + \frac{3}{16} \left( \frac{r}{R} \right)^3 - \frac{1}{160} \left( \frac{r}{R} \right)^5 \right]$$

Wenn  $r \rightarrow 0$  geht der Ausdruck in  $6/5R$ , unsere alte Elektronenabstossung zweier vollständig überlappender Kugeln über. Mit  $r = 2R$  ist es noch  $1/2R$ , wie es sein soll.

Für die Überlappung von  $s$ - und  $p$ -Zuständen müssen wir noch die partielle Überlagerung von Kugeln verschiedener Grösse behandeln. Es dient uns der gleiche Ansatz wie vorher, nur müssen jetzt die oberen und unteren Integrationsgrenzen verschieden gewählt werden:



$$R = \text{Abstand} \quad P = R_b \quad Q = R_a$$

$$R \geq P \geq Q \quad X = r_a \quad Y = r_b$$

$$V_{ab} = \frac{3}{2R} \cdot \frac{1}{Q^3} \left\{ \int_{R-Q}^P X dX \int_{R-X}^Q \frac{1}{2P} \left[ 3 - \left( \frac{X}{P} \right)^2 \right] Y dY + \int_P^R dX \int_{R-X}^Q Y dY + \int_R^{Q+R} dX \int_{X-R}^Q Y dY \right\}$$

Auch hier benutzen wir wieder muMATH und erhalten

```
% Zwei Kugeln mit Radius P und Q im Abstand R: %
(3/2/R)*(1/Q^3)*((1/2/P)*
DEFINT(X*DEFINT((3-X^2/P^2)*Y,Y,R-X,Q),X,R-Q,P) +
DEFINT(DEFINT(Y,Y,R-X,Q),X,P,R) +
DEFINT(DEFINT(Y,Y,X-R,Q),X,R,R+Q));
@: 9/32 R P/Q^3 - 3/32 R*(R - Q)^4/(P^3 Q^3) + 9/16 R*(R - Q)^2/(P Q^3) -
3/4 R/Q^2 - 9/32 P/(R Q) - (R - Q)^6/(16 R P^3 Q^3) +
3/32 (R - Q)^4/(R P^3 Q) + 9/32 (R - Q)^4/(R P Q^3) -
9/16 (R - Q)^2/(R P Q) + P^3/(32 R Q^3) - (R + Q)^3/(4 R Q^3) -
3/4 R^2/Q^3 + 3/20 (R - Q)^5/(P^3 Q^3) - 3/4 (R - Q)^3/(P Q^3) -
3/20 P^2/Q^3 + 3/4 (R + Q)^2/Q^3 + 3/4/R + 3/4/Q
IRPQ: EXPAND(@);
@: 9/32 R P/Q^3 + 9/32 R Q/P^3 - 9/16 R/(P Q) - 9/32 P/(R Q) +
Q^3/(32 R P^3) - 9/32 Q/(R P) + P^3/(32 R Q^3) - R^2/(4 P^3) -
R^2/(4 Q^3) + 3/32 R^3/(P^3 Q) + 3/32 R^3/(P Q^3) -
R^5/(160 P^3 Q^3) - 3/20 Q^2/P^3 - 3/20 P^2/Q^3 + 1/(2 R) + 3/4/P
+ 3/4/Q
```

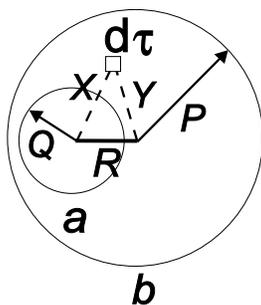
$$V_{ab} = \frac{1}{32} \cdot \left\{ \frac{1}{R} \cdot \left[ 16 - 9 \left( \frac{P}{Q} \right) - 9 \left( \frac{Q}{P} \right) + \left( \frac{P}{Q} \right)^3 + \left( \frac{Q}{P} \right)^3 \right] + \right.$$

$$\frac{1}{Q} \cdot \left[ 24 - \frac{24}{5} \left( \frac{P}{Q} \right)^2 + 9 \left( \frac{R}{Q} \right) \left( \frac{P}{Q} \right) - 8 \left( \frac{R}{Q} \right)^2 + 3 \left( \frac{R}{P} \right)^3 \right] +$$

$$\frac{1}{P} \cdot \left[ 24 - \frac{24}{5} \left( \frac{Q}{P} \right)^2 + 9 \left( \frac{R}{P} \right) \left( \frac{Q}{P} \right) - 8 \left( \frac{R}{P} \right)^2 + 3 \left( \frac{R}{Q} \right)^3 \right] -$$

$$\left. \frac{1}{5} \cdot \frac{R^5}{P^3 Q^3} - 18 \cdot \frac{R}{QP} \right\}$$

Schliesslich müssen wir noch eine kleinere Kugel vollständig mit einer grösseren überlagern. Dieser Ausdruck ist wieder mit dem gleichen Integral bestimmbar, mit anderen Grenzen. Man erhält:



$$P \geq R \geq Q \quad \text{oder} \quad P \geq Q \geq R$$

$$V_{ab} = \frac{1}{P} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{R}{P} \right)^2 - \frac{3}{10} \left( \frac{Q}{P} \right)^2 \right]$$

Wenn die Kugeln konzentrisch ( $R=0$ ) und gleich gross sind ( $P=Q$ ), geht dieser Ausdruck wieder in  $6/5P$  über. Wenn sie konzentrisch ( $R=0$ ), aber nicht gleich gross sind ( $P \neq Q$ , z.B.  $1s2s$ ), so bekommt man:

$$V_{1s2s} = \frac{1}{R_{2s}} \left[ \frac{3}{2} - \frac{3}{10} \left( \frac{R_{1s}}{R_{2s}} \right)^2 \right]$$

% Aus dem Integral IRPQ können die folgenden Resultate gewonnen werden:

1. Spezialfall:  $Q = P \rightarrow$  geht in Ausdruck S. 24, unten, über %

Q : P; % Substitution %

@: P

EXPAND(IRPQ);

@:  $-R^2/(2 P^3) + 3/16 R^3/P^4 - R^5/(160 P^6) + 6/5/P$  q.e.d.

% 2. Spezialfall:  $Q = R \rightarrow$  ergibt  $V_{1s2p}$  (jeder  $2p$ -lobe hat  $1/2$  Elektron %

Q : R; % Substitution %

@: R

EXPAND(IRPQ);

@:  $P^3/(32 R^4) - 3/20 P^2/R^3 + 1/R$

Die Elektronenwechselwirkung zwischen einem  $1s$ -Zustand mit beiden je  $0.5$  Elektronen besitzenden Kugeln eines  $2p$ -Zustands gemäss Skizze auf S.23 und eben gegebenem muMATH-Resultat wird somit:

$$V_{1s2p} = \frac{1}{R_{2p}} \left[ 1 - \frac{3}{20} \cdot \left( \frac{R_{1s}}{R_{2p}} \right)^2 + \frac{1}{32} \cdot \left( \frac{R_{1s}}{R_{2p}} \right)^3 \right]$$

### **Angeregte Zustände des Helium-Atoms und von dessen Homologen**

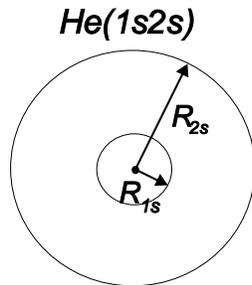
Diese Übung dient dem Test der eben entwickelten Zustände mit Quantenzahlen  $n > 1$  sowie der Integrale überlappender Kugeln. Da die angeregten Zustände zwei Orbitale mit den Besetzungszahlen 1 haben, braucht es weder eine Berücksichtigung des *Pauli*-Prinzips noch des Elektronenspins, mindestens, wenn nur Singlett-Zustände betrachtet werden.

Mit (elektrischer Dipol-Strahlung, also) Licht kann man den ersten Zustand anregen

$He(1s2p) \Leftarrow He(1s^2)$  erlaubter Übergang

$He(1s2s) \Leftarrow \neq He(1s^2)$  verbotener Übergang.

Der zweite ist nicht direkt anregbar. Man kennt ihn aber von indirekten Übergängen oder von stossangeregten Teilchen. Die Daten sind nur bis Al/bekannt;  $Al(1s2p)^{11+}$  liegt 1.6 kV über dem Grundzustand  $Al(1s^2)^{11+}$ , benötigt also weiche Röntgenstrahlung (die Präparation des Grundzustands braucht schon 2.22 kV). Im folgenden werden vier Modelle geprüft. Dazu werden jeweils eine Skizze, die Kimball-Energie-Formel, ein Pascalprogramm und eine Resultattabelle gezeigt.



$$E_{1s2s} = \frac{9}{8R_1^2} + \frac{9 \cdot 4}{8R_2^2} - \frac{3Z}{2R_1} - \frac{3Z}{2R_2} + \frac{1}{R_2} \cdot \left[ \frac{3}{2} - \frac{3}{10} \cdot \left( \frac{R_1}{R_2} \right)^2 \right]$$

{Hels2sov.pas; Aufruf: NEWTLS HE1S2SOV(⊕)}

```
procedure input;
```

```
begin
```

```
  n:=2; symbol[1]:='R1'; symbol[2]:='R2';
```

```
end;
```

```
procedure mfunction(x : RealArrayNP; Var beta : RealArrayNP);
```

```
begin
```

```
  beta[1]:=-2.25/x[1]/sqr(x[1])+1.5*z/sqr(x[1])-0.6*x[1]/x[2]/sqr(x[2]);
```

```
  beta[2]:=-9/x[2]/sqr(x[2])+1.5*z/sqr(x[2])
```

```
    -1.5/sqr(x[2])+0.9*sqr(x[1])/sqr(sqr(x[2]));
```

```
  t:=1.125/sqr(x[1])+4.5/sqr(x[2]);
```

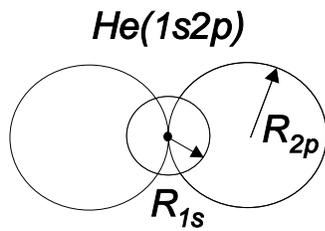
```
  v:=-1.5*z/x[1]-1.5*z/x[2]+1/x[2]*(1.5-0.3*sqr(x[1])/sqr(x[2]));
```

```
  e:=t+v
```

```
end;
```

Anregungsenergie El(1s2s) <- El(1s) (keine Parameter! )

El	R1	R2	E(1s)	E(1s2s)	Delta E	Exper.	Diff %
He	0.750302	5.943166	-2.00	-2.125793	-0.125793	-0.1459	-13.7933
Li	0.500317	2.974756	-4.50	-5.002815	-0.502815	-0.5468	-8.0374
Be	0.375253	1.985818	-8.00	-9.130333	-1.130333	-	-
B	0.300196	1.490933	-12.50	-14.508078	-2.008078	-	-
C	0.250153	1.193709	-18.00	-21.135943	-3.135943	-	-
N	0.214408	0.995382	-24.50	-29.013879	-4.513879	-	-
O	0.187600	0.853609	-32.00	-38.141861	-6.141861	-	-
F	0.166749	0.747209	-40.50	-48.519874	-8.019874	-	-
Ne	0.150069	0.664407	-50.00	-60.147908	-10.147908	-	-
Na	0.136422	0.598133	-60.50	-73.025959	-12.525959	-	-
Mg	0.125051	0.543886	-72.00	-87.154021	-15.154021	-	-
Al	0.115429	0.498664	-84.50	-102.532093	-18.032093	-	-
Si	0.107181	0.460387	-98.00	-119.160173	-21.160173	-	-
P	0.100034	0.427568	-112.50	-137.038258	-24.538258	-	-



$$E_{1s2p} = \frac{9}{8R_1^2} + \frac{2}{R_2^2} - \frac{3Z}{2R_1} - \frac{Z}{R_2} + \frac{\alpha^3 - 4.8\alpha^2 + 32}{32R_2}$$

$$\alpha = \left( \frac{R_1}{R_2} \right)$$

```

program Helium_excited_states;
uses crt;
const exp : array[1..14] of extended =
  (0.77972,2.2864,4.5448,7.5545,11.3145,15.8278,21.0922,
   27.1097,0,0,49.6973,58.7398,0,0); {Aus Ch. Moore, Atomic Energy Levels}
var i : integer;                       {National Bureau of Standards 1947 }
    a,b,bold,c,de,del,e,r1,r2,t,x :extended;
    ch : char;

function alpha(b : extended):extended;
begin
  alpha:=b*(b*(b*(b*(b-3.2)+0.75)-2.7)+16.0*a)-6.0*(a-1.0)
end;

procedure root;
begin
  del:=0.01;
  x:=alpha(b);
  repeat
    c:=x;
    bold:=b;
    b:=b-del;
    x:=alpha(b);
    del:=x*(b-bold)/(x-c);      {regula falsi für Nullstelle alpha: 5.Grad}
  until abs(del/b)<1e-14
end;

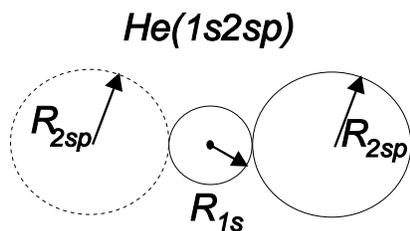
begin {main}
  clrscr;
  writeln;
  writeln;
  b:=0.2;
  a:=1.0;
  writeln('Anregungsenergie He(1s2p) <- He(1s^2) ');
  writeln(' Z      R1      R2      E(1s^2)      E(1s2p)      Delta E      Exper. Diff %');
  writeln('-----');
  for i:=2 to 15 do begin
    a:=a+1.0;
    write(a:3:0);
    root;
    r1:=24.0/(16.0*a+b*b*b*b-3.2*b*b*b);
    r2:=32.0/(8.0*(a-1.0)-b*b*b+3.6*b*b);
    t:=1.125/sqr(r1)+2.0/sqr(r2);
    e:=t-1.5*a/r1-a/r2+(b*b*b-4.8*b*b+32.0)/(32.0*r2);
    de:=sqr(a-0.3)+e;                                     {K'-Modell}
    write(r1:10:6,r2:10:6,-sqr(a-0.3):9:2,e:13:6,de:12:6);
    if exp[i-1]<>0 then begin
      write(exp[i-1]:10:4);
      writeln(100*((de-exp[i-1]))/exp[i-1]:10:4)
    end
    else writeln('      -      -')
  end
end

```

```
end;
ch:=readkey
end.
```

Anregungsenergie He(1s2p) <- He(1s<sup>2</sup>) (keine Parameter! K'-Modell)

Z	R1	R2	E(1s <sup>2</sup> )	E(1s2p)	Delta E	Exper.	Diff %
2	0.750488	3.939061	-2.89	-2.126297	0.763703	0.7797	-2.0542
3	0.500501	1.973452	-7.29	-5.004536	2.285464	2.2864	-0.0409
4	0.375395	1.318570	-13.69	-9.133524	4.556476	4.5448	0.2569
5	0.300303	0.990621	-22.09	-14.512844	7.577156	7.5545	0.2999
6	0.250236	0.793520	-32.49	-21.142339	11.347661	11.3145	0.2931
7	0.214473	0.661924	-44.89	-29.021935	15.868065	15.8278	0.2544
8	0.187652	0.567808	-59.29	-38.151597	21.138403	21.0922	0.2191
9	0.166792	0.497146	-75.69	-48.531301	27.158699	27.1097	0.1807
10	0.150105	0.442137	-94.09	-60.161037	33.928963	-	-
11	0.136453	0.398096	-114.49	-73.040795	41.449205	-	-
12	0.125077	0.362038	-136.89	-87.170571	49.719429	49.6973	0.0445
13	0.115451	0.331973	-161.29	-102.550359	58.739641	58.7398	-0.0003
14	0.107201	0.306521	-187.69	-119.180158	68.509842	-	-
15	0.100052	0.284694	-216.09	-137.059965	79.030035	-	-



$$E_{1s2sp} = \frac{9}{8R_1^2} + \frac{9}{8R_2^2} - \frac{Z-1}{R_1+R_2} - \frac{3Z}{2R_1}$$

{FTHe1s2s.pas. 1s und "2sp" Kugeln tangentiell, keine Polarisationsverschiebung des He-Kerns; keine Quantenzahlen. Entweder *eine* "2sp"-Kugel mit 1 Elektron oder *zwei* "2sp"-Kugeln je mit 1/2 Elektron. Aufruf mit NEWTLS FTHE1S2S(←)}

```
procedure input;
begin
  n:=2;
  symbol[1]:='R1';
  symbol[2]:='R2';
end;

procedure mfunction(x : RealArrayNP; Var beta : RealArrayNP);
begin
  beta[1]:=-2.25/x[1]/sqr(x[1])+(z-1.0)/sqr(x[1]+x[2])+1.5*z/sqr(x[1]);
  beta[2]:=-2.25/x[2]/sqr(x[2])+(z-1.0)/sqr(x[1]+x[2]);
  t:=1.125/sqr(x[1])+1.125/sqr(x[2]);
  v:=- (z-1.0)/(x[1]+x[2])-1.5*z/x[1];
  e:=t+v
end;
```

Anregungsenergie El(1s2s) <- El(1s<sup>2</sup>) (keine Parameter!)

El	R1	R2	E(1s)	E(1s2sp)	Delta E	Exper.	Diff %
He	0.741891	3.355078	-2.00	-2.143902	-0.143902	-0.1238	16.2169
Li	0.490149	1.814767	-4.50	-5.024298	-0.524298	-0.4933	6.2882
Be	0.365659	1.252044	-8.00	-9.131610	-1.131610	-1.1106	1.8873
B	0.291527	0.957274	-12.50	-14.464848	-1.964848	-1.9772	-0.6235
C	0.242363	0.775314	-18.00	-21.023746	-3.023746	-3.0947	-2.2931
N	0.207380	0.651654	-24.50	-28.808200	-4.308200	-4.4607	-3.4187
O	0.181217	0.562093	-32.00	-37.818163	-5.818163	-6.0772	-4.2631
F	0.160914	0.494214	-40.50	-48.053609	-7.553609	-7.9440	-4.9139
Ne	0.144700	0.440983	-50.00	-59.514523	-9.514523	-10.1610	-6.3627
Na	0.131455	0.398117	-60.50	-72.200897	-11.700897	-	-
Mg	0.120430	0.362853	-72.00	-86.112724	-14.112724	-15.0470	-6.2091
Al	0.111111	0.333333	-84.50	-101.250000	-16.750000	-17.9179	-6.5181
Si	0.103131	0.308258	-98.00	-117.612723	-19.612723	-	-
P	0.096220	0.286694	-112.50	-135.200890	-22.700890	-	-

{Hels2spo.pas, tangentielle Berührung der kleinen 1s-Innenkugel mit der grösseren "2sp"-Aussenkugel, ohne Quantenzahlen. Unsymmetrisch, daher Polarisation: He-Kern ist um r vom Zentrum entfernt.  
Aufruf: NEWTLP HELS2SPO(←) }

```
procedure input;
```

```
begin
```

```
  n:=3;
```

```
  symbol[1]:= 'R1' ;
```

```
  symbol[2]:= 'R2' ;
```

```
  symbol[3]:= 'R ' ;
```

```
end;
```

```
procedure mfunction(x : RealArrayNP; Var beta : RealArrayNP);
```

```
begin
```

```
  beta[1]:=-2.25/x[1]/sqr(x[1])-1.0/sqr(x[1]+x[2])+z/sqr(x[1]+x[2]-x[3]);
```

```
  beta[1]:=beta[1]+1.5*z/sqr(x[1])*(1-sqr(x[3])/sqr(x[1]));
```

```
  beta[2]:=-2.25/x[2]/sqr(x[2])-1.0/sqr(x[1]+x[2])+z/sqr(x[1]+x[2]-x[3]);
```

```
  beta[3]:=z*x[3]/x[1]/sqr(x[1])-z/sqr(x[1]+x[2]-x[3]);
```

```
  t:=1.125/sqr(x[1])+1.125/sqr(x[2]);
```

```
  v:=1.0/(x[1]+x[2])-z/(x[1]+x[2]-x[3])-  
      z/x[1]*(1.5-0.5*sqr(x[3])/sqr(x[1]));
```

```
  e:=t+v
```

```
end;
```

Anregungsenergie El(1s2s) <- El(1s) (keine Parameter!)

El	R1	R2	R	E(1s)	E(1s2sp)	Delta	Exper.	Diff %
He	0.7423	3.2944	0.02542	-2.00	-2.14541	-0.14541	-0.1238	17.4384
Li	0.4906	1.7762	0.02346	-4.50	-5.03091	-0.53091	-0.4933	7.6281
Be	0.3661	1.2240	0.01989	-8.00	-9.14677	-1.14677	-1.1106	3.2526
B	0.2919	0.9353	0.01698	-12.50	-14.49198	-1.99198	-1.9772	0.7489
C	0.2427	0.7573	0.01472	-18.00	-21.06626	-3.06626	-3.0947	-0.9194
N	0.2077	0.6363	0.01297	-24.50	-28.86949	-4.36949	-4.4607	-2.0448
O	0.1815	0.5488	0.01157	-32.00	-37.90163	-5.90163	-6.0772	-2.8896
F	0.1611	0.4825	0.01044	-40.50	-48.16265	-7.66265	-7.9440	-3.5413
Ne	0.1449	0.4305	0.00950	-50.00	-59.65254	-9.65254	-	-
Na	0.1316	0.3886	0.00872	-60.50	-72.37128	-11.87128	-	-
Mg	0.1206	0.3541	0.00805	-72.00	-86.31887	-14.31887	-15.0470	-4.8390
Al	0.1113	0.3253	0.00748	-84.50	-101.49531	-16.99531	-17.9179	-5.1490
Si	0.1033	0.3008	0.00699	-98.00	-117.90058	-19.90058	-	-
P	0.0964	0.2798	0.00655	-112.50	-135.53470	-23.03470	-	-

Die Inspektion zeigt, dass das  $He(1s2p) \leftarrow He(1s^2)$  Modell am besten abschneidet. Die Resultate sind ganz ausgezeichnet, *ein grosser Punkt für George!* Ausser der Verwendung des K'-Modells für  $He(1s^2)$  ist hier nichts angepasst worden. Man kann diesen Funken Semi-empirik auch noch weglassen, indem man die Energiedifferenz zwischen  $He(1s2p)$  und  $He(1s^1)^+$  prüft. Das letztere ist als H-ähnliches Teilchen ja fehlerfrei berechenbar.

Anregungsenergie $El(1s2s) \leftarrow El(1s)$ (keine Parameter!)							
El	R1	R2	E(1s)	E(1s2p)	Delta E	Exper.	Diff %
He	0.750488	3.939061	-2.00	-2.126297	-0.126297	-0.1238	1.9986
Li	0.500501	1.973452	-4.50	-5.004536	-0.504536	-0.4933	2.2818
Be	0.375395	1.318570	-8.00	-9.133524	-1.133524	-1.1106	2.0597
B	0.300303	0.990621	-12.50	-14.512844	-2.012844	-1.9772	1.8040
C	0.250236	0.793520	-18.00	-21.142339	-3.142339	-3.0947	1.5390
N	0.214473	0.661924	-24.50	-29.021935	-4.521935	-4.4607	1.3728
O	0.187652	0.567808	-32.00	-38.151597	-6.151597	-6.0772	1.2235
F	0.166792	0.497146	-40.50	-48.531301	-8.031301	-7.9440	1.0993
Ne	0.150105	0.442137	-50.00	-60.161037	-10.161037	-	-
Na	0.136453	0.398096	-60.50	-73.040795	-12.540795	-	-
Mg	0.125077	0.362038	-72.00	-87.170571	-15.170571	-15.0446	0.8376
Al	0.115451	0.331973	-84.50	-102.550359	-18.050359	-17.9205	0.7245

Der systematische Fehler von +1-2% - ausser He - zeigt eine geringfügig höhere Stabilität des angeregten Zustands gegenüber dem Experiment. Eine zu starke Berücksichtigung der Elektronenabstossung hätte den umgekehrten Fehler zur Folge, wie es He selbst zeigt. Mit ein wenig Phantasie sieht man, dass die experimentellen und berechneten Werte mit guter Präzision der folgenden Formel gehorchen:

$$|E_{1s2p} - E_{1s}| \approx -\frac{(Z-1)^2}{8} = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z_{eff}}{2} \quad a.u.$$

Wir haben diese Werte auf der folgenden Seite mit  $Di$ , als Modell 0. Ordnung, bezeichnet. Es ergibt eine einfache Interpretation des Geschehens: Das "innere" Elektron im  $1s$ -Zustand *schirmt* die Kernladung um 1 gegenüber dem "äusseren" Elektron im  $2p$ -Zustand ab. Dieser ist wegen der Quantenzahl  $n=2$  um  $n^2$  mal weniger stabil. Das angeregte Elektron benimmt sich also wie bei einem H-Atom ähnlichen Ion mit Kernladung  $Z-1$  und  $n=2$ . Die Regressionen auf der nächsten Seite zeigen dementsprechend eine quadratische Fit-Parabel. Daraus erhält man ferner die Information, dass die Abschirmung nicht genau 1 sondern  $1.035 \pm 0.03$  Elektronenladungen beträgt. Im K-Modell wird durch die *Penetration des 2p-Elektrons* zum kernnahen Gebiet die Abschirmkonstante etwas kleiner,  $0.985 \pm 0.03$ .- Das ist natürlich kein neuer Befund: Die Helium-Spektroskopiker haben das schon in den dreissiger Jahren diskutiert (siehe z.B. die ausführliche Beschreibung in W. Kauzmann, Quantum Chemistry, New York, 1957, p. 291-304). Es ist aber befriedigend, festzustellen, dass das K-Modell die physikalischen Zusammenhänge vollständig erklärt.

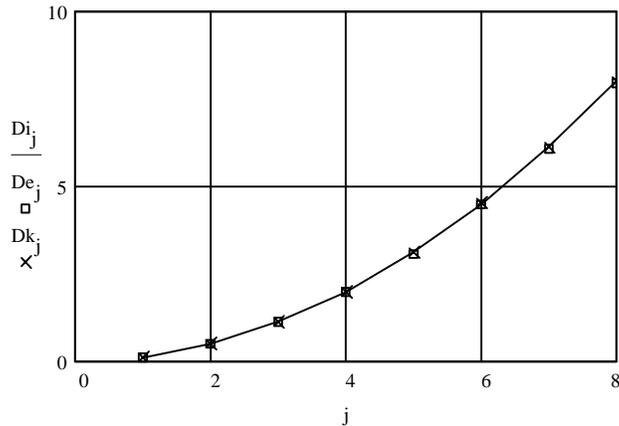
**Energiedifferenz von Helium-ähnlichen Teilchen: He(1s2p) - He(1s)  
Vergleich von Kimball-Modell mit Experiment von He bis Al, bzw. He bis F**

```
x := READPRN(hez)      N := length(x)      u := READPRN(hecz)      M := length(u)
y := READPRN(heexp)   N = 10              v := READPRN(hekim)    M = 12
```

```
j := 1..8
```

$De_j :=$	$Dk_j :=$	$Di_j :=$
0.1238	0.1263	0.125
0.4933	0.5045	0.5
1.1106	1.1335	1.125
1.9772	2.0128	2.0
3.0947	3.1423	3.125
4.4607	4.5219	4.5
6.0772	6.1516	6.125
7.9448	8.0313	8.0

**Di Modell 0.Ordnung, De experimentelle Daten; Dk Kimball-Modell von He bis F**



```
x2 :=  $\overrightarrow{(x^2)}$       i := 0..N - 1
```

```
Xi,0 := 1      X<1> := x      X<2> := x2
```

$$b := (X^T \cdot X)^{-1} \cdot (X^T \cdot y)$$

$$b = \begin{pmatrix} 0.1432 \\ -0.2588 \\ 0.1251 \end{pmatrix}$$

**Quadratische Regression der exper. Daten von He bis Al**

$$\text{para1p}(x) := b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot x^2$$

$$\sigma_2 := -4 \cdot b_1 \quad \sigma_2 = 1.035$$

```
u2 :=  $\overrightarrow{(u^2)}$       k := 0..M - 1
```

```
Uk,0 := 1      U<1> := u      U<2> := u2
```

$$c := (U^T \cdot U)^{-1} \cdot (U^T \cdot v)$$

$$c = \begin{pmatrix} 0.118 \\ -0.2462 \\ 0.1251 \end{pmatrix}$$

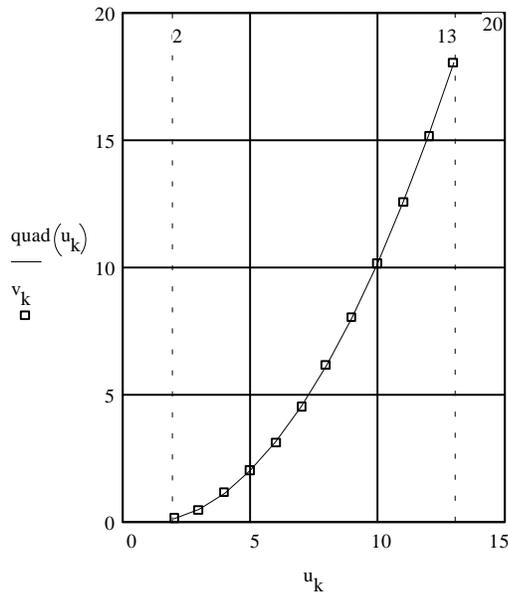
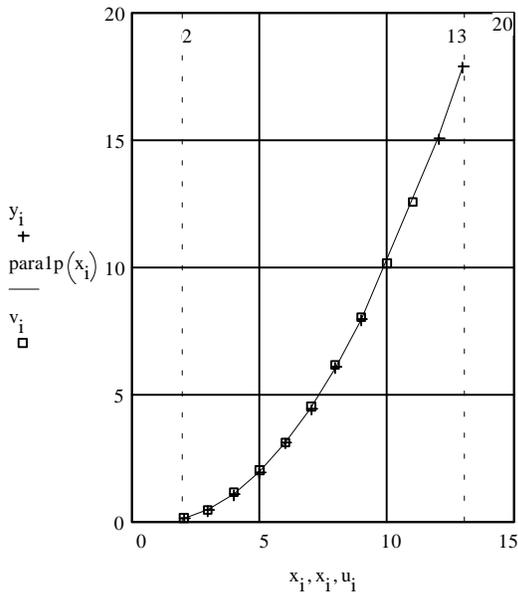
**Quadratische Regression der K-Modell-Daten von He bis Al**

$$\text{quad}(u) := c_0 + c_1 \cdot u + c_2 \cdot u^2$$

$$\sigma_2 := -4 \cdot c_1 \quad \sigma_2 = 0.985$$

**Kreuz: Experiment; Kurve: Fitparabel; Box: K-Modell**

**Box: K-Modell; Kurve: Fitparabel**

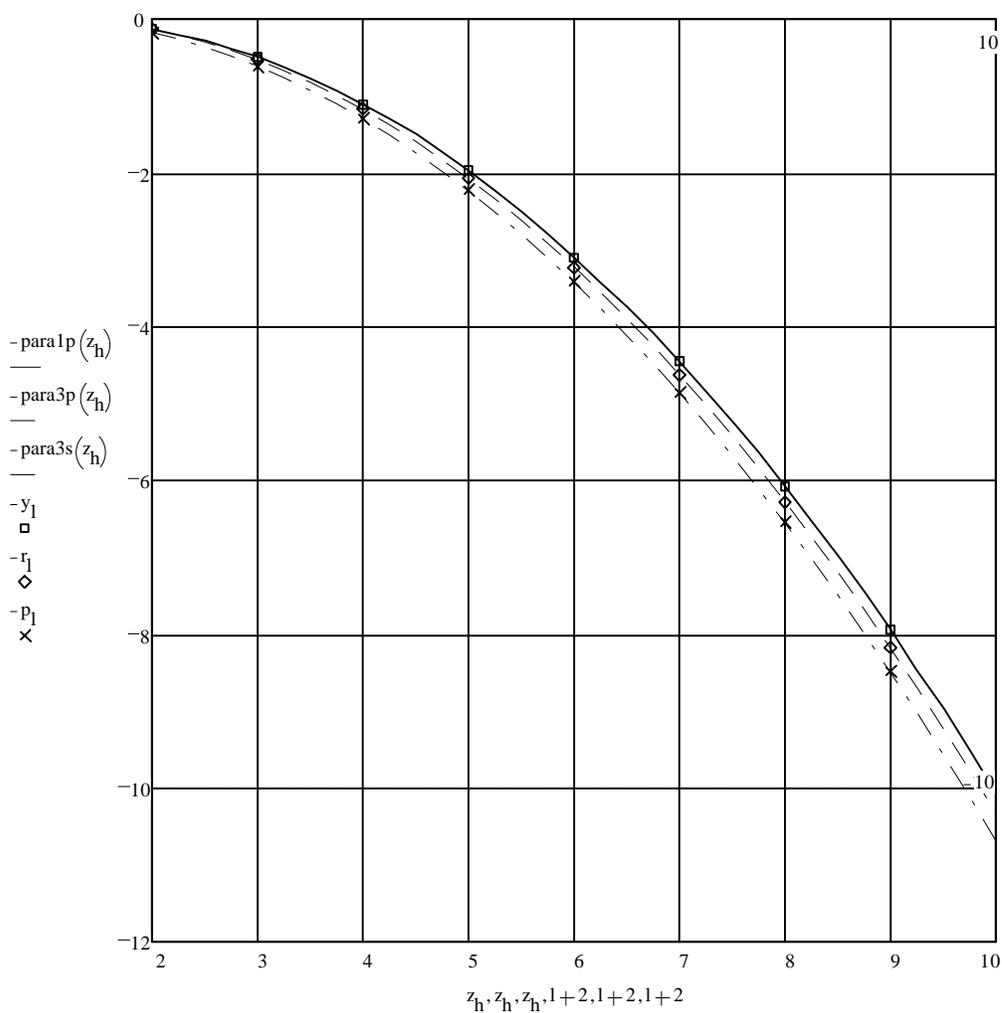


```

r := READPRN(he3p)      O := length(r)      p := READPRN(he3s)
s := READPRN(he3z)      O = 8              h := 0..32
s2 :=  $\overrightarrow{(s^2)}$       l := 0..O-1      z_0 := 2      z_{(h+1)} := z_h + 0.25
S_{1,0} := 1      S^{<1>} := s      S^{<2>} := s2
d :=  $(S^T \cdot S)^{-1} \cdot (S^T \cdot r)$       d =  $\begin{pmatrix} 0.0934 \\ -0.2314 \\ 0.1255 \end{pmatrix}$ 
para1p(z) := b_0 + b_1 \cdot z + b_2 \cdot z^2
 $\sigma_2 := -4 \cdot b_1$        $\sigma_2 = 1.035$ 
e :=  $(S^T \cdot S)^{-1} \cdot (S^T \cdot p)$       e =  $\begin{pmatrix} 0.0556 \\ -0.191 \\ 0.1254 \end{pmatrix}$ 
para3p(z) := d_0 + d_1 \cdot z + d_2 \cdot z^2
 $\sigma_2 := -4 \cdot d_1$        $\sigma_2 = 0.926$ 
para3s(z) := e_0 + e_1 \cdot z + e_2 \cdot z^2
 $\sigma_2 := -4 \cdot e_1$        $\sigma_2 = 0.764$ 

```

**Experiment: Fitparabeln für 1P, 3P, 3S und Messpunkte  
Energiedifferenz zum 1s+ He-Ion**



## **Mehrere Elektronen, Pauli-Prinzip**

Das letzte Diagramm auf S. 33 enthält *experimentelle Daten* der tiefsten, angeregten Zustände der He-ähnlichen Zweielektronenteilchen von He bis  $F^{7+}$ . Wie auf S. 32 ist der Energieunterschied gegenüber dem zugehörigen  $1s$ -Ion gegen die Ordnungszahl aufgetragen, jetzt aber als Energieabnahme, wenn ein zweites Elektron von  $\infty$  bis in einen der folgenden angeregten Zustände hinein gelangt:

**$^1P$ :** Das ist der Zustand, den wir auf S. 32 zeigen und mit der K-Rechnung vergleichen. Bei diesem haben die beiden Elektronen im  $1s$ - und  $2p$ -Zustand "kompensierte" Spins  $\uparrow\downarrow$  (sie nehmen die einzige, *Singlett*, Spinfunktion  $1/\sqrt{2} \cdot (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$  ein). Das Diagramm zeigt, dass  $^1P$  unter den drei zu vergleichenden die geringste Energieerniedrigung bringt.

**$^3P$ :** Dieser liegt *unter* dem vorherigen ist also stabiler. Es ist der *Triplett-P*-Zustand, bei dem die beiden Elektronen in zwei Raumorbitalen eine der drei "parallelen" Spinfunktionen  $\uparrow\uparrow$ ,  $\downarrow\downarrow$  oder  $1/\sqrt{2} \cdot (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$  annehmen, sonst aber gleich angeordnet sind wie bei  $^1P$  (die drei Triplett-funktionen sind fast entartet miteinander, werden im Magnetfeld aber aufgespalten: Zeeman-Effekt).

**$^3S$ :** Bei diesem sind die Elektronen im  $1s$ - und  $2s$ -Orbital mit "*parallelen*" Spins untergebracht, also ein *Triplett-S*-Zustand, wie bei  $^3P$ .  $^3S$  ist der stabilste, tiefste, angeregte Zustand des Helium-Atoms und seiner Homologen.

Wir haben also (experimentell) die Stabilitätsreihenfolge:

$$\textit{Singlett-S} < \textit{Singlett-P} < \textit{Triplett-P} < \textit{Triplett-S}$$

Den angeregten  $^1S$ -Zustand haben wir auf S. 27 berechnet. Es sind nur zwei experimentelle Werte bekannt.

Diese Energieunterschiede haben praktisch nichts mit der (vernachlässigbar kleinen) magnetischen Spin-Spin-Wechselwirkung zu tun, sondern sind Auswirkungen des **Pauli-Prinzips**. Dieses verbietet die örtliche Superposition zweier Elektronen mit gleicher Spinfunktion. Während sich demnach im  $^1S(1s^2)$ -Grundzustand wie im  $^1S(1s2s)$ -angeregten Zustand die beiden Elektronen mit  $\uparrow\downarrow$ -Spins beliebig "durcheinander" bewegen dürfen, müssen sie sich in den drei Triplett-Zuständen mit parallelen Spins "aus dem Weg" gehen. Dadurch wird die elektrostatische Abstossungsenergie zwischen ihnen kleiner als wir für Singlett-Zustände berechnet haben, wodurch insgesamt eine Stabilisierung resultiert.

Wie müssen wir das Pauli-Prinzip im K-Modell behandeln? G. Kimball hat dies mit seiner Doktorandin G.F. Neumark (1951) erarbeitet. Man muss natürlich wieder bei der Quantenchemie nachschauen, wie das Pauli-Prinzip manipuliert wird, und es analog machen.

Das Pauli-Prinzip ist eine notwendige Ergänzung zur Quantenmechanik der Elektronen, weil es die *Nichtunterscheidbarkeit* der Partikel in der Mikrophysik berücksichtigt. Teilchen mit Spin  $1/2 \hbar$  (oder einem anderen "halbganzen" Spin) heissen *Fermionen*. Von solchen dürfen in einem *Spinorbital* = *Raumorbital*  $\times$  *Spinfunktion* nur je *ein* Teilchen sitzen. In der anderen Teilchenklasse sind die

*Bosonen* mit ganzzahligem Spin inkl. 0. Von diesen dürfen beliebig viele Teilchen im gleichen Orbital untergebracht werden (z.B. Photonen mit Spin  $1 \hbar$  gehören dazu: Heutige "single-mode" Laser können 1 Mol Photonen im genau gleichen Energiezustand enthalten! He-Atome mit dem Kern  ${}^4\text{He}$  sind Bosonen mit Spin 0: Man kann beliebig viele von ihnen bei  $< 4.2 \text{ K}$  in den sogenannten superfluiden Quantenzustand stecken.)

Zurück zum Fermion Elektron: Ein Raumorbital kann zwei Elektronen mit kompensierten (also verschiedenen) Spins aber kein drittes Elektron aufnehmen, weil dieses notwendig mit einem der beiden andern das gleiche Spinorbital besetzen würde. Ein drittes Elektron *muss* also in ein anderes Raumorbital gelangen, weil es für Elektronen nur zwei Spinzustände gibt.

Allgemein: Für jeden Verband mit  $n$ -Elektronen braucht es mindestens  $n/2$  verschiedene Raumorbitale, wenn  $n$ =gerade, oder  $n/2+1$  Raumorbitale für  $n$ =ungerade.

1) Wenn man den Verband so "konstruieren" kann (in der Mikrophysik gibt es keine "Backsteine"!), dass sich die Raumorbitale nicht überlappen (sogenannte *orthogonale Orbitale*), dann ist die gegebene Vorschrift bereits alles, was wir zur korrekten Behandlung des Pauli-Prinzips vorzukehren haben. Wir werden versuchen, wenn immer möglich, diese einfachste Lösung anzuwenden.

2) Wenn zwei Orbitale räumlich überlappen und Elektronen mit je gleicher Spinfunktion (also *up*  $\uparrow\uparrow$  oder *down*  $\downarrow\downarrow$ ) enthalten, so müssen wir die sogenannte *Austauschenergie*-Korrektur an ihrer elektrostatischen Wechselwirkung vornehmen. Diese Korrektur ist ein ganz normaler *Coulomb*-Energie Term, der die unberücksichtigte Nichtunterscheidbarkeit wieder gutmacht (Der Begriff hat viel Verwirrung gestiftet. Es gibt die Austauschenergie, weil der Austausch zweier Elektronen nicht möglich ist: denn man kann nicht vertauschen, was nicht unterscheidbar, z.B. numerierbar, ist!). Konkret bedeutet dies, dass man die positive elektrostatische Wechselwirkungsenergie zweier *up*- oder *down*-Elektronen *im Überlappungsgebiet subtrahieren* muss. Physikalisch *schliesst* man damit *aus* (Pauli's *Ausschliessungs*-Prinzip!), dass sie sich *gleichzeitig* im Überlappungsgebiet aufhalten. Diese Vorschrift führt im K-Modell zur Notwendigkeit, alle Überlappungsräume zweier K-Ladungskugeln zu ermitteln und die Wechselwirkung der *Austauschdichten* dann zu subtrahieren, wenn mindestens einer der Räume mit zwei Elektronen besetzt ist. Dies entspricht der Berechnungsweise in der Quantenchemie.

Da sich die 1s- und 2s-Elektronenzustände besser überlappen als die 1s- und 2p-Zustände, ist der Singlett-Triplett Energieunterschied bei den S- grösser als bei den P-Zuständen.

Wir zeigen zu diesen Zusammenhängen einige ausgeführte K-Beispiele:

### ***Das neutrale $\text{H}_3$ -Molekül***

wird auf der nächsten S. 36 berechnet. Wir benützen hierzu das verbreitete Programm *Mathematica*, das eine hervorragende Funktion für das Auffinden von

In[1]:=

(\* Lineares H3-Molekül \*)

```
func=9/(8*P^2)+9/(4*Q^2)-3/(2*P)-1/P*(3-(R+Q)^2/P^2)-
2/(R+2*Q)-(1/Q)*(3-R^2/Q^2)-2/Q+1/(2*Q)+
(2/Q)*(1-(3/20)*(P/Q)^2+(1/32)*(P/Q)^3)+
2/(R+Q)+1/(2*(R+Q))
```

Out[2]=

$$\frac{9}{8 P^2} - \frac{3}{2 P} + \frac{9}{4 Q^2} - \frac{3}{2 Q} + \frac{2 \left(1 + \frac{P^3}{32 Q} - \frac{3 P^2}{20 Q}\right)}{Q} + \frac{5}{2 (Q + R)} - \frac{1}{P} \left( \frac{3 - (R + Q)^2}{P^2} \right) - \frac{2}{R + 2 Q} - \frac{1}{Q} \left( \frac{3 - R^2}{Q^2} \right) - \frac{2}{Q} + \frac{1}{2 Q} + \frac{2}{Q} \left( 1 - \frac{3}{20} \left( \frac{P}{Q} \right)^2 + \frac{1}{32} \left( \frac{P}{Q} \right)^3 \right) + \frac{2}{R + Q} + \frac{1}{2 (R + Q)}$$

In[3]:=

```
FindMinimum[func, {P, 1.5}, {Q, 1}, {R, 0.2}]
```

Out[3]=

```
{-1.70896, {P -> 1.72538, Q -> 1.30001, R -> 0.235209}}
```

In[4]:=

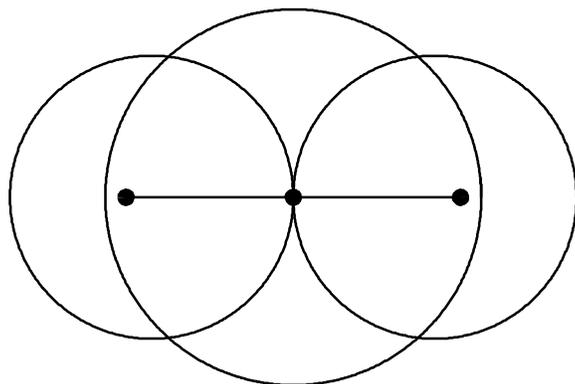
```
plot1=Graphics[{
Circle[{0,0},1.72538],Circle[{-1.30001,0},1.30001],
Circle[{1.30001,0},1.30001],Disk[{1.30001+0.23521,0},0.08],
Disk[{-1.30001-0.23521,0},0.08],Disk[{0,0},0.08],
Line[{{-1.30001-0.23521,0},{1.30001+0.23521,0}}]}]
```

Out[4]=

-Graphics-

In[5]:=

```
Show[plot1, {AspectRatio->Automatic}]
```



Minima vieler Variablen besitzt. Die Figur zeigt das berechnete  $H_3$ -Modell, bei dem zwei Kugelradien und ein Abstand so zu bestimmen sind, dass die Gesamtenergie ein Minimum wird. Wir kommen mit der gewählten Struktur um die Berechnung einer Austausch-Energie herum. Falls man der mittleren Kugel Spin-up zuteilt, können die beiden gleichgrossen Aussenkugeln beide Spin-down haben. Da sie einander nicht überlappen, haben wir dem Pauli-Prinzip Genüge getan. Die einzelnen Terme der Funktion *func*, welche in *Out[2]* übersichtlich dargestellt werden, haben die folgende, leicht verständliche, Bedeutung:

$9/8P^2 E_{kin}$  der Zentralwolke  $w_1$  mit Radius  $P$ ;  
 $-3/2P E_{pot}$  des Zentralprotons in  $w_1$ ;  
 $9/4Q^2 E_{kin}$  der beiden Aussenwolken  $w_2$  mit Radius  $Q$ ;  
 $-3/2Q$  ist ein Summenterm aus *In[1]*:  $-2/Q$ , der  $E_{pot}$  des Zentralprotons mit den beiden Wolken  $w_2$  und der Abstossung  $+1/2Q$  der beiden Aussenwolken  $w_2$ ;  
 der grosse Bruchstrich ist zweimal die elektrostatische Wechselwirkung Zentral-Aussenkugel inkl. Überlappungsvolumen (s.S.26);  
 $5/2/(Q+R)$  ist die Summe von  $2/(Q+R)$ , zweimal Abstossung eines Aussen- mit dem Zentralproton, und  $1/(2*(Q+R))$ , Abstossungsenergie der beiden Aussenprotonen, wobei  $R$  der Abstand eines Aussenprotons vom Zentrum "seiner" Aussenkugel ist;  
 $-2/(2Q+R)$  Anziehungsenergie jedes Aussenprotons mit der anderen Aussenkugel;  
 $-1/Q*(3-R^2/Q^2)$  Anziehungsenergie jedes Aussenprotons mit "seiner" Aussenkugel;  
 $-1/P*(3-(Q+R)^2/P^2)$  Anziehungsenergie jedes Aussenprotons mit der Zentralkugel.

Die *FindMinimum*-Funktion wird auf *func* angesetzt, wobei für die drei Variablen,  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  Startwerte anzugeben sind. Die Lösung in *Out[3]* ergibt den Funktionswert am Minimum, d.h. die Gesamtenergie des  $H_3$ , sowie die Werte der drei Variablen beim Minimum. Schliesslich kann mit dem gleichen Programm eine Skizze der Minimum-Struktur gezeichnet werden. Wir fassen zusammen:

**Prozesse für das  $H_3$  Molekül: Energieangaben in a.u.**

	$H + H + H$	$\rightarrow$	$H_3$	$\rightarrow$	$H_2 + H$	
Energie a.u.	$-0.5 - 0.5 - 0.5$		$-1.70896$		$-1.21 - 0.5$	<i>instabil</i>
HH-Abstand a.u.			$1.53522$		$1.3636$	

*Ein Punkt für George!* Die Voraussage ist richtig:  $H_3$  ist zwar stabil gegenüber dem Zerfall in drei H-Atome, nicht aber gegenüber  $H_2 + H$ . Das Ergebnis gibt freilich nur etwa 2.73 kJ/mol für die Stabilisierung zu  $H_2 + H$ , während das Experiment etwa 35 kJ/mol bestimmt hat...aber, das Vorzeichen ist wenigstens richtig und auch die Struktur: Dieses Problem ist natürlich mit ausserordentlich hoher Genauigkeit quantenchemisch berechnet worden, da es sich ja um das berühmte Beispiel der *einfachsten chemischen Reaktion* handelt:  $H + H_2 \rightarrow H_3 \rightarrow H_2 + H$ . Die ersten Rechnungen von H. Eyring et al. 1935 ergaben dafür ein stabiles Zwischenprodukt  $H_3$  (in dem längst ausgetrockneten "Lake Eyring" als Potentialtopf), das sich in der Folge als Artefakt der benutzten Heitler-London Näherung entpuppte.  $H_3$  ist im

elektronischen Grundzustand ein lokales Energiemaximum, also prinzipiell instabil. In höher angeregten (sogenannten *Rydberg*-) Zuständen, wenn ein Elektron schon weiter weg ist und sich im Zentrum eine Annäherung an das dreieckige  $H_3^+$  ausbildet, wird  $H_3$  stabil (G. Herzberg, 1978-85).

Man könnte sich auch ein asymmetrisches  $H_3$  vorstellen, bei dem man ohne Austausch-Korrektur auskäme: Ein  $H_2$ -Molekül mit einem tangentiellen H-Atom. Wie man jedoch leicht erkennt, ergibt das K-Modell dafür überhaupt keine Wechselwirkung, falls die Protonen an ihren Gleichgewichtsorten in den beiden Teilpartikeln festgehalten werden. Eine Wechselwirkung tritt erst ein, wenn die Elektronenwolken von H und  $H_2$  ineinander dringen. Das dürfen sie aber wegen des Pauli-Prinzips nicht tun, ohne Austausch-Korrektur.- Eine dreieckige Anordnung ist zwar so konstruierbar, dass es nur Überlappungsregionen von je zwei Wolken gibt. Man kommt aber wegen der Existenz von nur zwei Spinzuständen nicht darum herum, zwei Nachbar-H-Atomen den gleichen Spinzustand zuzuordnen. Wir schliessen somit, dass die Rechnung auf S.36 die einzig mögliche Anordnung von drei H-Atomen zur Bildung eines  $H_3$  darstellt.- Sie sollten jetzt ein lineares und dreieckiges  $H_3$  mit Hilfe des HMOGRA-Programms in CHEMUNT\ATOM\_MOL ausrechnen, um zu sehen, wie man mit einer ganz anderen Methode zum gleichen Schluss gelangt und warum das so ist!

### ***Das Lithium-Atom und seine Homologen***

Wir wissen, dass die drei Elektronen des Li-Atoms im Grundzustand etwa wie folgt beschrieben werden können:  $Li(1s^2 2s^1)$ . Daraus folgt eine sehr einfache Erweiterung der Rechnung von  $He(1s 2s)$ , S. 27, indem ein zweites Elektron in das 1s-Orbital gesteckt und die Kernladung von 2 auf 3 erhöht wird. Zusätzlich muss jetzt die Austausch-Energie für die Überlappung der zwei Elektronen gleichen Spins im Überlappungsvolumen 1s2s bestimmt und subtrahiert werden.

Wir benützen wieder *Mathematica* und zeigen die Resultate auf den folgenden Seiten:

Seite 39 oben:  $Li(1s^2 2s)$  ohne Austauschkorrektur, S. 39 Mitte und Figur: mit Austauschkorrektur. Da das Überlappungsvolumen sehr klein ist, hat man beinahe orthogonale Funktionen und die Austauschkorrektur beträgt nur -0.05 eV oder -4.8 kJ/mol.

Seite 40 oben: Die Rechnung mit Austauschkorrektur ist auf die Li-ähnlichen Ionen bis P ausgedehnt worden. Vergleich mit drei experimentellen Werten:

Atom	$E_{tot}$ (au ber.)	$E_{tot}$ (au exp.)	Differenz %	IP (eV ber.)	IP (eV exp.)
Li	-7.418	-7.478	-0.80	3.48	5.39
$F^{7+}$	-81.903	-82.397	-0.60	169.06	185.18
$P^{13+}$	-237.443	-238.815	-0.57	581.05	611.85

Diese Werte sind ganz hervorragend, ein grosser Punkt für George! (Forts. S.40)

$$\text{func} = 9/(4 \cdot P^2) + 9 \cdot 4/(8 \cdot Q^2) - 3 \cdot (3 - 0.3)/P - 3 \cdot 3/(2 \cdot Q) + (2/Q) \cdot ((3/2) - (3/10) \cdot (P/Q)^2)$$

$$\frac{9}{4 P^2} - \frac{8.1}{P} + \frac{9}{2 Q^2} - \frac{9}{2 Q} + \frac{2 \left( \frac{3}{2} - \frac{3 P^2}{10 Q^2} \right)}{Q}$$

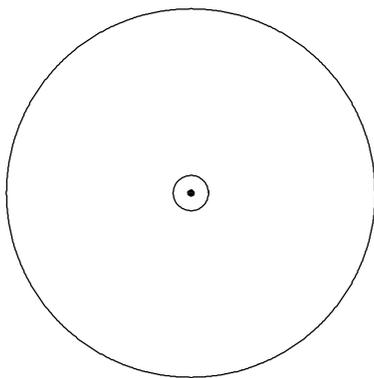
```
FindMinimum[func, {P, 0.5}, {Q, 1}]
{-7.41587, {P -> 0.555625, Q -> 5.93746}}
```

(\* Li-Atom mit Austausch-Energie 1s(2)2s \*)

$$\text{func} = 9/(4 \cdot P^2) + 9 \cdot 4/(8 \cdot Q^2) - 3 \cdot (3 - 0.3)/P - 3 \cdot 3/(2 \cdot Q) + (2/Q) \cdot ((3/2) - (3/10) \cdot (P/Q)^2) - 6 \cdot P^2/(5 \cdot Q^3)$$

```
FindMinimum[func, {P, 0.5}, {Q, 1}]
{-7.4177, {P -> 0.555773, Q -> 5.80844}}
```

```
plot1=Graphics[{
Circle[{0,0},0.5558],Circle[{0,0},5.8084],
Disk[{0,0},0.12]}]
Show[plot1,{AspectRatio->Automatic}]
```



$$\text{func} = 9/(4P^2) + 9*4/(8Q^2) - 3*(z-0.3)/P - 3*z/(2Q) + (2/Q)*((3/2)-(6/10)*(P/Q)^2) - 9/10*P^2/Q^3$$

$$\frac{9}{4P^2} + \frac{9P^2}{10Q^3} + \frac{9}{2Q} + \frac{2}{Q} \left( \frac{3}{2} - \frac{3P^2}{5Q^2} \right) - \frac{3(-0.3+z)}{P} - \frac{3z}{2Q}$$

Table[FindMinimum[func, {P, 0.6}, {Q, 4}], {z, 3, 15}]

```
{(-7.41818, {P -> 0.555813, Q -> 5.77534}),
  (-14.2036, {P -> 0.405835, Q -> 2.87967}),
  (-23.2433, {P -> 0.319585, Q -> 1.92536}),
  (-34.5354, {P -> 0.263547, Q -> 1.44969}),
  (-48.0789, {P -> 0.224216, Q -> 1.16371}),
  (-63.8732, {P -> 0.195091, Q -> 0.972607}),
  (-81.9181, {P -> 0.172659, Q -> 0.835741}),
  (-102.213, {P -> 0.154853, Q -> 0.732473}),
  (-124.759, {P -> 0.140374, Q -> 0.652202}),
  (-149.555, {P -> 0.128369, Q -> 0.587888}),
  (-176.601, {P -> 0.118251, Q -> 0.535441}),
  (-205.897, {P -> 0.109619, Q -> 0.491083}),
  (-237.443, {P -> 0.10215, Q -> 0.453958})}
```

Wenn man jedoch die letzten beiden Kolonnen der Tabelle auf S. 38 betrachtet, sieht man, dass sich (fast) der gesamte (kleine) Fehler in einer Abweichung der IP = *Ionisierungsarbeit* ausdrückt. Diese beträgt nun für Li -35%, F<sup>7+</sup> -8.7% und P<sup>13+</sup> -5.0%.

Auch dem Kimball-Modell bleibt somit die Crux der gesamten Quantenchemie nicht erspart: Da es nur allgemein gültige Methoden zur Berechnung von *Gesamtenergien*  $E_{tot}$  gibt, werden die kleinen Energie-*Differenzen*, welche als Bindungsenergien, Ionisationsarbeiten, Gitterenergien usw. interessieren, mit dem gesamten Fehler der Rechnung behaftet. Deshalb sind nur die genauesten Methoden in der Lage, die experimentellen Grössen der Chemie befriedigend zu berechnen. Z.B. beträgt bei P<sup>13+</sup> die Gesamtenergie -6498.55 eV, jene des P<sup>14+</sup> -5886.71. Unser K'-Modell ergibt für diese beiden Grössen -6461.22 bzw. -5880.17 eV. Da der letztere Wert nur um 6.5, der vorletzte jedoch um 37.3 eV vom experimentellen Wert abweichen, kommt fast der gesamte Fehler auf das IP, das jetzt um etwa 31 eV auf 611.85 also um 5.0% zu tief gefunden wird. *Dies ist für unser Ziel nicht genau genug!*

Man kann meist nicht mit einer Kompensation der Fehler bei Bildung der Differenzen rechnen, wie es bei vielen quantenchemischen Näherungs-Methoden stillschweigend immer dann vorausgesetzt wird, wenn die Resultate zufällig gut stimmen! Was heisst aber "gut stimmen"? Diese Aussage ist doch nur möglich, wenn der Vergleich mit bereits bekannten experimentellen Daten erfolgt. Der Nutzen einer *Theorie* besteht jedoch darin, das noch nicht Beobachtete *vorauszusagen*. Diesen Anspruch erfüllen nur die besten *ab initio* quantenchemischen Verfahren, welche auf Supercomputer angewiesen sind.

Auf S. 22 haben wir als Hauptgrund für die *Parametrisierung* des K-Modells das fehlende Variationsprinzip genannt. Nun erkennen wir, dass eine "*ab initio*"-Kimball-Methode wohl in den meisten Fällen für chemische Anwendungen nicht genau genug ist, was in den fünf unter Kimball's Leitung entstandenen Dissertationen offensichtlich wird. Dies ist der zweite Grund, zu parametrisieren. Die Frage, der wir uns jetzt zuwenden wollen, heisst natürlich: Lässt sich das K-Modell mit für die Chemie ausreichender Genauigkeit so parametrisieren, dass man seinen Aussagen auch bei der Extrapolation auf noch nicht Bekanntes vertrauen darf?

### ***Die Li<sub>2</sub>- und LiH-Moleküle, ab initio und parametrisiert.***

---

Dieses und die weiteren Kapitel zum Thema Parametrisierung sind unter KimballP.pdf, Kimball.zip und Kimball.htm in meiner Website <http://www.chemsoft.ch/index.html> zu finden

---

## Literaturverzeichnis zum "Kimball-Modell"

Es fehlen noch alle Querbezüge zu anderen, verwandten, Modellen der Quantenchemie; es gibt sehr viele solche, welche z.T. den Kimball-Ansatz schon in den 30iger Jahren vorweg genommen haben (siehe H. Hellmann: Einführung in die Quantenchemie, Leipzig, 1937, z.B. p. 285 ff.). Die Entwicklung der Density Functional Methoden (DFT) durch Walter Kohn und unzählige andere Autoren macht es deutlich, dass Kimball Ende der 50iger Jahre ein Vorläufer dieser Richtung war.

- 1 G.E. Kimball & G.F. Neumark, J.Chem.Phys. **26**(1957)1285
- 2 G.E. Kimball & E.M. Loebel, J.Chem.Educ. **36**(1959)233
- 3 J.P. Platt, "Chemical Bond and Distribution of Electrons in Molecules", Hdb.der Physik, Bd. 37/2(1961) p. 258.
- 4 H.A. Bent, J.Chem.Educ. **40**(1963)446,523, **45**(1968)768
- 5 L.E. Strong et al. "Chemical Systems", McGraw Hill Book Co., New York. **1964**, pp.229-81 (Lehrbuch der 60iger Jahre: "Chemical Bond Approach to High School Chemistry"); J.Chem.Educ.**39**(1962)126.
- 6 F. Rioux, J.Chem.Educ. **50**(1973)550. (falsche Arbeit!)  
F. Rioux & P. Kroger, Am.J.Phys. **44**(1976)56.( " )
- 7 Ch.K. Jørgensen, Chimia **31**(1977)445.(kritisiert Rioux)
- 8 M.P. Teter, "Ab initio based studies of Borate Glasses with Kimball's Ansatz", Proc. of a conference in England, ca. **1989**, and M.P. Teter in A.C. Wright et al. (eds.), Proc. 2nd Int.Conf. **1996**: Borates II, Borate Glasses
- 9a G.F. Neumark, Diss. Columbia University **1951**(Free Cloud Approximation to Molecular Orbital Calculations), CA **46**(1952)1867b; Microfilm Abstracts **11**(1951)834, University Microfilms, Ann Arbor Michigan, no.2845(1951)
- 9b L.M. Kleiss, Diss. Columbia University **1952** (Calculations of Properties of Hydrides of Second Row Elements, CA **49**(1955)3584e, University Microfilms, Ann Arbor, Michigan, no. 9526(1952)
- 9c J.L. Birman, Diss. Columbia University **1952** (A Simplified Molecular Orbital Calculation of Total Energy and Lattice Constant in Crystals of the Elements), University Microfilms, Ann Arbor, Michigan, no 10'258(1952)
- 9d H.R. Westerman, Diss. Columbia University **1952** (Simplified Calculations of the Energies of the Second Row Elements), CA **49**(1955)7303d, University Microfilms Ann Arbor, Michigan, no. 10'815(1952)
- 9e J.D. Herniter, Diss. Columbia University **1956** (The Kinetic Energy of Localized Electrons), CA **51**(1957)9285g; University Microfilms, Ann Arbor Michigan, no. 19'245(1956)
- 10 E. Schumacher, Skript "Einführung in die Quantenchemie I", Universität Bern (1976) (darin "Kimball-Modell" ca. 80 Seiten)

- 11 W. Heinzelmann, Diplomarbeit Universität Zürich **1963** (Quantenchemische Berechnungen nach der Methode von G.E. Kimball: Anwendungen des Modells auf Atome und Ionen der zweiten und dritten Periode)
- 12 S. Perego, Diplomarbeit Universität Bern **1989** (Untersuchungen eines heuristischen quantenchemischen Modells: Ansatz von G.E. Kimball), incl. Rechenprogramm in Modula-2 für alle Kimball-Probleme (132 Seiten)
- 13 M. Hehlen, Vorgerückten-Arbeit Universität Bern **1988** (Kimball-Modell: Elektronegativitäten von Li bis Ni; zweidimensionales Metallmodell: Lithium)

10 bis 13 sind unveröffentlicht, aber offizielle Dokumente.

Zusätzlich gibt es noch ca. 6 Publikationsentwürfe von E. Schumacher und Schülern

LiH, BeH<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF

	LiH	BeH2	BH3	CH4	Property
R<Z> Å	0.2967	0.2197	0.1729	0.1415	Radius of He core
R<Z-H> Å	1.0619	0.8406	0.7328	0.6545	Radius of Z-H cloud
R<Z-L> Å	-	-	-	-	Radius of lone pair
d<Z-H> Å	1.5942	1.3329	1.1890	1.0787	distance Z-H
< HZH °	-	180.0000	120.0000	109.4712	angle H-Z-H
< LZL °	-	-	-	-	angle LoneP-Z-LoneP
kcal/mol	56.6	69.4	88.4	98.2	Mean Thermod.BondEn.

	CH4	NH3	H2O	HF	Property
R<Z> Å	0.1415	0.1128	0.0932	0.0821	Radius of He core
R<Z-H> Å	0.6545	0.5904	0.5427	0.5198	Radius of Z-H cloud
R<Z-L> Å	-	0.7137	0.5955	0.4396	Radius of lone pair
d<Z-H> Å	1.0787	1.0080	0.9505	0.9106	distance Z-H
< HZH °	109.4712	105.8262	103.2030	-	angle H-Z-H
< LZL °	-	-	120.9455	114.2797	angle LoneP-Z-LoneP
kcal/mol	98.2	92.1	109.8	136.2	Mean Thermod.BondEn.

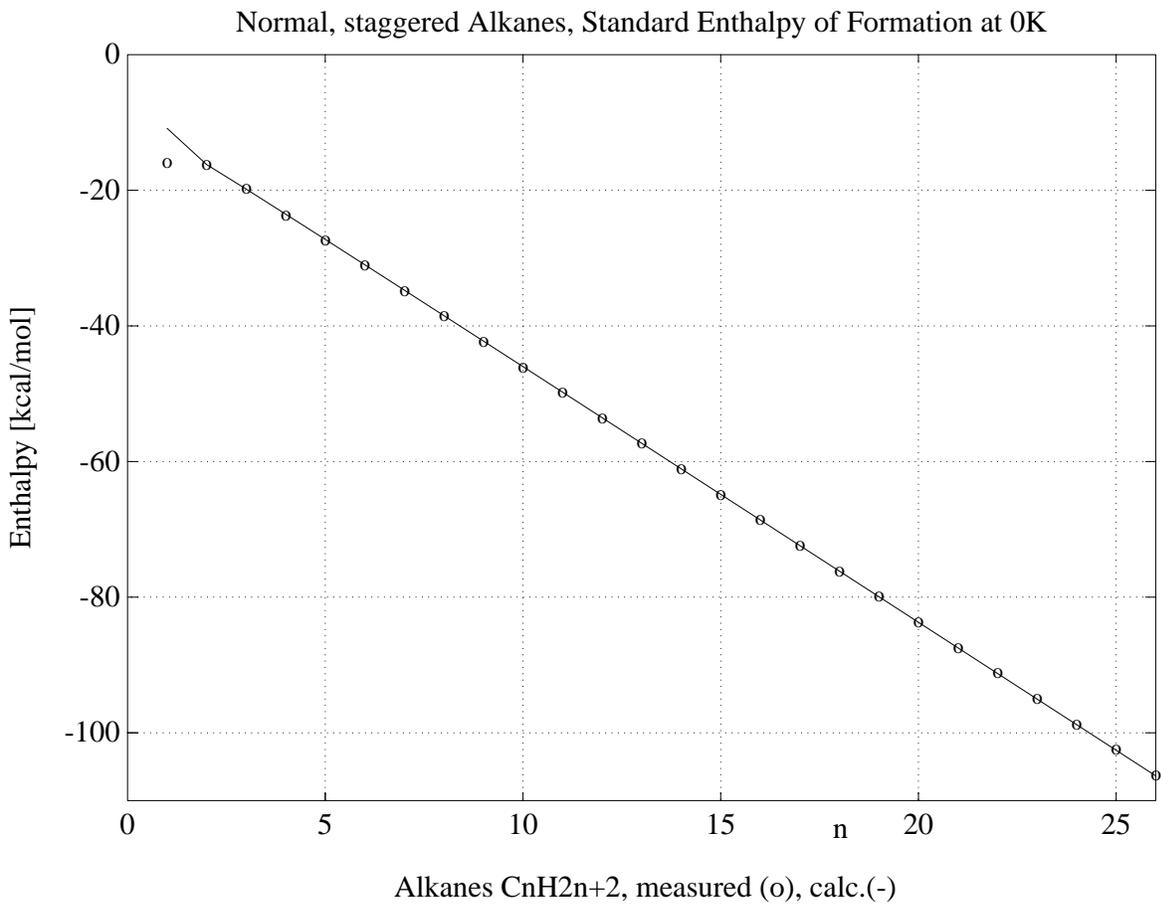
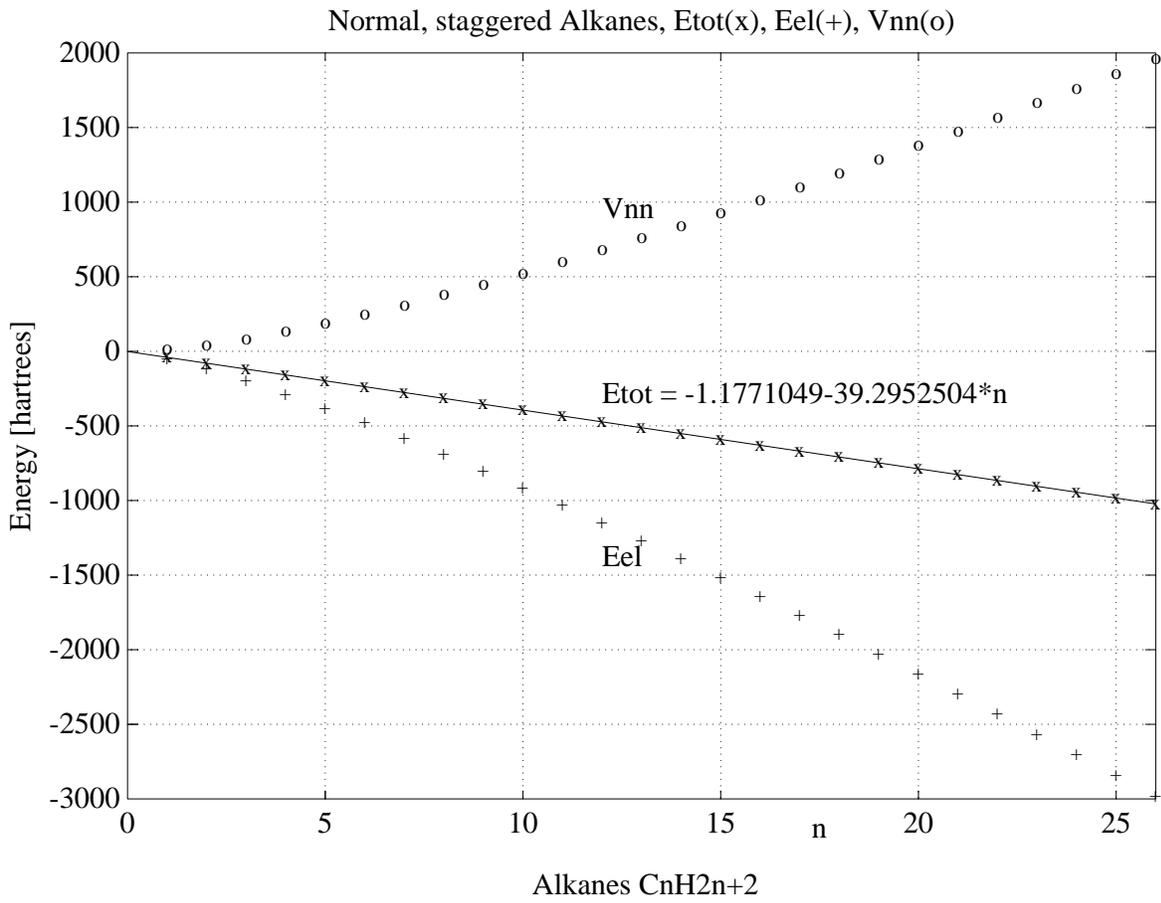
	LiH	BeH2	BH3	CH4	Property
R<Z> Å	0.2937	0.2188	0.1723	0.1402	Radius of He core
R<Z-H> Å	1.0990	0.8411	0.7344	0.6622	Radius of Z-H cloud
R<Z-L> Å	-	-	-	-	Radius of lone pair
d<Z-H> Å	1.6397	1.3328	1.1909	1.0892	distance Z-H
< HZH °	-	180.0000	120.0000	109.4712	angle H-Z-H
< LZL °	-	-	-	-	angle LoneP-Z-LoneP
BE kcal/mol	56.3	69.2	88.3	98.2	Mean Thermod.BondEn.

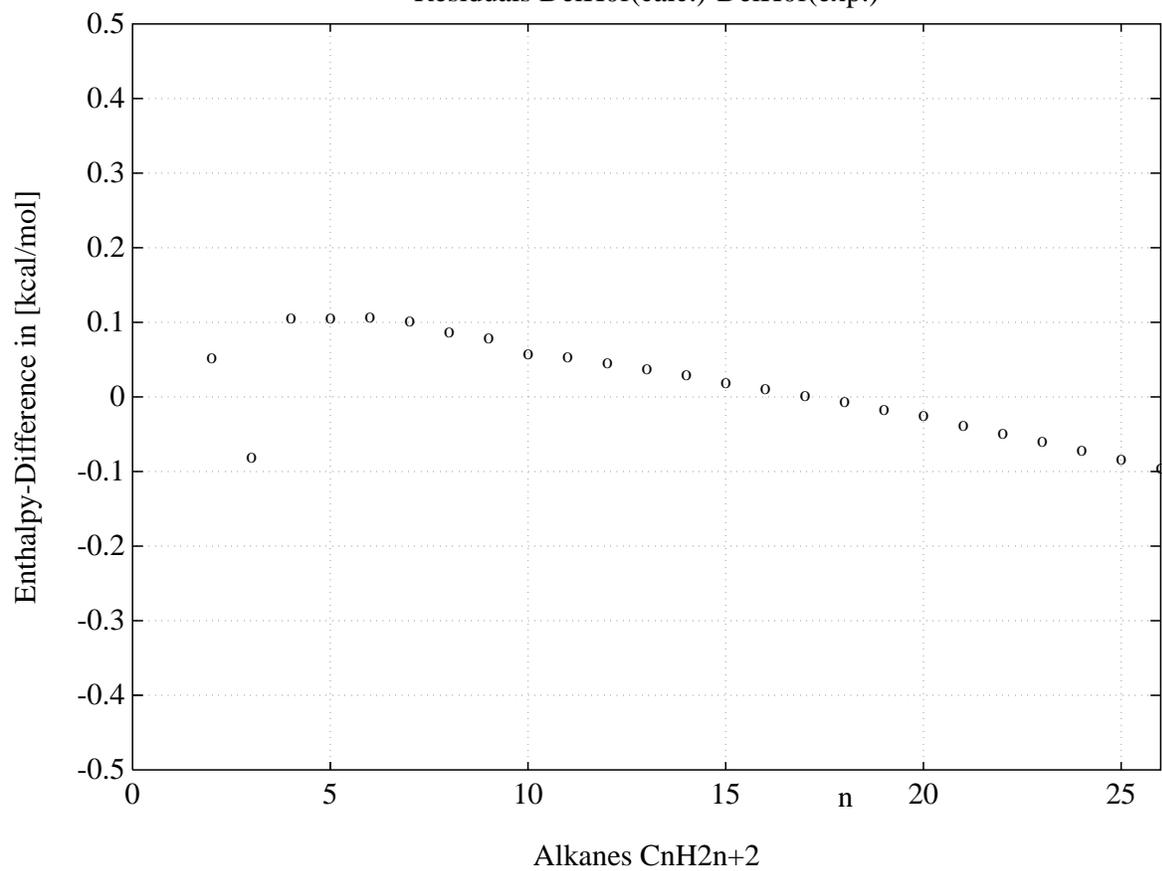
	CH4	NH3	H2O	HF	Property
R<Z> Å	0.1402	0.1125	0.0943	0.0821	Radius of He core
R<Z-H> Å	0.6622	0.5935	0.5383	0.5202	Radius of Z-H cloud
R<Z-L> Å	-	0.7168	0.5954	0.4390	Radius of lone pair
d<Z-H> Å	1.0892	1.0126	0.9447	0.9109	distance Z-H
< HZH °	109.4712	105.8248	103.3440	-	angle H-Z-H
< LZL °	-	-	120.9655	114.2853	angle LoneP-Z-LoneP
BE kcal/mol	98.2	91.9	109.4	134.7	Mean Thermod.BondEn.

Upper table:  
 Parametrized with  
 G2-Energies from  
 Curtiss,  
 Raghavachari,  
 Redfern & Pople,  
 JCP 106,1063(1997).  
 The atomization  
 energies at 0 Kelvin  
 (D0) are within 0.1  
 kcal/mol of the G2  
 values and within 0.2  
 kcal/mol of the  
 experimental values  
 (where available).  
 Bondlengths are  
 within 0.01  
 Angstroms,  
 bondangles within  
 1-2 degrees of the  
 experimental values.  
 The parameters found  
 can be transported to  
 the classes of  
 hydrocarbons,  
 organic amines,  
 alcohols,  
 fluorocarbons with  
 only small loss of  
 precision.

Lower table is the  
 same parametrization  
 with G3-Theory from  
 Curtiss,Raghavachari,  
 Redfern & Pople,  
 JCP 109,7764(1998).



Residuals  $\Delta H_f^0(\text{calc.}) - \Delta H_f^0(\text{exp.})$



## Energy-Terms in Eh, 27.21 eV

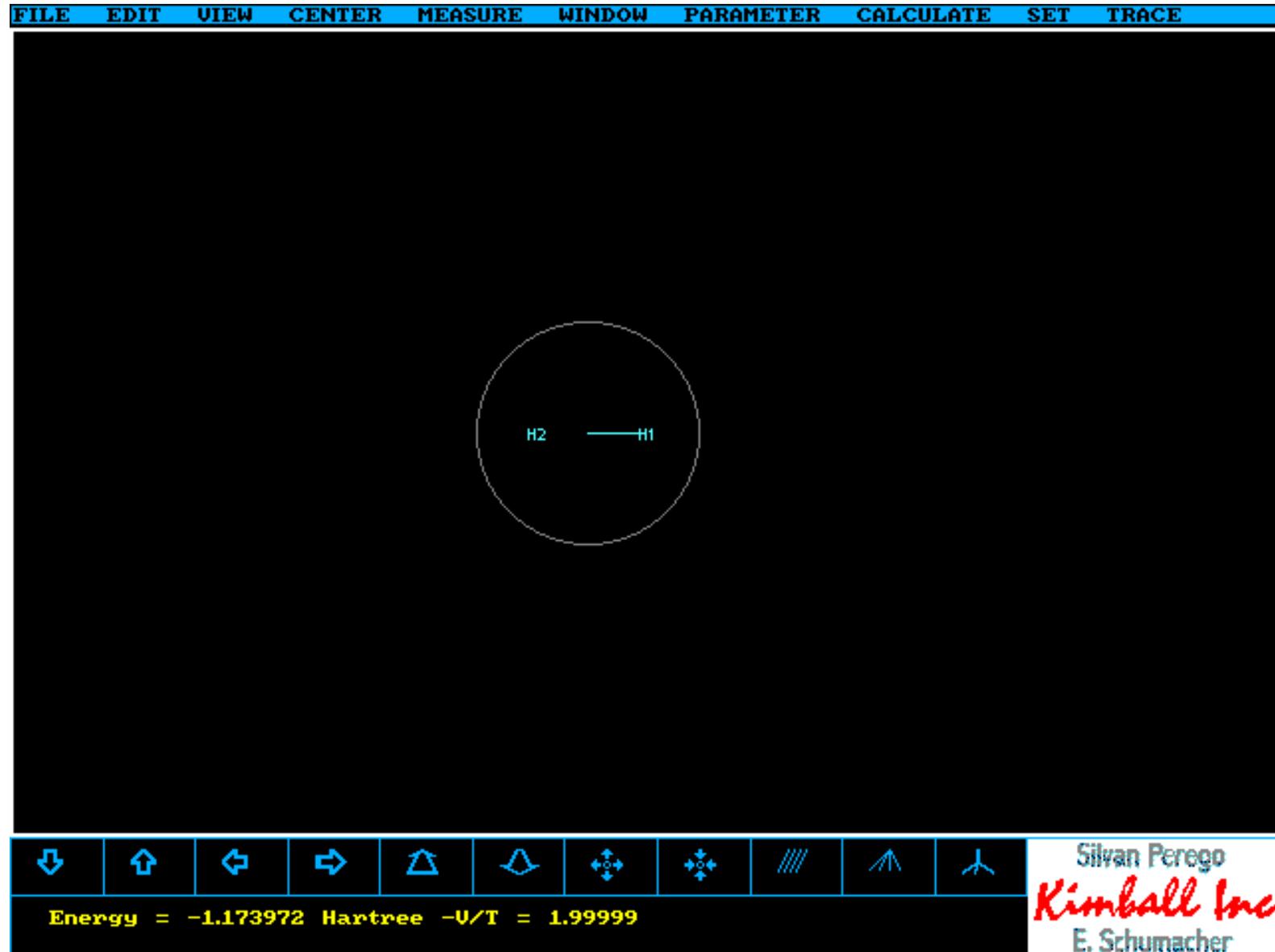
Etot	-7624.4563497	-U/T	1.999999979
Unn	24851.1837010	Eel	-32475.6400508
T	7624.4565063	U	-15248.9128560
Uel	-40100.0965570	Uee	27533.5140977
Une	-67633.6106548		

## Staggered C194H390 - Molecule

Angles HCH, CCH	109.4712	degrees	(given)
C-C distance	1.5323	Å	(calc.)
C-H distance	1.1057	Å	(calc.)
Total Energy	-207474.0529	eV	(calc.)
Energy of 194 C-Atoms	-199835.5200	eV	(exper.)
Energy of 390 H-Atoms	-5303.2200	eV	(exper.)
Atomization Energy	53853.2491	kcal/mol	(calc.)
Mean Bond Energy	92.3726	kcal/mol	(calc.)
$\Delta H_f^\circ$ at 0K	-740.90	kcal/mol	(calc.)

## H<sub>2</sub>, der Prototyp

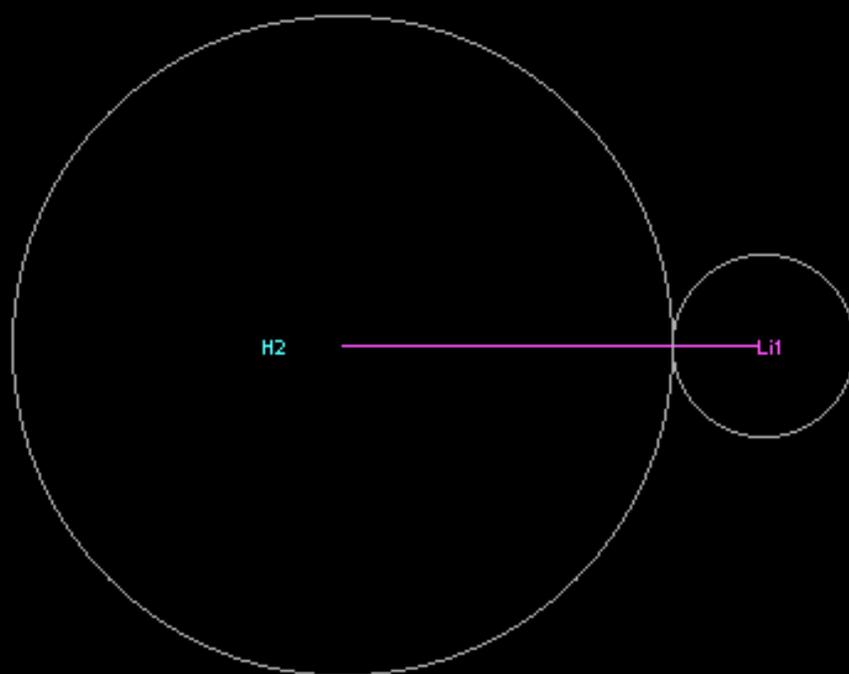
Ein molekulares Rechenprogramm, welches das H<sub>2</sub> Molekül *nicht* zu berechnen vermag, ist irgendwie unglaublich! Man wählt mit "Select a node" das H-Atom und in der linken Box, rechte Seite das Symbol mit Punkt und Strich. Nach "OK" plaziert man diesen Knoten auf dem Bildschirm und klickt auf *EDIT / Add H's*. Mit *PARAMETER / Find automatically* und *CALCULATE / Optimize* erhält man sofort das Resultat der folgenden Figur:



Daran ist besonders auffällig, dass die beiden Wasserstoffatome zwei Klassen angehören und das Optimierungsverfahren drei Variable besitzt. Der Grund ist völlig legitim: Das Rechenprogramm variiert die Positionen der beiden Protonen in der Wolke unabhängig voneinander und als dritte Variable den Kugelradius! Erst im Schlussresultat ist das eine um +0.696, das andere um -0.696 bohr von der Mitte entfernt und beide liegen auf einer Geraden durch den Kugelmittelpunkt. Die Summe dieser Exzentrizitäten ist nahezu gleich dem Kugelradius. Wenn man von der totalen Energie von -1.173972 die Energie zweier Wasserstoffatome subtrahiert bekommt man die Bindungsenergie im schwingungslosen Zustand, 4.73 eV oder 109.2 kcal/mol, ein sehr genauer Wert. Als Bindungsabstand wird 0.737 Angstr. erhalten. Dieses einfache Beispiel kann man auch von Hand rechnen und braucht nicht einmal einen Taschenrechner, siehe Einführung.

# Lithiumhydride molecule (d LiH 1.56 Angstr. found)

FILE EDIT VIEW CENTER MEASURE WINDOW PARAMETER CALCULATE SET TRACE

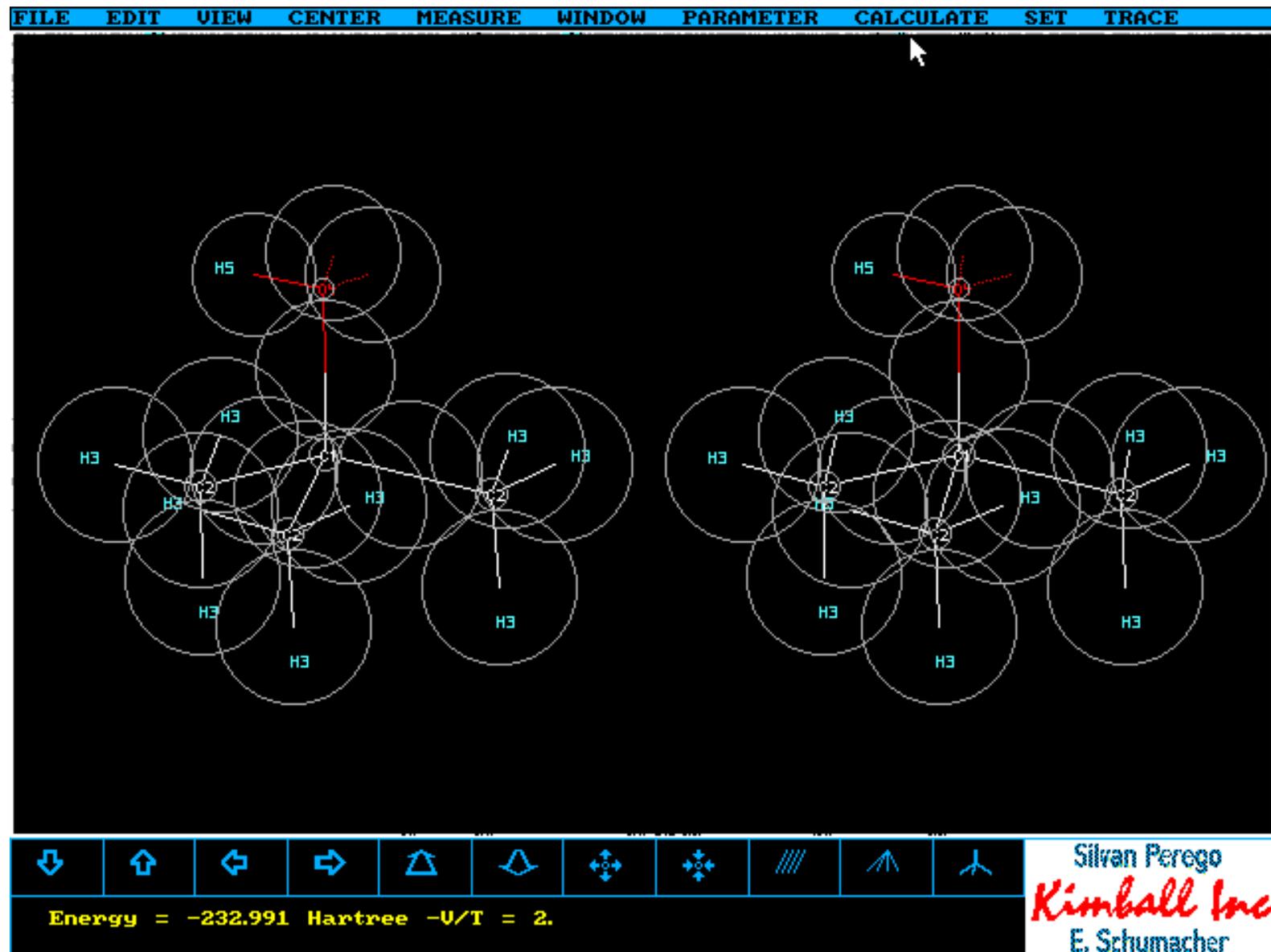


Energy = -7.962859 Hartree -U/T = 2.

Silvan Perego  
*Kimball Inc*  
E. Schumacher

## tert-Butanol

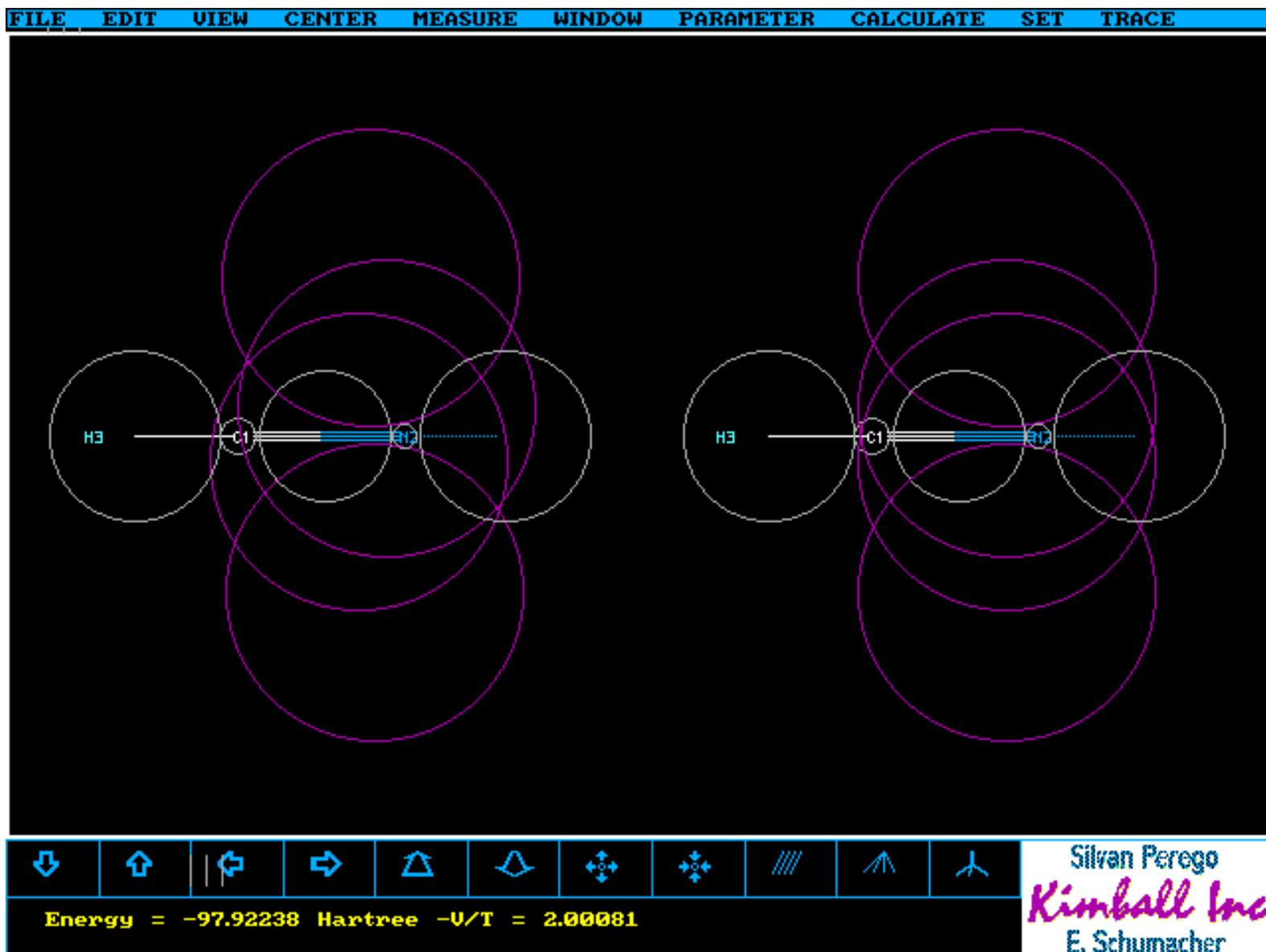
Dieses einfache Beispiel zeigt eine verzweigte aliphatische Gruppe und die Behandlung einer tertiären Hydroxogruppe. Wenn man dieses Skelett zusammensetzt und dann *EDIT / Add H's* klickt, so werden alle 10 H-Atome wie üblich in *eine* Klasse geworfen, während das Programm schon in der einfachsten Symmetrieanalyse merkt, dass zwei verschiedene Typen von C-Atomen vorliegen. Berechnet man dann das Molekül, so erhält man in wenigen Sekunden -232.9865 hartree mit  $-V/T = 2.00000$  und einem OH Abstand von 0.930 Angstr. Mit *PARAMETER / Make a new class* wird das H-Atom der Hydroxylgruppe in eine eigene Klasse getan und mit *PARAMETER / Edit a class* die Protonexzentrizität zur Optimierung angekreuzt. Man erhält das Resultat der folgenden Figur:

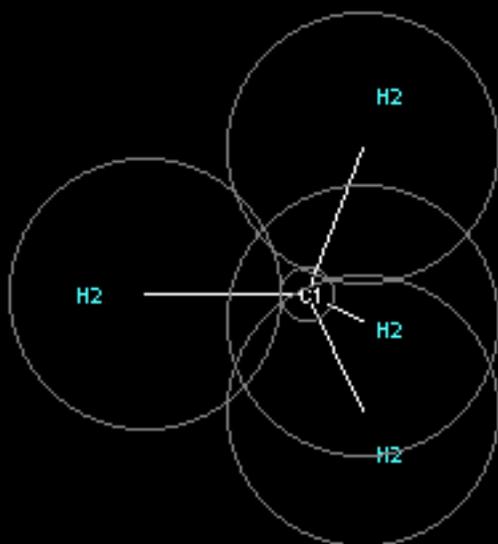


Die Gesamtenergie wird jetzt -232.9910 hartree und der OH-Abstand 0.953 Angstr., offensichtlich ein besserer Wert als der vorhergehende. Der Energieunterschied beträgt jedoch nur 4.5 millihartree oder 2.8 kcal/Mol. Die symmetriegerechte Zuordnung von Variablen bei Wasserstoffatomen lohnt sich somit meist nur marginal bezüglich der Energie. Bei Bindungslängen und -winkeln jedoch fast immer.

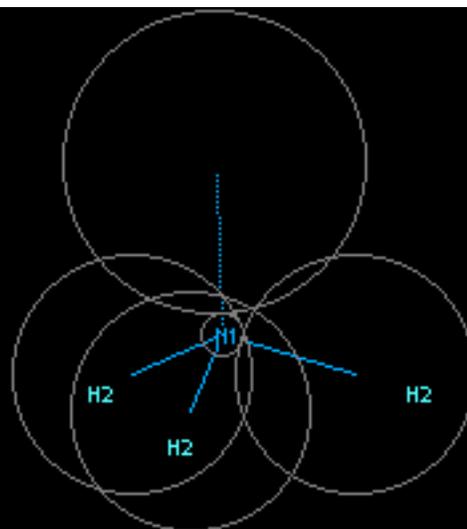
## Hydrocyanic acid

Here is a hetero-triple bond with reasonable result:

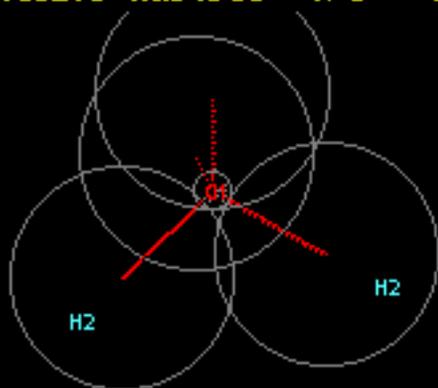


CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, and HF molecules

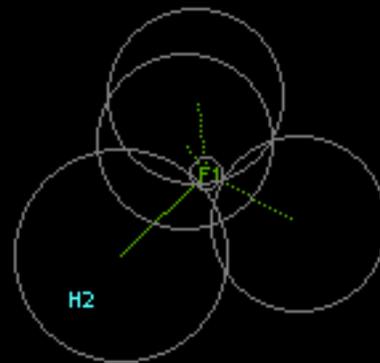
**-40.48276 Hartree -U/T = 1.99999**



**-56.551 Hartree -U/T = 2.**



**-76.45667 Hartree -U/T = 2.00000**



**-100.8145 Hartree -U/T = 2.00000**

**Summary of the computed properties:**

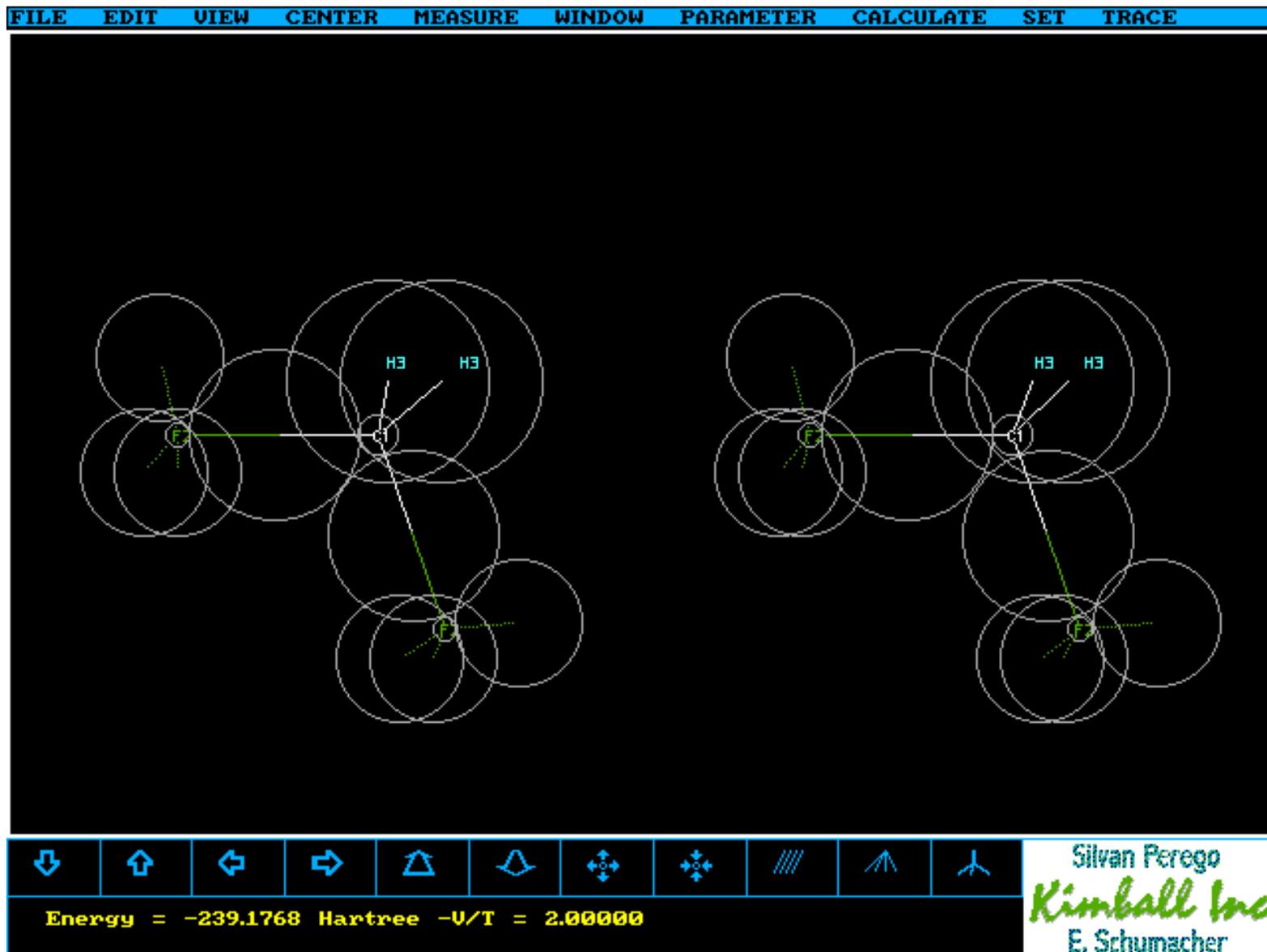
	CH4	NH3	H2O	HF	Property
R(Z)	0.1383	0.1141	0.0958	0.0822	Radius of He core
R(Z-H)	0.6691	0.5866	0.5436	0.5107	Radius of Z-H cloud
R(Z-L)	-	0.8018	0.6321	0.5382	Radius of lone pair
d(Z-H)	1.0978	1.0080	0.9580	0.9170	distance Z-H
< HZH	109.4712	107.2911	104.4804	-	angle H-Z-H
< LZL	-	-	121.0467	113.7554	angle LoneP-Z-LoneP
BE kJ/mol	405.1972	385.9779	458.8512	561.5152	Mean Thermod. BondEn.

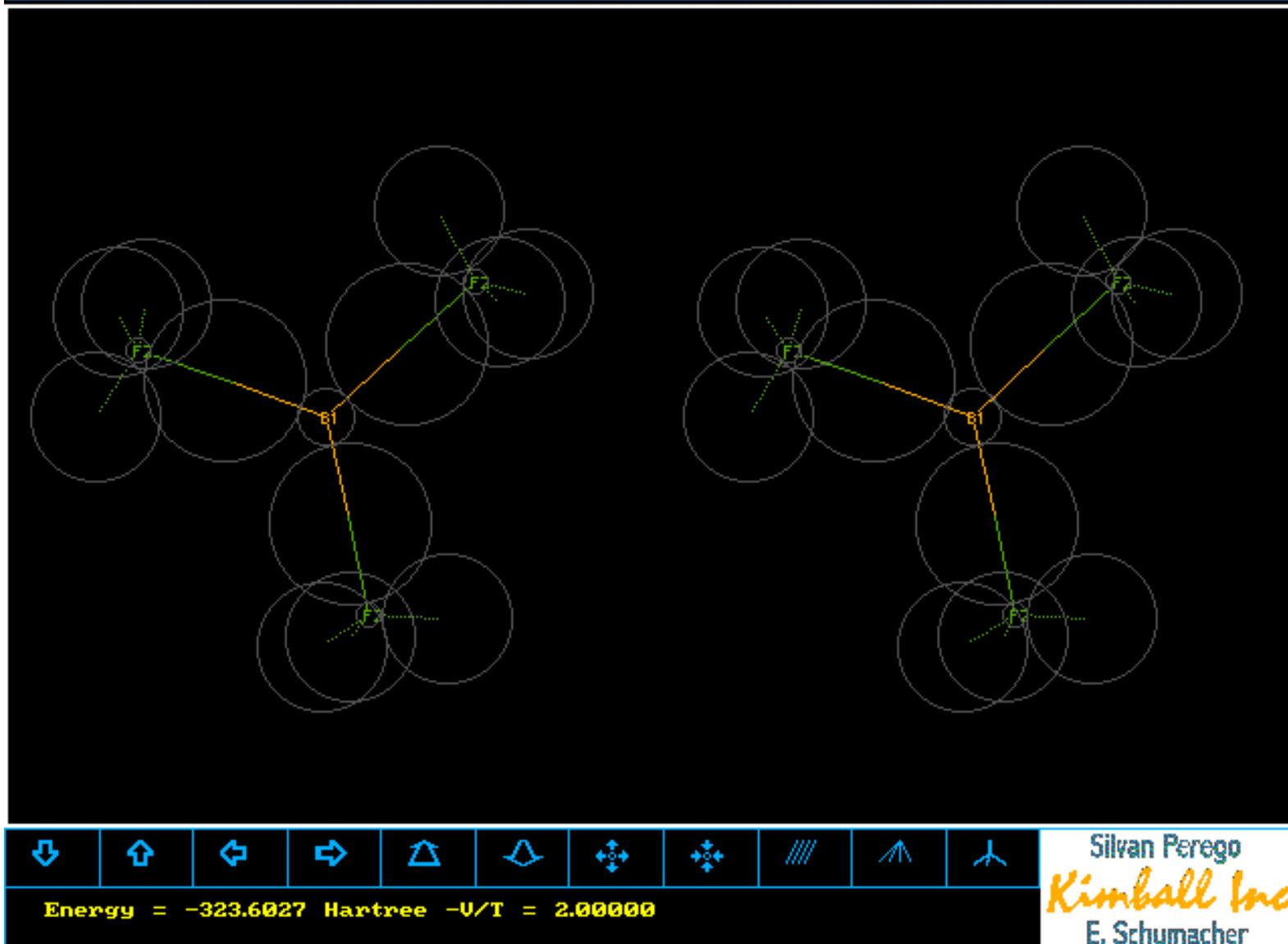
Since these molecules have been used for calibration of the set of parameters it is not surprising, that they reproduce exactly the known properties. It is, however, not trivial that Kimball's model is at all parametrizable considering the drastic simplification inherent in its assumptions. Even less trivial is the fact, that the parameters extracted from these four structures also lead to good total and bond energies. And even more: that they are transferable to the whole immense class of hydrocarbons, carbon-nitrogen, carbon-oxygen, carbon-fluorine etc. compounds. Of course, additional calibrations with C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> for the CC-bond and several others for the CN-, CO-, CF-, NN-, NO-, NF-, OO-, OF-, FF-bonds are necessary to do so.

## CH2F2, a polar molecule

One or the other colleague has pondered, that the Kimball model, if at all usable for any purpose, would certainly not be able to compute polar molecules. This remark was a reaction to our demonstration, that it could easily predict the heat of formation at zero Kelvin for all n-alkanes (tested to C140H282) to better than one kcal/mol when calibrated at methane and ethane.

This is the reason why so many of the samples given in the table are polar, or even very polar molecules. Here is difluoromethane:





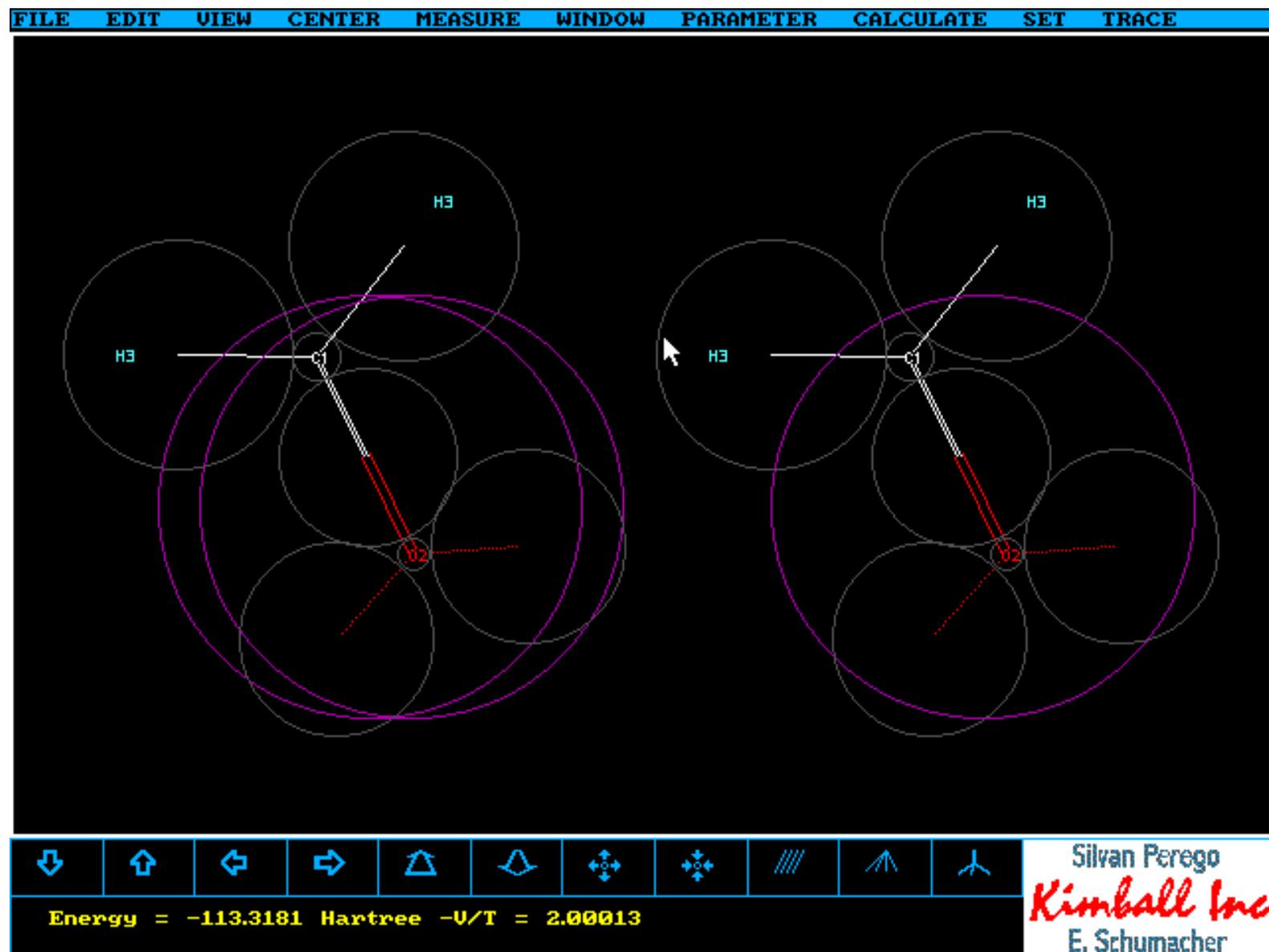
This is a stereo plot of a computation of the  $\text{BF}_3$  molecule with the program KIMBALL by Silvan Perego, diploma thesis at the University of Bern, "Untersuchungen eines heuristischen quantenchemischen Modells", April 1989. In the left lower corner the final total energy after automatic optimization is given. On the right of that number the virial  $V/T$  is documented. The molecular symmetry is calculated to be  $D_{3h}$ . The total energy -323.6027 hartree and the BF-distance of 1.310 Angstr. compare with the following ab initio results:

Program (runtime: optimize)	Model Chemistry, Basis	Total energy d(BF)	(V/T)	
KIMBALL (standard parameters)	"Spherical Clouds", homogeneous density	-323.6027	(-2.00000)	1.310
Gaussian 94W	RHF/6-21G	-322.73052 1.3317	(-2.0014)	
Gaussian 94W	RHF/6-31+G(D)	-323.20893 1.3022	(-2.0026)	
Gaussian 94W	CBS-4	-324.29112 1.3285	(-2.0012)	

[Gamess and GamessPC](#) , [Gaussian 94](#)

**Formaldehyde:** This "pièce de résistance" of all quantum chemical programs (ESS) is here shown as a result of Kimball's heuristic "spherical cloud" model. It takes about 2 sec to optimize geometry and obtain the energy minimum by Silvan Perego's program KIMBALL (diploma thesis, University of Bern, April 1989). The input is trivially simple. Just choose "EDIT/add nodes" from a graphical table, add H-atoms automatically, click "CALCULATE/optimize" and there it goes. You can watch the optimization of the clouds while the energy minimum is searched. This comes out to be -113.4998 as compared to Gaussian 94, RHF/STO-3G, -112.3543, and RHF/6-31G(d), -113.8637 hartree (for the last energy see J.B. Foresman & A. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd ed., Gaussian Inc, Pittsburgh, USA 1996, page 17).

Below stereo plot of the final structure. The " $\pi$ " clouds are in magenta, above and below the  $\sigma$ -skeleton. Watch their placement nearer to the more electronegative O-atom (a parameter of the automatic optimization).

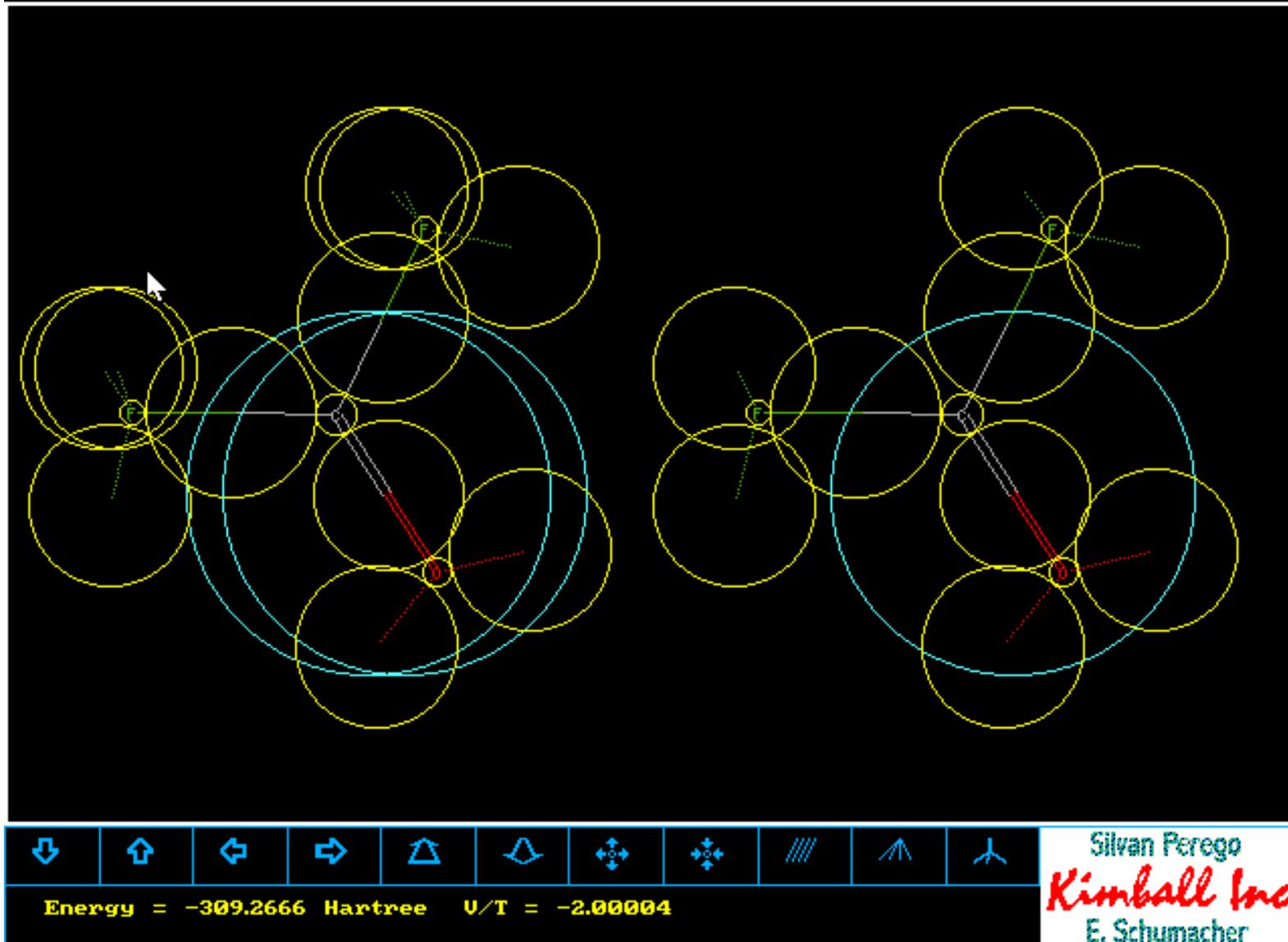


An improved set of parameters gives the following results for Formaldehyde:

Etot	-114.5398868	-V/T	2.0000000
Vnn	31.1032805	Eel	-145.6431674
T	114.5398869	V	-229.0797737
Vel	-260.1830542	Vee	69.9219783
Vne	-330.1050325		

Formaldehyde

```
-----  
C-O distance          1.2303 Angstrom (calc.)  
C-H distance          1.0792 Angstrom (calc.)  
Angle H-C-O           116.9492 degrees (calc.)  
Total Energy          -3116.8195 eV (calc.)  
Energy of C-Atom      -1030.0800 eV (exper.)  
Energy of O-Atom      -2043.7940 eV (exper.)  
Energy of 2 H-Atoms   -27.1960 eV (exper.)  
Total Bond Energy     363.1907 kcal/mol (calc.)  
-----
```



This is a stereo plot of a computation of the F<sub>2</sub>CO molecule with the program KIMBALL by Silvan Perego, diploma thesis at the University of Bern, "Untersuchungen eines heuristischen quantenchemischen Modells", April 1989. In the left lower corner the final total energy after automatic optimization is given. On the right of that number the virial V/T is documented. The molecular symmetry is calculated to be C<sub>2v</sub>. The total energy -309.2666 hartree compares with the following ab initio results:

Program (runtime: optimize)	Model Chemistry, Basis	Total energy	(V/T)
KIMBALL (standard parameters)	"Spherical Clouds", homogeneous density	-309.2666	(-2.00004)
Gaussian 94W	RHF/STO-3G	-307.30794	(-2.0118)
Gaussian 94W	RHF/6-21G	-311.14186	(-2.0006)
Gaussian 94W	B3LYP/6-311+G(3df,2p)	-311.62472	(-2.0027)

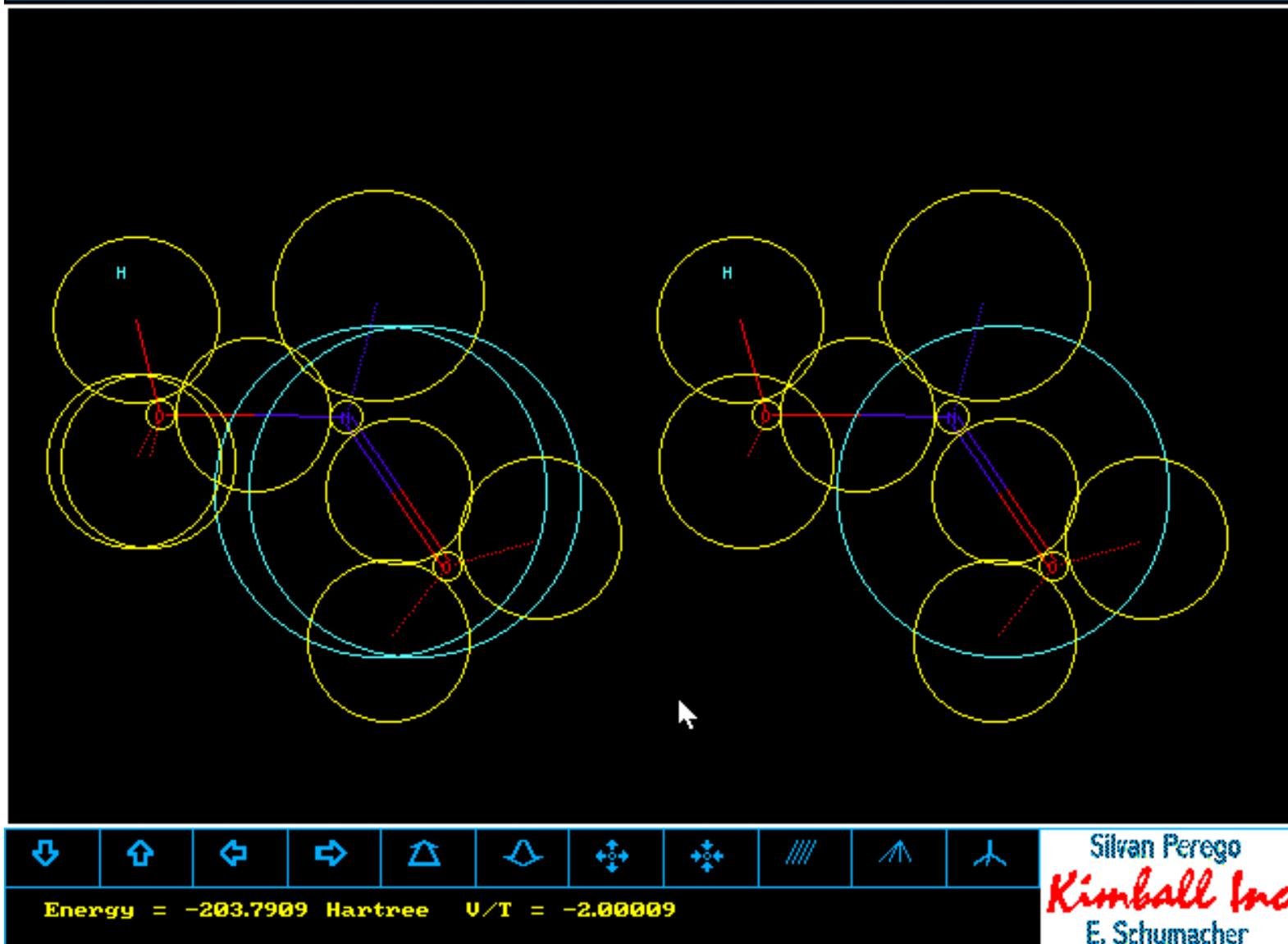
All the computations find the symmetry C<sub>2v</sub>. Here are distances in Angstroms and angles in degrees for comparison:

Program	d(C=O)	d(C-F)	angle(OCF)
KIMBALL	1.2026	1.3256	122.19

G94W/RHF/STO-3G	1.2084	1.3473	125.05
G94W/RHF/6-21G	1.1720	1.3267	125.79
G94W/RHF/6-31+G(D)	1.1570	1.2916	125.80

[Gamess and GamessPC](#) , [Gaussian 94](#)





This is a stereo plot of a computation of the [HONO\(trans\)](#) molecule with the program KIMBALL by Silvan Perego, diploma thesis at the University of Bern, "Untersuchungen eines heuristischen quantenchemischen Modells", April 1989. In the left lower corner the final total energy after automatic optimization is given. On the right of that number the virial  $V/T$  is documented. The molecular symmetry is calculated to be Cs. The total energy -203.7909 hartree compares with the following ab initio results:

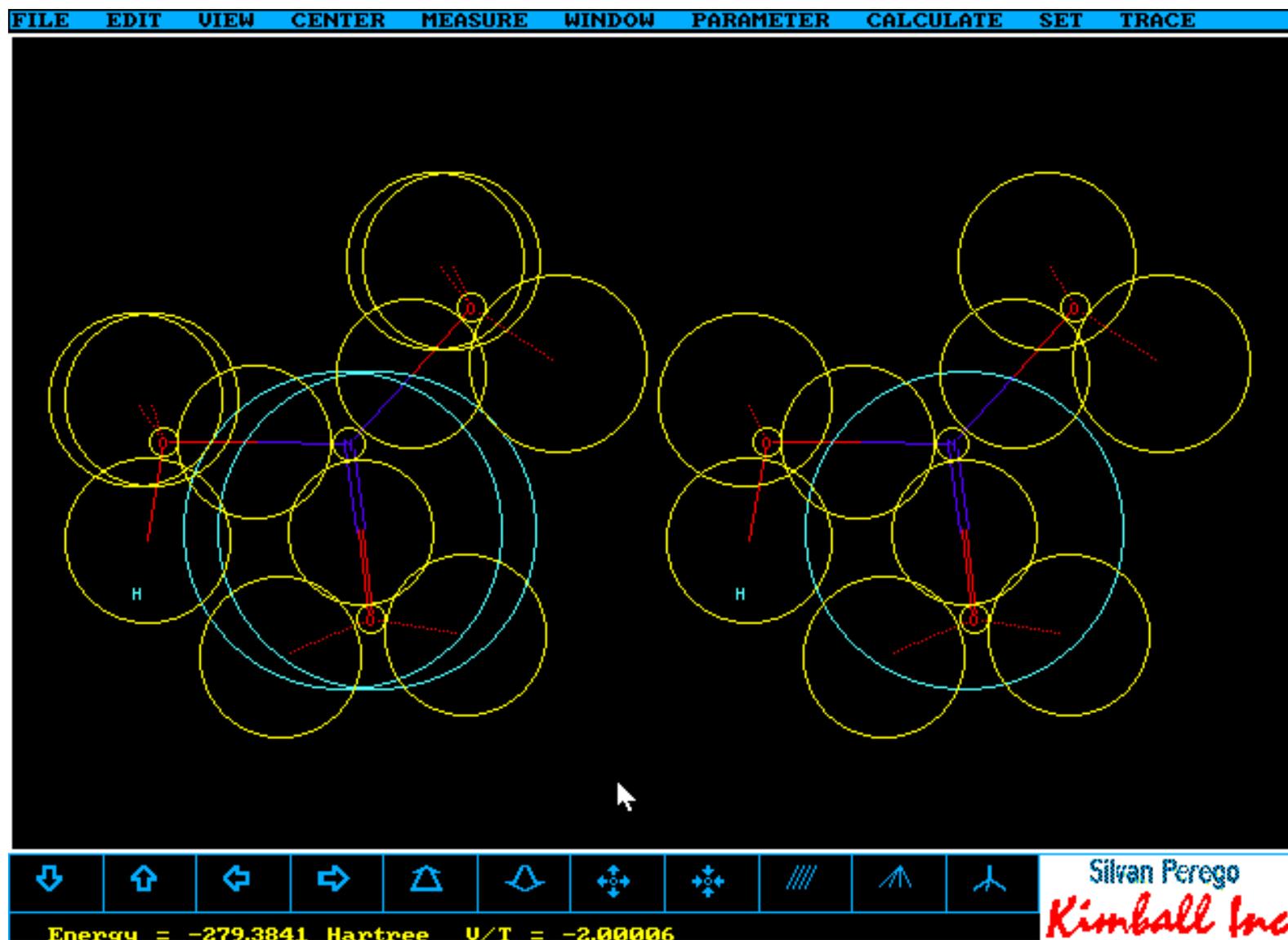
Program (runtime: optimize)	Model Chemistry, Basis	Total energy	(V/T)
KIMBALL (standard parameters)	"Spherical Clouds", homogeneous density	-203.7909	(-2.00009)
GAMESS (for PC) + Virial scaling	RHF/STO-3G	-201.92153	(-2.0000007)
GAMESS (for PC) + Virial scaling	RHF/6-31G	-204.521945	(-2.0000004)
Gaussian 94W	RHF/STO-3G	-201.91560	(-2.0107)
Gaussian 94W	RHF/6-31G	-204.521940	(-1.9997)
Gaussian 94W	B3LYP/6-311+G(3df,2p)	-205.785981	(-2.0032)

[Gamess and GamessPC](#) , [Gaussian 94](#)

**Nitric acid molecule:** The figure is a result of Kimball's heuristic "spherical cloud" model. It takes about 10 sec to optimize geometry and obtain the energy minimum by Silvan Perego's program KIMBALL (diploma thesis, University of Bern, April 1989). The input is trivially simple. Just choose "EDIT/add nodes" from a graphical table, add H-atoms automatically, click "CALCULATE/optimize" and there it goes. You can watch the optimization of the clouds while the energy minimum is searched. This comes out to be -279.3841 as compared to ab initio programs in the table:

Program	Method/Basisset	Total Energy (hartree)	Virialratio -V/T
Kimball (standard params.)	Spherical "Clouds", homogen.	-279.3841	2.00006
Gaussian94W	UHF/6-31+G(d)	-279.45369679	2.0028
Gamess-PC	UHF/6-31G (NDFUNC=1, DFFSP=.T.)	-279.453696801	2.0028
Gamess-PC	as above, but with virial scaling	-279.45467049	2.0000001

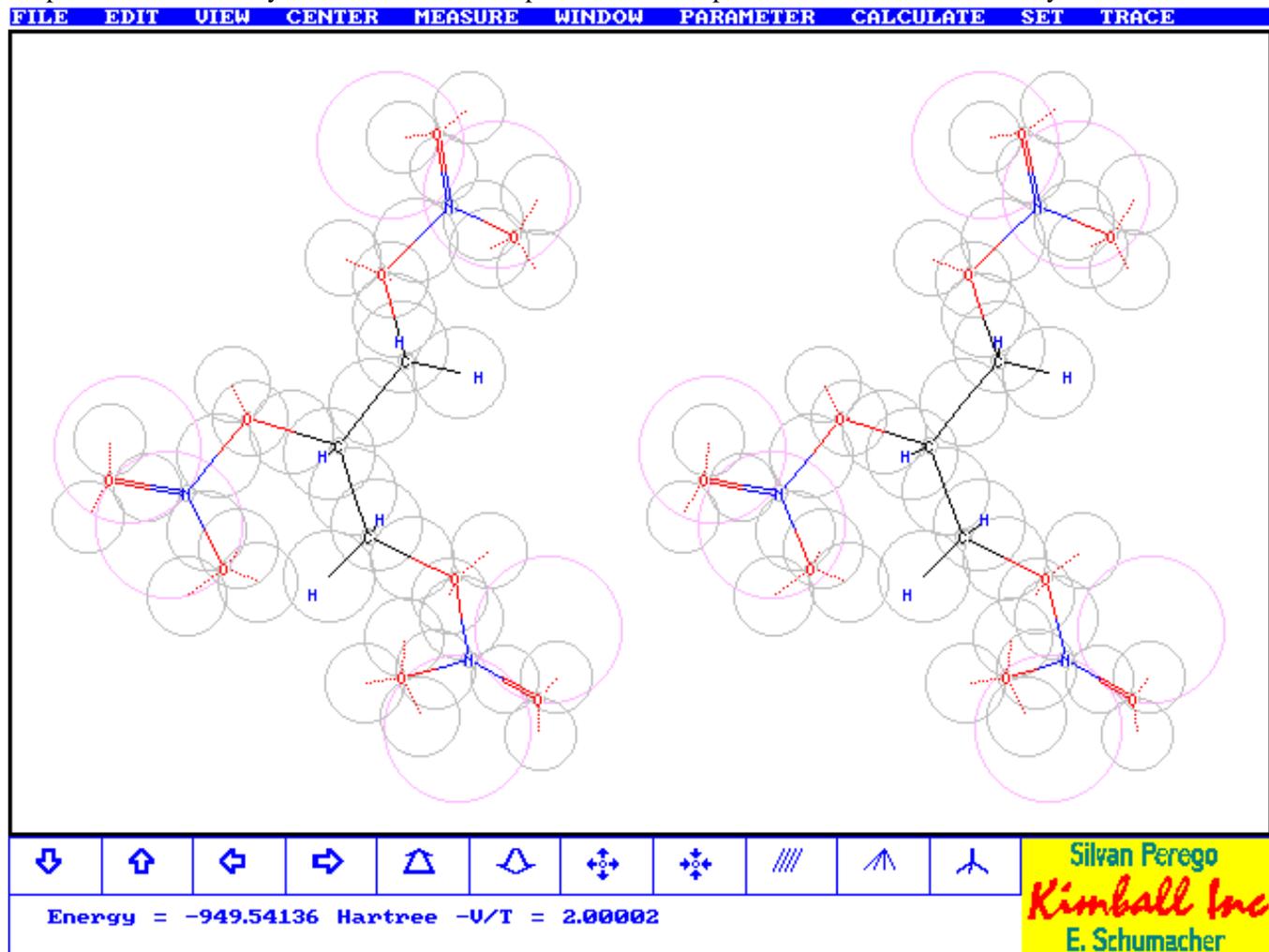
Below stereo plot of the final Kimball structure. The " $\pi$ " clouds are in cyan, above and below the  $\sigma$ -skeleton. All the methods find the same point group and very similar geometries (compare [F2CO](#) ).





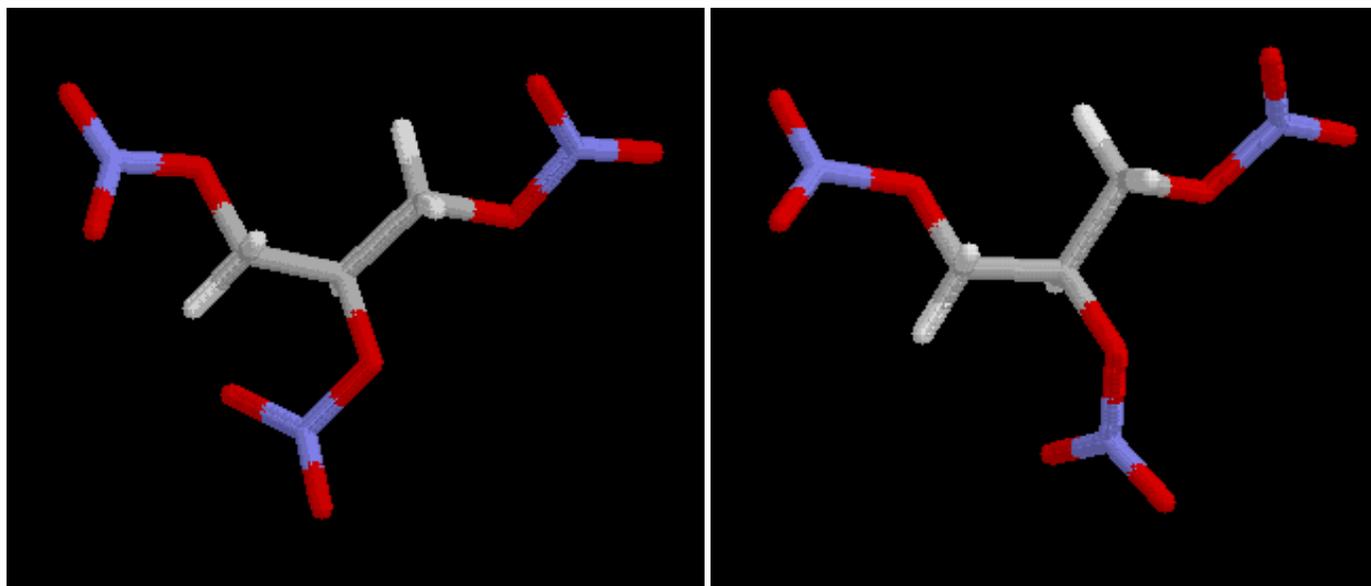
## Glyceroletrinitrate "Nitroglycerole" C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>

Here's some "explosive" news. We show the optimized structure by Kimball.exe and compare it with the optimized structures obtained by Gaussian94 and the model



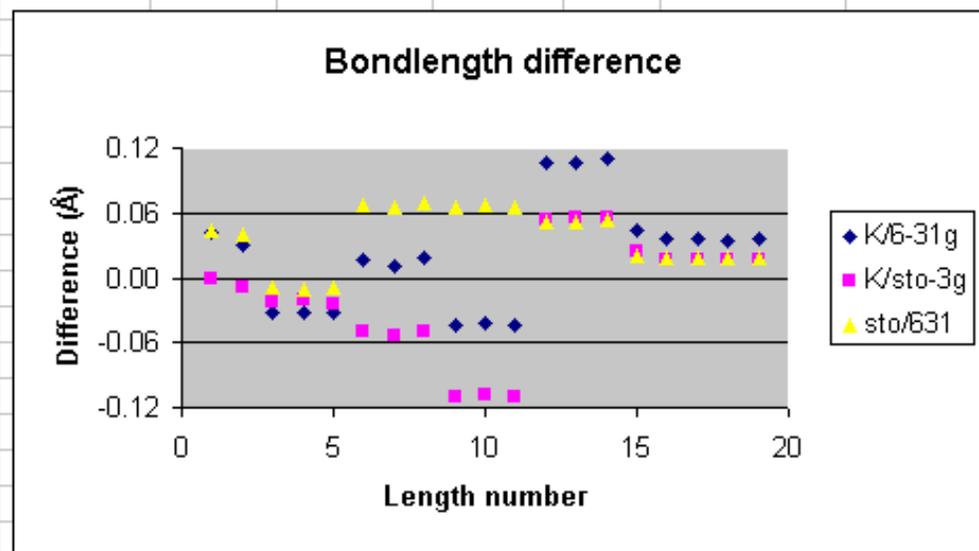
chemistries RHF/Sto-3G and RHF/6-31G:

This is a comparison of the computed overall structure, left for Kimball.exe, right for G94W RHF/6-31G, starting from the Kimball structure, but optimized. The vibrational analysis produces a stable stationary state.



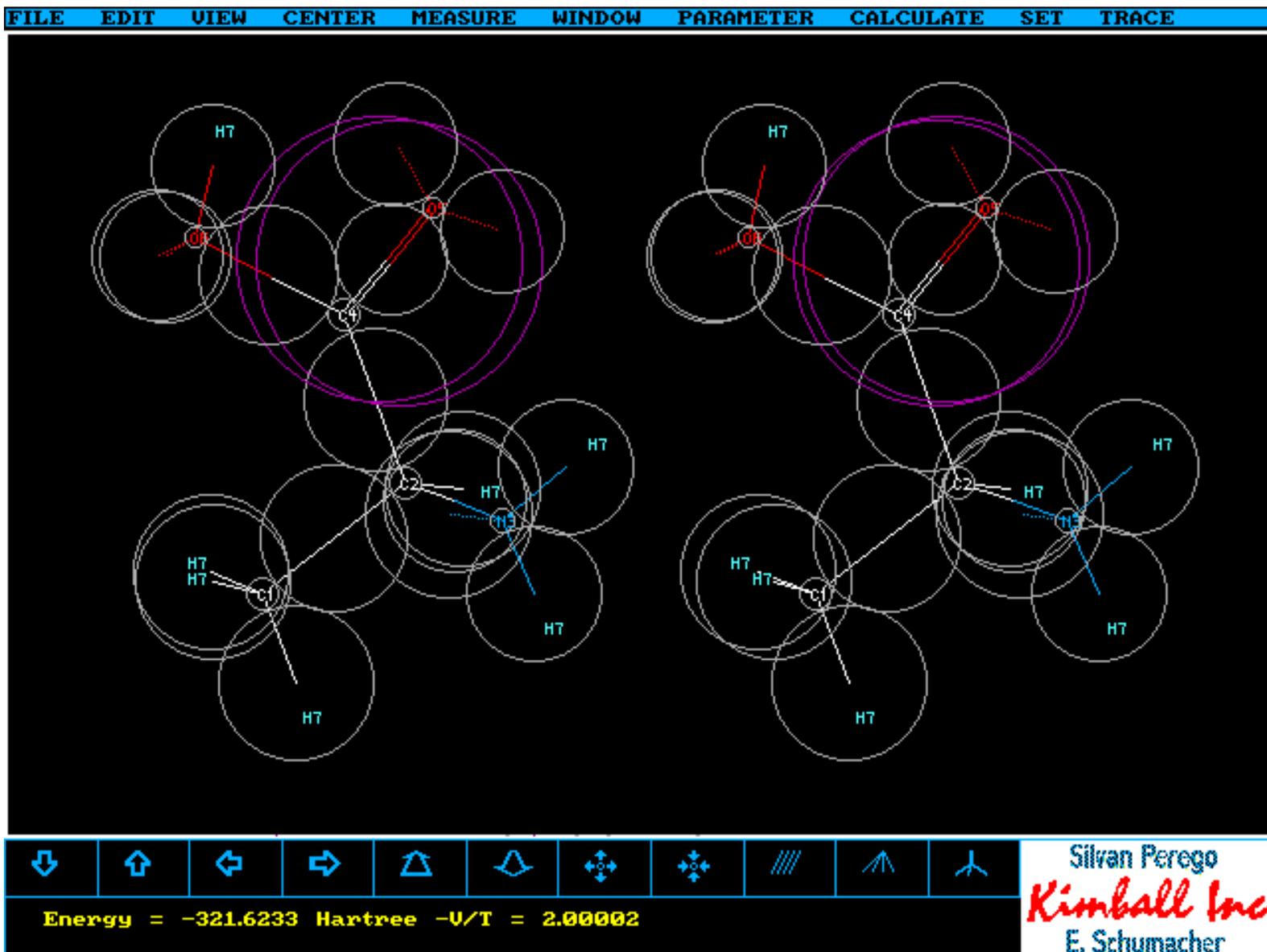
<b>Glycerotrinitrate</b>													
Comparison Kimball, RHF/6-31g and Sto-3G opt structures: <b>distances</b> in Å													
Name	Definition	Kimball	6-31G,opt	Difference	squared	Sto-3G,opt	Difference	squared	Comments	Atom-Nr.	Atoms	sto/3g - 6/31g	squared
R1	R(2,1)	1.5496	1.5075	0.0421	0.001772	1.5513	-0.0017	0.000003		1	C	0.0438	0.001918
R2	R(3,1)	1.5496	1.5188	0.0308	0.000949	1.5581	-0.0085	0.000072		2	C	0.0393	0.001544
R3	R(4,3)	1.4268	1.4591	-0.0323	0.001043	1.4502	-0.0234	0.000548		3	C	-0.0089	0.000079
R4	R(5,1)	1.4325	1.4648	-0.0323	0.001043	1.4533	-0.0208	0.000433		4	O	-0.0115	0.000132
R5	R(6,2)	1.4268	1.4588	-0.0320	0.001024	1.4505	-0.0237	0.000562		5	O	-0.0083	0.000069
R6	R(7,4)	1.3845	1.3686	0.0159	0.000253	1.4352	-0.0507	0.002570		6	O	0.0666	0.004436
R7	R(8,5)	1.3845	1.3730	0.0115	0.000132	1.4376	-0.0531	0.002820		7	N	0.0646	0.004173
R8	R(9,6)	1.3845	1.3652	0.0193	0.000372	1.4351	-0.0506	0.002560		8	N	0.0699	0.004886
R9	R(10,7)	1.1556	1.2001	-0.0445	0.001980	1.2660	-0.1104	0.012188		9	N	0.0659	0.004343
R10	R(11,8)	1.1556	1.1970	-0.0414	0.001714	1.2643	-0.1087	0.011816		10	O	0.0673	0.004529
R11	R(12,9)	1.1556	1.2002	-0.0446	0.001989	1.2658	-0.1102	0.012144		11	O	0.0656	0.004303
R12	R(13,8)	1.3290	1.2225	0.1065	0.011342	1.2746	0.0544	0.002959		12	O	0.0521	0.002714
R13	R(14,9)	1.3290	1.2219	0.1071	0.011470	1.2733	0.0557	0.003102		13	O	0.0514	0.002642
R14	R(15,7)	1.3290	1.2196	0.1094	0.011968	1.2726	0.0564	0.003181		14	O	0.0530	0.002809
R15	R(16,1)	1.1194	1.0755	0.0439	0.001927	1.0956	0.0238	0.000566		15	O	0.0201	0.000404
R16	R(17,2)	1.1117	1.0763	0.0354	0.001253	1.0949	0.0168	0.000282		16	H	0.0186	0.000346
R17	R(18,2)	1.1117	1.0760	0.0357	0.001274	1.0950	0.0167	0.000279		17	H	0.0190	0.000361
R18	R(19,3)	1.1117	1.0771	0.0346	0.001197	1.0950	0.0167	0.000279		18	H	0.0179	0.000320
R19	R(20,3)	1.1117	1.0757	0.0360	0.001296	1.0944	0.0173	0.000299		19	H	0.0187	0.000350
R20	R(20,8)	2.2916	2.9981	-0.7065		2.8600	-0.5684		not bonded	20	H		

R21	R(20,13)	1.6208	2.7445	-1.1237	2.5453	-0.9245	not bonded				
<b>Means and their Standarderrors</b>				<b>0.0203</b>	<b>0.0126</b>	<b>-0.0160</b>	<b>0.0129</b>	for bond distances		<b>0.0371</b>	<b>0.0109</b>
<b>Energy terms (hartree):</b>											
One El.E.		-3386.1627	-3424.5019			-3377.4878					
Two El.E.		1358.0090	1404.9743			1392.0130					
Vnn		1078.6124	1066.9755			1045.0100					
<b>Etot</b>		<b>-949.5413</b>	<b>-952.5521</b>			<b>-940.4648</b>					
Vne		-4335.6947	-4377.5583			-4307.8087					
Vee		1358.0090	1404.9743			1392.0130					
Vnn		1078.6124	1066.9755			1045.0100					
V		-1899.0733	-1905.6085			-1870.7857					
T		949.5320	953.0564			930.3209					
"-V/T"		2.0000	1.9995			2.0109					
Eel		-2028.1537	-2019.5276			-1985.4747					
Vel		-2977.6856	-2972.5840			-2915.7957					



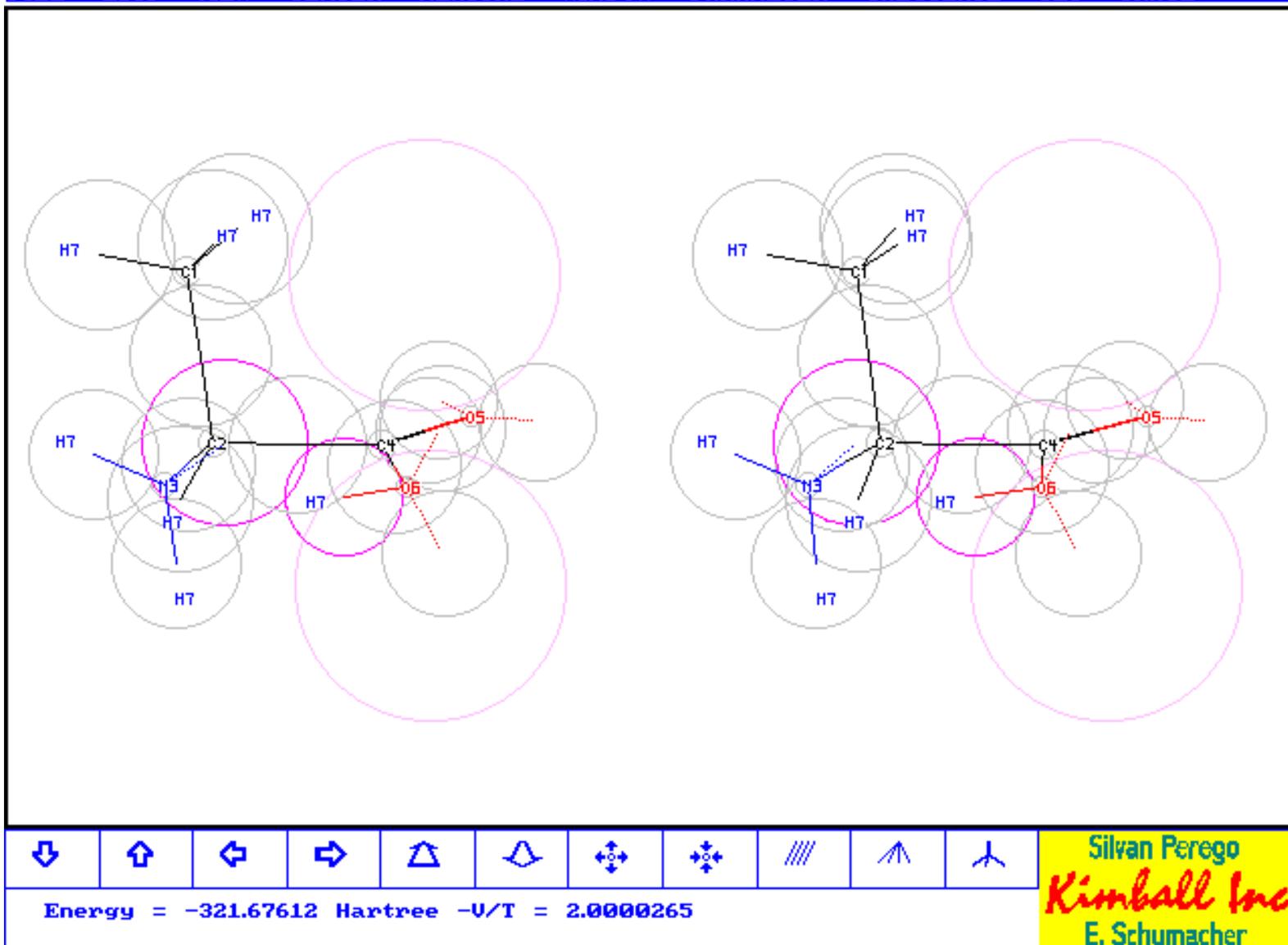
The overall geometry does not change much between Kimball and optimized RHF/6-31g. However, there are many changes in bond lengths. Their main characteristics is the exaggerated difference in the lengths of the formal N-O and N=O bonds with Kimball. Since Kimball does not allow partial double bonds, that is what creates the differences in length groups 6-8, 9-11, and 12-14. The yellow triangles are differences between optimized Sto-3G and 6-31G. For two out of the three NO-bonds Sto-3G comes out worse than Kimball in comparison to 6-31G! This is also demonstrated with the energetics (lower left corner), where the difference in total energy between Sto-3G and 6-31G is four times larger than that between Kimball and 6-31G.

Figure 1: S-Alanine:



A Kimball calculation in less than 1 minute gives you energy and structure of L-Alanine. The stereo plot allows to see the proper chirality. However, stereo plots can always be watched with the real image in front or behind the plane of projection. If you choose the 3D-image in front (place the index finger in front of your nose, focus on it by squinting, and move it towards the screen. Stop when the stereoimage hovers in the middle of the picture and in front of it), then you see S-Alanine. The stereo image (slightly) more distant than the plane of the monitor shows R-Alanine. Try it with your hand in front of your nose covering the right image for the left eye and the left image for the right eye and fuse the images by focusing to nearly infinity (it needs some training, but just relax!).

Figure 2:



This second calculation gives a molecule which is 33 kcal/mol more stable than the first. The carboxyl group has been turned around such that a hydrogen bridge N...O-H with the lone pair of the N-atom is formed (the two involved clouds are marked in magenta). You can do this turn-around with the final molecule structure and see directly the energy changes. It needs a short optimization to reach the result shown. By the way, this is now the enantiomer of the first molecule and NCCOOH are here coplanar. Try to view it with the stereoimage slightly behind the monitor screen. The magenta clouds are then in front and you see S-Alanine.

One of the new features of Kimball.exe is to use the Kimball model as a preprocessor for quantum chemistry programs. It supplies the Z-matrix (cartesian structure matrix) and gives results which can be used to check the professional programs. Kimball.exe can now automatically produce inputfiles for Gaussian98, Gamess, and Mopac which may immediately be run. Here [alanin.gjf](#) is shown for Gaussian98W:

```
#p rhf/6-31g scf=tight
```

```
Alanin      generated by Kimball.exe
```

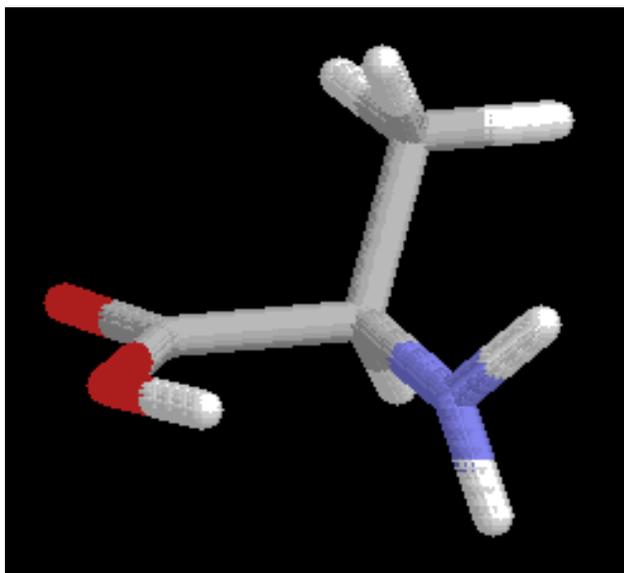
```
0 1
C  -0.3270316   1.366065   -0.4377297
C   0.1462877  -0.1022132  -0.4377297
N   1.62815    -0.1544847   -0.4377297
```

```

C   -0.515285   -0.8178274   0.7275701
O   -0.3020572  -1.976084    0.9367295
O   -1.43661    -0.4913615   1.793383
H   -1.443138   1.366065    -0.4377297
H    0.07342323  1.854949    -1.357687
H    0.07342323  1.854949     0.4822277
H   -0.170428   -0.6919056  -1.333172
H    1.882076   -1.132707    -0.4377297
H    1.929836    0.2212539   -1.326101
H   -1.538646   -1.2967      2.265698

```

The G98W-result, using this file with the Kimball geometry and the indicated model chemistry, is - 321.650819 hartree (in 3' 9"), which compares well with the Kimball result of -321.6233 hartree (in 1', geometry de novo). If the route section is changed to "rhf/6-31g scf=tight opt" the geometry is slightly adjusted and the total energy becomes -321.7164795 hartree (in 18' 49").



For the structure in the 2nd figure G98W gives -321.6395897 and after optimization (RHF/6-31g scf=tight opt) it becomes -321.7150139 hartree. The structure and the energy are very similar to that in figure 2. However, the hydrogen bridge is not "turned on" in the Gaussian result.

The mirror image of the optimized structure is shown as stickframe from RasWin:

This is another new feature of Kimball.exe: The following file gives the energy partition, a (here empty) list of chosen geometrical data, and a table of cartesian coordinates which can be extracted and used as input into various chemical drawing programs, like *RasWin* or [WebLab viewer](#):

### Alanin (figure 1) - Energies

-----  
 measured in Hartree

```

Nucleus-Nucleus      Vnn      :    245.0874
Electron-Electron    Vee      :    346.0137
Nucleus-Electron     Vne      :   -1234.3400
Electron potential    Vel      :   -888.3260
Electronic energy     Eel      :   -566.7107

Potential energy      V        :   -643.2386
Kinetic energy        T        :    321.6154

Total energy         Etot     :   -321.6233

Virial ratio          V/T     :   -2.000024

```

## Alanin - Interatomic Distances and Angles

## Alanin (figure 1) - Cartesian Coordinates

----- use below for RASWIN

13

C	-0.3270316	1.366065	-0.4377297
C	0.1462877	-0.1022132	-0.4377297
N	1.62815	-0.1544847	-0.4377297
C	-0.515285	-0.8178274	0.7275701
O	-0.3020572	-1.976084	0.9367295
O	-1.43661	-0.4913615	1.793383
H	-1.443138	1.366065	-0.4377297
H	0.07342323	1.854949	-1.357687
H	0.07342323	1.854949	0.4822277
H	-0.170428	-0.6919056	-1.333172
H	1.882076	-1.132707	-0.4377297
H	1.929836	0.2212539	-1.326101
H	-1.538646	-1.2967	2.265698

## S- and R-Valine

These molecules can be built very easily by **Kimball.exe**. If you just assemble the nodes without regard to stereochemistry you might get either the S- or the R-enantiomer. Optimize the structure to obtain the energy minimum. Now you don't have to repeat construction of the molecule and optimization if this is not what you wanted to produce. A special trick of Kimball.exe allows you simply to switch to the other enantiomer by mirroring the molecular skeleton at the plane of projection:

 click this symbol (repeatedly) with the right mouse button: The stereo effect of the projected structure is enhanced.

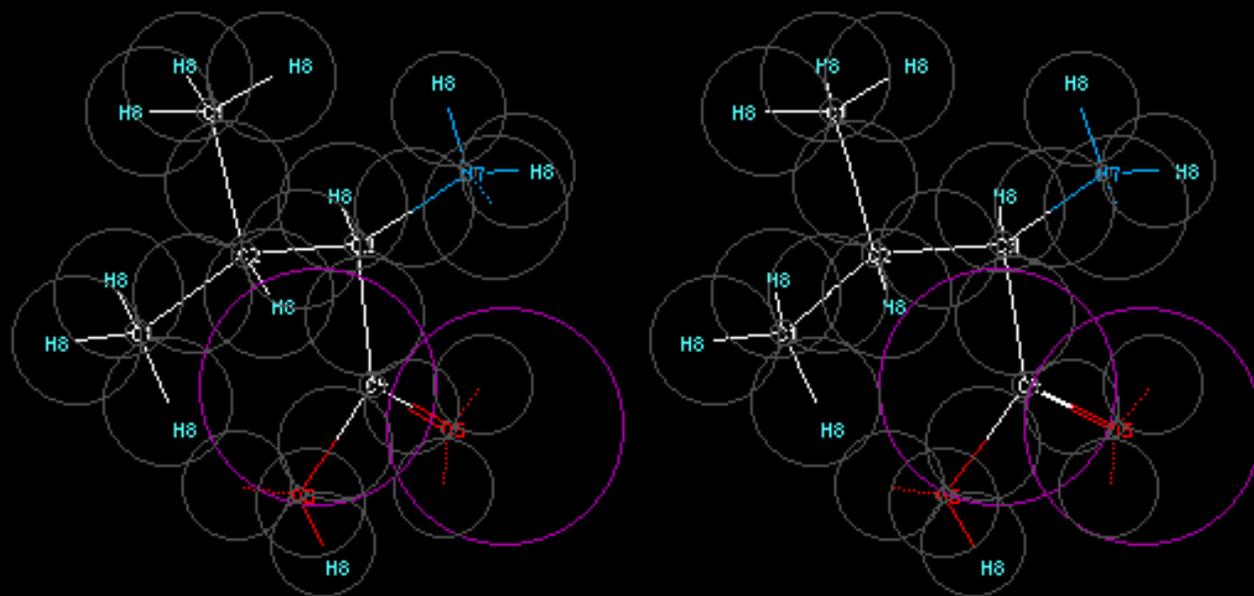
 click this symbol with the right mouse button to reduce the stereo effect. If you continue clicking, the molecule passes through the projection plane with zero extension in 3D-space and emerges as its mirror image. With the symbol above you can reverse this process.

With these two command buttons you may thus switch from one to the other chirality and back as often as you wish.

Depending on whether you are accustomed to view the 3D image nearer or farther to your eye than the monitor screen you will see the two following pictures with reversed, but opposite, chirality.

- They are looking like their label implies when you view the 3D image by squinting: Start with your index finger at your nose looking towards the screen. Try to focus on the index finger and move this slowly towards the screen until the 3D image hovers on your fingertip. This stereoimage matches the labels written in the following pictures. You can easily confirm the chirality by applying CIP rules.
- The other stereoimage is generated when you look at the left picture with the left eye and at the right picture with the right eye and try to fuse the two, slightly more distant than the monitor screen. Just relax and use a hand or a card board to separate the left and right images properly. If you are more accustomed to look at this stereoimage you will find the two chirality descriptors reversed.

# S-Valine



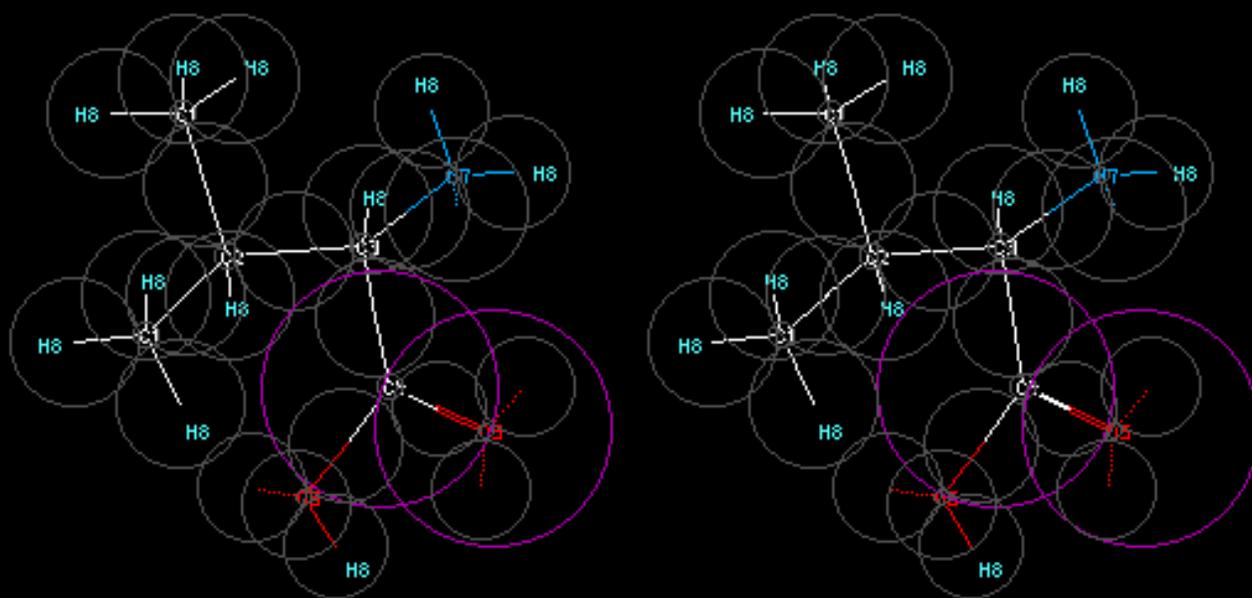
Energy = -407.3941 Hartree -U/T = 2.00001

Silvan Perego

*Kimball Inc*

E. Schumacher

# R-Valine



Energy = -407.3941 Hartree -U/T = 2.00001

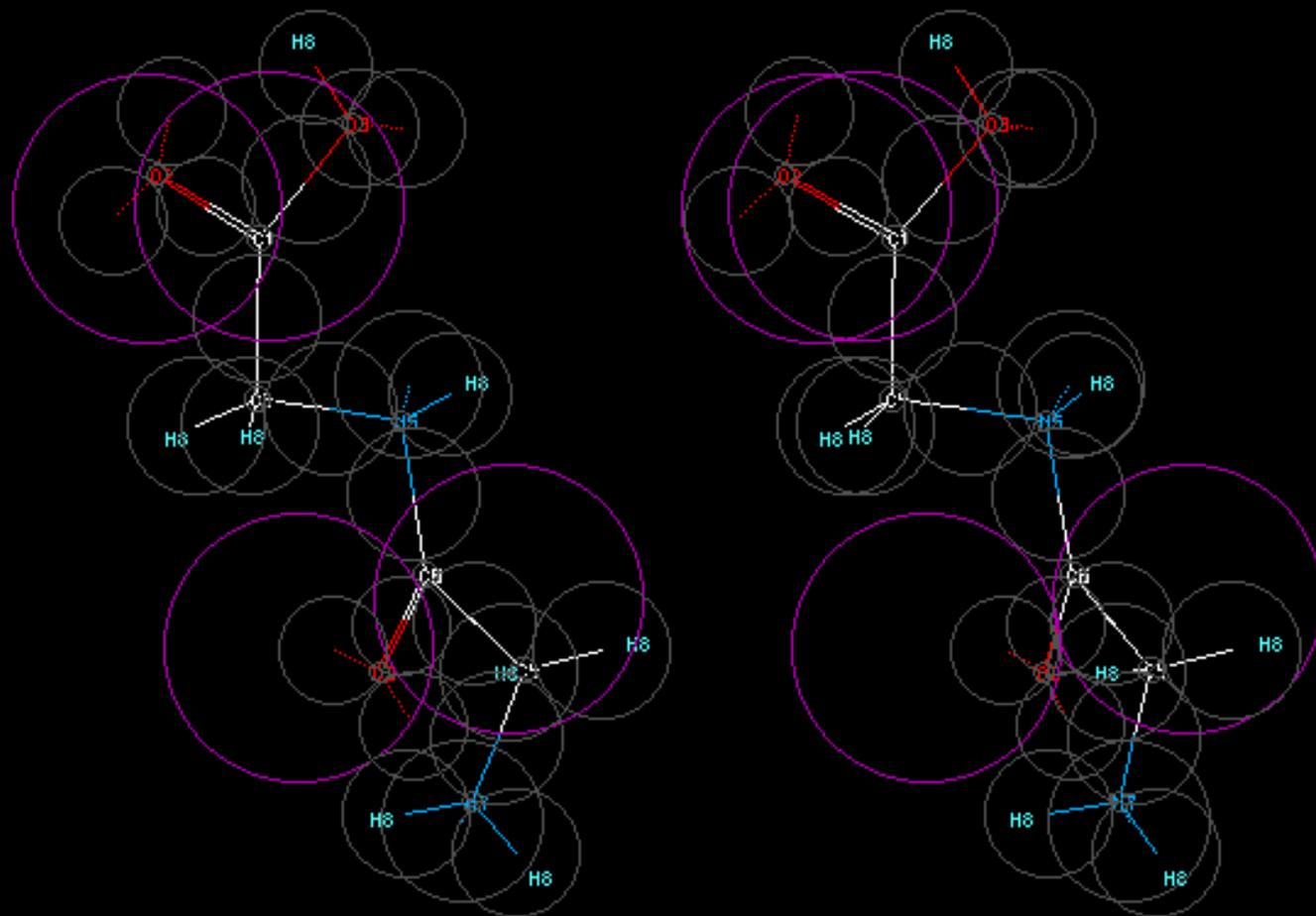
Silvan Perego

*Kimball Inc*

E. Schumacher

## Glycylglycine

FILE EDIT VIEW CENTER MEASURE WINDOW PARAMETER CALCULATE SET TRACE



Energy = -503.2989 Hartree -U/T = 2.00003

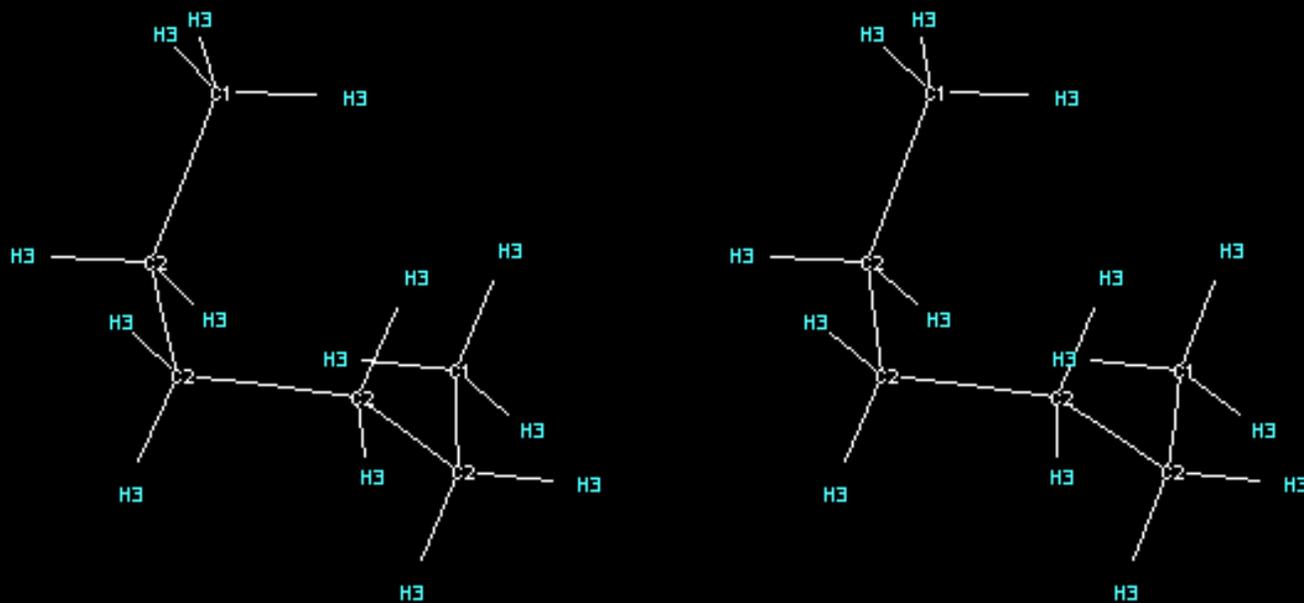
Glycylglycine

Silvan Perego

Kimball Inc  
E. Schumacher

# n-Hexane

FILE EDIT VIEW CENTER MEASURE WINDOW PARAMETER CALCULATE SET TRACE

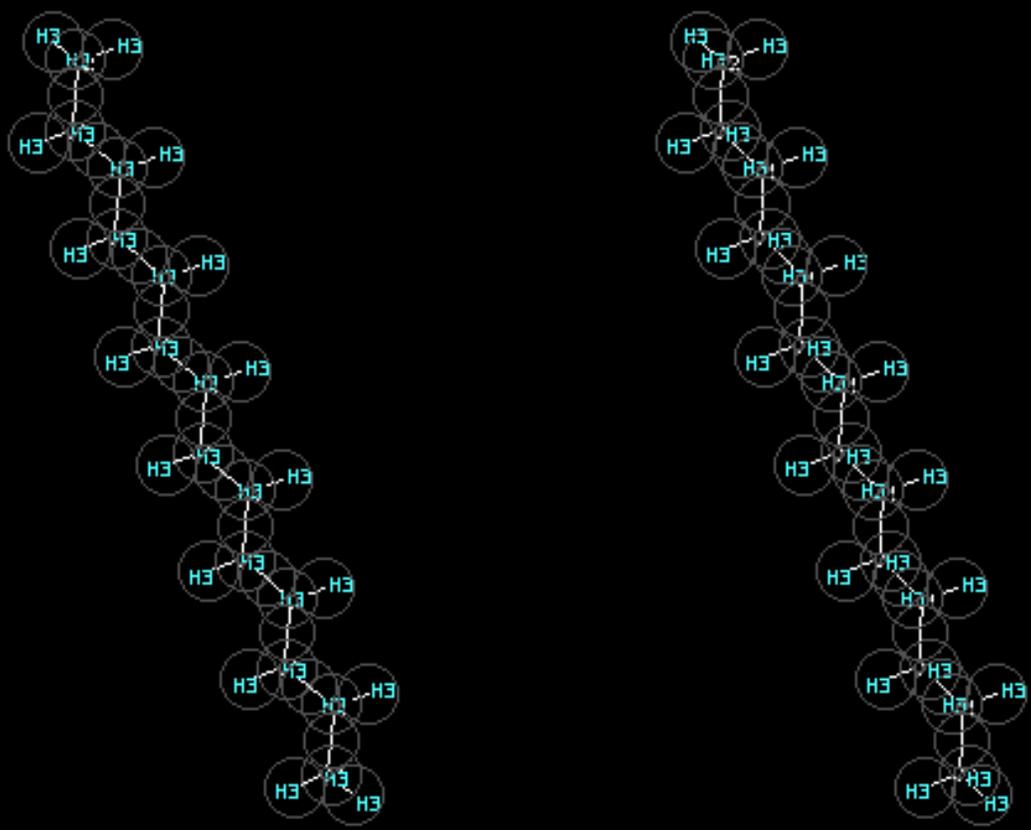


Energy = -236.4552 Hartree -U/T = 2.00000

Silvan Perego  
*Kimball Inc*  
E. Schumacher

# n-Alkanes: C14H30

FILE EDIT VIEW CENTER MEASURE WINDOW PARAMETER CALCULATE SET TRACE



											Silvan Perego <i>Kimball Inc</i> E. Schumacher
Energy = -550.029 Hartree -U/T = 2.000002											<b>C14H30</b>

MS-DOS ALKCORMP 100 - ALKCORP

Auto

Energy-Terms in Hartrees, 27.21 eV

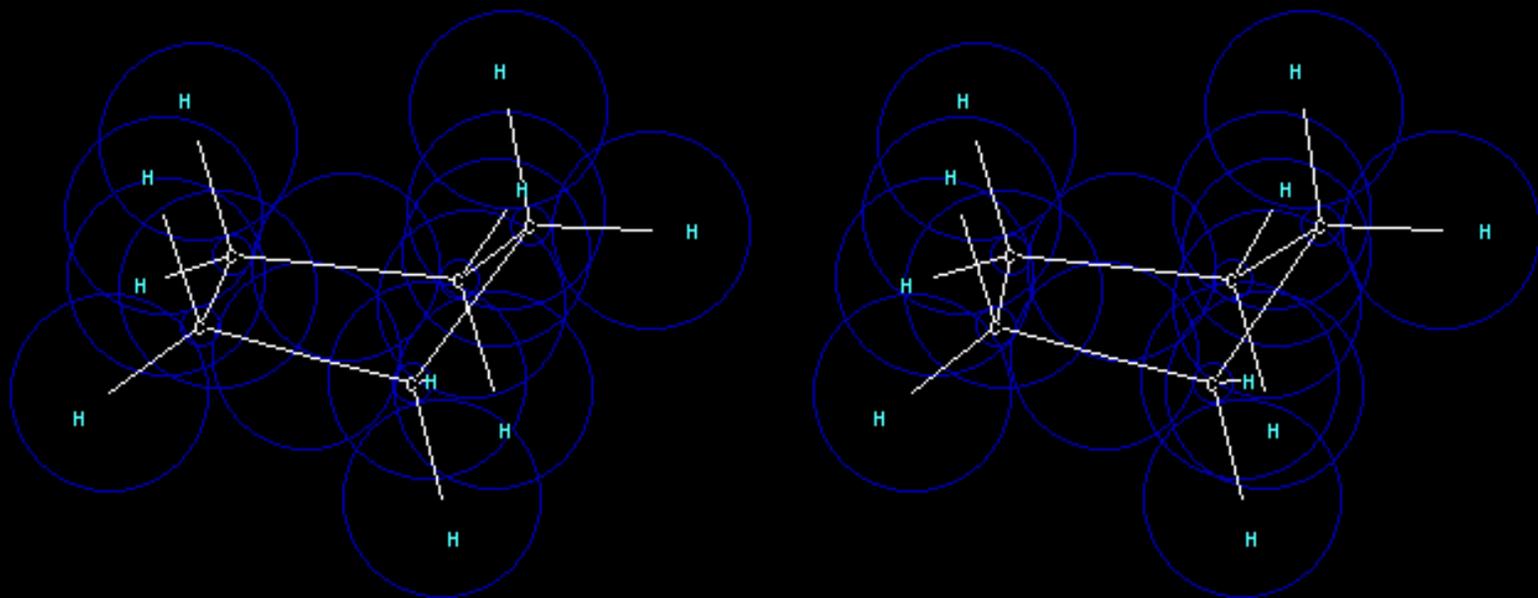
Etot	-3930.7023842	-U/T	2.000000020
U <sub>nn</sub>	11044.5746914	E <sub>e1</sub>	-14975.2770756
T	3930.7023046	U	-7861.4046888
U <sub>e1</sub>	-18905.9793802	U <sub>ee</sub>	12427.0505087
U <sub>ne</sub>	-31333.0298889		

Staggered C100H202 - Molecule			
Angles HCH, CCH	109.4712	degrees	<given>
C-C distance	1.5323	Å	<calc.>
C-H distance	1.1056	Å	<calc.>
Total Energy	-106960.9054	eV	<calc.>
Energy of 100 C-Atoms	-103008.0000	eV	<exper.>
Energy of 202 H-Atoms	-2746.7960	eV	<exper.>
Atomization Energy	27813.3651	kcal/mol	<calc.>
Mean Bond Energy	92.4032	kcal/mol	<calc.>
$\Delta H_f^\circ$ at 0K	-385.83	kcal/mol	<calc.>

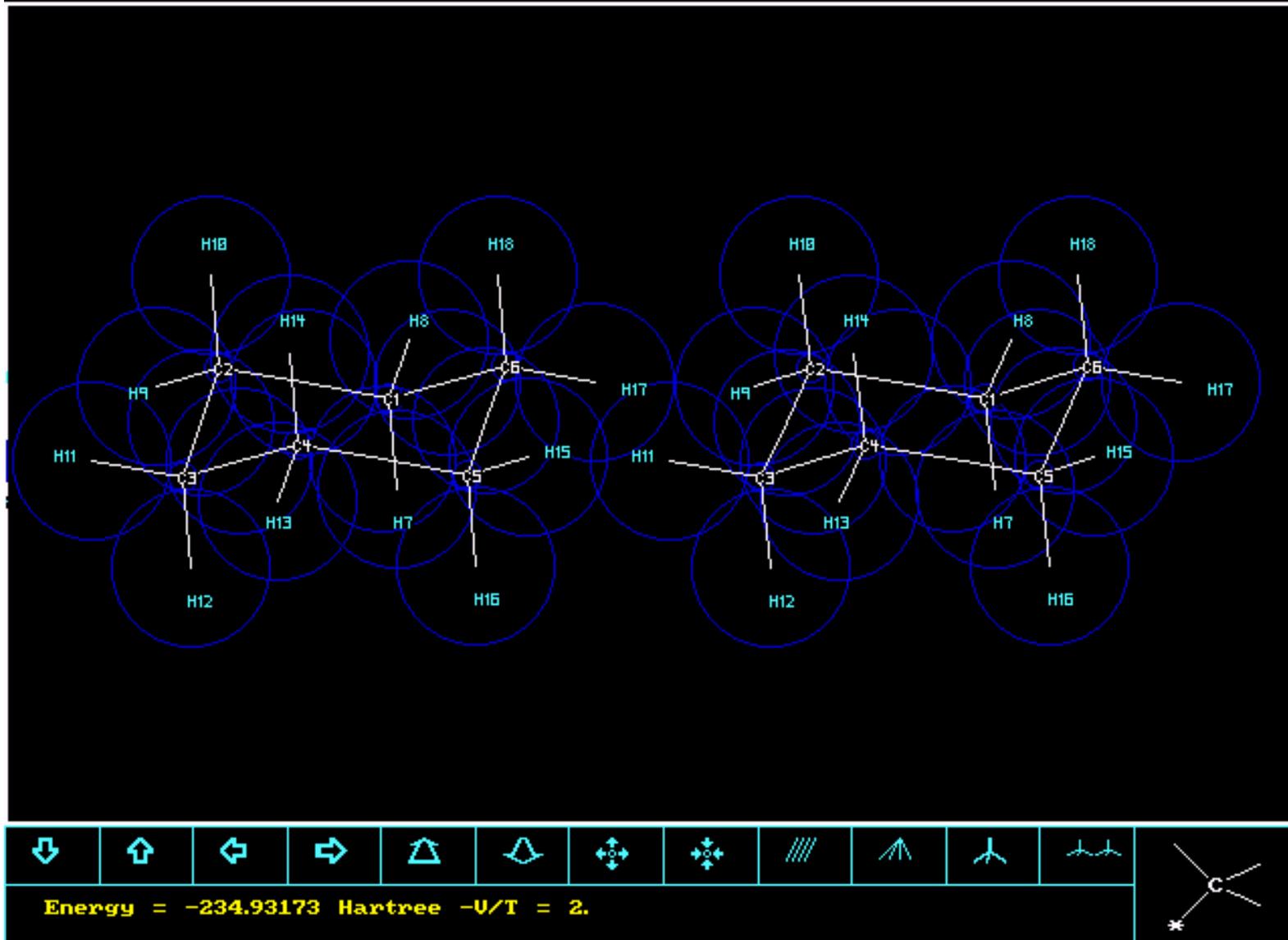
To exit, press any key\_

## c-Pentane

FILE EDIT VIEW CENTER MEASURE WINDOW PARAMETER CALCULATE SET TRACE



Energy = -195.71274 Hartree -U/T = 2.0000297



**cyclo-Hexane** with chair conformation has been generated and optimized with Kimball.exe ([G2Fix.prf](http://www.kimball.com/G2Fix.prf) [prefactors](#), containing some correlation energy) using 7 variables: Three Kimball radii (C1s, C-C, C-H), three angles (CCC, HCH and dihedral HeqCCC), and the C-H distance. Axial and equatorial C-H bonds are assumed to be equal (could be changed).

The program finds, for the given tolerance, an energy minimum with C1 symmetry which is within 0.001 Å and 0.2 deg of D3d symmetry.

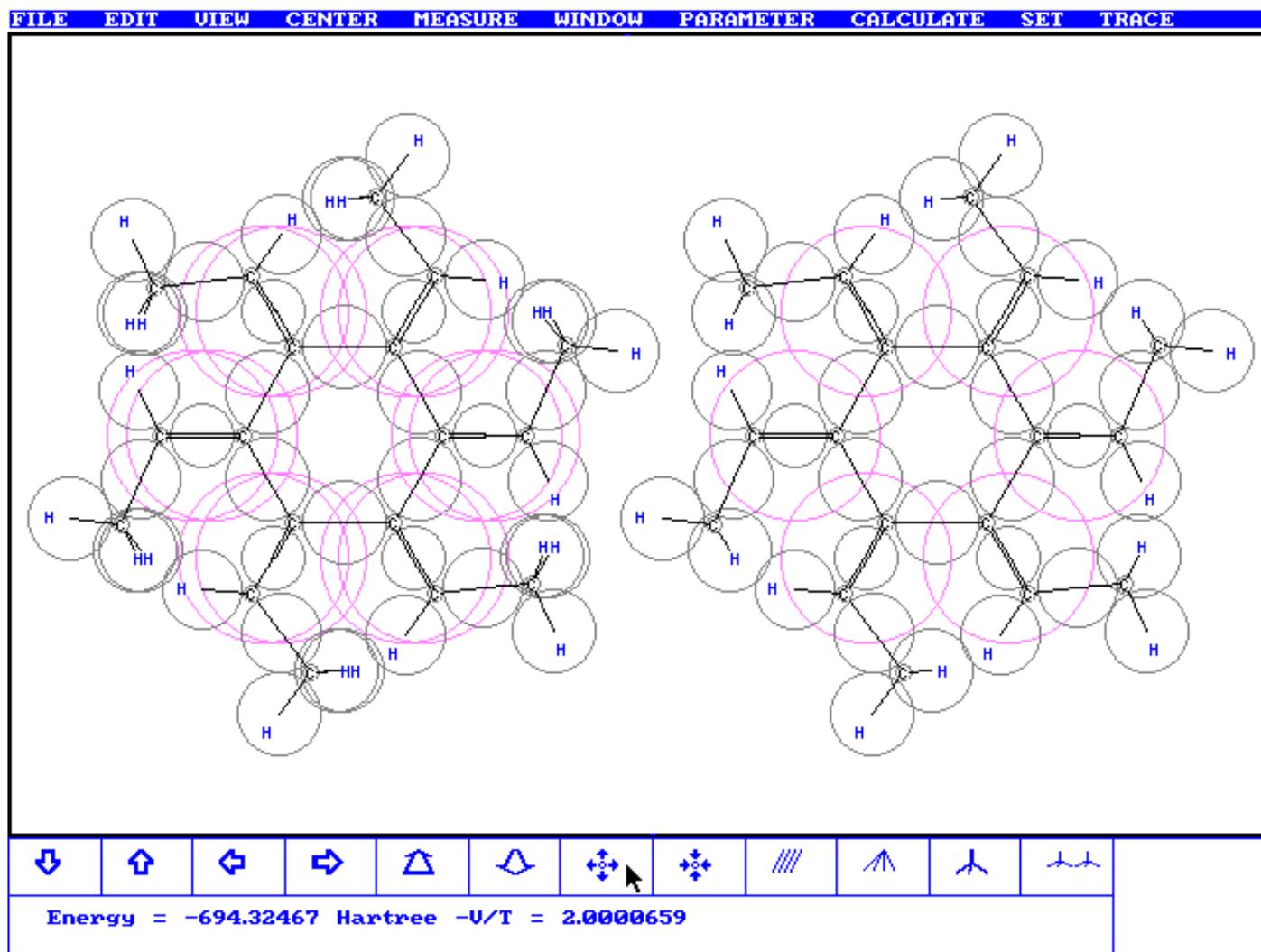
The total energy is slightly better than that of an SCF-calculation in the Sto-3G -231.48267 or HF/4-21g basis -233.71719, and similar to a HF/6-31g, -234.11102 or a HF/6-31+g(2d,p) computation: -234.23538. The latter four are based on optimized structures with *Gaussian98* (symm=loose keyword) starting from the given Kimball structure. Only the last finds the correct symmetry group D3d.

For Kimball.exe the time from the end of the graphical setup of the molecule to reach the final result is 12 sec on a Pentium 233 MHz. The stereoplot shows the numbering of the atoms during the construction with the node shown in the inset, lower right corner: C1→C2→C3→C4→C5→C6, and ring closure C6→C1. The H-atoms are added automatically.

*Mopac7* finds a formation enthalpy at 298K of -35.7 kcal/mol with the AM1 hamiltonian (exp. -29.4) and "Gradients were initially acceptably small, SCF field reached" using the Kimball structure.



## Hexamethyl-Radialene-6



This is the recently synthesized Hexamethyl-Radialene-6,  $C_{18}H_{24}$ . The total energy of -693.32467 hartrees is the minimum energy in the search space of 18 structural parameters. The calculation lasts about 5 min.

Using a new feature of Kimball.exe an input file for [Gaussian94](#) has been automatically generated and executed. The results are summarized and compared in the table below.

Hexamethylradialene-6 - Energies (Hartree)

	Kimball.exe	G94W RHF/6-31g	G94W RHF/6-31g
<b>opt</b>			
One electron energy	: -3641.2904	-3659.395995	-3504.571887
Two electron energy	: 1577.8426	1596.063442	1518.348836
Nuclear repulsion Energy	: 1369.1231	1369.123750	1291.097764
-----			
Total Energy	Etot : -694.32467	-694.208803	-695.125287
-----			
Nucleus-Electron pot. Energy Vne	: -4335.5693	-4358.957800	-4200.701596
Electron-Electron pot. Energy Vee	: 1577.8426	1596.063442	1518.348836
Nucleus-Nucleus pot. Energy Vnn	: 1369.1231	1369.123750	1291.097764
-----			
Total potential energy	V : -1388.6036	-1393.770608	-1391.254996
Total kinetic energy	T : 694.27894	699.561806	696.129712
Virial ratio	-V/T : 2.000066	1.992348	1.9986

Electronic energy	Eel	: -2063.4478	-2063.332552	-1986.223052
Electron potential	Vel	: -2757.7267	-2762.894358	-2682.352764
CPU time (300 MHz Pentium II)	:	5' 10"	1h 9' 7"	24h 02'02"

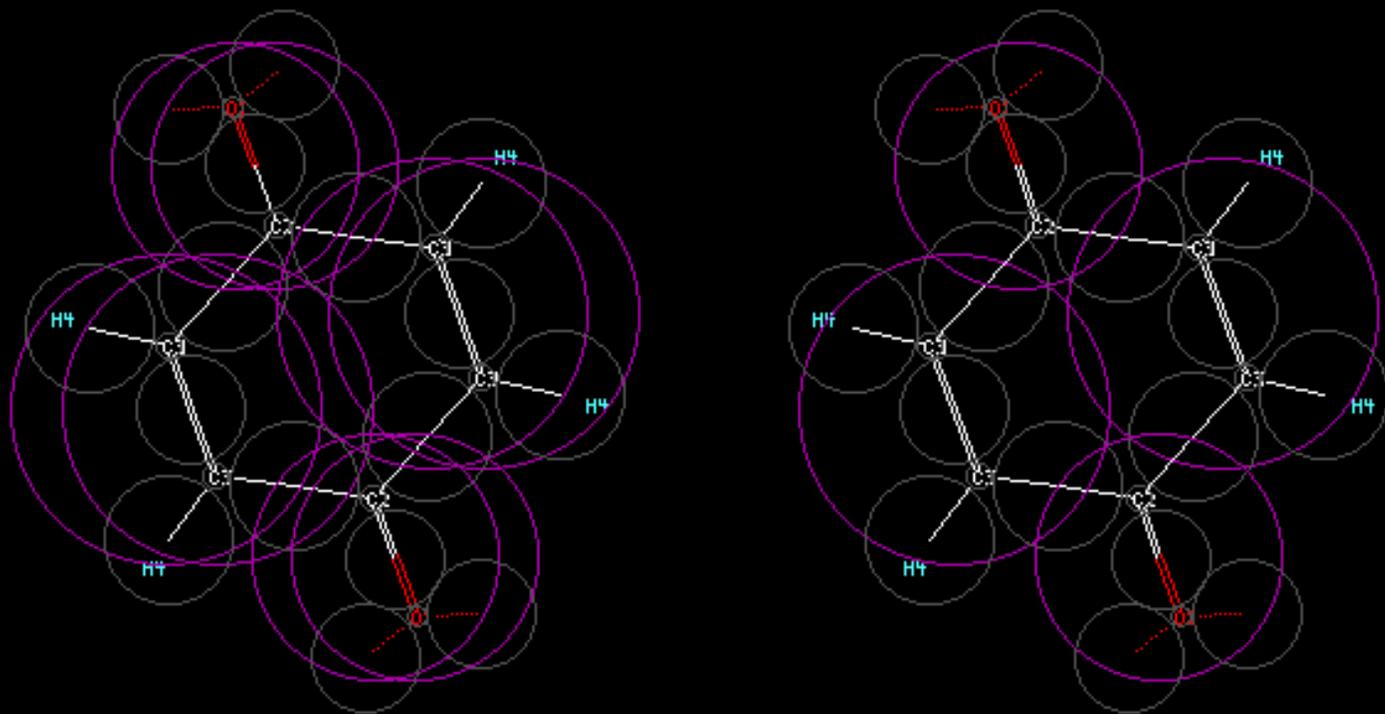
Hexamethylradialene-6 - Cartesian Coordinates  
(used by 1. G94W calc.)

42

C	0.78064769	-1.352118	0.
C	-0.7766702	-1.352118	0.
C	-1.5553162	-3.4397231E-3	0.
C	-0.77663669	1.3452252	0.
C	0.78067597	1.3451896	0.
C	1.5592937	-3.511075E-3	0.
C	2.8343232	-3.4429531E-3	0.
C	1.4183172	2.4493245	0.
C	-1.4142273	2.4493893	0.
C	-2.8303457	-3.3131825E-3	0.
C	-1.4140922	-2.4563794	0.
C	1.4180697	-2.4563794	0.
H	3.3023679	-0.9944837	0.
H	2.5105908	2.3589593	0.
H	-0.78999695	3.3502579	0.
H	-3.2982391	0.98779901	0.
H	-2.5063838	-2.3662311	0.
H	0.79370183	-3.3571527	0.
C	-2.9223485	2.2823292	0.
C	3.4437267	1.3861491	0.
C	-0.51533462	-3.6789069	0.
H	-3.3742929	3.2992219	0.
H	-3.199156	1.7181881	0.91839364
H	-3.199156	1.7181881	-0.91839364
H	4.550352	1.2690812	0.
H	3.0935779	1.9079473	0.91839364
H	3.0935779	1.9079473	-0.91839364
H	-1.1700036	-4.5787586	0.
H	0.11162899	-3.6365491	0.91839364
H	0.11162899	-3.6365491	-0.91839364
C	0.51980224	3.6720303	0.
C	2.9262164	-2.2895496	0.
C	-3.4399614	-1.3928122	0.
H	1.1746498	4.571752	0.
H	-0.10716976	3.629797	0.91839364
H	-0.10716976	3.629797	-0.91839364
H	3.3780055	-3.3065112	0.
H	3.20311	-1.7254508	0.91839364
H	3.20311	-1.7254508	-0.91839364
H	-4.5465688	-1.2755753	0.
H	-3.0898922	-1.9146638	0.91839364
H	-3.0898922	-1.9146638	-0.91839364

# p-Quinone

FILE EDIT VIEW CENTER MEASURE WINDOW PARAMETER CALCULATE SET TRACE



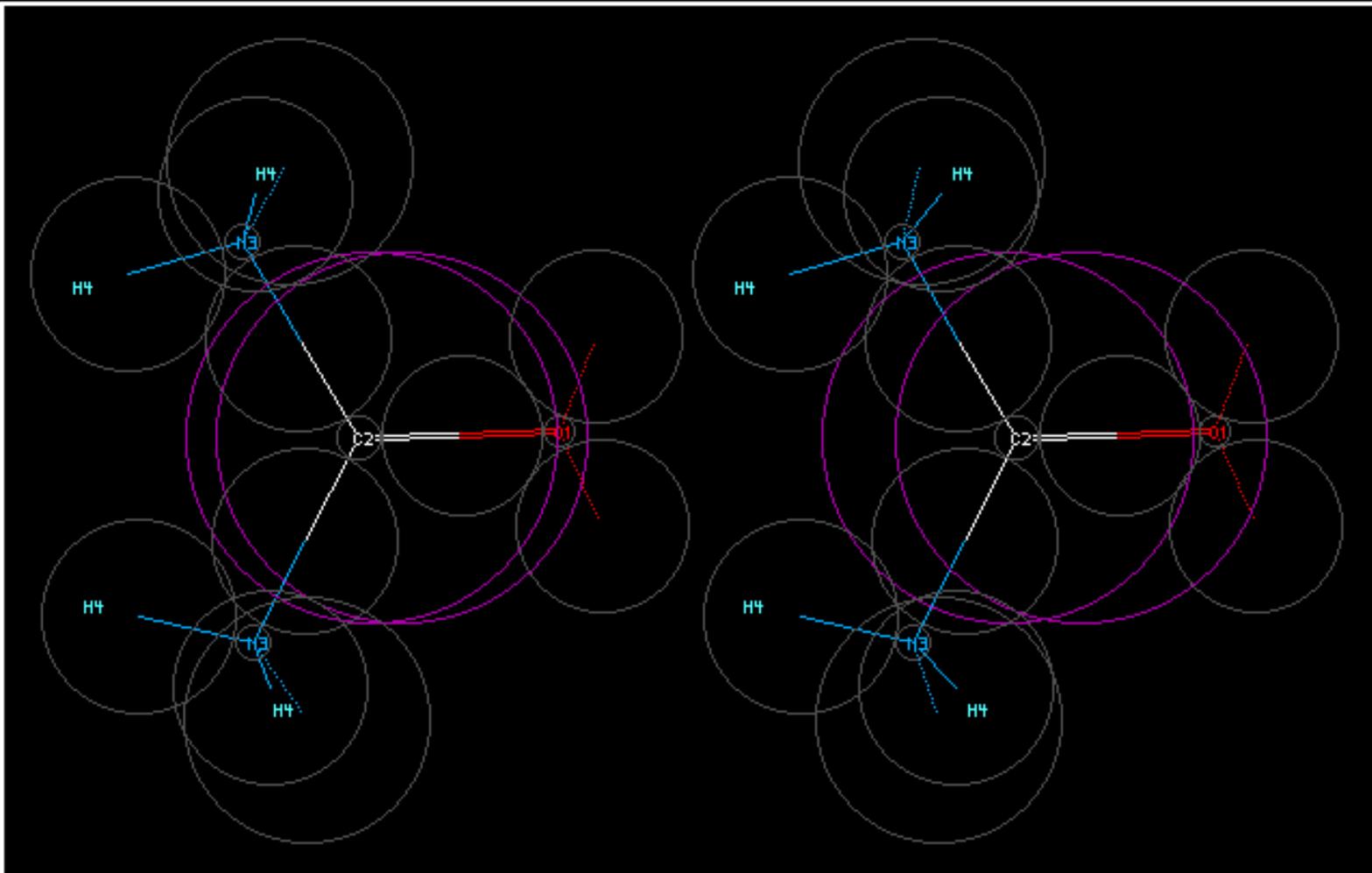
Energy = -376.4715 Hartree -U/T = 2.00007

**p-Quinone**

Silvan Perego  
*Kimball Inc*  
E. Schumacher

# Urea

FILE EDIT VIEW CENTER MEASURE WINDOW PARAMETER CALCULATE SET TRACE



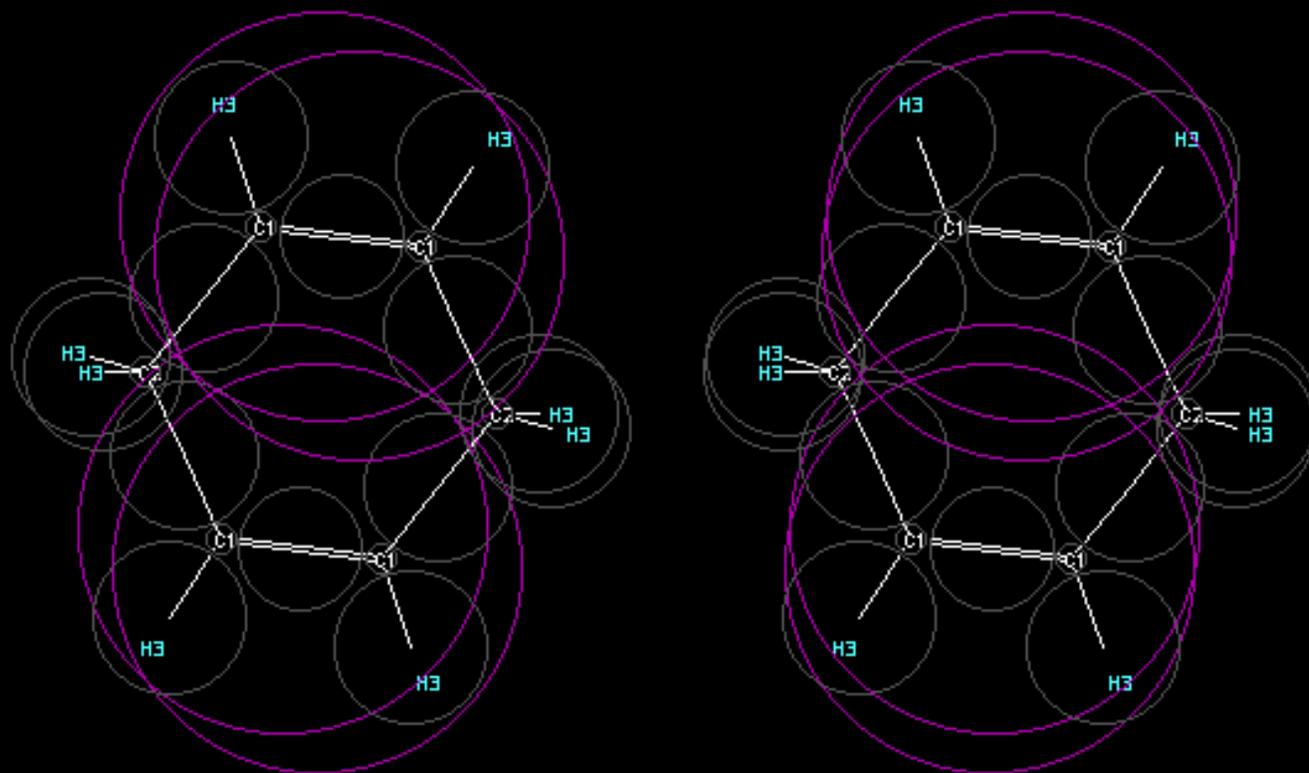
Energy = -222.5887 Hartree -U/T = 2.00003

Urea

Silvan Perego  
*Kimball Inc*  
E. Schumacher

# 1,4-cyclo-Hexadiene

FILE EDIT VIEW CENTER MEASURE WINDOW PARAMETER CALCULATE SET TRACE

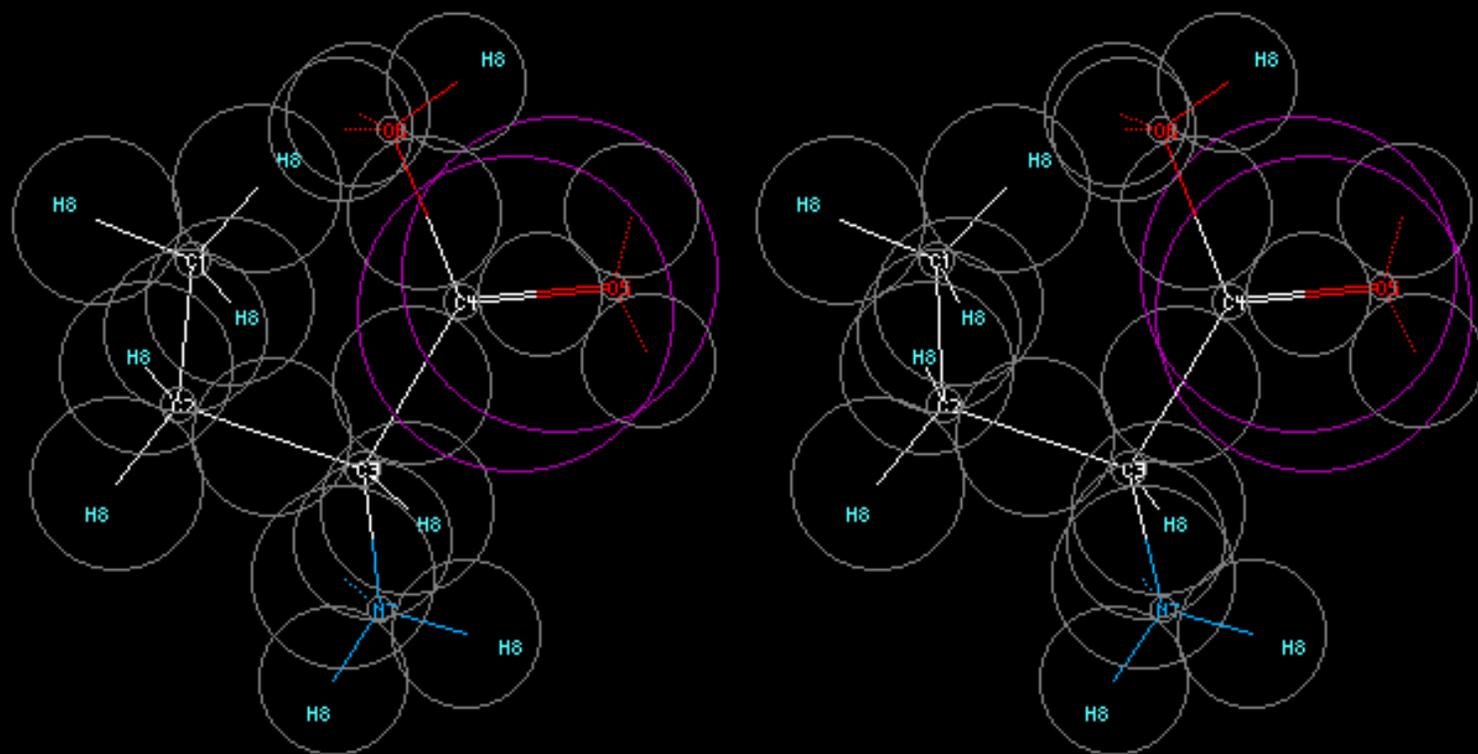


Energy = -231.3332 Hartree -U/T = 2.00003

Silvan Perego  
*Kimball Inc*  
E. Schumacher

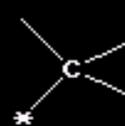
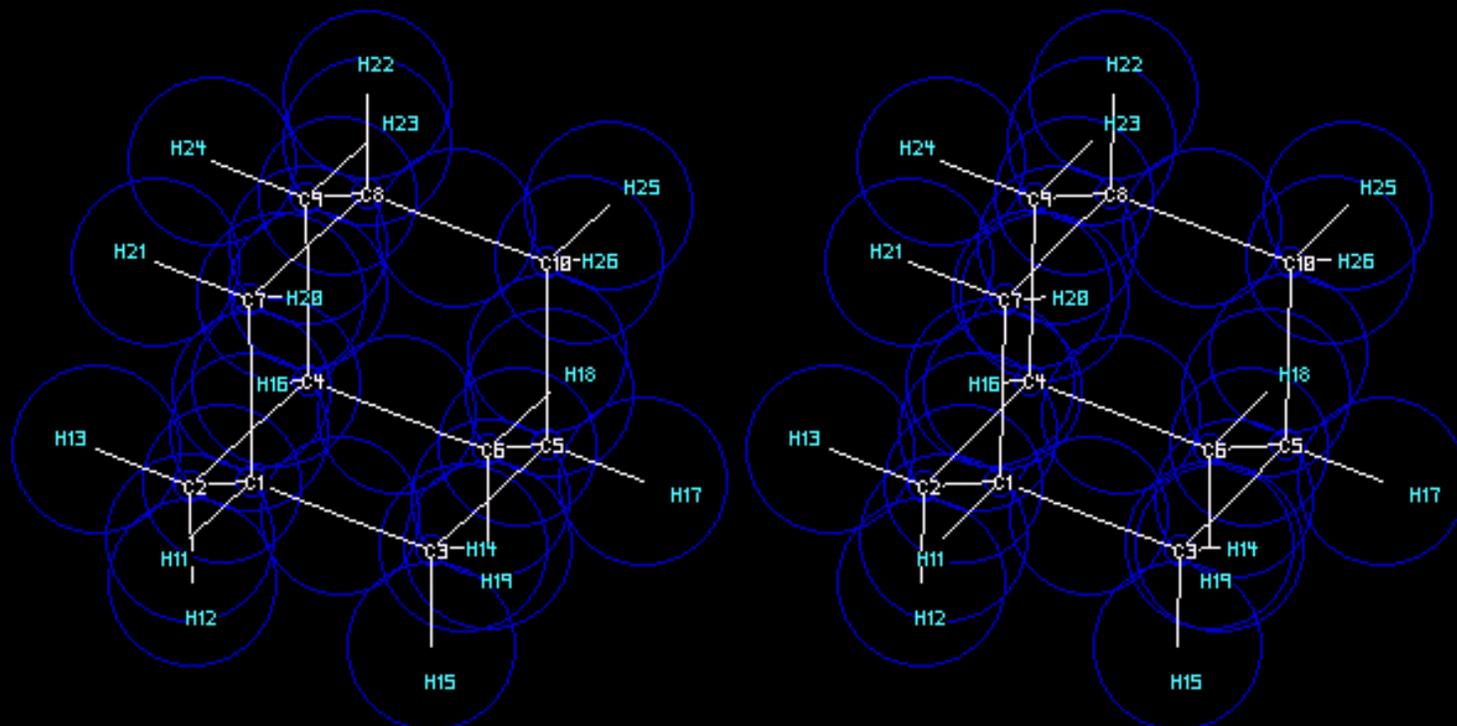
# S-2-Aminobutyric acid (43 variables)

FILE EDIT VIEW CENTER MEASURE WINDOW PARAMETER CALCULATE SET TRACE



Energy = -360.8585 Hartree -U/T = 2.00009

Silvan Perego  
*Kimball Inc*  
E. Schumacher



Energy = -389.02615 Hartree -U/T = 1.9999999

Adamantan

**Adamantan** has been generated and optimized with Kimball.exe ([G2Fix.prf prefactors](#), containing some correlation energy) using 10 variables: Five Kimball radii (C1(1s), C2(1s), C1-C2, C1-H, C2-H), four angles (C2C1C2, C1C2C1, HC1H, HC2H), and the proton excentricity. Axial and equatorial C-H bonds are assumed to be equal (could be changed).

The program finds, for the given tolerance, an energy minimum with C1 symmetry which is within 0.001Å and 0.2 deg of Td symmetry.

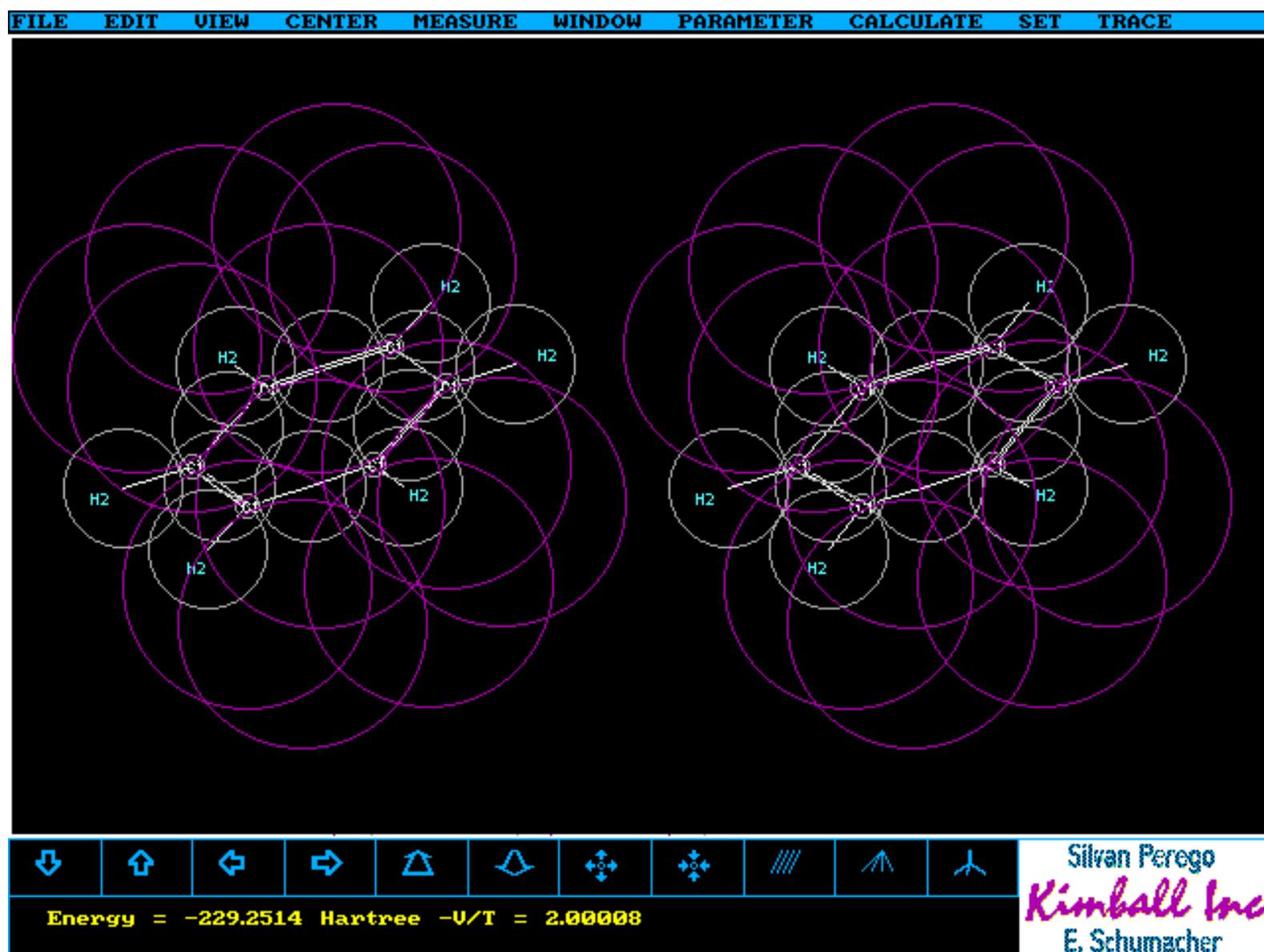
The total energy is slightly better than that of an SCF-calculation in the HF/4-21g basis -387.22360, and similar to a HF/6-31g, -387.85749 or a HF/6-31+g(2d,p) computation: -388.06419. The latter three are based on optimized structures with *Gaussian98* starting from the given Kimball structure (relaxed to smaller than 0.0005 mdyn for all displacement forces). With polarization functions the correct symmetry group Td is reached (symm=loose).

For Kimball.exe the time from the end of the graphical setup of the molecule to reach the final result is 30 sec on a Pentium 233 MHz. The stereoplot shows the sequence of the atoms (numbers on symbols) during the construction of the molecule with the node shown in the inset, lower right corner: C1→C2, C1→C3, C2→C4, C3→C5, C4→C6, ring closure C6→C5; C1→C7→C8→C9, ring closure C9→C4; C8→C10, ring closure C10→C5. The H-atoms are added automatically.

*Mopac7* finds a formation enthalpy at 298K of -38.9 kcal/mol with the AM1 hamiltonian and "Gradients were initially acceptably small, SCF field reached" using the Kimball structure.

## Aromatic Hydrocarbons: Benzene

In Kimball.exe there are two types of nodes with double bonds to choose from: Localized and delocalizable  $\pi$ -bonds. The first type is e.g. present in ethene or in the CO-bond of formaldehyde. The latter are appropriate for aromatic and other conjugated systems with partial or total equalization of C-C bondlengths. Here we show the results for **Benzene**:



### Benzene - Energies

		Kimball	Gamess/6-31g	Gamess/Sto-3g	Sto-3g/opt
Nucleus-Nucleus	Vnn	: 200.7545	200.754628	200.754628	205.018026
Electron-Electron	Vee	: 269.4826	276.384687	277.864247	282.188167
Nucleus-Electron	Vne	: -928.7216	-938.153579	-932.294879	-942.998812
Electron potential	Vel	: -659.239	-661.768892	-654.430632	-660.810645
Electronic energy	Eel	: -430.0059	-431.374222	-428.637960	-432.913568
potential energy	V	: -458.4845	-461.014264	-453.676005	-455.791930
kinetic energy	T	: 229.2331	230.394669	225.792672	227.896387
total energy	Etot	: -229.2514	-230.619594	-227.883332	-227.895543

Benzene with Kimball

Virial ratio            -V/T            :        2.00008            2.000976            2.009259            1.9999963

**Benzene - Interatomic Distances and Angles from Kimball**

CC	:	1.419736 Å	same	same	1.3836 Å
CH	:	1.073511 Å			1.0796 Å
CCC	:	120. deg			

**Benzene - Cartesian Coordinates from Kimball**

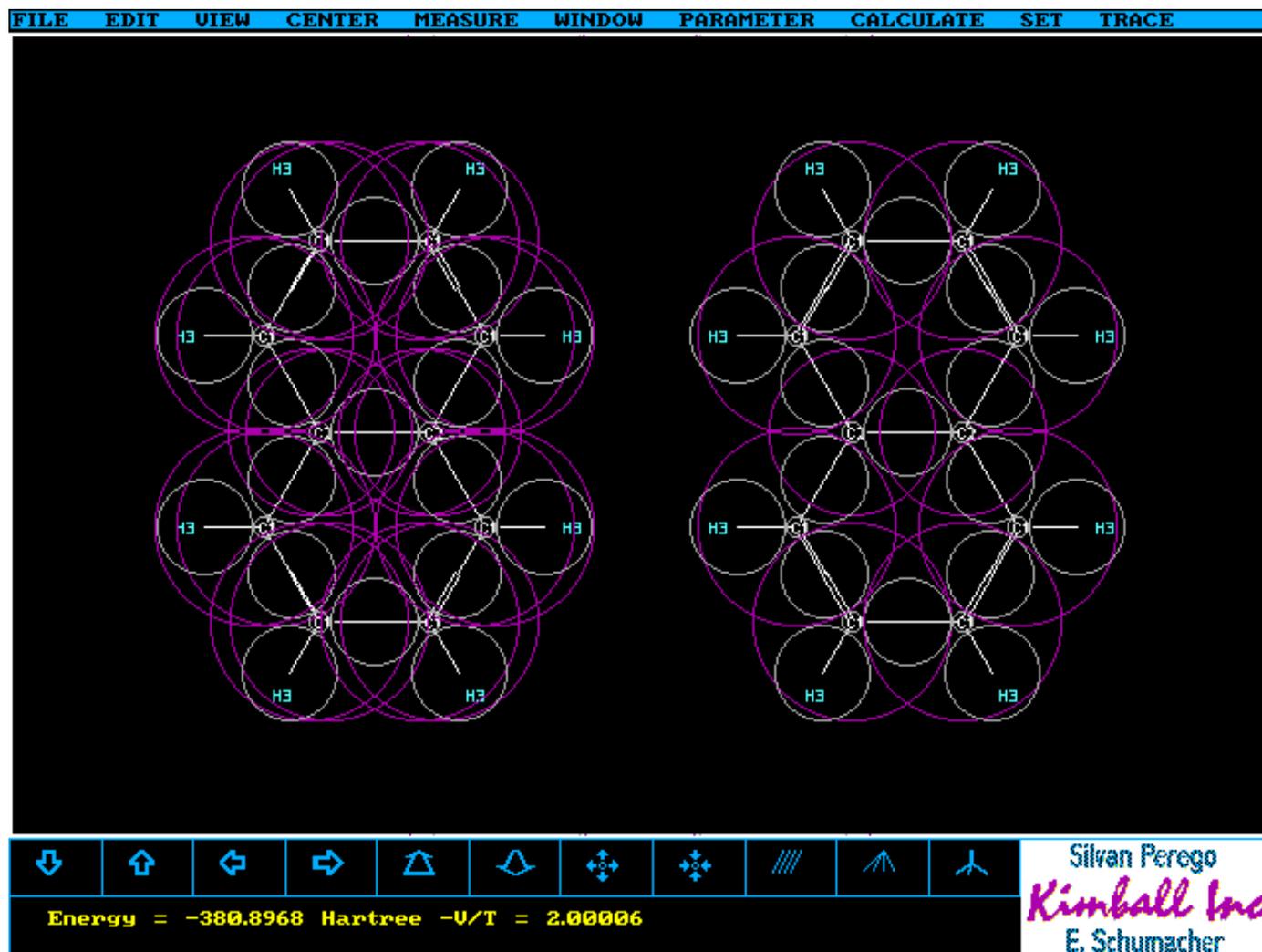
used by Gamess

C	0.529177	0.9165615	-1.071527E-11
C	1.239045	-0.3129663	-1.071527E-11
C	0.529177	-1.542494	-1.132554E-12
C	-0.8905593	-1.542494	8.450162E-12
C	-1.600428	-0.3129663	1.803288E-11
C	-0.8905593	0.9165615	1.803288E-11
H	1.065932	1.846249	-1.071527E-11
H	2.312556	-0.3129663	-1.796109E-11
H	1.065932	-2.472182	-1.132554E-12
H	-1.427315	-2.472182	8.450162E-12
H	-2.673938	-0.3129663	2.527869E-11
H	-1.427315	1.846249	2.527869E-11

---

## More Aromats: Naphthalene

Here's Naphthalene in the gas phase compared to several ab initio computations using the structure found by Kimball.exe with standard parameters:



### Naphthalene - Energies

			Kimball	Gamess/6-31g	Gamess/Sto-3g
<b>Sto-3g/opt</b>					
Nucleus-Nucleus	Vnn	:	454.7443	454.744505	454.744505
460.103674					
Electron-Electron	Vee	:	567.7311	580.549193	583.127891
588.726095					
Nucleus-Electron	Vne	:	-1784.2436	-1801.521837	-1791.764277
-1806.217869					
Electron potential	Vel	:	-1216.5125	-1220.972644	-1208.636386
-1217.491774					
Electronic energy	Eel	:	-835.6411	-837.938046	-833.413074
-838.797980					
potential energy	V	:	-761.7682	-766.228139	-753.891881
-757.388101					
kinetic energy	T	:	380.8714	383.034598	375.223312
378.693787					

Naphthalene

total energy Etot : -380.8968 -383.193542 -378.668569  
-378.694314

Virial ratio -V/T : 2.000067 2.000415 2.009182  
2.0000014

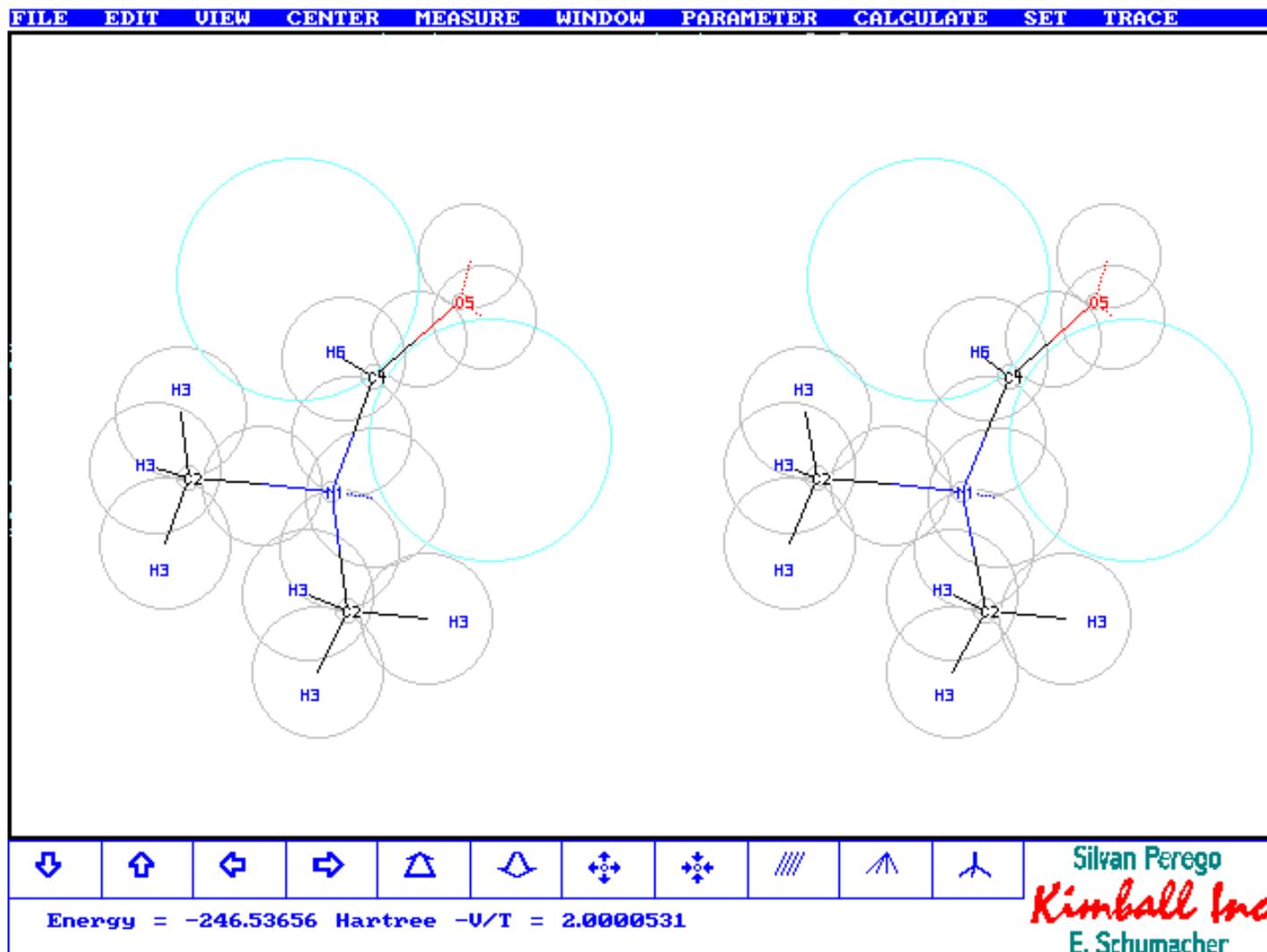
**Naphthalene - Cartesian Coordinates**  
used by Gamess

C	0.7236038	2.506637	-8.140115E-12
C	1.432963	1.277991	-8.140115E-12
C	0.7236038	0.04934528	1.435729E-12
C	-0.6951143	0.04934528	1.101157E-11
C	-1.404473	1.277991	2.058742E-11
C	-0.6951143	2.506637	2.058742E-11
C	-1.404473	-1.179301	1.101157E-11
C	-0.6951143	-2.407947	1.435729E-12
C	0.7236038	-2.407947	-1.771596E-11
C	1.432963	-1.179301	-2.72918E-11
H	1.260564	3.43668	-8.140115E-12
H	2.506883	1.277991	-1.53887E-11
H	-2.478394	1.277991	2.7836E-11
H	-1.232075	3.43668	2.7836E-11
H	-2.478394	-1.179301	1.826016E-11
H	-1.232075	-3.337989	8.684312E-12
H	1.260564	-3.337989	-2.496454E-11
H	2.506883	-1.179301	-4.178897E-11

---

## N,N-Dimethylformamide: An interesting case

Here's N,N-Dimethylformamide in the gas phase compared to several ab initio computations using the structure found by Kimball.exe with standard parameters:



### Dimethylformamide - Energies

		Kimball	Gamess/6-31g	same,opt	G94W/6-31g,opt
Nucleus-Nucleus	Vnn	: 180.23058	180.23066	180.08970	180.08979
Electron-Electron	Vee	: 256.72510	264.77374	264.76824	264.76824
Nucleus-Electron	Vne	: -929.98466	-938.69044	-938.70460	-938.70460
Electronic energy	Eel	: -426.74952			-426.92614
potential energy	V	: -493.02898	-493.68604	-493.84666	-493.84667
kinetic energy	T	: 246.51004	246.87115	247.01022	247.01022
total energy	Etot	: -246.51894	-246.81489	-246.83644	-246.83644
Virial ratio	-V/T	: 2.000036	1.99977	1.99930	1.9993

### Coordinates:

NC(CH3)	Å:	1.4743		1.4612 (avg.)
NC(CHO)	:	1.4743		1.4137

## N,N-dimethylformamide

CO	:	1.2102		1.2054
CH(CH <sub>3</sub> )	:	1.1003		1.0843 (avg.)
CH(CHO)	:	1.1003		1.0900
OCN	deg	125.73		124.30
HCH(CH <sub>3</sub> )	:	112.39		108.85
OCH(CHO)	:	111.91		119.60
CNC(CH <sub>3</sub> ,CH <sub>3</sub> )	:	106.36 (C's have		115.61
C(CH <sub>3</sub> )NC(CHO)	:	106.36 equal param.)		114.60

## Dimethylformamide - Energies (Hartree)

```
-----
```

One electron energy	:	-684.81120
Two electron energy	:	257.85617
Nuclear repulsion Energy	:	180.41847
-----		
Total Energy	Etot	: -246.53656
Nucleus-Electron pot.Energy Vne	:	-931.33467
Electron-Electron pot.Energy Vee	:	257.85617
Nucleus-Nucleus pot.Energy Vnn	:	180.41847
-----		
Total potential energy	V	: -493.06003
Total kinetic energy	T	: 246.52348
Virial ratio	-V/T	: 2.00005
Electronic energy	Eel	: -426.95503
Electron potential	Vel	: -673.47850

## DMA2 - Interatomic Distances and Angles

NC(CH <sub>3</sub> )	:	1.4716526 Å
NC(CHO)	:	1.4699199 Å
CH(CH <sub>3</sub> )	:	1.0987654 Å
CH(CHO)	:	1.0727132 Å
CO	:	1.2184562 Å
OCN	:	122.57056 deg
CNC(CH <sub>3</sub> )	:	106.71502 deg
C(CHO)NC(CH <sub>3</sub> )	:	106.71502 deg
OCH	:	113.50472 deg
NCH(CH <sub>3</sub> )	:	106.70849 deg
HCH	:	112.08696 deg

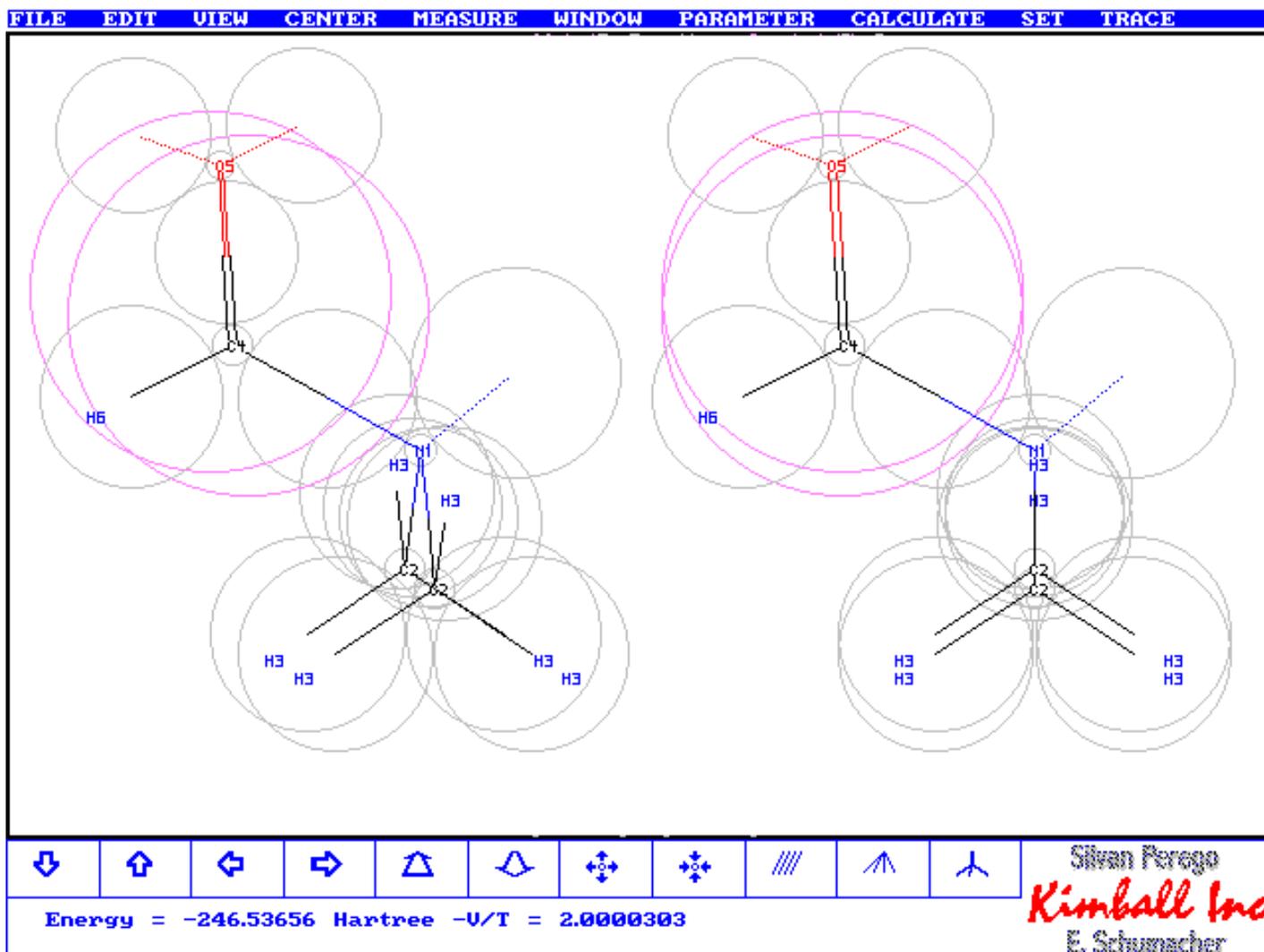
## DMA2 - Cartesian Coordinates

```
12
```

N	0.	0.	0.
C	0.42326436	-1.409471	0.
C	-1.4716526	0.	0.
H	1.5220297	-1.4093458	0.
H	1.0165492E-2	-1.8633589	-0.91138382
H	1.0165492E-2	-1.8633589	0.91138382
H	-1.7875504	1.0523754	0.
H	-1.7875504	-0.52618769	0.91138382
H	-1.7875504	-0.52618769	-0.91138382
C	0.42276603	0.56837388	-1.2879769

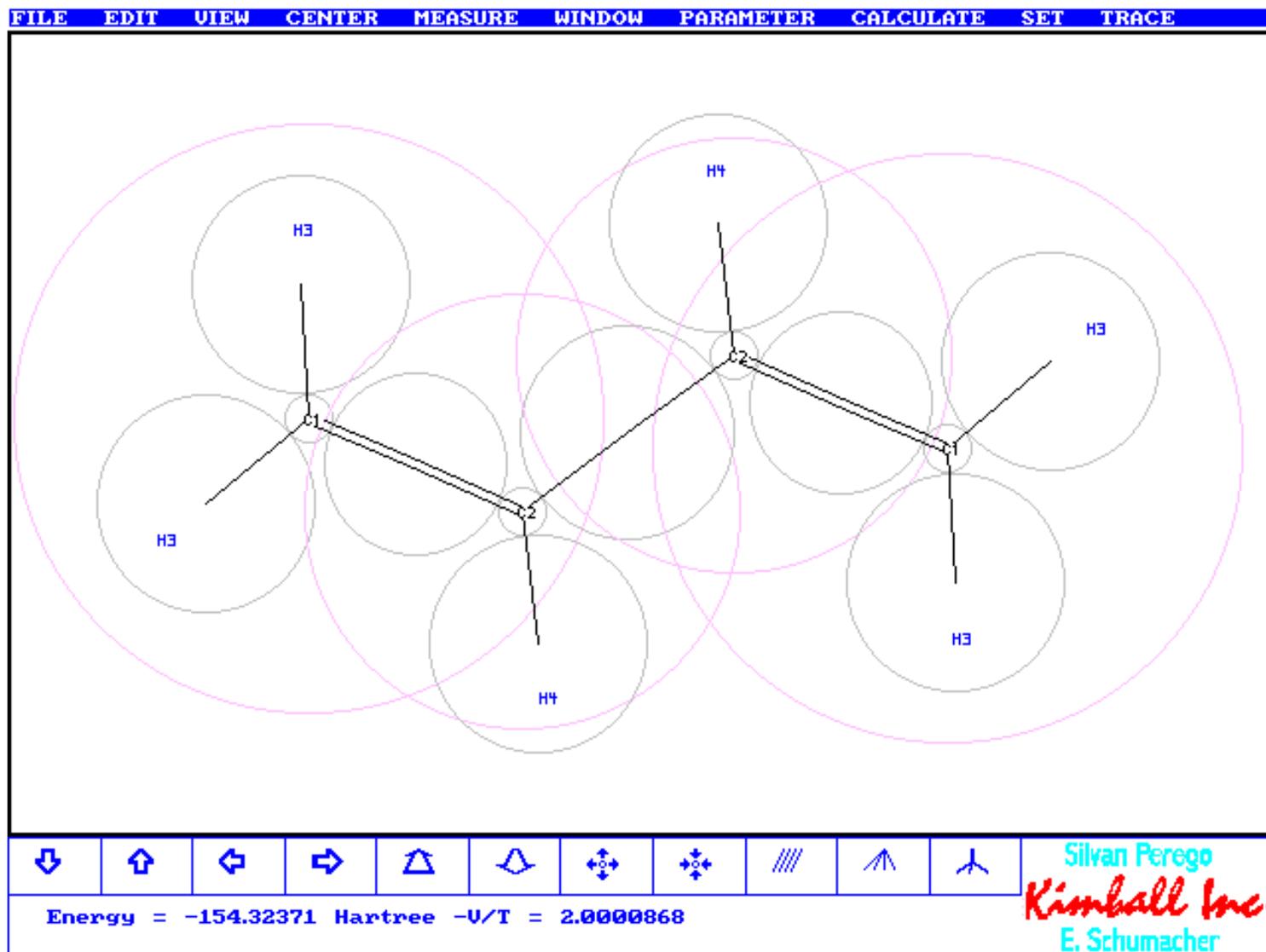
O	1.1483951	1.543931	-1.3678916
H	0.12947952	0.17406669	-2.2415064

This Trace file from Kimball.exe comes from a second run of DMA which created the figure at the top. The numbers are slightly different from the comparison table above. In this run C4's distance from N1 has been varied independently from the N1C2 distance. Furthermore the  $\pi$ -clouds were allowed to move along the CO-bond. This created 22 variables for the optimization and a slightly more stable result. Several distances and angles have changed a bit. However the N1C4 bond has not moved near the much lower value of the ab initio optimized structures. The reason is, that Kimball presently cannot model well the partial NC4 double bond character of the NC=O moiety. It gives, however, correctly the planar arrangement of NCHO. The figure at bottom contains the numbered classes, referred to, and shows a better view on the NCHO region. The  $\pi$ -bond has moved nearer the C4 core and not, as perhaps expected, towards the more electronegative O core. It appears that the nearby N-atom and repulsion by the two compact oxygen lone pairs make up for this result. At the next step an  $sp^2$  N-Atom with two  $p_z$  electrons would share in a three-center 4-electron  $\pi$ -bond system with C and O. This would generate a planar( $C_2$ )NCO moiety as obtained with most ab initio calculations, see the discussion on p. 105/106 in "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", 2nd ed., J.B. Foresman & Ae. Frisch, Gaussian Inc. Pittsburgh, 1996.- Only the most exact model chemistries with RHF-SCF give non planar geometry, as known to be true from experiment. Interestingly Sto-3G monitors a transition state for the planar arrangement. Kimball is, of course, too much nonplanar as expected from a pyramidal N-node with the lone pair at one corner, see figure below.



# 1,3-Butadiene

This molecule has been computed with Kimball.exe and standard parameters. The wavy, delocalized, double bond node has been used. Since the molecule is flat no stereo projection is shown. The  $\pi$ -"orbitals" are fixed at the core locations. A partial double bond between the two central carbons produces a reduced bond length of 1.50 instead of 1.54 Å. The outer CC-bonds are 1.33 Å. The optimized Gaussian94 RHF/6-31g structure shows a much larger reduction of the middle bond to 1.465 Å, a difference which has been amply documented with other Kimball calculations.



Here are the data produced by Kimball and, for comparison, those by [Gaussian98](#)

1,3-Butadiene - Energies (measured in Hartree)	RHF/6-31g	RHF/6-31g opt	
One electron energy	-408.53900	-413.509432	-413.645148
Two electron energy	150.10395	154.542935	154.575532
Nuclear repulsion Energy	104.11134	104.111312	104.205040
-----			
Total Energy	Etot : -154.32371	-154.855185	-154.864576
Nucleus-Electron pot. Energy Vne	: -562.84931	-568.483767	-568.700643
Electron-Electron pot. Energy Vee	: 150.10395	154.542935	154.575532
Nucleus-Nucleus pot. Energy Vnn	: 104.11134	104.111312	104.205040

Total potential energy	V	:	----- -308.63402	----- -309.829520	----- -309.920071
Total kinetic energy	T	:	154.31031	154.974335	155.055494
Virial ratio	-V/T	:	2.0000868	1.9992	1.9988
Electronic energy	Eel	:	-258.43505	-258.966497	-259.069617
C1C2	Å	:	1.329	1.329	1.328
C2C2	Å	:	1.504	1.504	1.465

1,3-Butadiene - Cartesian Coordinates (used by first Gaussian94 computation)

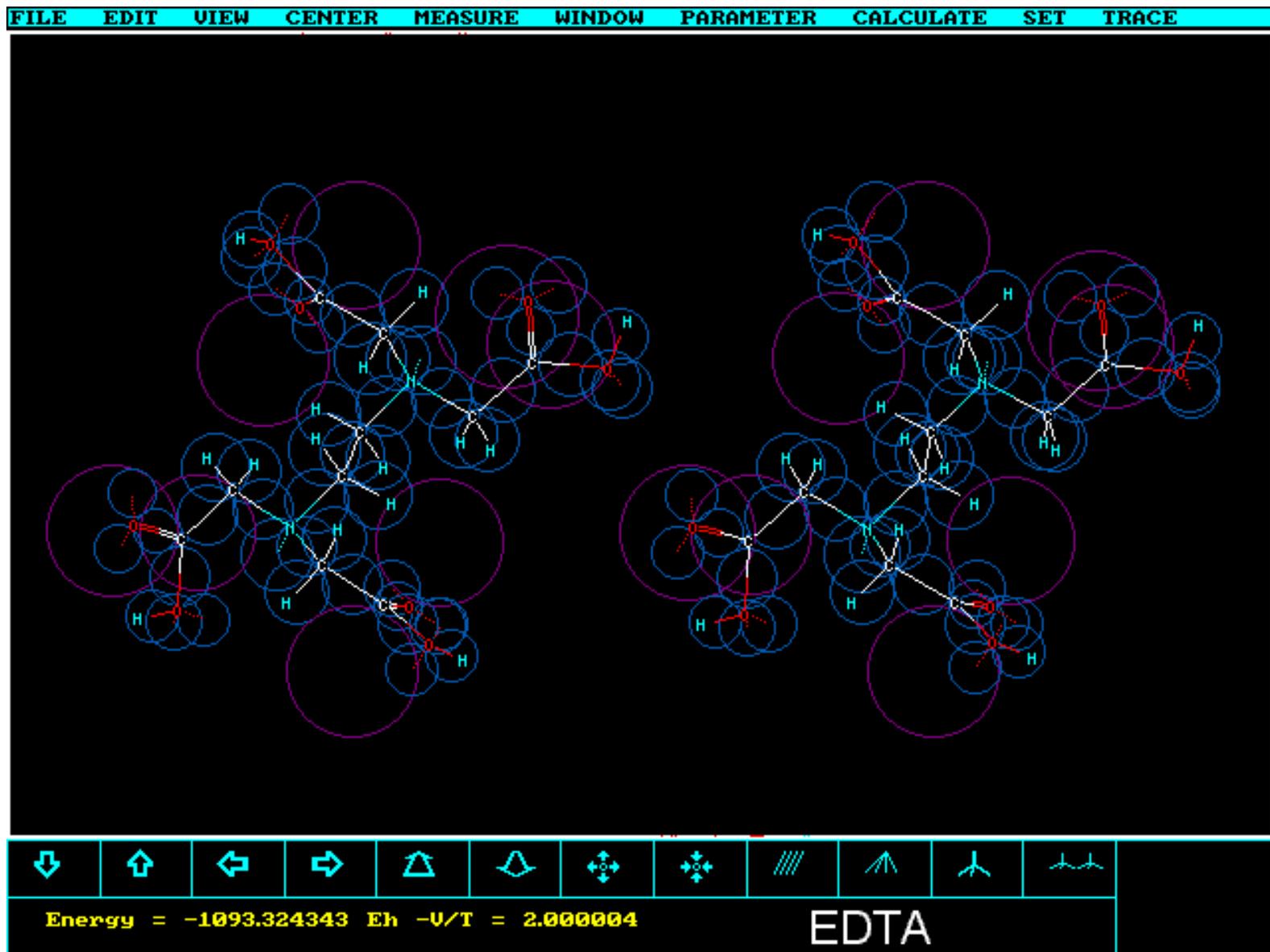
10

```

C -1.274324  1.1846867  0.
C -0.68094012 -4.4998611E-3  0.
C 0.8192346 -0.1088889  0.
C 1.4126185 -1.2980754  0.
H -2.3544058  1.1846867  0.
H -0.62486914  2.0476961  0.
H -1.2713977 -0.90311225  0.
H 1.4096922  0.78972349  0.
H 2.4927003 -1.2980754  0.
H 0.76316362 -2.1610848  0.

```

## Ethylenediaminetetraaceticacid EDTA



EDTA - Energies (measured in Eh)

-----

One electron energy	:	-4781.65784
Two electron energy	:	2010.38102
Nuclear repulsion Energy	:	1677.95248
-----		
Total Energy	Etot	: -1093.32434
Nucleus-Electron pot. Energy Vne	:	-5874.97809
Electron-Electron pot. Energy Vee	:	2010.38102
Nucleus-Nucleus pot. Energy Vnn	:	1677.95248
-----		
Total potential energy	V	: -2186.64459
Total kinetic energy	T	: 1093.32025
Virial ratio	-V/T	: 2.00000374

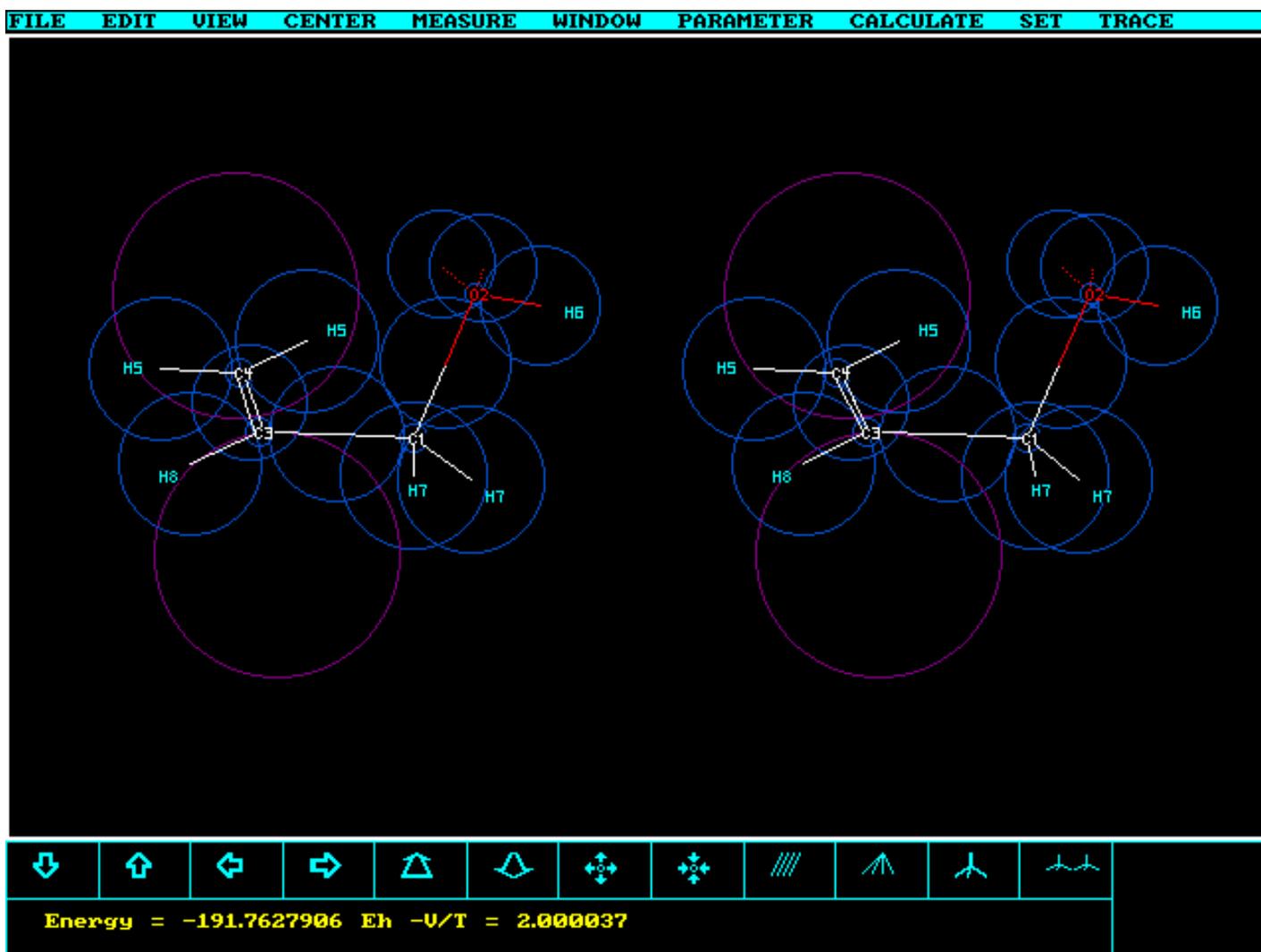
Electronic energy                    Eel    : -2771.27682  
Electron potential                   Vel    : -3864.59707

## EDTA - Cartesian Coordinates

36

```
C  7.75506755E-1  1.01639981E-2  3.25209958E-2
C -7.46924752E-1  1.01639981E-2  3.25209958E-2
N  1.2848106   -1.37691103  3.25209958E-2
N -1.2562286   1.39723903  3.25209958E-2
C  7.21694038E-1 -2.05185657  1.22584898
C -6.93112036E-1  2.07218457  1.22584898
C  1.25947282  -1.40728063  2.49593305
C -1.17812381  3.51381799  1.29107429
O  2.02995082  -4.83793879E-1  2.54688125
O -8.94126418E-1  4.31604954  2.1424437
O  1.03969705  -1.67070153  3.89844996
O -2.04338717  4.29703557  4.40994766E-1
C -6.93112036E-1  2.07218457  -1.16080699
C  7.21694038E-1 -2.05185657  -1.16080699
C  1.20670582  -3.49349   -1.2260323
C -1.19141729  1.39562237  -2.4303554
O -1.93431454  0.44978634  -2.48092933
O  1.94031471  -4.02766922  -4.35127506E-1
O -9.56296166E-1  1.6466086   -3.83266407
O  0.96641684  -4.56792617  -2.16015957
H  1.10902251  4.98790178E-1  -9.13782681E-1
H  1.10902251  4.98790178E-1  9.78824673E-1
H -1.08044051  -4.78462182E-1  -9.13782681E-1
H -1.08044051  -4.78462182E-1  9.78824673E-1
H  1.06936136  -3.11229457  1.2170384
H -3.83878689E-1 -1.89983594  1.2170384
H  4.16971461E-1  2.09850288  1.11404143
H -1.08084603  1.5485368   2.13190324
H  1.57063061  -1.0343302   4.35094263
H -2.07868351  5.1479446   8.48813989E-1
H -1.07096983  3.12221995  -1.17212662
H  4.16052783E-1  1.9521198   -1.13222713
H -3.88389459E-1 -2.07817488  -1.04899944
H  1.10942803  -1.52820881  -2.06686125
H -1.46138677  9.89296154E-1 -4.28480605
H  1.46280433  -5.29737708  -1.8238422
```

# 1-hydroxyprop-2-ene



## Comparison Kimball//PC-Gamess; stationary structure of Kimball used in 1st Gamess run

	Kimball G21205	PC-Gamess 6-31G(d)//kimb
6-31G(d) opt		
ONE ELECTRON ENERGY =	-492.15926	-493.6646991330
-495.3969787704		
TWO ELECTRON ENERGY =	182.76587	184.1301983907
184.9859088583		
NUCLEAR REPULSION ENERGY =	117.63060	117.6306611872
118.5002656325		
-----		
TOTAL ENERGY =	-191.76279	-191.9038395550
-191.9108042796		
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =	-683.91498	-685.1529821485
-687.0774334093		
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =	182.76587	184.1301983907

184.9859088583

NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 117.63060 117.6306611872  
118.5002656325

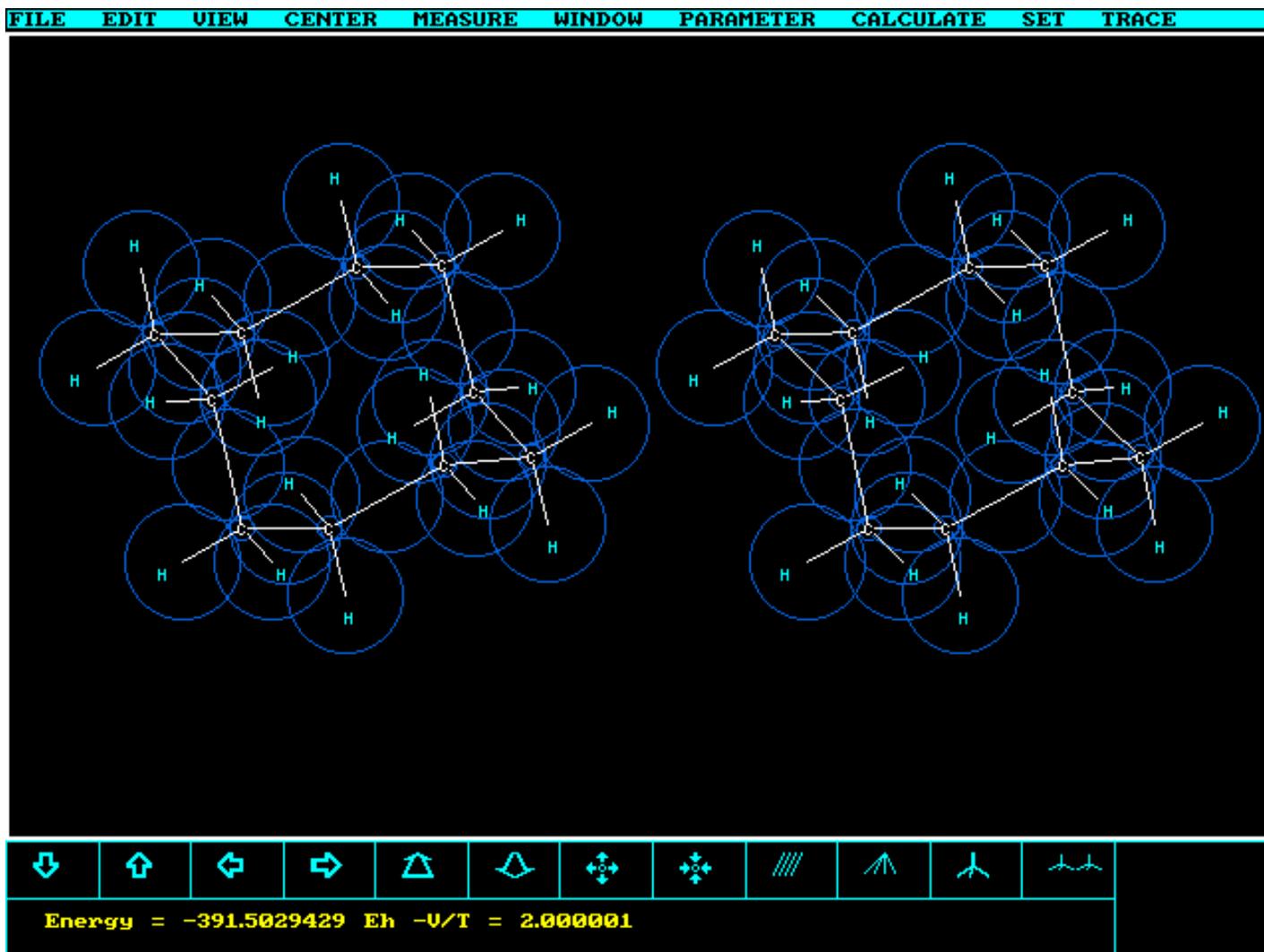
-----  
-----

TOTAL POTENTIAL ENERGY = -383.51852 -383.3921225706  
-383.5912589185

TOTAL KINETIC ENERGY = 191.75573 191.4882830155  
191.6804546390

VIRIAL RATIO (V/T) = 2.0000368 2.0021701408  
2.0012017378

# cyclo-Decane



## Comparison Kimball//PC-Gamess; stationary structure of Kimball used in 1st Gamess run

	Kimball <i>G21205*</i>	PC-Gamess <i>6-31G(d)//kimb</i>
<i>6-31G(d) opt</i>		
ONE ELECTRON ENERGY =	-1751.2950	-1735.8612900681
-1694.1045830888		
TWO ELECTRON ENERGY =	750.2599	736.2504327015
715.3854744070		
NUCLEAR REPULSION ENERGY =	609.5322	609.5325425347
588.4022808103		
-----	-----	-----
TOTAL ENERGY =	-391.5029	-390.0783148320
-390.3168278715		
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =	750.2599	736.2504327015
715.3854744070		
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =	-2142.7980	-2126.2581357435

cyclo-Decane with Kimball

-2084.2776735777

NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =	609.5322	609.5325425347
------------------------------------	----------	----------------

588.4022808103

TOTAL POTENTIAL ENERGY =	-783.0057	-780.4751605074
--------------------------	-----------	-----------------

-780.4899183604

TOTAL KINETIC ENERGY =	391.5027	390.3968456754
------------------------	----------	----------------

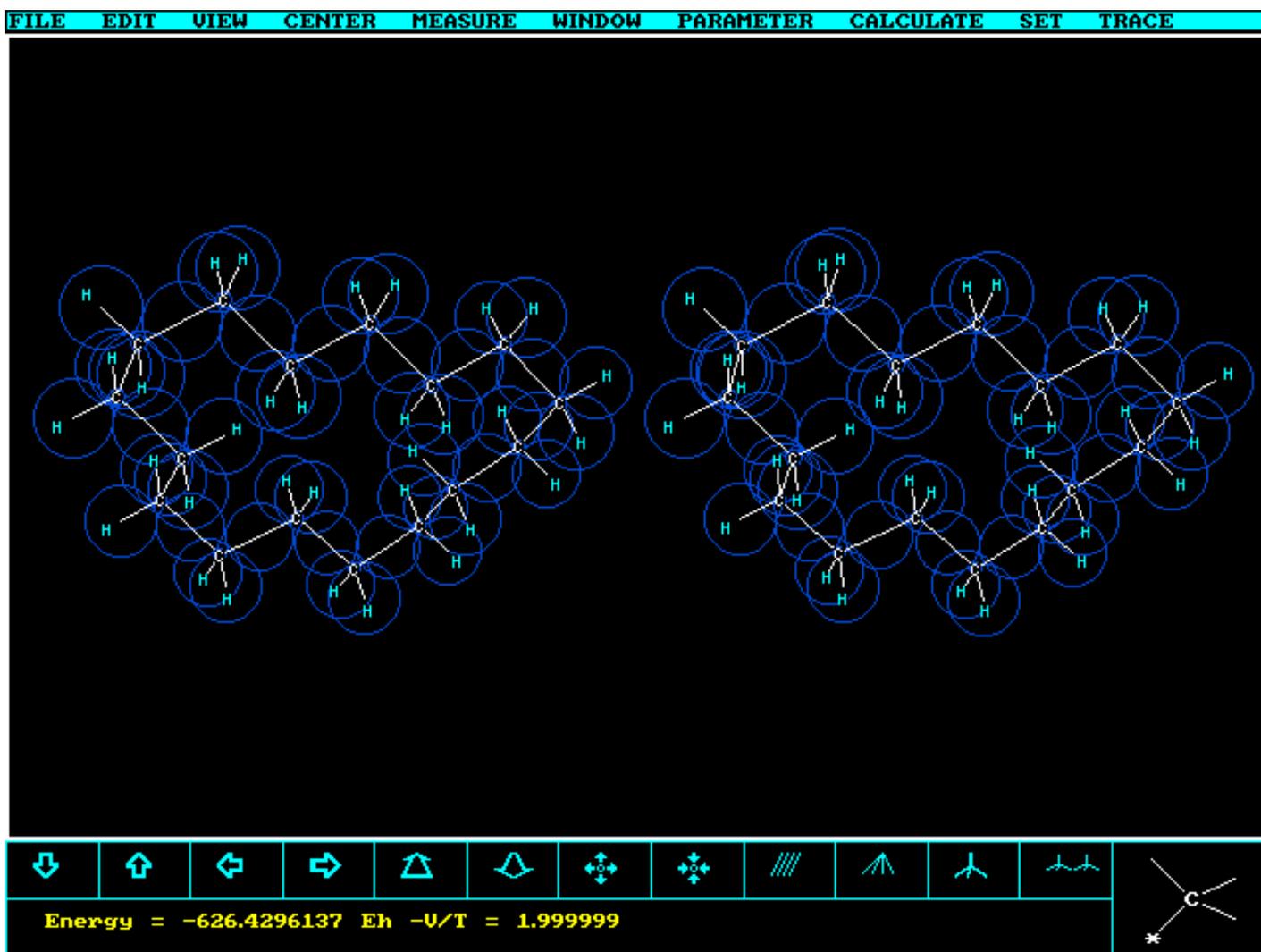
390.1730904889

VIRIAL RATIO (V/T) =	2.000001	1.9991840845
----------------------	----------	--------------

2.0003683939

\*) Comment: The parameter set G21205 for Kimball has been optimized with small molecules computed with G3 combo of Gaussian98. It has correlation energy corrections, which the two Gamess computations don't have.

## cyclo-C16H32



### Comparison Kimball//PC-Gamess; stationary structure of Kimball used in 1st Gamess run

	Kimball G21205* )	PC-Gamess 6-31G//kimb
6-31G(d) opt		
ONE ELECTRON ENERGY =	-3272.4556	-3247.3318583115
-3194.5033494982		
TWO ELECTRON ENERGY =	1435.7434	1413.0306897846
1386.5703331440		
NUCLEAR REPULSION ENERGY =	1210.2826	1210.2826664024
1183.4092698631		
-----	-----	-----
TOTAL ENERGY =	-626.42961	-624.0185021244
-624.5237464911		
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =	1435.7434	1413.0306897846
1386.5703331440		
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =	-3898.8857	-3872.5549891609

cyclo-C16H32 with Kimball

```
-3818.7889748164
  NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =    1210.2826    1210.2826664024
1183.4092698631
-----
TOTAL POTENTIAL ENERGY =   -1252.8597   -1249.2416329739
-1248.8093718093
TOTAL KINETIC ENERGY =     626.43007    625.2231308495
624.2856253182
VIRIAL RATIO (V/T) =         1.9999993    1.9980732819
2.0003814299
```

\*) Comment: The parameter set G21205 for Kimball has been optimized using small molecules computed with [G2/G3 combo](#) of Gaussian98. It has correlation energy corrections, that the two Gamess computations don't have.

## Beziehung zwischen Slater-Type-Orbitals und dem Kimball Modell

J.C. Slater hat in einer berühmten Arbeit (Phys.Rev. **36**(1930)57-64) Atomfunktionen ohne sphärische Knoten eingeführt, die heute "STO", Slater-Type-Orbitals, heissen und bei den meisten Quantenchemieprogrammen als einfachste Basis für Molekülberechnungen zur Verfügung stehen. Im gleichen Artikel entwickelt er die Konzepte "Abschirmungskonstante" und "effektive Kernladung" über den damaligen Stand hinaus (C. Zener, Phys.Rev. **36**(1930)51 hat gleichzeitig ähnliche Ideen dargestellt, man sollte also 'Slater-Zener atomic orbitals' sagen). Dies ist in viele Lehrbücher eingegangen, z.B. P.W. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, 2nd ed., Oxford, 1983, Seite 234.

Hier sei kurz gezeigt, dass das Kimball-Modell in einer Form berechnet werden kann, die mit der Slater Formulierung äquivalent ist. Dies ist eine Ergänzung zu S. 23ff und zur Diskussion der Abschirmkonstanten in der Einführung zum Kimball-Modell (kimb9.pdf).

Die Energie eines Atoms (von He an, H hat nur 1 Elektron, also  $E = -1/2$ ) wird nach Slater wie folgt erhalten:

$$E = -\frac{1}{2} \left[ 2(Z - \sigma_1)^2 + N_2 \left( \frac{Z - \sigma_2}{2} \right)^2 + N_3 \left( \frac{Z - \sigma_3}{3} \right)^2 + N_4 \left( \frac{Z - \sigma_4}{3.7} \right)^2 \dots \right] \quad (1)$$

Hierbei sind die einzelnen Summanden in der eckigen Klammer die Beiträge jeder "Schale",  $\sigma$  die Abschirmungskonstanten,  $N$  Anzahl Elektronen pro Schale, und die Zahl im Nenner die effektive Hauptquantenzahl  $n$  [1,2,3,3.7,4,4.2...].

Beispiel:

$$E(\text{Li}) = -\frac{1}{2} \left[ 2(Z - \sigma_1)^2 + \left( \frac{Z - \sigma_2}{2} \right)^2 \right] \quad (2)$$

wobei  $Z = 3$ , und bei Slater (empirisch)  $\sigma_1 = 0.30$ ,  $\sigma_2 = 2 \cdot 0.85$ .

Nach Kimball (siehe Einführung) ist der gleiche Ausdruck:

$$E(\text{Li}) = \frac{9}{4R_1^2} + 2^2 \frac{9}{8R_2^2} - 2 \frac{3}{2} \frac{(Z - \sigma_1)}{R_1} - \frac{3}{2} \frac{(Z - \sigma_2)}{R_2} = E_{\text{kin}} + V \quad (3)$$

wobei  $R_1$  der Radius der  $\text{Li}(1s^2)$ -Rumpfkugel,  $R_2$  jener der  $\text{Li}(2s)$ -Kugel ist. Bei Kimball sind  $\sigma_1 = 0.4$ ,  $\sigma_2 = 2 \cdot 1.0$  (nicht empirisch und ohne Korrektur). Die Energie muss bezüglich der beiden Radien minimal sein. Wir differenzieren partiell nach  $R_1$  und  $R_2$  und setzen die Ableitungen 0, um die optimalen Radien zu erhalten:

$$\frac{\partial E}{\partial R_1} = -\frac{9}{2R_1^3} + 3 \frac{(Z - \sigma_1)}{R_1^2}; \quad R_1 = \frac{3}{2(Z - \sigma_1)}$$

$$\frac{\partial E}{\partial R_2} = -\frac{9}{R_2^3} + \frac{3}{2} \frac{Z - \sigma_2}{R_2^2}; \quad R_2 = \frac{6}{Z - \sigma_2}$$

Nun werden die gefundenen Radien in die Energiefunktion (3) eingesetzt, wodurch der mit Slater (2) identische Ausdruck:

$$E(\text{Li}) = -\frac{1}{2} \left[ 2(Z - \sigma_1)^2 + \left( \frac{Z - \sigma_2}{2} \right)^2 \right] \quad \text{q.e.d.}$$

erhalten wird. Man kann dieses spezielle Ergebnis leicht auf beliebig viele Terme der Gleichung (1) verallgemeinern:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i N_i \left( \frac{Z - \sigma_i}{n_i} \right)^2 \quad (1a)$$

wobei  $i$  von 1 an läuft ( $N_1 = 1$ ,  $\sigma_1 = 0$ ,  $n_1 = 1$  entspricht H und (1s) Ionen).

Mit Kimball:

$$E = \frac{1}{2} \left[ \frac{9}{4} \sum_i N_i \left( \frac{n_i}{R_i} \right)^2 - 3 \sum_i N_i \frac{Z - \sigma_i}{R_i} \right] = \frac{3}{2} \sum_i N_i \left[ \frac{3}{4} \left( \frac{n_i}{R_i} \right)^2 - \frac{Z - \sigma_i}{R_i} \right] \quad (3a)$$

Nullsetzen der partiellen Ableitungen  $\partial E / \partial R_i$  gibt:

$$R_i = \frac{3}{2} \frac{n_i^2}{Z - \sigma_i},$$

was nach dem Einsetzen in (3a) wieder (1a) liefert:

$$E = \frac{3}{2} \sum_i N_i \left[ \frac{(Z - \sigma_i)^2}{3n_i^2} - \frac{2(Z - \sigma_i)^2}{3n_i^2} \right] = -\frac{1}{2} \sum_i N_i \left( \frac{Z - \sigma_i}{n_i} \right)^2 \text{ q.e.d.}$$

Das Kimball Atommodell ist somit diesem Slater'schen äquivalent. Die Präzision beider hängt von der empirischen oder quantenchemischen Eichung der Abschirmkonstanten und effektiven Quantenzahlen ab.

Seit Slater sind mehrere Verbesserungsvorschläge für Abschirmkonstanten (und effektive Z- bzw. n-Werte) erschienen (z.B. E. Clementi, D.L. Raimondi, J.Chem.Phys. **38**(1963)2686; E. Clementi, D.L. Raimondi & W.P Reinhardt, J.Phys.Chem. **47**(1967)1300; E. Clementi, C. Roetti At.Data Nucl. Tables **14**(1974)177), die einer Eichung mit neueren quantenchemischen Ergebnissen entsprechen, genau wie wir es für Kimball machten. Dabei werden für das Kimball-Modell  $\sigma$ -Werte erhalten, welche präzisere molekulare Grössen zu bestimmen erlauben, als man mit HFSCF und einer STO-3G Basis bekommt.

Kollegen, welche das Kimball-Modell als "Schund" bezeichnen (H. Primas & U. Müller-Herold, Elemente der Quantenchemie, Teubner, Stuttgart (1984), S.315), sollten diese Qualifikation den Slater-Orbitalen auch verleihen oder die eben gegebene Herleitung falsifizieren.