

159. Zur Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung in der Elektronengasmethode

von **H. Labhart.**

(19. V. 56.)

1. Einleitung.

Bei der gewöhnlich durch die Abkürzung LCAO MO gekennzeichneten Methode der Behandlung der π -Elektronen konjugierter Systeme werden die Molekeleigenfunktionen φ_1 (**M**olecular **O**rbital) durch Linearkombinationen aus den p-Funktionen χ_k der im konjugierten System enthaltenen Atome (**L**inear **C**ombinations of **A**tomic **O**rbital) angenähert¹).

$$\varphi_1 = \sum_k a_{1k} \chi_k \quad (1)$$

Die antisymmetrisierte Eigenfunktion Φ_c einer Konfiguration eines N-Elektronensystems wird gewöhnlich in Determinantenform als

$$\Phi_c = \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(1) \beta(1) & \varphi_2(1) \alpha(1) & \dots \\ \varphi_1(2) \alpha(2) & \varphi_1(2) \beta(2) & & \\ \vdots & & & \\ \varphi_1(N) \alpha(N) & \varphi_1(N) \beta(N) & \dots & \end{vmatrix} \quad (2)$$

geschrieben. Dabei bedeuten α und β die Spinfunktionen. Die Energie eines solchen Zustandes lässt sich als Summe von Integralen J_1 , J_{ik} und K_{ik} darstellen, von denen

$$J_1 = \int \varphi_1^* H_c \varphi_1 d\tau \quad (3)$$

die Energie eines Elektrons im Zustand φ_1 im Feld der Kerne und σ -Elektronen bedeutet. H_c ist der *Hamilton*-Operator des Molekelrumpfes.

$$J_{ik} = \int \varphi_1^*(1) \varphi_1(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_k^*(2) \varphi_k(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4)$$

berücksichtigt die *Coulomb*-Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen,

$$K_{ik} = \int \varphi_1^*(1) \varphi_1(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_k^*(2) \varphi_k(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (5)$$

die Austauschwechselwirkung oder anschaulicher die Änderung der *Coulomb*-Energie infolge der Spin-Korrelation der Elektronen.

J_1 , J_{ik} und K_{ik} können in entsprechende Integrale über Atom-Eigenfunktionen χ zerlegt werden. Diese Integrale wurden tabelliert²). Damit ist die Auswertung in dieser Näherung prinzipiell möglich.

¹) Vgl. z. B. *R. S. Mulliken*, *J. Chim. phys.* **46**, 497 (1949); *C. C. J. Roothaan*, *Rev. mod. Physics* **23**, 69 (1951).

²) *M. Kotani*, *A. Amemiya & T. Simose*, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, Vol. **20**, Extra Nr. 1 (1938), Vol. **22**, Extra Nr. 1 (1940); *C. C. J. Roothaan*, *Special Technical Report* (1955), Laboratory of molecular structure and spectra, University of Chicago; *H. Preuss*, *Integraltafeln zur Quantenchemie*, Springer 1956.

In neuerer Zeit zeigte sich die Näherung durch Molekel-Eigenfunktionen von der Form

$$\varphi_1 = \xi(x) \eta(y) \zeta_1(z) \quad (6)$$

als vielversprechend. z bedeutet die Koordinate in Richtung der Kernverbindungsline, y und x die Koordinaten senkrecht zu z und zur Molekelebene bzw. senkrecht zu z und in der Molekelebene. ξ und η werden für alle Elektronen gleich angenommen. η besitzt entsprechend der Symmetrie der π -Eigenfunktionen die Molekelebene als Knotenebene. Setzt man wie bei der LCAO-MO-Methode die Eigenfunktion Φ_0 des Elektronensystems wieder in Determinantenform (2) an, so ergibt sich die Energie in genau gleicher Weise als Summe der Integrale J_1 , J_{1k} und K_{1k} .

Die Integrale J_1 werden bei Verwendung von Eigenfunktionen vom Typ (6) und unter der Annahme, dass sich das Potential $V(x, y, z)$ als

$$V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z) \quad (7)$$

darstellen lässt, besonders einfach, nämlich von der Form

$$J_1 = E_x + E_y + E_z^1, \quad (8)$$

wobei, weil ξ und η für alle Elektronen als gleich angenommen wurden, E_x und E_y ebenfalls für alle π -Elektronen gleich sind. Sie fallen bei der Energiedifferenzbildung zwischen verschiedenen Zuständen heraus und müssen daher, wenn man sich für die Spektren interessiert, nicht bekannt sein. E_z^1 ist ein Eigenwert der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V_z(z)\right) \zeta = E_z \zeta, \quad (9)$$

welcher zusammen mit der Eigenfunktion ξ_1 für beliebiges V_z mit Hilfe elektrischer³⁾ oder mechanischer⁴⁾ Analogierechengeräte oder mittelst Iterationsmethoden⁵⁾ berechnet werden kann.

*Kuhn*⁶⁾ versuchte die Abschätzung der Wechselwirkung unter der Annahme, dass sich die betrachteten Elektronen auf zur Kernverbindungsgeraden parallelen Bahnen unterhalb bzw. oberhalb der Molekelebene bewegen. *Ham & Ruedenberg*⁷⁾ haben die Wechselwirkung halbempirisch aus dem Benzolspektrum ermittelt und mit Erfolg zur Berechnung der Spektren grösserer aromatischer Systeme verwendet. Eine Berechnung der Wechselwirkung der π -Elektronen in Polyenen wurde von *Araki & Murai*⁸⁾ durchgeführt. Diese Autoren

³⁾ *G. Kron*, Phys. Rev. **67**, 39, 44 (1945); J. appl. Physics **16**, 172 (1945); *H. Kuhn*, Chimia **9**, 237 (1955).

⁴⁾ *H. Labhart*, Helv. **36**, 1689 (1953).

⁵⁾ *N. S. Bayliss & J. C. Riviere*, Austral. J. Sci. Res. Ser. A **4**, 344 (1951).

⁶⁾ *H. Kuhn*, Chimia **9**, 237 (1955).

⁷⁾ *N. S. Ham & K. Ruedenberg*, Techn. Report Laboratory of molecular structure and spectra, University of Chicago (1955), S. 76, 107. Im Erscheinen J. chem. Physics **24** (1956).

⁸⁾ *G. Araki & T. Murai*, Progr. theoret. Physics **8**, 639 (1951); **11**, 20 (1954).

nehmen an, dass die Ladung gleichmässig auf den Querschnitt A des π -Elektronen Aufenthaltsraumes verteilt sei. A wird als empirisch zu bestimmender Parameter betrachtet und muss zur Erklärung des von *Araki & Murai* behandelten Problems ca. 1000 \AA^2 gesetzt werden, was physikalisch nicht sinnvoll sein kann. Eine weitere Berechnung der Elektronenwechselwirkung in konjugierten Systemen hat *Olszewski*⁹⁾ durchgeführt. Er vernachlässigt die Querausdehnung der π -Elektroneneigenfunktionen und erhält für J_{1k} und K_{1k} endliche Resultate, was erstaunlich ist, da bekanntlich die *Coulomb*-Energie zweier auf derselben Kurve angeordneten Ladungen unendlich wird (vergleiche auch ⁷⁾ und ⁸⁾).

Da somit alle bisherigen Behandlungsweisen des Problems halbempirische oder willkürliche Elemente enthalten, haben wir unter Annahme bestimmter optimaler Funktionen ξ und η eine absolute Berechnung der π -Elektronenwechselwirkung versucht. Die Resultate werden darauf zur Berechnung der Energie der tiefsten angeregten Zustände von Äthylen benützt, wobei als empirisches Element nur der Kernabstand verwendet wird.

2. Auswertung der Wechselwirkungsintegrale.

Mit dem Ansatz (6) kann man für reelle φ_1 schreiben

$$J_{1k} = \int \zeta_1^2(z_1) \zeta_k^2(z_2) \int \frac{\xi^2(x_1) \eta^2(y_1) e^2 \xi^2(x_2) \eta^2(y_2) d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}}, \quad (10)$$

wobei das innere Integral eine für alle Elektronen gleiche Funktion von $(z_1 - z_2)$ ist und gleich e^2/r_{eff} gesetzt werden kann. r_{eff} kann dann als der für die *Coulomb*-Wechselwirkung wirksame Abstand zwischen zwei aus der Ladungsverteilung herausgeschnittenen Schichten betrachtet werden. Da r_{eff} in Funktion von $z_1 - z_2$ doch nur für sehr spezielle Funktionen ξ und η geschlossen berechnet werden kann, haben wir das Integral numerisch für spezielle ξ und η aufsummiert.

Wir teilten den Raum in würfelförmige Elemente und bildeten

$$J_{1k} = \sum_{\gamma_1 \gamma_2} \zeta_1^2(\bar{z}_{\gamma_1}) \zeta_k^2(\bar{z}_{\gamma_2}) \cdot \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2} \frac{\xi^2(\bar{x}_{\alpha_1}) \eta^2(\bar{y}_{\beta_1}) e^2 \xi^2(\bar{x}_{\alpha_2}) \eta^2(\bar{y}_{\beta_2})}{\varrho_{12}} \Delta\tau_1 \Delta\tau_2. \quad (11)$$

Hier bedeuten $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ die Laufzahlen der Volumenelemente der Ladungsverteilung 1 bzw. 2 und $\bar{x}_{\alpha_1}, \bar{y}_{\beta_1}, \dots, \bar{z}_{\gamma_2}$ die entsprechenden Mittelpunktskoordinaten der Raumelemente. ϱ_{12} ist der für die *Coulomb*-Energie wirksame Abstand eines Volumenelementes der Ladung 1 und eines Volumenelementes der Ladung 2. Wenn sich die Volumenelemente nicht berühren, setzen wir ϱ_{12} gleich dem geometrischen Abstand der Mittelpunkte. Im Anhang zeigen wir, wie ϱ_{12} für sich berührende oder aufeinander fallende Volumenelemente in elementarer Weise gut approximiert werden kann. Man erhält für zwei aufeinander fallende Volumenelemente bei Würfelform gemessen

⁹⁾ *S. Olszewski, Acta phys. polonica* **14**, 419 (1955).

in Kantenlängen $\varrho_{12} = 0,531$ (wodurch die Divergenz vermieden wird), für Elemente, die sich in einer Fläche berühren $\varrho_{12} = 1,019$, für Würfel, die sich in einer Kante berühren $\varrho_{12} = 0,998 \cdot \sqrt{2}$ und für Würfel, die sich in einer Ecke berühren $\varrho_{12} = 0,997 \cdot \sqrt{3}$.

Die Kante der würfelförmigen Volumenelemente wählen wir $0,35 \text{ \AA}$, wodurch in konjugierten Systemen gerade 4 Schichten auf einen C-C-Abstand fallen. Wir setzen

$$\xi = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \cos\left(\frac{\pi x}{L_x}\right) \quad \eta = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{2\pi y}{L_y}\right) \quad (12)$$

mit $L_x = 2,80 \text{ \AA}$, $L_y = 3,50 \text{ \AA}$, welche Werte bei einer effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}} = 3,25$ nahe bei den von *Kuhn & Huber*¹⁰⁾ ermittelten Optimalwerten ($L_x = 2,9 \text{ \AA}$ und $L_y = 3,4 \text{ \AA}$) liegen und zugleich eine ganze Zahl von Würfelkantenlängen enthalten.

Mit diesen Annahmen ergab die numerische Integration für r_{eff} die in Tab. I enthaltenen Werte.

Tabelle I.

$\bar{z}_{\gamma_1} - \bar{z}_{\gamma_2} = \text{Å} \dots$	0	0,35	0,70	1,05	1,40	1,75	2,10	2,45	2,80
$r_{\text{eff}} \text{ Å} \dots$	0,876	1,053	1,347	1,645	1,93	2,23	2,53	2,84	3,16

Für grössere Werte von $\bar{z}_{\gamma_1} - \bar{z}_{\gamma_2}$ kann

$$r_{\text{eff}} = \sqrt{(\bar{z}_{\gamma_1} - \bar{z}_{\gamma_2})^2 + 3 \left(\frac{L_y}{4}\right)^2} \quad (13)$$

gesetzt werden.

Der Verlauf von r_{eff} in Funktion von $\bar{z}_{\gamma_1} - \bar{z}_{\gamma_2}$ ist in Fig. 1 zusammen mit der entsprechenden, von *Kuhn*⁶⁾ heuristisch angenommenen Funktion aufgetragen. Man erkennt, dass die Werte von *Kuhn* für kleine $\bar{z}_{\gamma_1} - \bar{z}_{\gamma_2}$ grösser als die unseren sind. *Kuhn* bemerkt¹¹⁾, dass seine Werte infolge der *Coulomb*'schen Elektronenkorrelation möglicherweise richtiger als unsere strenger berechneten seien. Die von *Ham & Ruedenberg* halbempirisch gefundenen Punkte der Funktion r_{eff} sind in Fig. 1 ebenfalls eingetragen. Sie liegen durchaus in der Nähe unserer Kurve, was bedeutet, dass mit den von *Kuhn & Huber* ermittelten Funktionen ξ und η das Benzolspektrum rein theoretisch mit guter Näherung erklärt werden kann. Im folgenden werden wir, um die Näherung konsequent durchzuführen, durchwegs mit unserer Funktion r_{eff} rechnen.

Bei Kenntnis von r_{eff} ist die verbleibende Doppelsumme für

$$J_{\text{lk}} = \sum_{\gamma_1 \gamma_2} \zeta_1^2(\bar{z}_{\gamma_1}) \zeta_k^2(z_{\gamma_2}) \frac{e^2}{r_{\text{eff}}} \quad (14a)$$

bzw. für

$$K_{\text{lk}} = \sum_{\gamma_1 \gamma_2} \zeta_1(\bar{z}_{\gamma_1}) \zeta_k(\bar{z}_{\gamma_1}) \zeta_1(z_{\gamma_2}) \zeta_k(\bar{z}_{\gamma_2}) \frac{e^2}{r_{\text{eff}}} \quad (14b)$$

¹⁰⁾ *H. Kuhn & W. Huber*, *Helv.* **35**, 1155 (1952).

¹¹⁾ Mündliche Mitteilung.

für nicht allzu grosse Systeme rasch aufgearbeitet, wenn man ζ_1 und ζ_k wie beschrieben aus Gleichung (9) bestimmt hat.

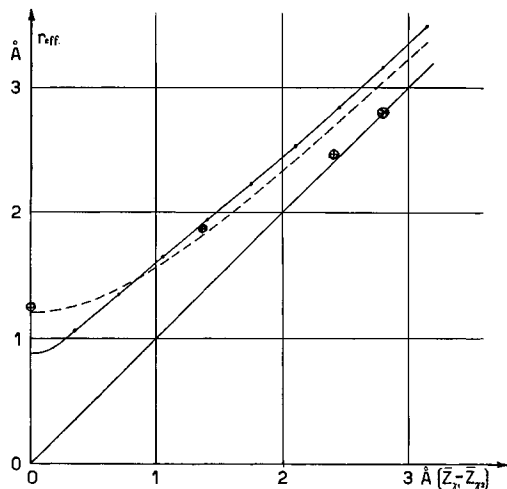


Fig. 1.

— Berechnetes r_{eff} in Funktion von $(\bar{z}_{\gamma_1} - \bar{z}_{\gamma_2})$.
 - - - - Entsprechende Kurve von Kuhn.
 ⊕ Halbempirische Werte von Ham & Ruedenberg.

3. Anwendung auf Äthylen.

a) $V_k(z)$ bedeutet gemäss (8) den mit z veränderlichen Teil des Gesamtpotentials, der von den durch die σ -Elektronen abgeschirmten zwei Kernladungen der Grösse $Z_{\text{eff}} = 3,25$ Elementarladungen erzeugt wird. Wir setzen dafür

$$V_k(\bar{z}_{\gamma_1}) = - \sum_{\alpha_1 \beta_1} \frac{\xi^2(\bar{x}_{\alpha_1})}{r_{11}} \eta^2(\bar{y}_{\beta_1}) c^2 Z_{\text{eff}} - \sum_{\alpha_1 \beta_1} \frac{\xi^2(\bar{x}_{\alpha_1})}{r_{1r}} \eta^2(\bar{y}_{\beta_1}) e^2 Z_{\text{eff}}, \quad (15)$$

wobei r_{11} und r_{1r} die Abstände zwischen dem betrachteten Volumenelement und den beiden Kernen bedeuten. Der so errechnete Potentialverlauf ist in Fig. 2a dargestellt.

b) Damit liefert die Lösung der *Schrödinger*-Gleichung (8) als unterste zwei Eigenwerte $E_1 = -74,6$ eV und $E_2 = -63,6$ eV sowie die zugehörigen in Fig. 3 normiert aufgetragenen Eigenfunktionen erster Näherung.

Die Wechselwirkungsintegrale werden gemäss (14a) und (14b)

$$\begin{aligned} J_{11} &= 11,7 \text{ eV,} \\ J_{12} &= 10,3 \text{ eV,} \\ J_{22} &= 10,1 \text{ eV,} \\ K_{12} &= 2,0 \text{ eV,} \end{aligned}$$

womit für die Energien G des Grundzustandes, V des ersten angeregten Singulettzustandes und T des tiefsten Triplettzustandes folgt:

$$\begin{aligned} G &= 2 E_1 + J_{11} &&= -137,5 \text{ eV}, 0 \\ V &= E_1 + E_2 + J_{12} + K_{12} &&= -125,9 \text{ eV}, 11,6 \text{ eV über } G. \\ T &= E_1 + E_2 + J_{12} - K_{12} &&= -129,9 \text{ eV}, 7,6 \text{ eV.} \end{aligned}$$

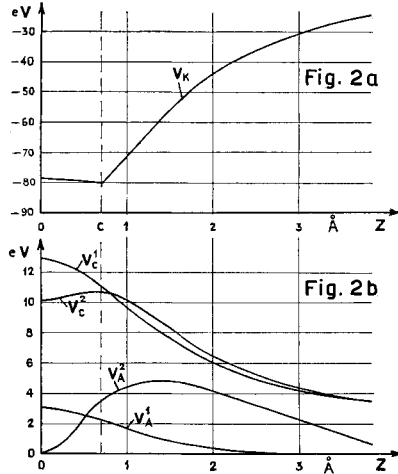


Fig. 2.

- a) Potential der Kerne und σ -Elektronen,
- b) Wechselwirkungspotentiale der π -Elektronen.

Berücksichtigt man nach *Parr & Crawford*¹²⁾ noch die Konfigurationswechselwirkung des Grundzustandes mit dem doppelt angeregten Zustand, so liegt G um 0,20 eV tiefer.

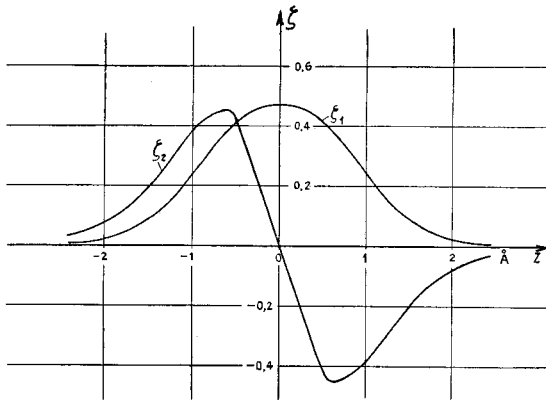


Fig. 3.

Eigenfunktionen von V_K .

¹²⁾ R. G. Parr & B. L. Crawford, J. chem. Physics **16**, 526 (1948).

e) Man kann die Kenntnis von r_{eff} auch benützen, um im Sinne der *Hartree-Fock-self-consistent-field-Methode* Wechselwirkungspotentiale zu berechnen.

Das *Coulomb-Wechselwirkungspotential* V_c erhält man in unserem Falle aus

$$V_c^k(\bar{z}_{\gamma_1}) = \sum_{\gamma_2} \zeta_k^2(\bar{z}_{\gamma_2}) \frac{e^2}{r_{\text{eff}}}, \quad (16)$$

wobei bei der Betrachtung eines Elektrons in ζ_1 jene Eigenfunktion ζ_k zu wählen ist, welche das andere Elektron beschreibt.

Die Austauschwechselwirkung kann man nach *Slater*¹³⁾ ebenfalls durch Potentiale in Rechnung setzen. Wir nennen sie V_A und berechnen im angeregten Zustand

$$V_A^2(\bar{z}_{\gamma_1}) = \frac{\zeta_2(\bar{z}_{\gamma_1})}{\zeta_1(\bar{z}_{\gamma_1})} \sum_{\gamma_2} \zeta_1(\bar{z}_{\gamma_2}) \zeta_2(\bar{z}_{\gamma_2}) \frac{e^2}{r_{\text{eff}}}, \quad (17a)$$

wenn es um die Wirkung des Elektrons in ζ_2 auf das Elektron in ζ_1 geht, und

$$V_A^1(\bar{z}_{\gamma_1}) = \frac{\zeta_1(\bar{z}_{\gamma_1})}{\zeta_2(\bar{z}_{\gamma_1})} \sum_{\gamma_2} \zeta_1(\bar{z}_{\gamma_2}) \zeta_2(\bar{z}_{\gamma_2}) \frac{e^2}{r_{\text{eff}}}, \quad (17b)$$

wenn es sich um die Wirkung des Elektrons in ζ_1 auf das Elektron in ζ_2 handelt. Im Grundzustand besteht keine Spin-Korrelation, und V_A verschwindet. Die Potentiale V_c und V_A sind in Fig. 2 b dargestellt.

Bei der Behandlung des Grundzustandes betrachten wir, um die Wechselwirkung nicht doppelt zu berücksichtigen, ein Elektron im Potential V_k , das andere Elektron im Potential $V_k + V_c^1$ und erhalten mit Hilfe unseres Analogierechengerätes die Eigenwerte $-74,6$ eV bzw. $-63,2$ eV und somit $G = -137,8$ eV.

Im ersten angeregten Singulettzustand betrachten wir entweder ein Elektron in φ_1 des Potentials V_k und das andere Elektron in φ_2 des Potentials $V_k + V_c^1 + V_A^1$ und erhalten für die Eigenwerte $-74,6$ eV und $-51,5$ eV, oder wir betrachten das eine Elektron in φ_1 des Potentials $V_k + V_c^2 + V_A^2$ und das andere in φ_2 des Potentials V_k mit den Eigenwerten $-62,5$ eV und $-63,6$ eV. V wird auf beide Arten $-126,1$ eV ($11,7$ eV höher als G).

Im tiefsten Triplettzustand haben wir entsprechend wieder ein Elektron in φ_1 von V_k und das andere in φ_2 von $V_k + V_c^1 - V_A^1$ oder umgekehrt ein Elektron in φ_1 von $V_k + V_c^2 - V_A^2$ und das andere in φ_1 von V_k zu betrachten. Wir erhalten im ersten Fall $T = -129,8$ eV, im zweiten Fall $T = 130,2$ eV, im Mittel somit $T = 130,0$ eV ($7,8$ eV höher als G).

d) Die verwendete effektive Kernladungszahl $Z_{\text{eff}} = 3,25$ ist so gewählt, dass die Form der damit berechneten wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen der Form der besten Kohlenstoff-Eigenfunktionen möglichst nahe kommt. *Sommerfeld*¹⁴⁾ wies jedoch schon frühzeitig darauf hin, dass verschiedene Z_{eff} verwendet werden müssen, wenn

¹³⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).

¹⁴⁾ A. Sommerfeld, Ann. Physik **51**, 125 (1916).

verschiedenartige Eigenschaften berechnet werden sollen. Nach *Pauling & Sherman*¹⁵⁾ ist das für die Energie massgebende Z_{eff}^E bei Kohlenstoff nur ca. 2,04, also 1,6 mal kleiner als das von uns bisher angenommene Z_{eff} . Wählt man entsprechend $V_k^E = V_k/1,6$, so erhält man (ohne *Hartree-Fock*-Verfeinerung)

$$\begin{array}{ll} G = -79,7 \text{ eV} & 0 \\ V = -70,0 \text{ eV} & 9,7 \text{ eV} \\ T = -74,0 \text{ eV} & 5,7 \text{ eV} \end{array} \quad \text{über G.}$$

f) Tab. II enthält den Vergleich unserer Werte mit den Resultaten, welche nach LCAO MO Methoden vollständig theoretisch erhalten wurden, und mit dem Experiment.

Tabelle II.

Energien des tiefsten angeregten Singulett-Zustandes (V) und des tiefsten Triplett-Zustandes (T) von Äthylen in eV. Die Energie des Grundzustandes wurde = 0 gesetzt.

	V	T
LCAO MO		
<i>Hartmann</i> ¹⁶⁾		
korrigiert nach <i>Parr & Crawford</i> ¹²⁾	8,5	5,0
<i>Parr & Crawford</i> ¹²⁾		
mit Berücksichtigung von Überlappung und Configuration interaction	11,5	3,1
<i>Pariser & Parr</i> ¹⁷⁾		
Ohne Überlappung mit Configuration interaction	11,2	3,5
Gleich, aber mit Näherung der Integrale durch Betrachtung homogen geladener Kugeln ¹⁸⁾	12,2	3,2
Mit Eigenfunktionen der Form		
$\varphi_1 = \xi(x) \eta(y) \zeta_1(z)$		
Störungstheorie I. Näherung ohne Configuration interaction		
$Z_{\text{eff}} = 3,25$	11,6	7,6
do. mit Configuration interaction	11,8	7,8
<i>Hartree-Fock</i>	$Z_{\text{eff}} = 3,25$	11,7
Störungstheorie I. Näherung	$Z_{\text{eff}} = 2,04$	9,7
Experiment	7,6	3,1—5,6

Der Vergleich der Resultate zeigt, dass Eigenfunktionen von der Form (6) für die Behandlung der π -Elektronen ebensogut geeignet sind wie LCAO-Eigenfunktionen. Die Verfeinerung der Rechnung durch die *Hartree-Fock*-Methode hat zu keiner Verbesserung des Resultates geführt und dürfte erst bei Systemen mit Heteroatomen wichtig werden. Hingegen sind die Anregungsenergien merklich von der angenommenen Kernladungszahl Z_{eff} abhängig.

¹⁵⁾ *L. Pauling & J. Sherman*, Z. Krist. **81**, 1 (1932).
¹⁶⁾ *H. Hartmann*, Z. physikal. Chem. B **53**, 96 (1943).
¹⁷⁾ *R. Pariser & R. G. Parr*, J. chem. Physics **21**, 466 (1953).
¹⁸⁾ *R. G. Parr*, J. chem. Physics **20**, 1499 (1952).

Auch mit $Z_{\text{eff}} = 2,04$ ergibt sich für die Ionisationsenergie ca. 17 eV, was gegenüber dem experimentellen Wert (ca. 9–10 eV) zu gross ist. Würde man Z_{eff} als weiteren freien Parameter so wählen, dass die Ionisationsenergie richtig wird, so würden die Energien der Zustände V und T noch näher bei den experimentellen Werten liegen.

Auffallend ist, dass die Einführung der Konfigurationswechselwirkung den Grundzustand nur um 0,2 eV erniedrigt, während die Erniedrigung in der LCAO-Methode 1,3 eV beträgt. Man darf daraus jedoch nicht schliessen, dass die von uns verwendeten Funktionen an sich schon besser als die LCAO-Funktionen seien, sondern nur, dass bei Funktionen vom Typ (6) eine angenäherte Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, worin die Konfigurationswechselwirkung besteht, einen kleineren Einfluss auf die Energie hat.

Wir danken Herrn Prof. *Platt*, University of Chicago, bestens dafür, dass er uns auf die Arbeiten von *Ham & Ruedenberg* sowie von *Olszewski* aufmerksam gemacht hat. Herrn *W. Hügin* sind wir für seine zuverlässige Mithilfe bei den numerischen Rechnungen sehr zu Dank verpflichtet.

Anhang.

Berechnung der potentiellen Energie von zwei homogen geladenen, benachbarten oder aufeinanderfallenden Würfeln.

Die Würfel haben die Kantenlänge a . Der eine enthält homogen verteilt die Ladung e_1 , der andere die Ladung e_2 . Liegen die Würfel gegenseitig wie in Fig. 4a, so setzen wir die potentielle Energie

$$W_a = \frac{e_1 e_2}{\beta_3 \sqrt{3} a}.$$

Bei gegenseitiger Lage wie in Fig. 4b setzen wir

$$W_b = \frac{e_1 e_2}{\beta_2 \sqrt{2} a}$$

und entsprechend

$$W_c = \frac{e_1 e_2}{\beta_1 a} \quad \text{sowie} \quad W_d = \frac{e_1 e_2}{\alpha a}.$$

Für Würfel, welche sich nicht berühren, sei $W = e_1 e_2 / r_{12}$, wo r_{12} gleich dem geometrischen Abstand der Mittelpunkte gesetzt wird.

Um die gesuchten Koeffizienten α , β_1 , β_2 und β_3 zu bestimmen, benützen wir folgendes Verfahren: Denkt man sich die Würfel von Fig. 4a in je 8 gleiche Oktanten unterteilt und drückt W_a durch die Summe der potentiellen Energien der Oktanten aus, so erhält man

$$\frac{e_1 e_2}{\beta_3 \sqrt{3} a} = \frac{e_1 e_2 \cdot 2}{6 \cdot 4 a} \left[\frac{1}{\beta_3 \sqrt{3}} + \frac{6}{\sqrt{6}} + \frac{12}{\sqrt{9}} + \frac{3}{\sqrt{11}} + \frac{8}{\sqrt{12}} + \frac{12}{\sqrt{14}} + \frac{12}{\sqrt{17}} + \frac{3}{\sqrt{18}} + \frac{6}{\sqrt{22}} + \frac{1}{\sqrt{27}} \right], \quad (18)$$

woraus man $\beta_3 = 0,997$ bestimmt.

In gleicher Weise kann man die Würfel von Fig. 4b unterteilen und β_2 unter Benützung des ermittelten Wertes von β_3 aus einer zu (18) analogen Gleichung zu $\beta_2 = 0,998$ bestimmen.

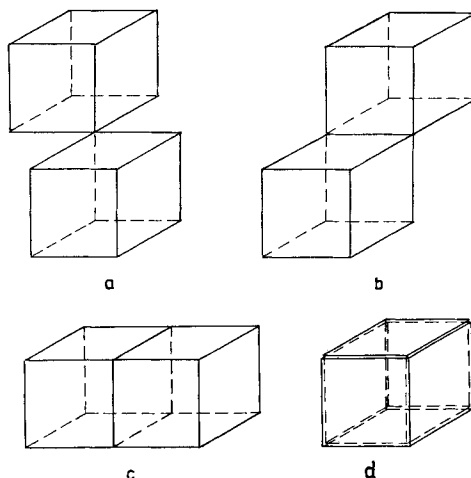


Fig. 4.

Jetzt ist die Behandlung des Falles von Fig. 4c möglich, woraus $\beta_1 = 1,019$ folgt.

Bei Kenntnis der Werte von β_1 , β_2 und β_3 kann man den Fall ineinandergestellter Würfel von Fig. 4d gleich behandeln wie die bisherigen Fälle und erhält bei achtfacher Unterteilung $\alpha = 0,531_1$. Bei zur Kontrolle durchgeführter Rechnung für 27fache und 64fache Unterteilung beider Würfel erhielten wir in sehr guter Übereinstimmung $\alpha_{27} = 0,531_1$ bzw. $\alpha_{64} = 0,531_1$.

SUMMARY.

Coulomb- and exchange integrals in FE MO theory may be expressed in terms of an effective distance between the volume elements of the interacting charge distributions. This effective distance is calculated theoretically in dependence of the geometrical distance. The obtained curve compares favorably with points determined semiempirically from the benzene spectrum by *Ham* and *Ruedenberg* as well as with *Kuhns* heuristic curve. Application to the ethylene spectrum gives for the first excited singlet state 9.7 eV and for the singlet-triplet splitting 4.0 eV in somewhat better agreement with experiment than purely theoretical LCAO MO theory.

CIBA AG., Basel, Physikalische Abteilung.