

Zum Formalismus der LCPO-MO-Methode**

Winfried Mientus, Werner Haberditzl* und
Hans-Georg Bartel

Sektion Chemie, Humboldt-Universität, Berlin,
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 8. März 1978. Angenommen 19. April 1978)

Concerning the Formalism of the LCPO-MO-Method

Based on the combination of *Pars*-Orbitals (PO) the LCPO-MO-Method has been described for the quantum chemical treatment of large molecules which are divided in reasonable fragments. The secular matrix constructed from the Eigenvalues and parameters of the molecular fragments has a characteristic block-form. The dimension of the secularproblem can be reduced and depends on the used approximations. The resulting method is demonstrated for naphthalene.

(*Keywords: Linearcombination, Pars orbitals; Pars orbitals; Secular problems, dimension*)

1. Problemstellung

Bei der Untersuchung großer Moleküle resultiert für die herkömmlichen LCAO-Methoden ein Säkularproblem großer Dimension, wodurch ein enormer Rechenaufwand entsteht. Sind diese Moleküle außerdem noch von niedriger Symmetrie, so ermöglicht die Gruppentheorie nur unwesentliche Vereinfachungen des Problems. In der zahlreichen Literatur, siehe z.B.¹⁻¹³, findet man Ansätze unterschiedlichen Genauigkeitsgrades. Beispielsweise schlug *R. E. Christoffersen*¹⁻⁴ eine Methode vor, die auf den „floating spherical Gaussian orbitals“ (FSGO) basiert, wobei die kleinere Dimension des Säkularproblems auf Kosten der unbesetzten Orbitale zustandekommt.

Einen anderen Hintergrund besitzt die MIM (molecules in molecule)-Methode siehe z.B.⁵⁻⁹. Sie verwendet zur Berechnung von An-

** Herrn Professor Dr. O. E. Polansky zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

regungsenergien die unveränderten Eigenwerte und -funktionen der Bruchstückmoleküle. Ein weiterer Vorschlag¹⁰⁻¹¹ geht von der Ausnutzung vorhandener Symmetrien der Molekülbruchstücke aus. Eine weitere Faktorisierung der Säkular determinante findet man in der LCMO (linear combination of molecular orbitals)-Methode von *M. J. S. Dewar*^{12,13}, die aus rechentechnischen Gründen eingeführt wurde (vgl. auch Fußnote in¹⁹).

Im folgenden wird gezeigt, wie die *Pars*-Orbitale (PO) von *O. E. Polansky* zur Eigenwertberechnung auch sehr großer Moleküle genutzt werden können¹⁴. Ausgangspunkt für die PO-Methode waren Untersuchungen von *E. Clar*¹⁵⁻¹⁸ über lokalisierte benzoide Gebiete in kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen.

O. E. Polansky und *G. Derflinger*¹⁹ führten den sogenannten „relativen Charakter r_L “ als definierte Maßzahl ein. Zu diesem Zweck bildeten sie aus den Linearkombinationen der Bruchstück-Atomorbitale χ_s die *Pars*-Orbitale λ_μ , die den MO's der isolierten Bruchstückmoleküle entsprechen.

$$\lambda_\mu = \sum_s b_{s\mu} \chi_s \quad (1)$$

(Dabei werden alle Linearkoeffizienten $b_{s\mu}$ gleich Null, deren Zentren s nicht in dem λ_μ entsprechenden Bruchstück liegen.) Die HMO-Funktionen ergeben sich dann als Linearkombination der PO's (LCPO).

$$\varphi_i = \sum_\mu \alpha_{\mu i} \lambda_\mu \quad (2)$$

Die dabei auftretenden Linearkoeffizienten $\alpha_{\mu i}$ der bindenden MO's bzw. PO's werden zur Bestimmung des relativen Charakters r_L verwendet.

$$r_L = \left(\frac{2}{n_L} \right) \sum_{\text{besetzt}} \sum (a_{\mu i})^2$$

n_L : Zahl der in L liegenden Atomzentren

Der Index L charakterisiert das Bruchstück L , dessen Beteiligung am Grundzustand des Moleküls so durch den Wert r_L angegeben wird. Wichtige Weiterentwicklungen des Konzepts der Charakterordnungen findet man in den Arbeiten³¹⁻³³. Insbesondere ist auf die Arbeit von *Polansky* und *Fratev*³² über Charakterordnungen im Rahmen von CNDO-Rechnungen hinzuweisen.

2. Grundlagen eines LCPO-MO-Ansatzes*

2.1. Integrale im LCPO-MO-Formalismus

Analog dem *Roothaanschen* Verfahren^{20, 21} wird unter Verwendung von Gleichung (2) das Eigenwertproblem durch Variation der Energiegleichung (3) erhalten.

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = 2 \sum_i H_i + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3)$$

(\hat{H} ist der Hamilton-Operator und Φ ist die Gesamtwellenfunktion.) Dazu werden die Eielektronenintegrale H_i , die Coulombintegrale J_{ij} und die Austauschintegrale K_{ij} benötigt, die hier folgende Gestalt haben:

$$H_i = \langle \varphi_i | \hat{H}_{\text{core}} | \varphi_i \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} a_{\mu i}^* H_{\mu\nu} a_{\nu i} \quad (4.1)$$

$$J_{ij} = (ii|jj) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} a_{\mu i}^* a_{\rho i}^* I_{\mu\rho\nu\sigma} a_{\sigma j} a_{\nu j} \quad (4.2)$$

$$K_{ij} = (ij|ij) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} a_{\mu i}^* a_{\rho j}^* I_{\mu\rho\nu\sigma} a_{\sigma j} a_{\nu i} \quad (4.3)$$

mit

$$H_{\mu\nu} = \langle \lambda_{\mu} | \hat{H}_{\text{core}} | \lambda_{\nu} \rangle = \int \lambda_{\mu}^*(1) \hat{H}_{\text{core}}(1) \lambda_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (5.1)$$

$$I_{\mu\rho\nu\sigma} = (\mu\nu|\rho\sigma) = \iint \lambda_{\mu}^*(1) \lambda_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \lambda_{\rho}^*(2) \lambda_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (5.2)$$

und

$$\hat{H}_{\text{core}} = \sum_i [\hat{T}(i) + \hat{V}_{\text{core}}(i)] \quad (5.3)$$

[$\hat{T}(i)$ ist der Operator der kinetischen Energie des i -ten Elektrons und $\hat{V}_{\text{core}}(i)$ ist der Operator der potentiellen Energie des i -ten Elektrons im Feld des Rumpfes.] Mit diesen Gleichungen erhält man nach Variation:

$$(\mathbf{F} - \varepsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{a}_i = 0 \quad (6)$$

* Hier wird von den „Geometrien“ der Bruchstücke ausgegangen. Eine Verbesserung der Genauigkeit, woran z. Z. gearbeitet wird, folgt bei Zugrundelegung der „Geometrie“ des Gesamtmoleküls bzw. bei Einführung von Korrekturfaktoren bei der Parametrisierung.

mit

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_j \sum_\rho \sum_\sigma 2a_{\rho j}^* a_{\sigma j} [(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\rho\nu)] \quad (7.1)$$

und

$$S_{\mu\nu} = \langle \lambda_\mu | \lambda_\nu \rangle \quad (7.2)$$

Diese Gleichungen stellen noch keine Vereinfachung dar. Es wurden lediglich die Basisfunktionen transformiert.

Im nächsten Schritt soll untersucht werden, wie sich die Gleichungen des Säkularproblems verhalten, wenn die PO's (1) substituiert werden. Die Integrale (5) nehmen dann folgende Form an:

$$H_{\mu\nu} = \sum_s \sum_t b_{s\mu}^* H_{st} b_{t\nu} \quad (8.1)$$

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = \sum_s \sum_t \sum_u \sum_v b_{s\mu}^* b_{u\rho}^* (st|uv) b_{v\sigma} b_{t\nu} \quad (8.2)$$

$$(\mu\sigma|\rho\nu) = \sum_s \sum_t \sum_u \sum_v b_{s\mu}^* b_{u\rho}^* (sv|ut) b_{v\sigma} b_{t\nu} \quad (8.3)$$

$$S_{\mu\nu} = \sum_s \sum_t b_{s\mu}^* S_{st} b_{t\nu} \quad (8.4)$$

Für die Elemente der *Fock*-Matrix ergibt sich somit:

$$F_{\mu\nu} = \sum_s \sum_t b_{s\mu}^* b_{t\nu}^* [H_{st} + \sum_j \sum_\rho \sum_\sigma \sum_u \sum_v 2a_{\rho j}^* a_{\sigma j} b_{u\rho}^* b_{v\sigma} \{(st|uv) - \frac{1}{2}(sv|ut)\}] \quad (9)$$

Nun wird versucht, Gleichung (9) mit bekannten Ergebnissen aus Bruchstückberechnungen zu vereinfachen.

2.2. Das Säkularproblem der LCPO-Methode

Die MO's lauten in Matrixschreibweise entweder

$$\text{a) LCAO-MO: } \varphi = \chi \mathbf{c} \quad (10.1)$$

oder

$$\text{b) LCPO-MO: } \varphi = \lambda \mathbf{a} = \chi \mathbf{b} \mathbf{a} \quad (10.2)$$

mit den definierten PO's:

$$\lambda = \chi \mathbf{b} \quad (10.3)$$

(χ und λ sind Zeilenvektoren der AO's bzw. PO's). Wie schon erwähnt, sind nur jene Linearkoeffizienten $b_{s\mu}$ von Null verschieden, deren Zentren s in dem λ_μ entsprechenden Bruchstück liegen. Folglich besitzt die Matrix \mathbf{b} eine Quasidiagonalform:

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} \mathbf{b}_I & & 0 \\ & \mathbf{b}_{II} & \\ 0 & & \mathbf{b}_L \end{pmatrix} \quad (11)$$

Da die Matrizen \mathbf{b}_M ($M = I, II, \dots, L$) unitär sind¹⁹, muß auch die Matrix \mathbf{b} unitär sein, d. h.:

$$\mathbf{b}^{-1} = \mathbf{b}^+ \quad (12)$$

Der Zusammenhang zwischen den auftretenden Linearkoeffizienten C_{pi} , $a_{\mu i}$ und $b_{s\mu}$ kann den Gleichungen (10) entnommen werden:

$$\mathbf{c}_i = \mathbf{b}\mathbf{a}_i \text{ bzw. } \mathbf{a} = \mathbf{b}^+\mathbf{c} \quad (13)$$

Um den jeweils entsprechenden Basissatz zu erkennen, wird vereinbart, daß die Matrizen der Integrale mit der zugehörigen Basisfunktion indiziert werden; beispielsweise:

$$\mathbf{H}^{(\varphi)} = \mathbf{C}^+\mathbf{H}^{(\lambda)} \quad \mathbf{C} = \mathbf{a}^+\mathbf{H}^{(\lambda)}\mathbf{a} \quad (14.1)$$

$$\mathbf{H}^{(\lambda)} = \mathbf{b}^+\mathbf{H}^{(\lambda)}\mathbf{b} \quad (14.2)$$

[vgl. Gleichung (4.1) und Gleichung (8.1)].

Für den LCAO-MO-Ansatz (10.1) wird das Säkularproblem in folgender Weise formuliert^{20, 21}:

$$(\mathbf{F}^{(\lambda)} - \varepsilon_i^{(\varphi)}\mathbf{S}^{(\lambda)})\mathbf{C}_i = 0 \quad (15.1)$$

bzw.

$$|\mathbf{F}^{(\lambda)} - \varepsilon_i^{(\varphi)}\mathbf{S}^{(\lambda)}| = 0 \quad (15.2)$$

mit

$$\mathbf{F}^{(\lambda)} = \mathbf{H}^{(\lambda)} + \sum_j (2\mathbf{J}_j^{(\lambda)} - \mathbf{K}_j^{(\lambda)}) \quad (15.3)$$

und

$$\mathbf{C}_i^+\mathbf{S}^{(\lambda)}\mathbf{C}_j = \delta_{ij} \quad (15.4)$$

Werden die Koeffizienten \mathbf{C}_i nach Gleichung (13) substituiert, so folgt:

$$(\mathbf{F}^{(\lambda)} - \varepsilon_i^{(\varphi)}\mathbf{S}^{(\lambda)})\mathbf{b}\mathbf{a}_i = 0 \quad (16)$$

Nach Multiplikation von links mit der adjungierten Matrix \mathbf{b}^+ folgt aus Gleichung (16) die Beziehung:

$$(\mathbf{F}^{(\lambda)} - \varepsilon_i^{(\varphi)} \mathbf{S}^{(\lambda)}) \mathbf{a}_i = 0, \quad (17)$$

wobei

$$\mathbf{F}^{(\lambda)} = \mathbf{b}^+ \mathbf{F}^{(x)} \mathbf{b} = \mathbf{b}^+ [\mathbf{H}^{(x)} + \sum_j (2 \mathbf{J}_j^{(x)} - \mathbf{K}_j^{(x)})] \mathbf{b} \quad (18.1)$$

und

$$\mathbf{S}^{(\lambda)} = \mathbf{b}^+ \mathbf{S}^{(x)} \mathbf{b} \quad (18.2)$$

verwendet werden.

Um Aussagen über die Gestalt der Säkulargleichungen (17) machen zu können, müssen die Gleichungen (18) untersucht werden. Für die *Fock*-Matrix zur PO-Basis (18.1) wird folgende Form ermittelt:

$$\mathbf{F}^{(\lambda)} = \begin{pmatrix} \mathbf{b}_I^+ & & 0 \\ & \mathbf{b}_{II}^+ & \\ 0 & & \mathbf{b}_L^+ \end{pmatrix}^+ \mathbf{F}^{(x)} \begin{pmatrix} \mathbf{b}_I & 0 \\ & \mathbf{b}_{II} \\ 0 & & \mathbf{b}_L \end{pmatrix} \quad (19)$$

Daraus folgt:

$$\mathbf{F}^{(\lambda)} = \begin{pmatrix} \mathbf{b}_I^+ \mathbf{F}_{I,I}^{(x)} \mathbf{b}_I & \mathbf{b}_I^+ \mathbf{F}_{I,II}^{(x)} \mathbf{b}_{II} & \dots & \mathbf{b}_I^+ \mathbf{F}_{I,L}^{(x)} \mathbf{b}_L \\ \mathbf{b}_{II}^+ \mathbf{F}_{II,I}^{(x)} \mathbf{b}_I & \mathbf{b}_{II}^+ \mathbf{F}_{II,II}^{(x)} \mathbf{b}_{II} & & \\ \vdots & & & \\ \mathbf{b}_L^+ \mathbf{F}_{L,I}^{(x)} \mathbf{b}_I & \dots & \dots & \mathbf{b}_L^+ \mathbf{F}_{L,L}^{(x)} \mathbf{b}_L \end{pmatrix} \quad (20)$$

In Gleichung (20) treten Blöcke auf, die entweder zu einem Molekülbruchstück gehören oder die die Wechselwirkung zweier Bruchstücke beschreiben. Die Diagonalblöcke lassen sich mit den Eigenwerten des Bruchstücks ($M = I, II, \dots, L$) beschreiben, denn das Säkularproblem für ein isoliertes Bruchstück M lautet folgendermaßen:

$$\mathbf{F}_M^{(x)} \mathbf{b}_M = \varepsilon_M^{(\lambda)} \mathbf{S}_{MM}^{(x)} \mathbf{b}_M, \quad M = I, II, \dots, L \quad (21)$$

[Die Zeilenvektoren $\varepsilon_M^{(\lambda)}$ sind die Eigenwerte des isolierten Bruchstücks M .] Folglich gilt für einen Diagonalblock der Matrix (22)

$$\mathbf{F}_{MM}^{(\lambda)} = \mathbf{b}_M^+ \mathbf{F}_{MM}^{(x)} \mathbf{b}_M = \varepsilon_M^{(\lambda)} \mathbf{b}_M^+ \mathbf{S}_{MM}^{(x)} \mathbf{b}_M. \quad (22)$$

[$\varepsilon_M^{(\lambda)}$ ist die Diagonalmatrix der Eigenwerte der PO's.] Da die PO's eine orthonormierte Basis darstellen, gilt

$$\mathbf{b}_M^+ \mathbf{S}_{MM}^{(x)} \mathbf{b}_M = \mathbf{E} \quad (23)$$

(\mathbf{E} bedeutet die Einheitsmatrix). Mit den Gleichungen (22) und (23) folgt für (20) eine Matrix der folgenden Blockform:

$$\mathbf{F}^{(\lambda)} = \begin{pmatrix} \varepsilon_I^{(\lambda)} & \mathbf{F}_{I,II}^{(\lambda)} & \cdots & \mathbf{F}_{I,L}^{(\lambda)} \\ \mathbf{F}_{II,I}^{(\lambda)} & \varepsilon_{II}^{(\lambda)} & & \\ \vdots & & \ddots & \\ \mathbf{F}_{L,I}^{(\lambda)} & & & \varepsilon_L^{(\lambda)} \end{pmatrix} \quad (24)$$

Eine analoge Blockstruktur wird für die Überlappungsmatrix (18.2) verifiziert. Wegen der Orthonormalität der PO's gilt für die Diagonalblöcke dieser Matrix folgende Beziehung:

$$\mathbf{S}_{MM}^{(\lambda)} = \mathbf{b}_M^+ \mathbf{S}_{MM}^{(\lambda)} \mathbf{b}_M = \mathbf{E}. \quad (25)$$

Analog zur ZDO-Näherung für die AO's soll auch für die PO's diese Näherung verwendet werden. Es gelten dann:

$$\lambda_\mu^* \lambda_\nu d\tau = \delta_{\mu\nu} |\lambda_\mu|^2 d\tau \quad (26.1)$$

$$\chi_s^* \chi_t d\tau = \delta_{st} |\chi_s|^2 d\tau \quad (26.2)$$

Da für die PO's orthonormierte Funktionen gewählt werden, folgt für die Nichtdiagonalblöcke von (18.2) zwangsläufig die Gleichung:

$$\mathbf{S}_{MN}^{(\lambda)} = \mathbf{b}_M^+ \mathbf{S}_{MN}^{(\lambda)} \mathbf{b}_N = 0, \quad M \neq N \quad (27)$$

Werden die Gleichungen (25) und (27) zusammengefaßt, folgt für die Überlappungsmatrix:

$$\mathbf{S}^{(\lambda)} = \mathbf{E}. \quad (28)$$

Auf Grund der ZDO-Näherungen (26) ergeben sich ebenfalls für die Mehrzentrenintegrale (8.2) bis (8.3) Konsequenzen; d. h.

$$(\mu\nu|\rho\sigma) \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma} = (\mu\mu|\rho\rho) = \sum_s \sum_u b_{s\mu}^* b_{u\rho}^* b_{u\rho} b_{s\mu} (ss|uu) \quad (29)$$

Unter Verwendung von Gleichung (24) und (28) folgt für das Säkularproblem (17) das Gleichungssystem

$$(\mathbf{F}^{(\lambda)} - \varepsilon_i^{(\varphi)} \mathbf{E}) \mathbf{a}_i = \begin{pmatrix} \varepsilon_I^{(\lambda)} - \varepsilon_i^{(\varphi)} \mathbf{E} & \mathbf{F}_{I,II}^{(\lambda)} & \cdots & \mathbf{F}_{I,L}^{(\lambda)} \\ \mathbf{F}_{II,I}^{(\lambda)} & \varepsilon_{II}^{(\lambda)} - \varepsilon_i^{(\varphi)} \mathbf{E} & & \\ \vdots & & \ddots & \\ \mathbf{F}_{L,I}^{(\lambda)} & & & \varepsilon_L^{(\lambda)} - \varepsilon_i^{(\varphi)} \mathbf{E} \end{pmatrix} \mathbf{a}_i = 0 \quad (30.1)$$

bzw.

$$\det \begin{vmatrix} \varepsilon_I^{(\lambda)} - \varepsilon_i^{(\sigma)} \mathbf{E} & \mathbf{F}_{I,II}^{(\lambda)} & \cdots & \mathbf{F}_{I,L}^{(\lambda)} \\ \mathbf{F}_{II,I}^{(\lambda)} & & & \\ & & & \\ & & & \varepsilon_L^{(\lambda)} - \varepsilon_i^{(\sigma)} \mathbf{E} \end{vmatrix} = \det |\mathbf{A}| = 0 \quad (30.2)$$

Für die Gleichungen (30) können nun Separationen in „inner-shell“- und „valence-shell“-Teile und in σ - und π -Teile vorgenommen werden.

Der erste Näherungssatz — die ZDO-Näherung — wurde bereits eingeführt. Da die Säkularmatrix in ihren Diagonalblöcken nur noch die Eigenwerte der Bruchstückmoleküle enthält, gilt das weitere Interesse der Berechnung der Nichtdiagonalblöcke $\mathbf{F}_{MN}^{(\lambda)}$.

Im folgenden Abschnitt soll die semiempirische Behandlung für π -Elektronensysteme beschrieben werden. (Analog würde man bei einer „all-valence-electrons“-Behandlung vorgehen.)

2.3. Die semiempirische Behandlung von π -Elektronensystemen

Die Bestimmung der Nichtdiagonalblöcke erfolgt auf Grundlage der AO-Basis [vgl. Gleichung (9)]. Dabei haben die Matrixelemente $\mathbf{F}_{MN}^{(\lambda)}$ folgende Form:

$$F_{st}^{MN(\lambda)} = H_{st}^{MN(\lambda)} - \frac{1}{2} P_{st}^{MN(\lambda)} (ss|tt)_{(\lambda)} \quad (31)$$

mit $s \in M$, $t \in N$ und $M \neq N$.

Die Elemente der Nichtdiagonalblöcke ergeben sich zu

$$F_{\mu\nu}^{MN(\lambda)} = \sum_{s \in M} \sum_{t \in N} b_{s\mu}^* F_{st}^{MN(\lambda)} b_{t\nu}, \quad M \neq N \quad (32)$$

Dieser Zusammenhang kann auch den Gleichungen (7.1) und (9) entnommen werden. Es verbleibt die Berechnung des zweiten Terms der Gleichung (31), wenn für den ersten näherungsweise die Resonanzintegrale verwendet werden können²²⁻²⁴

$$H_{st}^{MN(\lambda)} = \begin{cases} 0, & s \text{ nicht benachbart mit } t \\ \beta_{st}, & s \text{ und } t \text{ benachbart,} \end{cases} \quad (33.1)$$

$$(33.2)$$

wobei $s \in M$, $t \in N$ und $M \neq N$ sind.

Somit ist die Möglichkeit $H_{st}^{MN(x)} \neq 0$ nur gegeben, wenn die Bruchstücke M und N benachbart sind, andernfalls gilt:

$$H_{st}^{MN(x)} = 0, \text{ wenn } M \text{ und } N \text{ nicht benachbart.} \quad (33.3)$$

Die Resonanzintegrale (33.2) können nach²²⁻²⁵ bestimmt werden.

Die Zweizentren-Coulombintegrale $(ss|tt)_{(x)}$ lassen sich ebenfalls in bekannter Weise ermitteln^{22-24, 26-28}. Es verbleibt die Berechnung der Bindungsordnung $P_{st}^{MN(x)}$. Sie kann nur bei Kenntnis der Linearkoeffizienten berechnet werden,

$$P_{st}^{MN(x)} = 2 \sum_i^{\text{bes}} C_{si}^* C_{ti} = 2 \sum_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} a_{\mu i}^* b_{s\mu}^* b_{t\nu} a_{\nu i} \quad (34)$$

Die Koeffizienten $b_{s\mu}$ sind aus den Bruchstückberechnungen bekannt. Daraus folgt, daß ein Satz Koeffizienten $a_{\mu i}$ als Startnäherung dient und die Eigenwerte und -funktionen [Gleichung (30.1) und Gleichung (30.2)] iterativ bestimmt werden. (Hier könnten weitere Untersuchungen Vereinfachungen mit sich bringen.)

Bis zu dieser Stelle besteht der Vorteil dieser Methode darin, daß man bei Kenntnis der Ergebnisse für Molekülbruchstücke nur noch die Resonanzintegrale und die $(ss|tt)_{(x)}$ bestimmen muß. Das bedeutet eine Verringerung des Parametrisierungsaufwands, und bei der Berechnung großer Moleküle kann erheblich Zeit gespart werden, da bei geeigneter Bruchstückwahl auch nur einige Nichtdiagonalblöcke bestimmt werden müssen.

Ferner läßt sich überprüfen, daß

$$\mathbf{F}_{MN}^{(\lambda)} = \mathbf{F}_{NM}^{(\lambda)*} \quad (35)$$

erfüllt wird.

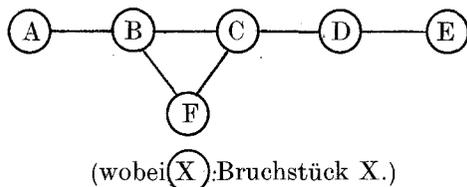
Eine weitere Vereinfachung wird durch den Ansatz

$$\mathbf{F}_{MN}^{(\lambda)} = \begin{cases} \mathbf{F}_{MN}^{(\lambda)}, & M \text{ und } N \text{ benachbart} \\ 0, & M \text{ und } N \text{ nicht benachbart} \end{cases} \quad (36.1)$$

erhalten. Für die Resonanzintegrale ist dieser Ansatz nach Gleichung (33) gerechtfertigt. Gleichung (36) kann näherungsweise angenommen werden, da für nichtbenachbarte Bruchstücke die Bindungsordnung $P_{st}^{MN(x)}$ und die Zweizentrenintegrale $(ss|tt)_{(x)}$ kleiner als „Betrag 1“ sind. Ein Produkt dieser beiden Terme wird folglich noch kleiner. Jedoch wird — wie jede andere Näherung — auch diese eine Verschlechterung der Genauigkeit zur Folge haben, die aber durchaus in vertretbaren Grenzen liegen kann. Eine Überprüfung muß einer späteren Arbeit vorbehalten werden.

Als Beispiel soll schematisch eine Säkulardeterminante mit den eingeführten Näherungen angegeben werden. Angenommen wird ein

unsymmetrisches konjugiertes π -Elektronensystem der folgenden Form:



Die Bruchstücke sind durch σ -Bindungen verknüpft. Es resultiert folgende Säkulardeterminante:

$$\begin{vmatrix}
 \varepsilon_A - \varepsilon_i^{(\varphi)} \mathbf{E} & \mathbf{F}_{AB} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \mathbf{F}_{AB}^+ & \varepsilon_B - \varepsilon_i^{(\varphi)} \mathbf{E} & \mathbf{F}_{BC} & 0 & 0 & \mathbf{F}_{BF} \\
 0 & \mathbf{F}_{BC}^+ & \varepsilon_C - \varepsilon_i^{(\varphi)} \mathbf{E} & \mathbf{F}_{CD} & 0 & \mathbf{F}_{CF} \\
 0 & 0 & \mathbf{F}_{CD}^+ & \varepsilon_D - \varepsilon_i^{(\varphi)} \mathbf{E} & \mathbf{F}_{DE} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \mathbf{F}_{DE}^+ & \varepsilon_E - \varepsilon_i^{(\varphi)} \mathbf{E} & 0 \\
 0 & \mathbf{F}_{BF}^+ & \mathbf{F}_{CF}^+ & 0 & 0 & \varepsilon_F - \varepsilon_i^{(\varphi)} \mathbf{E}
 \end{vmatrix} = 0, \quad (37)$$

in der nur noch einige von Null verschiedene Nichtdiagonalblöcke auftreten. Der Aufwand einer Diagonalisierung ist somit im Vergleich zur herkömmlichen PPP-Methode²²⁻²⁴ mit ähnlichem Parametrisierungs-Schema erheblich verringert worden. Im konkreten Fall wäre bei geeigneter Wahl der Bruchstücke eine mögliche Reduzierung der Dimension denkbar, auch wenn das Molekül keine Symmetrieelemente besitzt.

Werden zusätzlich zu den genannten Näherungen noch sämtliche *Coulomb*-Wechselwirkungen der Elektronen untereinander vernachlässigt, resultiert eine LCPO-MO-Methode, die der HMO-Theorie^{29,30} entspricht:

$$\mathbf{F}_{MN}^{(\lambda)} = \begin{cases} \neq 0, & M \text{ und } N \text{ benachbart} \\ = 0, & \text{andernfalls} \end{cases} \quad (38.1)$$

$$(F_{MN}^{(\lambda)})_{\mu\nu} = \sum_s \sum_t b_{\mu s}^* \beta_{st} b_{\nu t} \quad (39.1)$$

$$\beta_{st} = \begin{cases} \neq 0, & s \text{ und } t \text{ benachbart} \\ = 0, & \text{andernfalls} \end{cases} \quad (39.2)$$

$$(39.3)$$

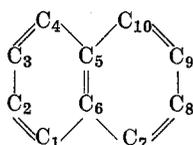
In dieser drastischen Näherung bringt die LCPO-Methode keine rechentechnische Vereinfachung gegenüber der HMO-Methode mit sich.

Den wesentlichsten Ansatzpunkt weiterer Untersuchungen zur Verbesserung und Anwendung des hier entwickelten LCPO-MO-Verfahrens stellt die Berechnung der Wechselwirkungsintegrale in den Nichtdiagonalblöcken dar. Vielleicht wäre es durch eine geeignete Transformation möglich, die Säkulardeterminante (30.2) in Diagonalblockform zu überführen.

Zusammenfassend sei bemerkt, daß eine Anwendung dieser Methode für große Moleküle, die entweder unsymmetrisch oder von niedriger Symmetrie sind, aussichtsreich erscheint. Ebenso nützlich wäre eine Anwendung bei der Untersuchung von Molekülreihen, die sich aus gleichen bzw. wenig veränderten Bruchstücken zusammensetzen, so daß ständig mit demselben — allerdings geometrieabhängigen — Parametersatz $[\epsilon^M, b_{su}, \beta_{st}, P_{st}, (ss|tt)]$ gearbeitet werden kann.

3. Beispiel einer LCPO-MO-Rechnung

In diesem Abschnitt soll lediglich zur Veranschaulichung an einem einfachen Beispiel der Lösungsweg skizziert werden: Naphthalin — zusammengesetzt aus fünf Ethylenbruchstücken.



Die Ethylen-MO's werden als PO's angesetzt. Im weiteren soll nur die Blockform der Säkulardeterminante untersucht werden. Sie lautet:

$$\begin{vmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} & \mathbf{B}^+ & 0 & 0 \\ \mathbf{B}^+ & \mathbf{A} & \mathbf{B} & 0 & 0 \\ \mathbf{B} & \mathbf{B}^+ & \mathbf{A} & \mathbf{B} & \mathbf{B}^+ \\ 0 & 0 & \mathbf{B}^+ & \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ 0 & 0 & \mathbf{B} & \mathbf{B}^+ & \mathbf{A} \end{vmatrix} = 0 \quad (40)$$

Die Determinante läßt sich so umformen, daß eine Reduzierung der Dimension erfolgt. Man erhält ein Produkt der Form:

$$\begin{vmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^+ & \mathbf{A} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \mathbf{A} & 2\mathbf{B} & 2\mathbf{B}^+ \\ \mathbf{B}^+ & \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{B}^+ & \mathbf{A} \end{vmatrix} = 0 \quad (41)$$

mit

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} x+1 & 0 \\ 0 & x-1 \end{pmatrix}, x = \frac{\alpha - \epsilon_i^{(\varphi)}}{\beta} \quad (42.1)$$

und

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (42.2)$$

Auf eine weitere Berechnung wird verzichtet, da dieses Beispiel nur eine mögliche Reduzierung der Dimension eines Säkularproblems demonstrieren soll.

Dank

Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky sind die Autoren für wertvolle Hinweise zu großem Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ R. E. Christoffersen und G. M. Maggiora, Chem. Phys. Letters **3**, 419 (1969).
- ² R. E. Christoffersen, D. W. Genson und G. M. Maggiora, J. Chem. Phys. **54**, 239 (1971).
- ³ R. E. Christoffersen, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4104 (1971).
- ⁴ R. E. Christoffersen, D. Spangler, G. G. Hall und G. M. Maggiora, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8526 (1973).
- ⁵ H. C. Longuet-Higgins und J. N. Murrell, Proc. Phys. Soc. **A 68**, 601 (1955).
- ⁶ J. N. Murrell, Proc. Phys. Soc. **A 68**, 967 (1955).
- ⁷ H. Suzuki, Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules. New York-London: Academic Press. 1967.
- ⁸ K. H. Giovanelli, G. Hohlneicher und P. A. Straub, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **75**, 857 (1971).
- ⁹ K. H. Giovanelli, J. Dehler und G. Hohlneicher, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **75**, 864 (1971).
- ¹⁰ P. Schuster, Theoret. Chim. Acta **3**, 278 (1965).
- ¹¹ G. Derflinger und H. Sofer, Mh. Chem. **99**, 1866 (1968).
- ¹² M. J. S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. New York: McGraw-Hill. 1969.
- ¹³ M. J. S. Dewar, Proc. Cambridge Philos. Soc. **45**, 638 (1949).
- ¹⁴ W. Mientus, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 1977.
- ¹⁵ E. Clar, Tetrahedron (London) **5**, 98 (1959); **6**, 355 (1959); **9**, 202 (1960).
- ¹⁶ E. Clar, C. T. Ironside und M. Zander, J. Chem. Soc. **1959**, 142.
- ¹⁷ E. Clar und A. McCallum, Tetrahedron (London) **10**, 171 (1960).
- ¹⁸ E. Clar und M. Zander, J. Chem. Soc. **1958**, 1861.
- ¹⁹ O. E. Polansky und G. Derflinger, Internat. J. Quant. Chem. **1**, 379 (1967).

- ²⁰ *C. C. J. Roothaan*, Rev. mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- ²¹ *C. C. J. Roothaan*, Proc. Roy. Soc. (London) **A 205**, 541 (1951).
- ²² *R. Pariser* und *R. G. Parr*, J. chem. Phys. **21**, 466, 767 (1953).
- ²³ *J. A. Pople*, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- ²⁴ *R. G. Parr*, The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. New York: W. A. Benjamin. 1963.
- ²⁵ *M. Wolfsberg* und *J. Helmholz*, J. chem. Phys. **20**, 837 (1952).
- ²⁶ *M. Mataga* und *K. Nishimoto*, Z. phys. Chem. (Frankf.) **12**, 335 (1957); **13**, 140 (1957).
- ²⁷ *K. Ohno*, Theoret. Chim. Acta **2**, 219 (1964).
- ²⁸ *K. Nishimoto*, Theoret. Chim. Acta **5**, 74 (1966).
- ²⁹ *A. Streitwieser*, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. New York-London: Wiley. 1961.
- ³⁰ *W. Haberditzl*, Bausteine der Materie und chemische Bindung. Berlin: Deutscher Verl. d. Wissenschaften. 1972.
- ³¹ *O. E. Polansky*, Z. Naturforsch. **29 a**, 529 (1974).
- ³² *O. E. Polansky* und *F. Fratev*, Chem. Phys. Letters **37**, 602 (1976).
- ³³ *U. Döring* und *F. Mark*, Chem. Phys. Letters **46**, 509 (1977).