

## Störungstheoretische Behandlung des Omega-HMO-Formalismus im Rahmen der Dichtematrix-Methode

Von

W. Gründler

Sektion Chemie der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Halle (Saale), DDR

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Dezember 1969)

Im Rahmen der Dichtematrix-Methode wird eine störungstheoretische Version der Omega-HMO-Methode vorgeschlagen. Die für nicht-alternierende Kohlenwasserstoffe und heterocyclische  $\pi$ -Elektronensysteme berechnete Elektronenverteilung stimmt mit den Resultaten der Omega-HMO-Methode gut überein.

*Perturbational Treatment of the Omega HMO Formalism in the Framework of the Density Matrix Theory*

A perturbational version of the Omega HMO method is proposed in the framework of the density matrix theory. The calculated electron distribution for non-alternant hydrocarbons and heterocyclic  $\pi$ -electron systems is in good agreement with the results of the Omega HMO method.

### 1. Einführung

Die quantenchemische *Hückelmethode* kann verbessert werden, indem die darin auftretenden *Coulombintegrale* im Rahmen der Omega-HMO-Methode als Funktion der Ladungsverteilung angesetzt werden. Für  $\pi$ -Elektronensysteme lauten die Diagonalelemente der halbtheoretischen SCF-Hamilton-Matrix<sup>1</sup>

$$F_{ii} = I_i + \frac{1}{2} Q_i \gamma_{ii} + \sum_{j \neq i} (Q_j - n_j) \gamma_{ij}, \quad (1)$$

oder modifiziert

$$F_{ii} = (I_i + \frac{1}{2} n_i \gamma_{ii}) + \frac{1}{2} (Q_i - n_i) \gamma_{ii} + \sum_{j \neq i} (Q_j - n_j) \gamma_{ij}. \quad (2)$$

$n_{i,j}$  ist gleich 1 bzw. 2, wenn eines bzw. zwei Elektronen zum  $\pi$ -Elek-

<sup>1</sup> J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953).

tronensystem beigesteuert werden. Bezeichnet man den ersten Term mit  $F_{ii}^\circ$  und setzt den letzten Term

$$\sum_{j \neq i} (Q_j - n_j) \gamma_{ij} = 0,$$

so erhält man

$$F_{ii} = F_{ii}^\circ + \frac{1}{2} (Q_i - n_i) \gamma_{ii}. \quad (3)$$

Drückt man die hier auftretenden Energie-Integrale in Einheiten eines Austausch-Integrals  $\beta_0$  aus, so folgt mit den Bezeichnungen

$$\alpha_{ii} = \frac{F_{ii}}{\beta_0}; \quad \alpha_{ii}^\circ = \frac{F_{ii}^\circ}{\beta_0}; \quad \omega_i = -\frac{\gamma_{ii}}{2\beta_0} \quad (4)$$

$$\alpha_{ii} = \alpha_{ii}^\circ - \omega_i (Q_i - n_i).$$

Gl. (4) dient zur Berechnung der Diagonal-Elemente der Omega-HMO-Matrix<sup>2, 3</sup>. Im Dichtematrix-Formalismus<sup>4</sup> ist  $Q_i = 2 R_{ii}$  und damit

$$\alpha_{ii} = \alpha_{ii}^\circ - \omega_i (2 R_{ii} - n_i). \quad (5)$$

Die Nichtdiagonal-Elemente  $\beta_{ij}$  werden in üblicher Weise für benachbarte Atome einheitlich zu  $\beta_0$  angenommen und für nicht benachbarte Atome gleich Null gesetzt.

## 2. Anwendung der Dichtematrix-Methode

Die HMO-Dichtematrix sei  $R^\circ$ , welche aus der HMO-Hamilton-Matrix  $h^\circ$  mit den Diagonal-Elementen  $h_{ii}^\circ = \alpha_{ii}^\circ$  resultiert. Die in (5) auftretenden Zusatzglieder werden als Störglieder angesehen und in der Diagonal-Matrix  $\Delta h$  mit den Elementen  $\Delta h_{ii} = -\omega_i (2 R_{ii} - n_i)$  zusammengefaßt. Damit ist

$$h = h^\circ + \Delta h$$

die Omega-HMO-Hamilton-Matrix. Man bildet<sup>4</sup>

$$s = (1 - R^\circ) h R^\circ$$

und

$$L = s + s^T, \quad M = s - s^T,$$

sowie

$$\lambda = -tr L h / 2 tr L M h.$$

Dann ist die aus der Störung  $\Delta h$  resultierende Änderung der Dichtematrix durch (6) gegeben:

$$\Delta R = -\lambda L - \lambda^2 L M. \quad (6)$$

<sup>2</sup> G. W. Wheland und D. E. Mann, J. chem. Physics **17**, 264 (1949).

<sup>3</sup> A. Streitwieser, Jr., Molec. Orbital Theory for Org. Chemists, S. 115, New York (1961).

<sup>4</sup> R. McWeeny, Proc. Roy. Soc. [London] A **235**, 496 (1956).

Bei Kenntnis von  $\Delta R$  kann eine neue Dichtematrix  $R = R^\circ + \Delta R$  gebildet werden, die eine erneute Berechnung von  $\Delta R$  bis zur Konvergenz des Verfahrens gestattet.

Nimmt man zunächst an, daß nur das Element  $\Delta h_{ii}$  auftritt, so läßt sich zeigen<sup>5</sup>, daß

$$L_{ii} = 2 \Delta h_{ii} \{R_{ii} (1 - R_{ii})\}$$

und

$$LM_{ii} = - (\Delta h_{ii})^2 \{R_{ii} (1 - R_{ii}) (1 - 2 R_{ii})\}. \quad (7)$$

Für alternierende Kohlenwasserstoffe würde man für  $\lambda$  in  $\beta_0$ -Einheiten erhalten

$$\lambda = - \frac{1}{4 \sum_j R_{ij}},$$

wobei die Summation über die nächsten Nachbarn erfolgt. Da die Summe in allen Fällen einen Wert in der Nähe von 0,5 besitzt, wird als Näherung auch für Systeme mit nicht-uniformer Ladungsverteilung  $\lambda = -1/2$  eingeführt.

Mit  $\Delta h_{ii} = -\omega_i (2 R_{ii} - n_i)$  wird

$$\Delta R_{ii} = - \left\{ \omega_i (2 R_{ii} - n_i) + \frac{1}{4} \omega_i^2 (2 R_{ii} - n_i)^2 \cdot (2 R_{ii} - 1) \right\} \{R_{ii} (1 - R_{ii})\}. \quad (8)$$

Vernachlässigt man das in  $\omega_i$  quadratische Glied, so ist

$$\Delta R_{ii} = -\omega_i (2 R_{ii} - n_i) R_{ii} (1 - R_{ii}) \quad (9)$$

oder nach Einführung der Nettoladung  $q_i = n_i - 2 R_{ii}$

$$\Delta R_{ii} = \omega_i q_i R_{ii} (1 - R_{ii}). \quad (10)$$

Sind im allgemeinen Fall mehrere Diagonalelemente der Störmatrix von Null verschieden, so kann näherungsweise für jedes Diagonalelement  $R_{jj}^\circ$  der HMO-Dichtematrix die Korrektur  $\Delta R_{jj}$  angegeben werden. Nach Normierung der Diagonalelemente  $R_{jj} = R_{jj}^\circ + \Delta R_{jj}$  entsprechend

$$2 \sum_j R_{jj} = N \quad (N = \text{Elektronenzahl})$$

wird die Rechnung iterativ wiederholt, bis sich die Diagonalelemente der korrigierten Dichtematrix nicht mehr verändern. Dabei ist die Anwendung von Mittelungstechniken zweckmäßig. Das Ergebnis ist eine genäherte Wiedergabe der Elektronenverteilung, wie sie nach der Omega-HMO-Methode errechnet wird.

<sup>5</sup> R. McWeeny, Proc. Roy. Soc. [London] A 237, 355 (1956).

### 3. Zwei Beispiele: Das Allyl-Kation und das Butadien-Kation

Entsprechend der Behandlung von *Streitwieser*<sup>6</sup> wird  $\omega = 1,4$  verwendet. Die Abb. 1 und 2 zeigen, daß die störungstheoretische Methode

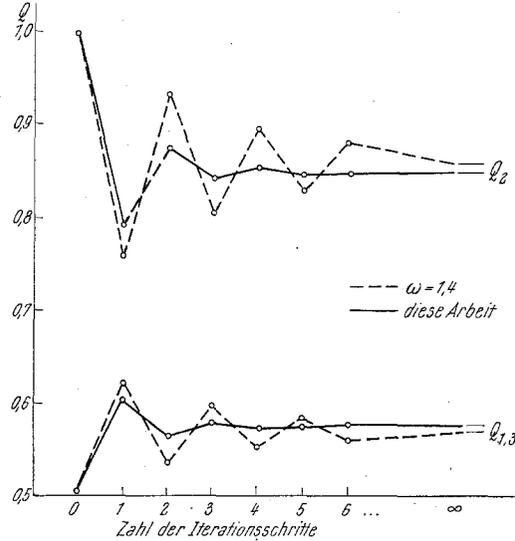


Abb. 1. Iterationen für das Allyl-Kation

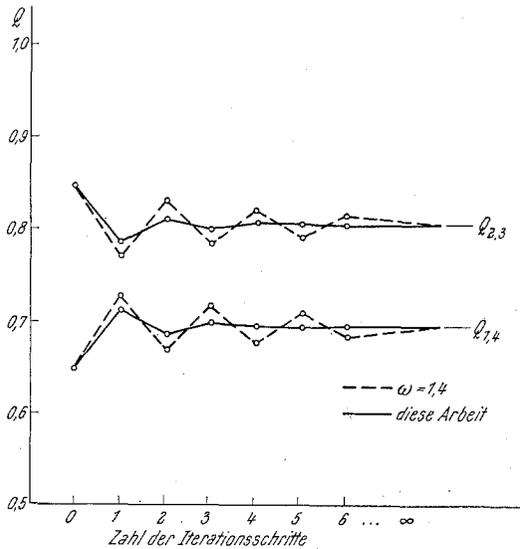


Abb. 2. Iterationen für das Butadien-Kation

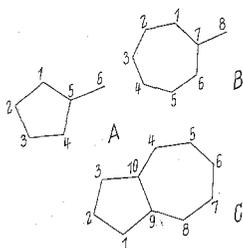
ohne Mittelwertbildung wesentlich rascher konvergiert als die Omega-HMO-Methode. Sie führt zu Nettoladungen, die von denen der Omega-HMO-Methode nur wenig verschieden sind (Tab. 1).

Tabelle 1. Nettoladungen für das Allyl-Kation und das Butadien-Kation

Allyl-Kation			
	HMO	$\omega = 1,4^6$	diese Arbeit
$q_1, q_3$	+ 0,500	+ 0,429	+ 0,424
$q_2$	0	+ 0,142	+ 0,152
Butadien-Kation			
	HMO	$\omega = 1,4^6$	diese Arbeit
$q_1, q_4$	+ 0,348	+ 0,305	+ 0,305
$q_2, q_3$	+ 0,152	+ 0,195	+ 0,195

#### 4. Anwendung auf nichtalternierende Kohlenwasserstoffe

Um das Verhalten der störungstheoretischen Methode bei ihrer Anwendung auf größere  $\pi$ -Elektronensysteme einschätzen zu können, wurden die Moleküle Fulven, Heptafulven und Azulen behandelt und die Ergebnisse denen der Omega-HMO-Methode<sup>6</sup> gegenübergestellt.



##### a) Fulven (A)

	HMO	$\omega = 1,4^7$	diese Arbeit
$q_1, q_4$	— 0,092	— 0,069	— 0,058
$q_2, q_3$	— 0,073	— 0,041	— 0,042
$q_5$	— 0,047	+ 0,021	— 0,030
$q_6$	+ 0,378	+ 0,198	+ 0,228

<sup>6</sup> A. Streitwieser, Jr., und A. P. Nair, *Tetrahedron* **5**, 149 (1959).

<sup>7</sup> C. A. Coulson und F. Wille, *Tetrahedron* **22**, 3549 (1966).

## b) Heptafulven (B)

	HMO	$\omega = 1,4^7$	diese Arbeit
$q_1, q_6$	+ 0,058	+ 0,043	+ 0,034
$q_2, q_5$	+ 0,038	+ 0,016	+ 0,024
$q_3, q_4$	+ 0,047	+ 0,029	+ 0,028
$q_7$	+ 0,024	- 0,024	+ 0,014
$q_8$	- 0,311	- 0,154	- 0,186

## c) Azulen (C)

	HMO	$\omega = 1,4^7$	diese Arbeit
$q_1, q_3$	- 0,173	- 0,116	- 0,102
$q_2$	- 0,047	- 0,045	- 0,028
$q_4, q_8$	+ 0,145	+ 0,093	+ 0,084
$q_5, q_7$	+ 0,014	+ 0,023	+ 0,008
$q_6$	+ 0,130	+ 0,082	+ 0,076
$q_9, q_{10}$	- 0,027	- 0,020	- 0,016

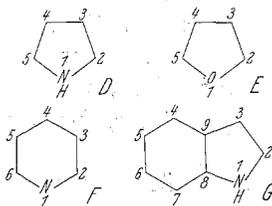
Die Übereinstimmung ist mit wenigen Ausnahmen gut. Die bei kleinen Werten der Nettoladung in einigen Fällen auftretende Vorzeichenumkehr bei Übergang von der HMO- zur Omega-HMO-Methode wird von der störungstheoretischen Methode nicht wiedergegeben.

## 5. Anwendung auf heterocyclische Systeme

Die Omega-HMO-Methode ist vielfach zur Berechnung der Ladungsverteilung in Stickstoff- und Sauerstoff-Heterocyclen angewendet worden, wobei die *Coulombintegrale* der Heteroatome durch

$$\alpha_i = \alpha_0 + h_i \beta_0 + \omega_i q_i$$

wiedergegeben werden.

a) Pyrrol (D),  $h_N = 1,5$ 

	HMO	$\omega = 1,4^8$	diese Arbeit
$q_1$	+ 0,371	+ 0,288	+ 0,260
$q_2, q_5$	- 0,049	- 0,045	- 0,040
$q_3, q_4$	- 0,137	- 0,099	- 0,090

b) Furan (E),  $h_O = 2,0$ 

	HMO	$\omega = 1,4^8$	diese Arbeit
$q_1$	+ 0,288	+ 0,237	+ 0,206
$q_2, q_5$	- 0,024	- 0,031	- 0,024
$q_3, q_4$	- 0,120	- 0,087	- 0,082

c) Pyridin (F),  $h_N = 0,5$ 

	HMO	$\omega = 1,4^8$	diese Arbeit
$q_1$	- 0,195	- 0,115	- 0,114
$q_2, q_6$	+ 0,077	+ 0,036	+ 0,044
$q_3, q_5$	- 0,004	+ 0,010	- 0,002
$q_4$	+ 0,050	+ 0,025	+ 0,030

d) Indol (G),  $h_N = 1,5$ 

	HMO	$\omega = 1,4^9$	diese Arbeit
$q_1$	+ 0,323	+ 0,259	+ 0,236
$q_2$	+ 0,025	- 0,003	+ 0,008
$q_3$	- 0,163	- 0,098	- 0,102
$q_4$	- 0,022	- 0,023	- 0,018
$q_5$	- 0,037	- 0,029	- 0,028
$q_6$	- 0,028	- 0,026	- 0,022
$q_7$	- 0,040	- 0,031	- 0,028
$q_8$	- 0,002	- 0,004	- 0,008
$q_9$	- 0,056	- 0,044	- 0,040

Das ladungsabhängige Glied wird wieder als Störung aufgefaßt. Für  $\omega = 1,4$  sind die Nettoladungen nach der HMO- und der Omega-HMO-Methode für Pyrrol, Furan, Pyridin und Indol angegeben worden<sup>8, 9</sup>. Die störungstheoretische Omega-HMO-Berechnung führt zu den in der obigen Aufstellung angegebenen Resultaten für die Nettoladungen.

Auch bei Heterocyclen werden im allgemeinen gut übereinstimmende Werte für die Nettoladungen erhalten, wobei auch feinere Unterschiede in den Nettoladungen richtig wiedergegeben werden.

## 6. Schlußfolgerungen

Die im Rahmen des Dichtematrix-Formalismus abgeleitete störungstheoretische Version der Omega-HMO-Methode kann zur Berechnung der Elektronenverteilung in  $\pi$ -Elektronensystemen Verwendung finden.

<sup>8</sup> M. Scholz und D. Heidrich, Mh. Chem. **98**, 254 (1967).

<sup>9</sup> D. Heidrich und M. Scholz, Z. Chem. **9**, 87 (1969).

Im Hinblick auf den Genauigkeitsanspruch der Omega-HMO-Methode beeinträchtigen die auftretenden Abweichungen nicht die Aussagefähigkeit der Resultate. Da Rechnungen nach der störungstheoretischen Version im Gegensatz zur Omega-HMO-Methode leicht von Hand durchführbar sind, kann die vorgeschlagene Methode zur Verbesserung von HMO-Rechnungen vorteilhaft angewendet werden.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. *K. Issleib* für die stete Förderung dieser Arbeit.