

Untersuchung der Elektronenstruktur der Radialene mit der Methode der alternierenden Molekülorbitale

Von

N. N. Tyutyulkov, I. N. Kanev und I. P. Bangov

Aus dem Institut für Organische Chemie der Bulgarischen Akademie der
Wissenschaften, Sofia, Bulgarien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. Juni 1973)

Electron Structure of Radialenes

It is shown, that the correlation effects taken into consideration by the method of alternant molecular orbitals, exert essential influence on the energetic spectrum of the radialenes.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Energiespektrums von Radialenen (Abb. 1) durch die Methode der alternierenden Molekülorbitale (AMO)^{1, 2}. Wie zuerst *Misurkin, Ovinnikov*³ und *Popov*⁴ zeigten, spielen die Korrelationseffekte, die durch die AMO-Methode berücksichtigt werden, eine wesentliche Rolle bei der Bestimmung des Energiespektrums von Molekülen mit π -Elektronen.

In Einelektronennäherung können die Energien der MO's durch die Methode der Differenzgleichungen bestimmt werden. Nach *Hochmann et al.*⁵ erhält man dabei den Ausdruck

$$\varepsilon_K = \alpha + \beta_1 \cos K \pm \sqrt{\beta_2^2 + \beta_1^2 \cos^2 K}, \quad (1)$$

worin

$$K = \frac{2\pi}{n} p, \quad p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \left(\frac{n}{2} - 1\right), \frac{n}{2}$$

bedeutet. Die Koeffizienten der MO's ergeben sich einfach zu

$$C_\mu = C_K e^{iK\mu}, \quad C_{\mu+n} = -\frac{\beta_2}{\alpha - \varepsilon_K} C_\mu.$$

C_K ist hier gegeben durch

$$C_K = \frac{1}{\sqrt{n}} \left[1 + \frac{\beta_2^2}{(\alpha - \varepsilon_K)^2} \right]^{-\frac{1}{2}}.$$

Wenn $n = 2s$, sind die Radialene alternierende Systeme, und die MO's können auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$\Psi_K = \sum_{\mu=0}^{(n-2)/2} \overset{*}{C}_{2\mu+1} \overset{*}{\varphi}_{2\mu+1} + \sum_{\mu=1}^{n/2} \overset{*}{C}_{n+2\mu} \overset{*}{\varphi}_{n+2\mu} \pm \left[\sum_{\mu=1}^{n/2} \overset{\circ}{C}_{2\mu} \overset{\circ}{\varphi}_{2\mu} + \sum_{\mu=0}^{(n-2)/2} \overset{\circ}{C}_{n+2\mu+1} \overset{\circ}{\varphi}_{n+2\mu+1} \right]$$

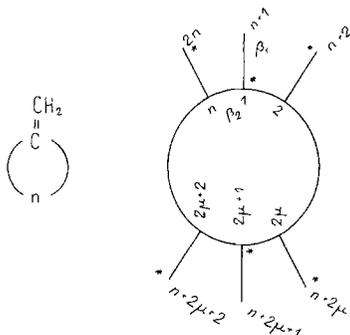


Abb. 1

oder abgekürzt

$$\Psi_K = \overset{*}{\sum} \pm \overset{\circ}{\sum}$$

(Das „-“ Zeichen gilt für die bindenden und das „+“ Zeichen für die antibindenden MO's).

Aus Gl. (1) ist ersichtlich, daß die Energien der bindenden MO's durch eine Zone von den der antibindenden abgetrennt sind, deren Breite gegeben ist durch den Ausdruck

$$\Delta \varepsilon_{N \rightarrow V} = 2 \beta_1 + 2 \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2}. \quad (2)$$

Die Zonenbreite $\Delta \varepsilon_{N \rightarrow V}$ hängt insoweit von der Anzahl der AO's ab, soweit das Verhältnis der Resonanzintegrale $\rho = \beta_1/\beta_2$ von dieser Anzahl abhängig ist

$$\Delta \varepsilon_{N \rightarrow V} = 2 \beta_1 (1 + \sqrt{1 + \rho^2}). \quad (2')$$

Wenn $n \geq 10$, ist das Verhältnis der Bindungsordnungen $P_c = c/P_{cc} \approx 0,8/0,4$. Wenn man annimmt, daß $\beta_2/\beta_1 = S_2/S_1$ und die Bindungslängen mittels der Formel⁶ $R = (1,517 - 0,18 p) \text{ \AA}$ bestimmt werden, so erhält man für ρ den Wert $\rho = 1,14$ (die Überlappungsintegrale wurden mit der effektiven Kernladungszahl $Z_c = 3,18$ berechnet).

Im Rahmen der *Löwdin*-Methode⁷ können die Molekülorbitale durch das Variationsprinzip erhalten werden.

$$\delta E = \delta \{ \langle \Phi | H | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle \},$$

wobei

$$\Phi = \mathcal{Q} \Phi_0 =$$

$$\mathcal{Q} | \Psi_{1\alpha}(1) \alpha(1) \dots \Psi_{n\alpha}(n) \alpha(n) \times \Psi_{1\beta}(n+1) \beta(n+1) \dots \Psi_{n\beta}(2n) \beta(2n) |$$

unter der Bedingung

$$\langle \Psi_{K\sigma} | \Psi_{l\sigma} \rangle = \delta_{Kl}, \quad K, l = 1, 2, \dots$$

Bei Mehrelektronensystemen kann der Projektionsoperator \mathcal{Q} vernachlässigt werden⁷

$$\delta E = \delta \{ \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle / \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle \},$$

und aus dem Variationsprinzip ergeben sich die Gleichungen der unbegrenzten *Hartree—Fock*-Methode. Falls die MO's folgenden Ausdruck besitzen

$$\Psi_{K\sigma} = \sum_{\mu=1}^{2n} C_{\mu, K\sigma} \varphi_{\mu}, \quad \sigma \in \alpha, \beta,$$

lassen sich die Gleichungen der unbegrenzten *Hartree—Fock*-Methode in ein System von algebraischen Gleichungen zur Bestimmung der Koeffizienten $C_{\mu, K\sigma}$ überführen. Sie lauten in *ZDO*-Näherung

$$\sum_{\nu=1}^{2n} F_{\mu\nu}^{\sigma} C_{\nu, K\sigma} = \varepsilon_{K\sigma} C_{\mu, K\sigma}$$

bzw.

$$(\varepsilon_{K\sigma} - F_{\mu\mu}^{\sigma}) C_{\mu, K\sigma} = \sum_{\nu \neq \mu} F_{\mu\nu}^{\sigma} C_{\nu, K\sigma},$$

worin

$$F_{\mu\nu}^{\sigma} = H_{\mu\nu} - \gamma_{\mu\nu} p_{\mu\nu}^{\sigma}$$

$$F_{\mu\mu}^{\sigma} = H_{\mu\mu} - \gamma_{\mu\mu} p_{\mu\mu}^{\sigma} + \sum_{\rho=1}^{2n} \gamma_{\mu\rho} \sum_{\sigma} p_{\rho\rho}^{\sigma}$$

$$\sigma \in \alpha, \beta.$$

Wenn die MO's im Einklang mit der Mehrparameter-Variante der *AMO*-Methode auf die folgende Weise dargestellt werden⁸

$$\Psi_{K\alpha} = \sin \theta_K \overset{*}{\Sigma} + \cos \theta_K \overset{\circ}{\Sigma}$$

$$\Psi_{K\beta} = \cos \theta_K \overset{*}{\Sigma} - \sin \theta_K \overset{\circ}{\Sigma} \quad (3)$$

und das Erreichen der „self consistence“ beschrieben wird durch (δ vorerst unbestimmt)

$$\begin{aligned} \dot{P}_{2\mu+1}^*(\alpha) &= \frac{1}{2} - \delta, & \dot{P}_{n+2\mu}^*(\alpha) &= \frac{1}{2} - \delta \\ \dot{P}_{2\mu}(\alpha) &= \frac{1}{2} + \delta, & \dot{P}_{n+2\mu+1}^*(\alpha) &= \frac{1}{2} + \delta, \end{aligned} \quad (4)$$

erhalten wir unter der Bedingung, daß nun wie in¹ die Einzentren-Elektronenwechselwirkungsintegrale $\gamma_{\mu\mu} = \gamma$ berücksichtigt werden, für Orbitale mit Spin α die Diagonalmatrixelemente ($\mu \leq n/2$):

$$\dot{F}_{2\mu+1}^*(\alpha) = \langle \varphi_\mu(1) | H^{\text{core}} | \varphi_\mu(1) \rangle + \frac{1}{2} \gamma + \delta \gamma = \alpha_0 + \frac{1}{2} \gamma + \delta \gamma = a + \delta \gamma$$

$$\dot{F}_{2\mu}(\alpha) = a - \delta \gamma$$

$$\dot{F}_{n+2\mu+1}(\alpha) = a - \delta \gamma$$

$$\dot{F}_{n+2\mu}(\alpha) = a + \delta \gamma.$$

Für Orbitale mit Spin α folgen somit als Bestimmungsgleichungen für θ_k

$$\begin{aligned} \sin \theta_K \left(a + \delta \gamma - \varepsilon_{K\alpha} - \frac{\beta_2^2}{a - \delta \gamma - \varepsilon_{K\alpha}} \right) + \cos \theta_K 2 \beta_1 \cos K &= 0 \\ \sin \theta_K 2 \beta_1 \cos K + \cos \theta_K \left(a - \delta \gamma - \varepsilon_{K\alpha} - \frac{\beta_2^2}{a + \delta \gamma - \varepsilon_{K\alpha}} \right) &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Die Lösung dieses Säkularproblems ist einfach und führt zu ein und demselben Ausdruck für die Energie der MO's mit Spin α und β :

$$\begin{aligned} E_{K\alpha} &= \alpha_0 + \frac{1}{2} \gamma \pm \left\{ \gamma^2 \delta^2 + [\beta_1 \cos K \pm \sqrt{\beta_2^2 + \beta_1^2 \cos^2 K}]^2 \right\}^{1/2} = \\ &= \alpha_0 + \frac{1}{2} \gamma \pm \sqrt{\gamma^2 \delta^2 + \Delta \varepsilon_K^2}, \end{aligned} \quad (6)$$

worin

$$\Delta \varepsilon_K = \varepsilon_K - \alpha; \quad K = \frac{2\pi}{n} p, \quad p = 0, 1, 2, \dots, n/2.$$

Aus den Gl. (3), (4), (5), (6) erhält man

$$\cos 2 \theta_K = \frac{\gamma \delta}{\sqrt{\gamma^2 \delta^2 + \Delta \varepsilon_K^2}} \quad (7)$$

$$2 n \delta = \sum_0^{n/2} \cos 2 \theta_K. \quad (8)$$

Die Gl. (8) hat zwei Typen von Lösungen. Mit $\delta = 0$ erhält man die üblichen *Hartree—Fock*-Lösungen. Wenn $\delta \neq 0$, ergibt sich die Energie des langwelligen Singulett—Singulett-Überganges zu:

$$\Delta E_{N \rightarrow V} = 2 \sqrt{\gamma^2 \delta^2 + [\beta_1 + \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2}]^2} = \sqrt{4 \gamma^2 \delta^2 + \Delta \varepsilon_{N \rightarrow V}^2}. \quad (9)$$

Wenn $\delta = 0$, fällt der Wert für $\Delta E_{N \rightarrow V}$ mit dem für $\Delta \varepsilon_{N \rightarrow V}$ [Gl. (2)] zusammen.

Aus Gl. (9) ist zu erkennen, daß $\Delta E_{N \rightarrow V}$ von der Anzahl der Atome nicht nur durch ρ , sondern auch durch δ abhängig ist. Wenn $n \rightarrow \infty$, kann der Parameter δ aus der Gleichung

$$\frac{2 \pi \beta_1}{\gamma} = \int_0^{\pi/2} \frac{d \varphi}{\sqrt{\Delta^2 + (\cos \varphi + \sqrt{\rho^2 + \cos^2 \varphi})^2}} + \\ + \int_0^{\pi/2} \frac{d \varphi}{\sqrt{\Delta^2 + (\cos \varphi - \sqrt{\rho^2 + \cos^2 \varphi})^2}}$$

bestimmt werden, wobei

$$\Delta = \frac{\delta \gamma}{\beta_1}.$$

Die zahlenmäßige Berechnung der obigen Integrale ergibt mit $\beta = -2,4 \text{ eV}$ und $\gamma = 5,42 \text{ eV}^3$ die folgenden Werte für δ und $\Delta E_{N \rightarrow V}$

a) $\rho = 1$; ($\beta_1 = -2,4 \text{ eV}$):

$$\delta = 0,26$$

$$\Delta E_{N \rightarrow V} = 3,45 \text{ eV}.$$

b) $\rho = 1,14$; $\left(\beta_1 = -2,4 \frac{S_1}{S_2} = -2,2 \text{ eV} \right)$:

$$\delta = 0,23$$

$$\Delta E_{N \rightarrow V} = 3,22 \text{ eV}.$$

Die durch die *AMO*-Methode erhaltenen Resultate werden zusammen mit den *PPP*-Berechnungen in einer anderen Arbeit mitgeteilt.

Literatur

- ¹ P. O. Löwdin, *Physic. Rev.* **97**, 1509 (1955).
- ² P. O. Löwdin, *Symposium on Molecular Physics*.
- ³ I. A. Misurkin und A. A. Ovchinnikov, *J. Teor. i Eksperim. Khim. USSR* **3**, 431 (1967); **4**, 3 (1968).
- ⁴ N. A. Popov, *J. Strukt. Khim. USSR* **9**, 876 (1968).
- ⁵ P. Hochmann, J. Koucky, E. Szabo und J. Fiser, *Collect. Czechosl. Chem. Comm.* **31**, 2287 (1966).
- ⁶ C. A. Coulson und A. Golebiewski, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1310 (1961).
- ⁷ P. O. Löwdin, *J. Appl. Phys.* **33**, Suppl. **1**, 251 (1962).
- ⁸ J. de Heer, *J. Chem. Phys.* **37**, 2080 (1962).

*Prof. Dr. N. N. Tyutyulkov
Institut für Organische Chemie
Bulgarische Akademie
der Wissenschaften
Sofia 13
Bulgarien*