

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Ein Zentralmodell für Perimetermoleküle*

Von

KARL HEINZ HANSEN und EKKEHARD FRENKEL

Es wird das Elektronenspektrum von Benzol in einem MO-Verfahren mit Elektronenwechselwirkung berechnet, wobei am Molekülmittelpunkt zentrierte Funktionen an die Stelle der in der LCAO-Theorie verwendeten $2p$ π -Atomfunktionen treten. Die Ergebnisse stimmen wesentlich überein mit den Ergebnissen der GOEPPERT-MAYER und SKLAR-Methode und der (vereinfachten) PARISER-PARR-Methode.

The electronic spectrum of benzene is calculated using a theory in which the molecular orbitals are linear combinations of one-center functions. The results of the present method essentially agree with those of the GOEPPERT-MAYER and SKLAR method and the (simplified) PARISER-PARR method.

On calcule le spectre électronique du benzène en méthode OM avec interaction électronique, où les orbitales moléculaires sont de fonctions monocentriques. Les résultats s'accordent dans le fond à ceux des méthodes de GOEPPERT-MAYER et SKLAR et de PARISER et PARR (calcul simplifié).

A. Einleitung

J. S. GRIFFITH hat vor einiger Zeit [7] vorgeschlagen, die in der Ligandenfeldtheorie übliche Entwicklung von $\frac{1}{r_{12}}$ nach Kugelfunktionen

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_{m=-k}^k Y_k^m(\vartheta_1, \varphi_1) Y_k^{m*}(\vartheta_2, \varphi_2) \quad (1)$$

auch für Rechnungen an aromatischen Molekülen zu verwenden. Eine solche Rechnung wird nur dann nicht umständlich, wenn die obenstehende Entwicklung für $\frac{1}{r_{12}}$ auf wenige Glieder beschränkt bleibt und dies ergibt sich ohne Willkür nur,

wenn man die für die Integrale $\langle ij | kl \rangle = [\varphi_i(1) \varphi_k(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_l(2)]$ benötigten Molekülfunktionen (MO's) φ als Linearkombinationen weniger in r , ϑ und φ separierter Funktionen vom Typ $R(r) P(\vartheta) e^{im\varphi}$ schreiben kann, d. h. bei einem Zentralmodell. Dann nämlich verschwinden Glieder der Entwicklung oberhalb eines bestimmten (nicht zu großen) k aus Symmetriegründen.

Wenn das Einzentrenmodell trotz der bekannten Vorteile (alle durch die Nichtorthogonalität von Atomfunktionen an verschiedenen Zentren bedingten Schwierigkeiten entfallen) bisher noch nicht auf Perimetermoleküle angewendet wurde, so liegt das vermutlich daran, daß für diese Moleküle das vereinigte Atom kein guter Näherungsstandpunkt ist. Im Gegensatz hierzu ist das vereinigte Atom bei den meisten Molekülen, die bisher durch ein Zentralmodell beschrieben wurden (Hydride vom Typ des Methans) eine vernünftige Näherung [1, 2, 9].

* Auszugsweise vorgetragen auf dem Symposium für theoretische Chemie, Frankfurt am Main, 21. — 24. 4. 1965.

Im folgenden werden Perimetermoleküle, also ungesättigte Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$ der Symmetrie D_{nh} betrachtet. Dazu gehören u. a. Benzol $C_6 H_6$, das Cyclopentadienylanion $(C_5 H_5)^-$ und das Tropyliumkation $(C_7 H_7)^+$. Für diese Moleküle wird ein Zentralmodell zur Berechnung von Elektronenanregungsenergien im Rahmen der π -Elektronennäherung entwickelt. Anschließend wird die Brauchbarkeit des Modells am Benzol untersucht.

B. Das Modell

In den betrachteten Molekülen seien r, ϑ, φ Polarkoordinaten bezüglich des Symmetriezentrums. Die Hauptsymmetrieachse sei durch $\vartheta = 0$ gegeben. Die zur irreduziblen Darstellung γ der Molekülgruppe D_{nh} gehörende Molekülfunktion φ_γ wird als Linearkombination einer beschränkten Anzahl von orthonormierten Basisfunktionen χ_{xy} angesetzt:

$$\varphi_\gamma = \sum_{\kappa} c_{\kappa\gamma} \chi_{\kappa\gamma} \quad \kappa = 1, 2, \dots \quad (2)$$

Die Basisfunktionen χ_{xy} treten an die Stelle der $2p\pi$ -Atomfunktionen in der üblichen LCAO-MO-Behandlung dieser Moleküle [12]. Alle χ_{xy} besitzen denselben Radialfaktor $R_{nl}(r)$ und als Winkelanteil geeignete, zur Darstellung γ gehörende Linearkombinationen von Funktionen $P_l^{m'}(\vartheta) e^{im\varphi}$, wobei die Funktionen R und P sowie die Quantenzahlen n, l' bzw. l, m' bzw. m die vom Keplerproblem her geläufige Bedeutung haben. Die Funktionen $R_{nl}(r) P_l^{m'}(\vartheta) e^{im\varphi}$ besitzen also $n - l' - 1$ r -Knoten (Kugelflächen), $l - m'$ ϑ -Knoten (Kegel) und m φ -Knoten (Ebenen). Abweichend vom Keplerproblem gilt jedoch nicht notwendig $l = l', m = m'$.

Durch die folgenden Bedingungen werden die φ_γ möglichst weitgehend den LCAO-MO's angepaßt.

1. Die Basisfunktionen χ_{xy} gehören nur zu solchen irreduziblen Darstellungen γ von D_{nh} , die auch von den $2p\pi$ -Atomfunktionen induziert werden.

Dieses Leitprinzip für die Auswahl von Einzentrenfunktionen ist kürzlich von H. HARTMANN [10] bei der Berechnung von Zuständen komplexer Ionen verwendet worden.

2. Wie in der eben zitierten Arbeit und in [11] wird zur weiteren Bestimmung der χ_{xy} eine weitgehende (jedoch nicht völlige) Übereinstimmung mit den LCAO-MO's in bezug auf Zahl und Art der Knotenflächen gefordert. Der allen χ_{xy} gemeinsame Radialanteil $R_{nl}(r)$ soll keine Knotenfläche besitzen, woraus, wie bei den Slaterfunktionen, $l' = n - 1$ folgt. Wir ersetzen aus diesem Grund im folgenden $R_{nl}(r)$ durch das Symbol $S_n(r)$. Die einzige Knotenfläche des azimutalen Anteils sei die Molekülebene σ_h ($\vartheta = 90^\circ$). Daraus folgt $m' = l - 1$ für $P_l^{m'}(\vartheta)$.

Wenn man, wie H. HARTMANN u. Mitarb. in den oben zitierten Arbeiten, die Modellfunktionen als Linearkombinationen wasserstoffähnlicher Funktionen ansetzt, sind wegen $m = m'$ und $l = l'$ die Modellfunktionen bereits eindeutig festgelegt, sobald man m gewählt hat. Bei den hier betrachteten Molekülen würde man auf diese Weise nur sehr schlechte Funktionen erhalten. Man ist deshalb gezwungen, die bei den wasserstoffähnlichen Funktionen bestehende „Kopplung“ zwischen den r, ϑ und φ -abhängigen Faktoren aufzugeben und n und l nach der Wahl von m anderweitig zu bestimmen.

3. Zur Bestimmung dieser Zahlen ziehen wir das Prinzip der maximalen Überlappung heran und fordern, daß die χ in der Lage der maximalen Dichte mit den $2p\pi$ -Atomfunktionen ungefähr übereinstimmen sollen. Diese Bedingung schränkt die Wertebereiche für l und n beträchtlich ein. $|m|$ soll für mindestens einen Satz Basisfunktionen gleich der durch die LCAO-MO's vorgegebene Zahl von φ -Knoten sein, ansonsten aber alle Werte $|m| \leq l-1$ annehmen können, die mit der Zugehörigkeit zu den infrage kommenden irreduziblen Darstellungen vereinbar sind. Damit sind die Modellfunktionen in ihrer Abhängigkeit von r , ϑ und φ weitgehend festgelegt.

Zum Rumpfpotential (das die Wechselwirkung der π -Elektronen mit den Kernen und den σ -Elektronen repräsentiert) sollen nur solche Atome beitragen, die an das Molekül ein π -Elektron abgeben. An ihre Stelle tritt eine positive Punktladung Z , deren Größe gleich der effektiven Kernladung bezüglich der $2p\pi$ -Funktion des Atoms ist. Wie allgemein üblich, wird für Kohlenstoff in aromatischen Verbindungen $Z = 3,18$ a. E. gesetzt [12].

Befinden sich die Punktladungen Z_i an den Orten $(r_i, \vartheta_i, \varphi_i)$, dann hat das Potential im Aufpunkt (r, ϑ, φ) den Wert [6]

$$v(r, \vartheta, \varphi) = \sum_i \sum_{k, m} Z_i \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_i^k}{r_{i>}^{k+1}} Y_k^m(\vartheta, \varphi) Y_k^{m*}(\vartheta_i, \varphi_i) \quad (3)$$

$Y_k^m(\vartheta, \varphi)$ sind die Kugelfunktionen, $r_{i>}$ und $r_{i<}$ beziehen sich auf r_i und r . Es genügt, über $m = 0 \pmod n$ zu summieren, da sich v wie die totalsymmetrische Darstellung von D_{nh} transformiert. Bei der Anwendung des Modells wird genauso vorgegangen, wie in der LCAO-MO-Theorie unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung. An die Stelle der Atomfunktionen treten hier lediglich die Einzentrenfunktionen.

C. Ein Beispiel: Benzol

Die sechs LCAO-MO's von Benzol gehören zu den Darstellungen a_{2u} , e_{1g} , e_{2u} und b_{2g} von D_{6h} [5]. Sie besitzen in dieser Reihenfolge außer der Molekülebene σ_h noch 0, 1, 2, bzw. 3 Knotenebenen $\perp \sigma_h$ (φ -Knoten). Infolgedessen soll m in der genannten Reihenfolge jeweils um eins zunehmen, d. h. $m = 0, 1, 2, 3$ oder auch $m = 6, 7, 8, 9$ für a_{2u} , e_{1g} , e_{2u} , b_{2g} .

Bei der Ausreduktion von Darstellungen der Kugelgruppe nach irreduziblen Darstellungen von D_{6h} entstehen a_{2u} , e_{1g} , e_{2u} , b_{2g} erstmalig aus $l = 1, 2, 3, 4$, aber auch z. B. auch $l = 7, 8, 9, 10$. Abschnitt B 2 zufolge kommen für den ϑ -Anteil nur Funktionen P_l^{l-1} infrage. Diese Funktionen sind bis auf einen Faktor gleich $\cos \vartheta \cdot (\sin \vartheta)^{l-1}$ und besitzen genau ein Maximum an der Stelle $\cos \vartheta = \sqrt{\frac{1}{l}}$. Die $2p\pi$ -Atomfunktionen (mit $Z = 3,18$) haben ihr Maximum auf dem Kegel $\cos \vartheta_{\max} = 0,23$. D. h. Funktionen P_l^{l-1} für l -Werte in der Nähe von 19 stimmen in der Lage ihres Maximums bezüglich der ϑ -Abhängigkeit mit den $2p\pi$ -Atomfunktionen überein. Funktionen mit so großen l -Werten verlangen einen mathematischen Aufwand, der dem Modell nicht angemessen ist. Deswegen sollen die Funktionen hier auf die l -Werte 7 bis 10 beschränkt werden. Für diese liegt das Maximum in einem Bereich, in dem die $2p\pi$ -Funktion mindestens 85% ihres Maximalwertes besitzt (vgl. Fig. 1). Damit sind als Winkelanteile der Basisfunktionen die folgenden Funktionen nahegelegt:

$$P_7^6 \text{ für } a_{2u}, P_8^7 \begin{cases} \cos \varphi & \text{für } e_{1g}, \\ \sin \varphi & \end{cases}$$

$$P_9^8 \begin{cases} \cos 2 \varphi & \text{für } e_{2u}, \\ \sin 2 \varphi & \end{cases} P_{10}^9 \cos 3 \varphi \text{ für } b_{2g}.$$

$\cos n \varphi$ und $\sin n \varphi$ sind Eigenfunktionen eines Problems mit Zylindersymmetrie. Die spezielle Sechsringstruktur von Benzol soll in einem zweiten Satz von Basisfunktionen dadurch berücksichtigt werden, daß die obigen Funktionen mit $\cos 6 \varphi$ moduliert werden. Dabei ändert sich nichts am Transformationsverhalten, da $\cos 6 \varphi$ zur totalsymmetrischen Darstellung von D_{6h} gehört.

Als Radialanteil wird (vgl. B 2) einheitlich eine Slaterfunktion

$$S_n(r) = A_n r^{n-1} e^{-\xi r} \quad \text{mit} \quad A_n^2 = \frac{(2\xi)^{2n+1}}{(2n)!}$$

gewählt. $S_n(r)$ besitzt genau ein Maximum auf der Kugel mit dem Radius

$$r_{\max} = \frac{n-1}{\xi}. \quad (4)$$

Fordert man, daß das Maximum der Basisfunktion über dem Kohlenstoffring liegt, dann sind n und ξ durch die Geometrie des Moleküls gekoppelt. Der Abstand benachbarter Kohlenstoffkerne und damit auch der Abstand Molekülmittelpunkt-Kohlenstoffkern beträgt $a = 2,64$ a. E.

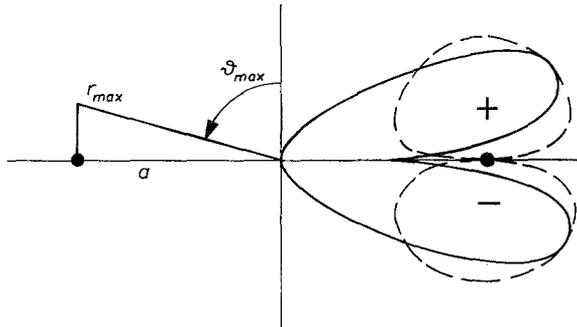


Fig. 1. Schnitt ($\varphi=0$) durch eine Modellfunktion (schematisch)

Das Maximum des Radialanteils ist dann durch $r_{\max} = \frac{a}{\sin \vartheta_{\max}} = 2,80$ a. E. gegeben (vgl. Fig. 1). Je größer n gewählt wird, desto schärfer ist das Radialmaximum ausgebildet. Es erscheint sinnvoll, den Basisfunktionen eine radiale Ausdehnung zuzuordnen, die dem Abstand der Kohlenstoffatome im Benzol entspricht. Fordert man, daß die Elektronendichte an den Grenzen $r = \frac{1}{2} a$ und $r = \frac{3}{2} a$ auf mindestens $\frac{1}{10}$ des Maximalwerts abgefallen ist, dann bieten sich die Slaterfunktionen mit n zwischen 10 und 20 an. Wir wählen zunächst aus Gründen mathematischer Vereinfachung ($n-1 = l' \geq l$) $n = 11$ und diskutieren weiter unten die Abhängigkeit der Ergebnisse bei einer Variation von n . Dann ergibt sich ξ aus (4) zu $\xi = \frac{10}{2,8} = 3,57$ a. E.⁻¹.

Die für die Rechnung verwendeten Basisfunktionen χ_{γ} sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Darin sind die irreduziblen Darstellungen $\gamma = a_{2u}, e_{1g}, e_{2u}, b_{2g}$ mit

Tabelle 1. Die Basisfunktionen $\chi_{\kappa\gamma}$

	Satz 1 ($\kappa=1$)	Satz 2 ($\kappa=2$)
$a_{2u} (\gamma=0)$	$\chi_{10} = S_{11} \cdot Y_7^6 \cdot e^{-6i\varphi}$	$\chi_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} S_{11} (Y_7^6 + Y_7^{-6})$
$e_{1g} (\gamma=1)$	$\chi_{11} = S_{11} \cdot Y_8^7 \cdot e^{-6i\varphi}$	$\chi_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}} S_{11} (Y_8^7 - Y_8^{-7} e^{2i\varphi})$
$e_{2u} (\gamma=2)$	$\chi_{12} = S_{11} \cdot Y_9^8 \cdot e^{-6i\varphi}$	$\chi_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} S_{11} (Y_9^8 + Y_9^{-8} e^{4i\varphi})$
$b_{2g} (\gamma=3)$	$\chi_{13} = \frac{1}{\sqrt{2}} S_{11} (Y_{10}^9 \cdot e^{-6i\varphi} - Y_{10}^{-9} e^{6i\varphi})$	$\chi_{23} = \frac{1}{\sqrt{2}} S_{11} (Y_{10}^9 - Y_{10}^{-9})$

0 bis 3 durchnummeriert. Die Phasenfaktoren sind so gewählt, daß die Funktionspaare der entarteten Zustände jeweils zueinander konjugiert komplex sind. Die $\chi_{\kappa\gamma}$ bilden ein orthonormiertes System.

D. Ergebnisse

1. Eigenwerte und Eigenfunktionen des repräsentativen Einelektronenproblems

Das repräsentative Einelektronenproblem lautet $\hat{h}_0 \varphi = e\varphi$ mit dem Hamiltonoperator $\hat{h}_0 = -\frac{1}{2} \Delta + v$. Dabei ist $-\frac{1}{2} \Delta$ die kinetische Energie und v ist durch (3) gegeben. Die Molekülfunktionen φ und die zugehörigen Energien e werden aus den Basisfunktionen $\chi_{\kappa\gamma}$ durch den linearen Variationsansatz (2) bestimmt. Wegen $\kappa = 1, 2$ bekommt man für jede irreduzible Darstellung γ ein Säkularproblem zweiten Grades zur Bestimmung der $c_{\kappa\gamma}$. In Tab. 2 sind die Matrixelemente für die kinetische Energie, die potentielle Energie und die Gesamtenergie für die Basisfunktionen aus Tab. 1 angegeben.

Die aus den angegebenen Matrixelementen errechneten Koeffizienten $c_{\kappa\gamma}$ und Eigenwerte e_γ sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Die zu den tiefsten Energiewerten eines jeden Teilproblems gehörenden Molekülfunktionen φ bestehen im wesentlichen aus den Basisfunktionen des ersten Satzes ($\kappa = 1$). Sie verhalten sich folglich wie die Lösungen eines Problems, bei

Tabelle 2. Werte der Matrixelemente für $n = 11, Z = 3,18, a = 2,64$ a. E.

$\kappa\gamma$	$\kappa'\gamma$	$(\chi_{\kappa\gamma} -\frac{1}{2} \Delta \chi_{\kappa'\gamma})$	$(\chi_{\kappa\gamma} v \chi_{\kappa'\gamma})$	$(\chi_{\kappa\gamma} \hat{h}_0 \chi_{\kappa'\gamma})$
10	10	0,9104	- 6,1953	- 5,2849
20	20	3,3931	- 6,2176	- 2,8245
10	20	-	- 0,2144	- 0,2144
11	11	1,0601	- 6,2765	- 5,2164
21	21	3,4956	- 6,3023	- 2,8068
11	21	-	- 0,2396	- 0,2396
12	12	1,3379	- 6,3478	- 5,0099
22	22	3,6966	- 6,3773	- 2,6807
12	22	-	- 0,2635	- 0,2635
13	13	1,7380	- 6,6136	- 4,8756
23	23	5,2690	- 6,4209	- 1,1519
13	23	-	- 0,2353	- 0,2353

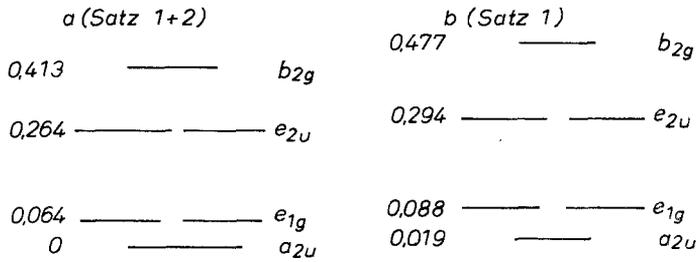


Fig. 2. Energien der vier niedrigsten Molekülzustände (a.E.)

dem die Ladung $6Z$ gleichmäßig über den Ring $r = a$, $\vartheta = \pi/2$ verteilt ist. In Fig. 2 ist das aus den Werten von Tab. 3 folgende Schema (a) der Einelektronenenergien mit einem Schema verglichen, wie es sich unter alleiniger Berücksichtigung des ersten Satzes ergibt (b).

Fig. 2 zeigt, daß die Molekülzustände durch Berücksichtigung der Basisfunktionen von Satz 2 etwas zusammenrücken. Die absolute Erniedrigung der tiefsten Energieniveaus ist gering. Die energetische Reihenfolge der MO's wird durch die kinetische Energie bestimmt, da die potentielle Energie für alle Basisfunktionen praktisch den gleichen Wert besitzt (vgl. Tab. 2).

Die potentielle Energie der Molekülzustände hängt nach (3) linear von der effektiven Kernladung Z ab. Mit wachsendem Z rücken die vier niedrigsten Einelektronenzustände etwas zusammen und die Vermischung der Basisfunktionen nimmt zu. Da jedoch nach Tab. 2 der Einfluß der potentiellen Energie auf die relative Lage der Einelektronenzustände gering ist, kann eine begrenzte Variation von Z die relative Lage der Molekülzustände nicht ändern.

Obwohl die absolute Lage der Niveaus stark von n abhängt, läßt eine Variation von n (bei festgehaltenen Z und r_{\max}) die relativen Abstände der MO's unverändert. Alle Funktionen zeigen für $n = 15$ ein ausgeprägtes Energieminimum (siehe weiter unten).

2. Elektronenwechselwirkung, Termenergien

Besetzt man die Niveaus nach dem Pauliprinzip mit den sechs π -Elektronen des Benzols, dann erhält man als Grundzustand ${}^1A_{1g}$ ($a_{2u}^2 e_{1g}^4$). Aus der nächsthöheren Konfiguration $a_{2u}^2 e_{1g}^3 e_{2u}^1$ entstehen beim Einschalten der Elektronen-

Tabelle 3. Eigenvektoren und Eigenwerte (at. E.)

γ	$c_{1\gamma}$	$c_{2\gamma}$	e_{γ}
a_{2u}	0,9963	0,0862	- 5,3035
	0,0862	- 0,9963	- 2,8059
e_{1g}	0,9952	0,0980	- 5,2400
	0,0980	- 0,9952	- 2,7832
e_{2u}	0,9938	0,1110	- 5,0393
	0,1110	- 0,9938	- 2,6512
b_{2g}	0,9980	0,0628	- 4,8904
	0,0628	- 0,9980	- 1,1371

wechselwirkung Singulett- und Triplett-Terme der Rasse B_{1u} , B_{2u} und E_{1u} . Die für die Wechselwirkungsenergie benötigten Integrale ($ij | kl$) wurden mit Hilfe der Entwicklung (1) berechnet. Sie sind in Tab. 4 enthalten und dort mit den Werten verglichen, die R. G. PARR bei einem streng durchgeführten LCAO-MO-Verfahren mit Slaterfunktionen erhielt [12].

Die Werte fast aller hier berechneten Integrale stimmen mit denen von [12] recht gut überein. Sie lassen sich in Gruppen zusammenfassen, die der Einteilung bei der „zero differential overlap“-Näherung entsprechen. Ein stark abweichendes Verhalten zeigen nur die Integrale $(1-1 | 2-2)$ und $(1-2 | 2-1)$. Dies wird noch deutlicher, wenn man für die Molekülfunktionen nur die Basisfunktionen von Satz 1 benutzt. Wegen der Zylindersymmetrie der $\chi_{1\nu}$ gilt dann für $(ij | kl)$

Tabelle 4. Elektronenwechselwirkungsintegrale (at. E.)

	Zentralmodell	LCAO
J_{01}	0,3030	0,3134
J_{02}	0,3038	0,3123
J_{11}	0,3044	0,3115
J_{12}	0,3056	0,3131
K_{01}	0,1020	0,0950
K_{12}	0,1053	0,0980
K_{02}	0,0553	0,0479
K_{1-1}	0,0566	0,0534
K_{1-2}	0,0373	0,0395
$(1-1 2-2)$	0,0190	0,0488
$(1-2 2-1)$	0,0163	0,0370

anstelle der Auswahlregel $j-i \equiv k-l \pmod{6}$ die schärfere Relation $j-i = k-l$. Deshalb verschwinden $(1-1 | 2-2)$ und $(1-2 | 2-1)$, was bewirkt, daß die Zustände ${}^1B_{1u}$ und ${}^1B_{2u}$ und außerdem alle Triplettzustände miteinander entartet sind. Während die Berücksichtigung der Sechsringstruktur von Benzol im Rahmen einer Einteilchennäherung nur unwesentliche Änderungen bewirkt (s. Fig. 2), ist sie hier für die Lage der Terme entscheidend. Mit den Werten der Tab. 4 erhält man die in der letzten Spalte von Tab. 5 angegebenen Termenergien.

Tab. 5 enthält außerdem die Ergebnisse, die man nach der GOEPPERT-MAYER- und SKLAR-Methode (GMS) und der vereinfachten PARISER-PARR-Methode (Uniformly charged spheres approximation) gewinnt [12] sowie die experimentellen Daten.

Weiter oben war erwähnt worden, daß die Vermischung der Basisfunktionen mit wachsendem Z zunimmt. Für die Terme resultiert daraus eine Vergrößerung der ${}^1B_{1u} - {}^1B_{2u}$ Aufspaltung sowie eine Abnahme des Abstandes von ${}^1E_{1u}$ und des Schwerpunkts von ${}^1B_{1u}$ und ${}^1B_{2u}$ zum Grundzustand. Für wachsendes Z nimmt folglich die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu (Tab. 5). Doch ist die Verschiebung der Terme für $\Delta Z = \pm 1$ gering.

Mit wachsendem n nimmt die Elektronenwechselwirkungsenergie zu, da die Molekülfunktionen auf einen engeren Raum zusammengedrängt werden. Dadurch verschiebt sich das Energiemaximum, das für alle MO's bei $n = 15$ liegt, für den Grundzustand (${}^1A_{1g}$) nach $n = 13$. Für $n = 11$ erhält man einen Energiewert, der um 0,09 a. E. oder etwa $3^0/_{00}$ der π -Elektronenenergie über dem Minimum bei $n = 13$

liegt. Noch geringer ist die Änderung für die relativen Termabstände bei diesen beiden Werten für n . Dies rechtfertigt nachträglich die Wahl von $n = 11$.

Alle bei den Rechnungen auftretenden Integrale lassen sich elementar durch endliche Summen ausdrücken. Die Rechnungen wurden mit einer ZUSE 23 durchgeführt.

Tabelle 5. Termenergien von Benzol (in eV)

Zustand	Exp.	LCAO		Zentralmodell
		GMS	PARR	
${}^1A_{1g}$	0	0	0	0
${}^1E_{1u}$	6,76	9,8	9,9	10,1
${}^1B_{1u}$	5,96	7,3	7,3	6,8
${}^1B_{2u}$	4,71	5,9	5,9	6,1
${}^3E_{1u}$		4,4	4,5	4,3
${}^3B_{1u}$	3,59	3,1	3,2	3,8
${}^3B_{2u}$		5,8	5,9	4,9

E. Diskussion der Ergebnisse

In der Hückel'schen Theorie erhält man für die Einelektronenniveaus von Benzol bekanntlich

$$\begin{aligned} e_{a_{2u}} &= \alpha + 2\beta & e_{e_{1g}} &= \alpha + \beta \\ e_{b_{2g}} &= \alpha - 2\beta & e_{e_{2u}} &= \alpha - \beta, \end{aligned}$$

also eine in bezug auf α symmetrische Anordnung der Niveaus. Ein Vergleich mit Fig. 2 zeigt, daß die Reihenfolge der Niveaus mit der des Zentralmodells übereinstimmt. Unterschiede ergeben sich in den Abständen. Führt man die Berechnung der Einelektronenenergien im LCAO-Verfahren ohne die Hückel'schen Vereinfachungen durch, dann ergibt sich auch für die Abstände eine bessere Übereinstimmung. Bereits die Berücksichtigung der Überlappung der Atomfunktionen führt zu einer Verzerrung der symmetrischen Niveauanordnung und damit zu einer besseren Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Zentralmodells.

Wie Tab. 5 zeigt, geben alle dort aufgeführten Theorien die Termreihenfolge richtig wieder. Die Aufspaltung ist beim Zentralmodell im Vergleich zu den experimentellen Werten und den Ergebnissen der LCAO-Theorie zu klein. Dagegen gibt das Zentralmodell den Abstand der Singulett- von den Triplett-Termen besser wieder als die beiden anderen Verfahren. Die Abweichung der berechneten Anregungsenergien von den experimentellen Werten hat die gleiche Größenordnung, wie in den LCAO-MO-Rechnungen.

Interessant ist die Tatsache, daß der Beitrag der nicht zylindersymmetrischen Funktionen (Satz 2) zu den MO's gering ist, daß er aber allein verantwortlich ist für die Aufspaltung der Terme ${}^1B_{1u}$ und ${}^1B_{2u}$ und sämtlicher Triplett-Terme. Dies führt zu der Vermutung, daß zumindest für Rechnungen im Einelektronenschema mit Vorteil Funktionen verwendet werden können, die in Zylinderkoordinaten separiert sind. In diesem Zusammenhang interessiert das Ergebnis einer Untersuchung von T. C. CHEN [3], demzufolge die azimutale Quantenzahl m in diesen Molekülen fast rein ist. Weiter oben wurde erwähnt, daß die LCAO-MO's a_{2u} , e_{1g} , e_{2u} , b_{2g} in dieser Reihenfolge 0, 1, 2, 3 φ -Knoten besitzen. Dem entspricht, daß bei einer Ausreduktion von Darstellungen der Gruppe $D_{\infty h}$ nach Darstellungen

von D_{6h} diese Darstellungen erstmals aus σ_u^+ ($m = 0$), π_g ($m = 1$), δ_u ($m = 2$) und φ_g ($m = 3$) hervorgehen [8]. Ähnlich hat D. P. CRAIG bereits vor längerer Zeit [4] die Korrelation zwischen den Darstellungen der Zylindergruppe und denen der Punktgruppen D_{nh} für eine Diskussion der Moleküle C_4H_4 und C_6H_6 benutzt.

Das hier beschriebene Modell ist nur für solche Moleküle sinnvoll, die ein natürliches Zentrum hoher Symmetrie besitzen. Denn nur für diese kann man mit einer geringen Zahl von Einzentrenfunktionen einfacher analytischer Gestalt die Elektronenverteilung im Molekül darstellen (vgl. Einleitung).

Der Vorteil des Zentralmodells gegenüber der herkömmlichen LCAO-MO-Methode ist vor allem mathematischer Natur. Es gibt keine Orthogonalitätsschwierigkeiten für die Basisfunktionen. Bei der Elektronenwechselwirkung treten keine Mehrzentrenintegrale auf. Die eigentliche Rechnung ist also exakt. Alle Vernachlässigungen stecken im Modell. Der Einfluß dieser Vernachlässigungen ist überschaubar und daher leichter zu diskutieren als der von bloßen Rechenvereinfachungen. Die Molekülfunktionen haben einfache analytische Form und lassen sich deshalb leicht interpretieren.

Als einen Nachteil muß man die Form des Rumpfpotentials ansehen. Dieses besitzt nicht das richtige asymptotische Verhalten, denn die Gesamtladung des Rumpfes ist nicht $6 \times 3,18$ sondern 6 at. E. Der Wert $Z = 3,18$ für die effektive Ladung gilt nur für ein $2p\pi$ -Elektron, das zum gleichen Atom gehört. Die Wirkung auf ein π -Elektron oder den Rumpf eines Nachbaratoms läßt sich eher durch eine Punktladung mit $Z = 1$ beschreiben. Die Berücksichtigung dieser Tatsache bereitet in einem LCAO-Verfahren keine Schwierigkeiten, wohl aber beim Zentralmodell, da die Basisfunktionen gleichmäßig über das ganze Molekül ausgebreitet sind. Man kann hoffen, daß sich dieser Fehler im Rumpfpotential für die potentielle Energie aller Basisfunktionen ungefähr gleich auswirkt und deshalb in den Endergebnissen, in denen nur Energiedifferenzen vorkommen, herausfällt. Ein Anhaltspunkt dafür ist die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der LCAO-Theorie. Dagegen ist es nicht möglich, die Gesamtenergie eines Zustands absolut zu bestimmen oder die Bindungsenergie für den Grundzustand zu berechnen.

Wir danken Herrn Professor Dr. H. HARTMANN für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit und Herrn Professor Dr. W. BINGEL (Göttingen) für einen Literaturhinweis.

Literatur

- [1] BINGEL, W.: J. chem. Physics **30**, 1250, 1254 (1959).
- [2] BISHOP, D. M., J. R. HOYLAND, and R. G. PARR: Mol. Physics **6**, 467 (1963).
- [3] CHEN, T. C.: J. chem. Physics **29**, 347 (1958).
- [4] CRAIG, D. P.: J. chem. Soc. (London) **1951**, 3175.
- [5] DAUDEL, R., R. LEFEBVRE, and C. MOSER: Quantum Chemistry. New York: Interscience Publ. 1959.
- [6] EDMONDS, A. R.: Angular Momentum in Quantum Mechanics. Princeton: University Press 1963.
- [7] GRIFFITH, J. S.: The Irreducible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups, S. 45 u. 100, Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall 1962.
- [8] HANSEN, K. H.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 353 (1963).
- [9] HARTMANN, H.: Z. Naturforsch. **2a**, 489 (1947).
- [10] — Pure appl. Chem. **10**, 1 (1965).
- [11] —, E. ZIECK, and A. LUDI: Theoret. chim. Acta (Berl.) **3**, 182 (1965).
- [12] PARR, R. G.: Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. New York: Benjamin 1963.

(Eingegangen am 20. Oktober 1965)