

# HALBTHEORETISCHE SCF-CI-BERECHNUNGEN MIT LOKALISIERTEN ORBITALEN—I

## KOHLLENWASSERSTOFFE MIT ISOLIERTEN BINDUNGEN

W. GRÜNDLER

Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, DDR

(Received in Germany 20 November 1969; Received in the UK for publication 2 December 1969)

**Abstract**—A semi-empirical SCF CI method has been formulated using a basic set of localized bond orbitals, which comprise all the valence electrons and permits the calculation of  $\sigma$  and  $\pi$  bonds. The method has been applied to calculate the binding energy and the electron distribution of hydrocarbons with isolated bonds.

### 1. Einführung

DIE Berechnung der Energie des Grundzustandes von Molekülen nach halbtheoretischen Methoden erfordert einen Formalismus, der gleichermassen auf  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronensysteme anwendbar ist. Im Rahmen der ZDO-Näherung sind auf der Grundlage delocalisierter Molekülorbitale geeignete Methoden entwickelt worden,<sup>1-4</sup> die jedoch für grössere Moleküle sehr aufwendig werden. Da delokalisierte Molekülorbitale so transformiert werden können, dass weitgehend in gerichteten Bindungen lokalisierte Orbitale entstehen,<sup>5-8</sup> wird die Verwendung eines Modells nahegelegt, das von lokalisierten Orbitalen ausgeht. Erfolgreiche theoretische Rechnungen an kleinen Molekülen unter Benutzung gerichteter Hybridorbitale<sup>9, 10</sup> zeigen die Vorteile eines Ansatzes mit lokalisierten Orbitalen, der leicht auf grosse Moleküle ausgedehnt werden kann und das chemische Bindungskonzept widerspiegelt. Im folgenden wird in ZDO-Näherung auf der Grundlage lokalisierter Bindungen eine halbtheoretische SCF-CI-Methode formuliert und für die Berechnung des Grundzustandes von Kohlenwasserstoffen verwendet. Für  $\pi$ -Elektronensysteme ist sie im wesentlichen mit der PARISER-PARR-POPLE-Methode identisch.

### 2. Die Molekülfunktion

Als Basisorbitale dienen reine oder kanonisch hybridisierte Atomorbitale, die als pseudoorthogonal betrachtet werden. Man erhält die SCF-Funktion für den elektronischen Grundzustand des Moleküls, indem durch Linearkombination der verfügbaren Basisorbitale Einelektronenfunktionen  $\phi_i$  gebildet werden, die zur Konstruktion von normierten Eindeterminanten-Gruppenfunktionen für jede  $\sigma$ -Bindung, für freie Elektronenpaare und für  $\pi$ -Elektronensysteme dienen.

$$\begin{aligned}\psi_A &= \|\phi_1(1) \dots \phi_{n_a}(n_a)\| \\ \psi_B &= \|\phi_{n_a+1}(n_a+1) \dots \phi_{n_b}(n_b)\| \text{ usw.}\end{aligned}\tag{1}$$

Die Molekülfunktion wird als verallgemeinertes Produkt der Gruppenfunktionen angesetzt

$$\Psi_0 = \|\psi_A \psi_B \dots \psi_I \psi_J \dots \psi_M\|.\tag{2}$$

Die Gruppenfunktionen  $\psi_I$  sind antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Elektronenkoordinaten innerhalb der Elektronengruppe  $I$ , und die Gesamtfunktion  $\Psi_0$  ist antisymmetrisch bezüglich der gruppenweisen Vertauschung der Elektronenkoordinaten. Tritt jede Basisfunktion nur innerhalb einer Gruppenfunktion auf, so ist die verallgemeinerte Orthogonalitäts- und Normierungsbedingung

$$\langle \psi_I | P_{IJ} \psi_J \rangle = \delta_{IJ} \quad (3)$$

erfüllt, wobei  $P_{IJ}$  Vertauschung der Koordinaten eines oder mehrerer Elektronen verschiedener Gruppen bedeutet. Mit dem spinfreien elektronischen Hamiltonoperator des Moleküls

$$H(1,2, \dots, n) = \sum_{i=1}^n H_N(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4)$$

( $H_N(i)$  = Operator für ein Elektron im Feld der Atomrümpfe) folgt für die elektronische Gesamtenergie mit dem Ansatz (2)<sup>11</sup>

$$E_{el} = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_{I=1}^M E_I^\circ + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \sum_{J=1}^M (J_{IJ} - K_{IJ}). \quad (5)$$

In Gleichung (5) ist

$$E_I^\circ = \langle \psi_I | H_I^\circ | \psi_I \rangle$$

$$J_{IJ} = \langle \psi_I \psi_J | \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} \frac{e^2}{r_{ij}} | \psi_I \psi_J \rangle$$

$$K_{IJ} = \langle \psi_I \psi_J | \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} \frac{e^2}{r_{ij}} | P_{IJ} \psi_I \psi_J \rangle, \quad ,$$

wobei  $P_{IJ}$  die Koordinaten aller Elektronen der Gruppe  $I$  mit denen der Gruppe  $J$  austauscht.  $H_I^\circ$  ist ein Operator, der nur auf die Koordinaten der Elektronen der Gruppe  $I$  wirkt

$$H_I^\circ = \sum_{i \in I} H_N(i) + \frac{1}{2} \sum_{j \in J} \sum_{i \in I} \frac{e^2}{r_{ij}}.$$

Da man jede pseudoorthogonale Basisfunktion nur in einer Gruppenfunktion verwendet, tritt  $K_{IJ}$  ( $I \neq J$ ) unter den Bedingungen der ZDO-Näherung nicht auf. Für die Energie des Elektrons  $i$  aus der Gruppe  $I$  im Feld der Atomrümpfe und aller übrigen Elektronen erhält man daher

$$E_i = \langle \phi_i | H_N(i) | \phi_i \rangle + \sum_{j \in I} \left\{ \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{r_{ij}} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{r_{ij}} | P_{ij} \phi_i \phi_j \rangle \right\} + \sum_{J \neq I} \sum_{j \in J} \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{r_{ij}} | \phi_i \phi_j \rangle. \quad (6)$$

Formel (6) zeigt, dass auf ein Elektron der Gruppe  $I$  die Elektronen der übrigen

Gruppen nur durch ihr gemittelttes Potential wirken. Das ist aber auch das Resultat des nicht-antisymmetrischen verallgemeinerten Produktansatzes

$$\Psi'_0 = \psi_A \cdot \psi_B \dots \psi_I \cdot \psi_J \dots \psi_M,$$

in dem ein Austausch der Elektronenkoordinaten zwischen verschiedenen Gruppen nicht möglich ist.<sup>5</sup>

### 3. Berechnung der Integrale

Die Werte der Integrale werden weitgehend in Analogie zu den halbtheoretischen  $\pi$ -Elektronen-Methoden festgelegt. Durch  $r, s$ , werden Basis-Atom- oder -Hybridorbitale und durch  $k, l$  Atome numeriert.

#### Einzentrum-Integrale

Rumpf-Elektron-Wechselwirkungsintegrale (Coulomb-Integrale  $\alpha_{r_k}$ ) sind für neutrale Atome aus spektroskopischen Daten von Klopman angegeben worden.<sup>12</sup>

$$\alpha_{sH} = -13.60 \text{ eV}, \alpha_{sC} = -49.88 \text{ eV}, \alpha_{pC} = -42.70 \text{ eV}.$$

Die Einzentrum-Coulomb-Integrale für Hybridorbitale folgen aus

$$\alpha_{spn} = 1/n + 1 \cdot (\alpha_s + n \alpha_p).$$

Die Einzentrum-Elektronen-Wechselwirkungsintegrale  $\gamma_k$  erhält man durch Mittelung der von Klopman berechneten Werte für die Wechselwirkung zweier Elektronen mit gleichem bzw. entgegengesetztem Spin.<sup>12</sup> Damit hängen diese Integrale nur von der Atomart ab:

$$\gamma_H = 12.85 \text{ eV}, \gamma_C = 10.64 \text{ eV}.$$

#### Zweizentren-Integrale

(a) *Elektronen-Wechselwirkungsintegrale*. Sie werden nach der Näherung von Mataga und Nishimoto für den Abstand  $R$  (in Å) zwischen den Atomen  $k$  und  $l$  berechnet,<sup>13</sup>

$$\gamma_{kl} = \frac{14.40}{R + \frac{14.40}{1/2 \cdot (\gamma_k + \gamma_l)}} \text{ [eV]}. \quad (7)$$

Ihr Wert hängt damit nicht von der Orientierung der Atomorbitale ab.

(b) *Rumpf-Elektron-Wechselwirkungsintegrale*. Die Wechselwirkung zwischen einem Elektron in einem Atomorbital  $r_k$  und dem Atomrumpf  $l$  mit der Ladung  $Z_l \cdot e$  wird mittels der Zweizentren-Elektronen-Wechselwirkungsintegrale durch

$$-Z_l \cdot \gamma_{kl}$$

wiedergegeben. Als Rumpfladungszahl wird  $Z_H = 1$  und  $Z_C = 4$  angenommen.

(c) *Rumpf-Wechselwirkung*. In Übereinstimmung mit den bisherigen Näherungen wird die Rumpf-Wechselwirkung durch

$$\frac{1}{2} \sum_k \sum_l Z_k Z_l \gamma_{kl}$$

ausgedrückt.

(d) *Resonanz-Integrale*. Mit dem Ansatz (2) treten Resonanz-Integrale nur zwischen Basisorbitalen auf, die zu einer Gruppenfunktion gehören. Für die Resonanz-Integrale, welche nur für nächste Nachbarn berücksichtigt werden, wird die Annahme gemacht, dass sie für beliebige reine Atomorbitale zweier gegebener Atome, sofern jene nicht aus Symmetriegründen orthogonal sind, ein und denselben Wert haben, der dann nur noch von der Art der Atome und ihrem Abstand abhängt. Die Berechtigung für eine solche Festlegung folgt aus der Näherung von Mulliken, nach der die Resonanz-Integrale im wesentlichen den Überlappungsintegralen proportional sind und aus dem Befund,<sup>14</sup> dass sich bei Verwendung von SCF-Atomfunktionen vom Clementi-Typ zur Berechnung der Überlappungsintegrale für  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkung sehr ähnliche Werte ergeben.

Die Resonanzintegrale zwischen Hybridorbitalen, welche in der Verbindungslinie der beteiligten Atome liegen, können dann durch das Resonanz-Integral  $\beta_{kl}^{\circ}$  zwischen den reinen Atomorbitalen ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned}\beta_{sp^3-s} &= \frac{1 + \sqrt{3}}{2} \beta^{\circ} = 1.366 \beta^{\circ} \\ \beta_{sp^2-s} &= \frac{1 + \sqrt{2}}{\sqrt{3}} \beta^{\circ} = 1.394 \beta^{\circ} \\ \beta_{sp-s} &= \sqrt{2} \beta^{\circ} = 1.414 \beta^{\circ} \\ \beta_{sp^3-sp^3} &= \frac{2 + \sqrt{3}}{2} \beta^{\circ} = 1.866 \beta^{\circ} \\ \beta_{sp^2-sp^3} &= \frac{1 + \sqrt{(2) + \sqrt{(3) + \sqrt{(6)}}}}{2\sqrt{3}} \beta^{\circ} = 1.904 \beta^{\circ} \\ \beta_{sp-sp^3} &= \frac{1 + \sqrt{3}}{\sqrt{2}} \beta^{\circ} = 1.932 \beta^{\circ} \\ \beta_{sp^2-sp^2} &= \frac{3 + 2\sqrt{2}}{3} \beta^{\circ} = 1.943 \beta^{\circ} \\ \beta_{sp^2-sp} &= \frac{2 + 2\sqrt{2}}{\sqrt{6}} \beta^{\circ} = 1.971 \beta^{\circ} \\ \beta_{sp-sp} &= 2 \beta^{\circ} .\end{aligned}$$

Für das Resonanz-Integral zwischen einem  $sp^3$ -Hybridorbital, welches von der Atomverbindungsline abgewandt ist und einem p-Orbital vom  $\pi$ -Typ, welches mit jenem in einer Ebene liegt, erhält man

$$\beta_{sp^3-p} = \sqrt{\frac{2}{3}} \beta^{\circ} = 0.816 \beta^{\circ} .$$

Die Resonanz-Integrale  $\beta_{kl}^{\circ}$  werden als Parameter behandelt und in Abhängigkeit von der Art der Atome und ihrem Abstand nach durchgeführter CI-Rechnung an der experimentellen Bildungsenergie  $\Delta H^{298^{\circ}\text{K}}$  einfacher Moleküle aus ihren Atomen justiert. Die Abstandsabhängigkeit wird durch eine Parabel wiedergegeben.

#### 4. Der SCF-Prozess

Die Einelektronen-LCAO-Dichtematrix  $R^{15}$  nimmt für den Ansatz (2) Blockform

an; jeder Block entspricht einer Elektronengruppe. Die Elektronenenergie ist für Moleküle mit abgeschlossenen Elektronenschalen

$$E_{el} = 2 \operatorname{tr} \mathbf{R} \mathbf{h} - \operatorname{tr} \mathbf{R} \mathbf{G} \quad (8)$$

mit  $\mathbf{h} = \mathbf{f} + \mathbf{G}$ . Die Matrix  $\mathbf{f}$  hat die gleiche Gestalt wie die Matrix  $\mathbf{R}$ , ihre Elemente sind

$$f_{r_k r_k} = \alpha_{r_k} - \sum_{l \neq k} Z_l \gamma_{kl} \quad (9a)$$

$$f_{r_k s_l} = \beta_{r_k s_l} \quad (r_k \neq s_l). \quad (9b)$$

Die Elemente der die Wechselwirkung der Elektronen repräsentierenden Matrix  $\mathbf{G}$  sind

$$G_{r_k r_k} = (R_{r_k r_k} + \sum_{s \neq r_k} 2 R_{s_l s_l}) \gamma_k + \sum_{s(l \neq k)} 2 R_{s_l s_l} \gamma_{kl} \quad (10a)$$

$$G_{r_k s_l} = -R_{r_k s_l} \gamma_{kl} \quad (r_k \neq s_l). \quad (10b)$$

Um die Elektronenenergie zu minimisieren, wird die Dichtematrix  $\mathbf{R}$  nach dem Verfahren von McWeeny variiert.<sup>15, 16</sup>

Ausgehend von einer Näherungsmatrix  $\mathbf{R}$ , die idempotent sein muss, wird die Korrektur für  $\mathbf{R}$  aus

$$\Delta \mathbf{R} = -\lambda \mathbf{L} - \lambda^2 \mathbf{L} \mathbf{M} \quad (11)$$

berechnet. In Formel (11) ist  $\mathbf{L} = \mathbf{s} + \mathbf{s}^T$  und  $\mathbf{M} = \mathbf{s} - \mathbf{s}^T$ , mit  $\mathbf{s} = (\mathbf{1} - \mathbf{R}) \mathbf{h} \mathbf{R}$ . Das Verfahren wird iterativ wiederholt, bis sich die Matrix  $\mathbf{R}$  nicht mehr verändert. Nach jedem Iterationsschritt ist  $\mathbf{R}$  zu normieren. Für  $\lambda$  wird ein konstanter Wert zwischen 0.01 und 0.1 so gewählt, dass der Minimierungsprozess hinreichend rasch konvergiert. Die Rechnung wird abgebrochen, wenn jedes Element von  $\Delta \mathbf{R} \leq 10^{-7}$ . Die Berechnung von  $E_{el}$  erfolgt nach Formel (8).

Die Rechnung kann durch Eingabe einer guten Näherung für die einzelnen Blöcke von  $\mathbf{R}$  wesentlich verkürzt werden. Dadurch ist es möglich, Erfahrungen aus Rechnungen an ähnlichen Molekülen zu verwerten und die Ausgangsmatrix nach dem Baukastenprinzip aus Teilmatrizen für die einzelnen Molekülteile zusammenzustellen.

### 5. Konfigurationen-Wechselwirkung

Nachdem die SCF-Dichtematrix vorliegt, werden aus ihr die Eielektronen-LCAO-Funktionen jeder Elektronengruppe auf bekannte Weise erzeugt.<sup>16</sup> Innerhalb der Elektronengruppen kann für den Elektronen-Grundzustand die Konfigurationen-Wechselwirkung mit beliebiger Ausführlichkeit berücksichtigt werden. In den Zweielektronensystemen der  $\sigma$ -Bindungen kann das vollständig geschehen, da nur eine doppelt angeregte Konfiguration zum Grundzustand beiträgt, während bei grösseren Elektronensystemen, u.U. nach einer Transformation in maximal lokalisierte LCAO-Funktionen,<sup>7</sup> eine begrenzte Zahl angeregter Konfigurationen Verwendung findet. Die aus der Durchführung der CI-Rechnung für jede Elektronengruppe resultierende Energieerniedrigung wird bei der Berechnung der gesamten Elektronenenergie berücksichtigt, und unter Einschluss der Rumpf-Wechselwirkung erhält man die Molekülenergie.

Da durch die CI-Rechnung die Elektronendichte nur geringfügig verändert wird, kann die SCF-Dichtematrix zur Diskussion der Ladungsverteilung in den betrachteten Molekülen dienen.

### 6. Resultate für Kohlenwasserstoffe mit isolierten Bindungen

Das Resonanz-Integral  $\beta^\circ$  der C—H-Bindungen wurde für die C—H-Bindungslänge 1.09 Å aus der Bildungsenergie von Methan erhalten:  $\beta_{\text{C-H}}^\circ = -3.086$  eV. Zur Ermittlung der Resonanz-Integrale  $\beta^\circ$  der C—C-Bindungen diente die Bildungsenergie von Äthan, Äthylen und Acetylen (Tab. 1). Mit den angegebenen Bindungslängen resultieren die Werte

R (Å)	$\beta^\circ$ (eV)	
1.54	-2.529	(Äthan)
1.34	-2.900	(Äthylen)
1.20	-3.100	(Acetylen).

Für dazwischen liegende Bindungslängen sind die Resonanz-Integrale der parabolischen Formel zu entnehmen

$$\beta_{\text{C-C}}^\circ(R) = 1.254 R^2 - 1.757 R - 2.798 \text{ [eV]}.$$

Für repräsentative Kohlenwasserstoffe mit isolierten Bindungen sind die nach der beschriebenen Methode berechneten Bildungsenergien, welche sich auf die mit den gleichen Parametern berechneten Elektronenenergien der freien Atome im Grundzustand beziehen, den experimentellen Bildungsenergien  $\Delta H^{298^\circ\text{K}}$  <sup>17</sup> in Tabelle 1 gegenübergestellt.

TABELLE 1. BERECHNETE UND EXPERIMENTELLE BILDUNGSENERGIEN FÜR KOHLENWASSERSTOFFE

	$\Delta H^{298^\circ\text{K}}$ (eV)	
	Berechnet	Exp. <sup>17</sup>
Methan	17.253*	17.253
Äthan, stagg.	29.311*	29.311
Äthan, ecl.	29.310	
Äthylen	23.375*	23.375
Acetylen	17.050*	17.050
Methylacetylen I	29.147	29.439
Methylacetylen II	29.798	
Allen I	29.326	29.370
Allen II	29.941	
Propylen	35.508	35.665
Dimethylacetylen	41.228	41.785
1,2-Dimethyläthylen-cis	47.525	47.894
1,2-Dimethyläthylen-trans	47.524	47.939
1,1-Dimethyläthylen	47.525	47.980

\* Justiermoleküle

In allen Molekülen ausser Methylacetylen II und Allen II wurden einheitliche Bindungslängen verwendet (C—H: 1.09 Å, C—C: 1.54 Å, C=C: 1.34 Å, C≡C: 1.20 Å). In Methylacetylen II fand die experimentell gefundene Kontraktion der

TABELLE 2. BERECHNETE ATOM-NETTOLADUNGEN

Methan	C (-----H) <sub>4</sub>				
	-0.0136	+0.0034			
Äthan	(H-----) <sub>3</sub> C-----C (-----H) <sub>3</sub>				
	+0.0038	-0.0114			
Äthylen	(H-----) <sub>2</sub> C=====C (-----H) <sub>2</sub>				
	+0.0376	-0.0752			
Acetylen	H-----C≡≡≡≡≡C-----H				
	+0.1252	-0.1252			
Methylacetylen I	(H-----) <sub>3</sub> C-----C≡≡≡≡≡C-----H				
	+0.0274	+0.0497	-0.1170	-0.1341	+0.1192
		(σ +0.0011	-0.0011)		
		(π +0.0069	-0.0069)		
Methylacetylen II	(H-----) <sub>3</sub> C-----C≡≡≡≡≡C-----H				
	+0.0260	+0.0481	-0.1142	-0.1322	+0.1203
		(σ +0.0009	-0.0009)		
		(π +0.0055	-0.0055)		
Allen I	(H-----) <sub>2</sub> C=====C=====C (-----H) <sub>2</sub>				
	+0.0429	-0.0627	-0.0462		
		(σ +0.1753	-0.1753)		
		(π -0.1522	+0.1522)		
Allen II	(H-----) <sub>2</sub> C=====C=====C (-----H) <sub>2</sub>				
	+0.0431	-0.0616	-0.0492		
		(σ +0.1668	-0.1668)		
		(π -0.1422	+0.1422)		
Propylen	<div style="text-align: center;">H</div>   (H-----) <sub>2</sub> C=====C-----C (-----H) <sub>3</sub>				
	H <sub>1</sub> : +0.0445	-0.0542	-0.0812	-0.0401	H <sub>1</sub> : +0.0184
	H <sub>2</sub> : +0.0453	(σ -0.0432	+0.0432)		H <sub>2</sub> : +0.0183
		(π +0.0787	-0.0787)		H <sub>3</sub> : +0.0172
Dimethylacetylen	(H-----) <sub>3</sub> C-----C≡≡≡≡≡C-----C (-----H) <sub>3</sub>				
	+0.0252	+0.0479	-0.1235		
1,2-Dimethyläthylen-cis	<div style="text-align: center;">-0.0693</div> (H-----) <sub>3</sub> C-----C=====C-----C (-----H) <sub>3</sub>                        H                    H				
	H <sub>1</sub> : +0.0090	+0.0070			
	H <sub>2</sub> : +0.0091				
	H <sub>3</sub> : +0.0081		+0.0361		
1,2-Dimethyläthylen-trans	<div style="text-align: center;">-0.0695</div> (H-----) <sub>3</sub> C-----C=====C-----C (-----H) <sub>3</sub>                        H                    H				
	H <sub>1</sub> : +0.0095	+0.0066			
	H <sub>2</sub> : +0.0092				
	H <sub>3</sub> : +0.0081		+0.0361		
1,1-Dimethyläthylen	[(H-----) <sub>3</sub> C-----] <sub>2</sub> C=====C (-----H) <sub>2</sub>				
	H <sub>1</sub> : +0.0094	+0.0070	-0.0623	-0.0763	+0.0357
	H <sub>2</sub> : +0.0091		(σ +0.0004	-0.0004)	
	H <sub>3</sub> : +0.0081		(π +0.0045	-0.0045)	

C—C-Einfachbindungslänge auf 1.46 Å und in Allen II jene der C—C-Doppelbindungsängen auf 1.31 Å Berücksichtigung.<sup>18</sup> Die Moleküle der Tabelle 1 enthalten alle bei Kohlenwasserstoffen mit isolierten Bindungen vorkommenden Kombinationen von Hybridorbitalen. Die Abweichung der berechneten von den experimentellen Bildungsenergien übersteigt nicht 0.5 eV. Damit ist die grundsätzliche Brauchbarkeit des verwendeten Modells gezeigt, wenn auch die erreichte Genauigkeit nicht der von Inkrementsystemen für die Bildungsenergie entspricht. Die berechneten Werte für Stellungsisomere (Dimethyläthylene) und Konformere (Äthan) zeigen geringe Unterschiede und lassen somit erkennen, dass das Modell Wechselwirkungen vom van der Waals-Typ zwischen den Molekülteilen nicht wiedergibt. Bei Methylacetylen und Allen führt die Berücksichtigung der Bindungskontraktion zur Erhöhung der Bildungsenergie. Dieser Effekt wird jedoch infolge der verwendeten Näherung für die Rumpf-Wechselwirkung überbetont. Es erscheint deshalb als zweckmässig, die Resultate für normale Bindungsängen zu verwenden. Die durch Berücksichtigung der Konfigurationen-Wechselwirkung bedingten Energieanteile sind für die einzelnen Bindungen sehr verschieden und liegen zwischen 0.2 eV ( $\sigma$ -Bindungen) und 0.5 eV ( $\pi$ -Bindungen).

Die für die behandelten Moleküle resultierenden Nettoladungen der Atome sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Wasserstoffatome tragen in allen untersuchten Molekülen eine kleine positive Nettoladung, wobei die Polarität der C—H-Bindung in Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Methoden<sup>1</sup> in der Reihe Äthan, Äthylen, Acetylen zunimmt. Der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Methylgruppe verringert die Ladung des benachbarten Kohlenstoffatoms. In den Doppelbindungen von Allen und Propylen zeigen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen eine relativ grosse entgegengesetzte Polarität, während in den übrigen Fällen kleine und gleichsinnige Polarität gefunden wird. Die Nettoladungen sind infolge der Berücksichtigung der Elektronen-Wechselwirkung wesentlich geringer als die von Hoffmann nach der erweiterten Hückel-Methode berechneten.<sup>19</sup> Besonders in Doppel- und Dreifachbindungssystemen findet ein weitgehender Ladungsausgleich statt.

### 7. Schlussfolgerungen

Die angewendete halbtheoretische Methode gestattet die Berechnung der Elektronenenergie und der Elektronenverteilung der betrachteten Kohlenwasserstoffe, wobei die Genauigkeit der anderer quantenchemischer Methoden entspricht. Der Einschluss der Elektronenwechselwirkung im Rahmen eines SCF-Prozesses mit anschliessender Berücksichtigung der Konfigurationen-Wechselwirkung ermöglicht die Ausdehnung der Methode auf den Grundzustand grösserer  $\pi$ -Elektronensysteme und sollte bei der Berechnung geladener Spezies von Vorteil sein. Der gegenüber Methoden analoger Zielsetzung geringere Rechenaufwand lässt die Methode für die Behandlung grosser Moleküle geeignet erscheinen.

Herrn Prof. Dr. K. Issleib danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit. Die Rechnungen dieser und der folgenden Mitteilung erfolgten auf ZRA 1 des Rechenzentrums der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg nach einem Programm von Dipl. Math. A. Wonka.

### LITERATUR

<sup>1</sup> J. A. Pople and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, S136 (1965)

- <sup>2</sup> M. J. S. Dewar and G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3089 (1967)
- <sup>3</sup> N. C. Baird and M. J. S. Dewar, *Ibid.* **89**, 3966 (1967)
- <sup>4</sup> N. C. Baird and M. J. S. Dewar, *Theoret. Chim. Acta. Berl.* **9**, 1 (1967)
- <sup>5</sup> J. E. Lennard-Jones and J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **202**, 166 (1950)
- <sup>6</sup> S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960)
- <sup>7</sup> C. Edmiston and K. Ruedenberg, *Ibid.* **35**, 457 (1963)
- <sup>8</sup> C. Edmiston and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **43**, S97 (1965)
- <sup>9</sup> M. Klessinger and R. McWeeny, *Ibid.* **42**, 3343 (1965)
- <sup>10</sup> M. Klessinger, *Ibid.* **43** S117 (1965)
- <sup>11</sup> R. G. Parr, F. O. Ellison and P. G. Lykos, *Ibid.* **24**, 1106 (1956)
- <sup>12</sup> G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1463 (1964)
- <sup>13</sup> N. Mataga and K. Nishimoto, *Z. phys. Chem. (F.)* **13**, 140 (1957)
- <sup>14</sup> L. Klasinc, D. Schulte-Frohlinde and M. Randic, *Theoret. Chim. Acta, Berl.* **8**, 358 (1967)
- <sup>15</sup> R. McWeeny, *Proc. Roy. Soc. A* **235**, 496 (1956)
- <sup>16</sup> R. McWeeny, *Ibid.* **A237**, 335 (1956)
- <sup>17</sup> Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen* Bd.II/4, S.262 ff. Springer-Verlag (1961)
- <sup>18</sup> *Tables of interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Special Publication No. 11. London: The Chemical Society. London (1958)
- <sup>19</sup> R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963)