

Institut für physikalische Chemie  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main  
und  
aus der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main

## Beiträge zur Theorie der $\pi$ -Elektronensysteme von Hückel und Hartmann \*

### I. Gleichatomige Systeme

Von

G. DIERCKSEN und H. PREUSS \*\*

HARTMANN hat 1960 eine Erweiterung der Hückelschen Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme diskutiert. Dieses Verfahren ist bisher nur unter Vernachlässigung aller Überlappungen formuliert worden. Lediglich die Hartmannsche Näherung für den Grund- und 1. angeregten Elektronenzustand wurde durch Mitnahme der Überlappungen zwischen nächsten Nachbarn teilweise vervollständigt.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ursachen dafür angegeben, daß sich nach der Hückelschen Theorie wie nach der Hartmannschen Näherung unter Vernachlässigung aller Überlappungen gleiche Ladungsdichten und Bindungsordnungen berechnen. Ferner wird die Möglichkeit einer Berücksichtigung aller Überlappungen in der Hartmannschen Erweiterung diskutiert und ihr Einfluß auf die charakteristische Funktion untersucht. Dabei wird die Verwendbarkeit besonderer Funktionstypen (Gaußfunktionen) betrachtet, mit denen sich bestimmte Relationen zur Erhaltung einer charakteristischen Funktion erfüllen lassen.

In 1960 HARTMANN discussed an extension of the Hückel  $\pi$  electron theory. This procedure thus far has been formulated neglecting all overlap. Only the Hartmann approximation for the ground and first excited state has partly been generalized by considering overlap between next neighbours.

In the following the reason is shown for getting the same electron density and bond order values in both the Hückel theory and the Hartmann approximation (all overlap neglected). Further the possibility of including all overlap in the Hartmann extension is discussed, and its influence on the characteristic function examined. In this context the use of a special type of functions (Gaussians) is considered which fulfill certain relations needed to preserve the characteristic function.

En 1960 HARTMANN a discuté une extension de la théorie des électrons  $\pi$  de Hückel. Jusqu'à présent les intégrales de recouvrement ont été négligées dans ce procédé; seulement l'approximation pour l'état fondamental et le premier état excité a été améliorée par inclusion des recouvrements entre atomes adjacents.

L'article suivant donne les causes du fait que la théorie de Hückel et le procédé de Hartmann (tous les recouvrements négligés) donnent les mêmes charges atomiques et indices de liaison. En outre, la possibilité d'inclure, dans le procédé de Hartmann, tous les recouvrements est discutée; l'effet sur la fonction caractéristique est étudié. Des fonctions spéciales (de Gauss) sont considérées ayant de certaines propriétés qu'il faut pour préserver l'existence d'une fonction caractéristique.

\* Auszug aus einer von einem von uns (G. D.) zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main angefertigten Arbeit.

\*\* Anschrift: Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München, Föhringer Ring 6.

### 1. Einleitung

HÜCKEL [10] führte 1931 ein Verfahren zur quantenmechanischen Diskussion des chemischen Verhaltens der  $\pi$ -Elektronensysteme ein. Obwohl die Theorie halbempirisch ist, hat sie einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis solcher Eigenschaften ungesättigter und aromatischer Verbindungen geliefert, die dem Grundzustand der Moleküle zugeschrieben werden können. Doch war sie nicht in der Lage, jene Eigenschaften dieser Verbindungen vollständig zu beschreiben, die durch angeregte Zustände der Moleküle mitbestimmt werden. HARTMANN [9] hat 1960 eine Erweiterung des Hückelschen Verfahrens vorgeschlagen und damit eine experimentelle Beobachtung erklärt, die vermutlich zahlreichen  $\pi$ -Elektronensystemen gemeinsam ist. SCHEIBE et al. [18, 19, 20, 21] fanden nämlich, daß der Abstand des 1. angeregten Elektronenzustandes, der dieselbe Multiplizität wie der Grundzustand besitzt, von der Ionisationsgrenze für solche Verbindungen fast immer denselben Wert hat. RUCH [16] wies anschließend darauf hin, daß es im Rahmen dieses Verfahrens auch möglich sein sollte, das Auftreten der Rydbergserien ohne Rydbergkorrektur in den Spektren der  $\pi$ -Elektronensysteme zu beschreiben.

HARTMANN [9] wie auch RUCH [16] haben die Überlappungen der Atomfunktionen vollständig vernachlässigt. Lediglich die Hartmannsche Näherung für den Grund- und 1. angeregten Elektronenzustand ist anschließend durch Mitnahme der Überlappungen zwischen nächsten Nachbarn teilweise vervollständigt worden [1, 2].

### 2. Die Grundlagen der Theorie der $\pi$ -Elektronensysteme von Hückel und Hartmann

Die Methode der Molekülzustände betrachtet ein herausgegriffenes  $\pi$ -Elektron des Moleküls wechselwirkungsfrei in einem effektiven Potentialfeld  $U$ . Es werden also die Wellenfunktionen  $\varphi_i$  als Lösungen der Einteilchenschrodingergleichung

$$\mathbf{H}\varphi_i = \mathcal{E}_i \varphi_i \quad (1)$$

gesucht, mit dem Hamiltonoperator

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \Delta + U, \quad (2)$$

denen die verschiedenen Energieeigenwerte  $\mathcal{E}_i$  zugeordnet sind. In dieser Näherung ergibt sich die Gesamtenergie  $E$  der  $\pi$ -Elektronen als Summe der Eielektronenenergien  $\mathcal{E}_i$

$$E = \sum_i n_i \mathcal{E}_i, \quad (3)$$

wenn die Zustände, mit dem energetisch tiefsten beginnend, entsprechend dem Pauliprinzip (Besetzungszahl  $n_i$  gleich 0, 1 bzw. 2) besetzt werden. Die Gesamtwellenfunktion  $\Phi$  läßt sich dann als Produkt aller Wellenfunktionen  $\varphi_i$  in der Form

$$\Phi = \prod_i \varphi_i^{n_i} \quad (4)$$

darstellen.

Die exakte Lösung von (1) ist in der Regel nur numerisch durchführbar. Aus diesem Grunde beschränkt man sich auf ein Näherungsverfahren, in welchem die Molekülfunktionen  $\varphi$  als Linearkombinationen von Atomfunktionen  $\psi$  dargestellt werden [10, 9, 16]

$$\varphi_i = \sum_{k=2}^m a_{ki} \chi_i^k \tag{5a}$$

mit

$$\chi_i^k = \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda i} \psi_{\lambda}^k. \tag{5b}$$

Für diese Atomfunktionen  $\psi_{\lambda}^k$  verwendet man reelle  $kp_z$ -Funktionen, die die einzelnen Atome  $\lambda$  des Moleküls stellen. Die besten Linearkombinationen (5) und die zugehörigen besten Energiewerte  $\tilde{\mathcal{E}}_i$  bestimmt man aus der Forderung

$$\tilde{\mathcal{E}}_i = \min \frac{\int \varphi_i \mathbf{H} \varphi_i d\tau}{\int \varphi_i \varphi_i d\tau}. \tag{6}$$

Die Variation der Energie  $\tilde{\mathcal{E}}_i$  nach den Koeffizienten  $a$  führt unter Verwendung von Gl. (1) und (5a) auf das Säkularproblem

$$\sum_{k=2}^m a_{ki} (H'_{ij}{}^{kk'} - \tilde{\mathcal{E}}_i M'_{ij}{}^{kk'}) = 0 \tag{7a}$$

$$k' = 2, 3, \dots, m \quad i, j = 1, 2, \dots, N$$

wobei  $M'_{ij}{}^{kk'}$  und  $H'_{ij}{}^{kk'}$  definiert sind durch die Beziehungen

$$M'_{ij}{}^{kk'} = \int \chi_i^k \chi_j^{k'} d\tau \tag{8a}$$

$$H'_{ij}{}^{kk'} = \int \chi_i^k \mathbf{H} \chi_j^{k'} d\tau. \tag{8b}$$

Dieses Säkularproblem läßt sich in der Form schreiben

$$\sum_{k=2}^m \mathfrak{A}_k (\mathfrak{S}'^{kk'} - \tilde{\mathcal{E}} \mathfrak{M}'^{kk'}) = 0 \tag{7b}$$

$$k' = 2, 3, \dots, m$$

wenn man die Überlappungsmatrix  $\mathfrak{M}'^{kk'}$  und die Energiematrix  $\mathfrak{S}'^{kk'}$  einführt, mit den Elementen  $M'_{ij}{}^{kk'}$  bzw.  $H'_{ij}{}^{kk'}$ , sowie die Diagonalmatrizen  $\mathfrak{A}_k$  und  $\tilde{\mathcal{E}}$  mit den Elementen  $a_{ki}$  bzw.  $\tilde{\mathcal{E}}_i$ . Die zugehörige Säkulardeterminante lautet dann

$$|\mathfrak{S}' - \tilde{\mathcal{E}} \mathfrak{M}'| = 0. \tag{9}$$

Darin sind die Matrizen  $\mathfrak{M}'$  und  $\mathfrak{S}'$  Übermatrizen mit den Elementen  $M'_{ij}{}^{kk'}$  bzw.  $H'_{ij}{}^{kk'}$ . Die einzelnen Matrixelemente sind doppelt indiziert. Ordnet man sie so an, daß  $i$  und  $k$  die Zeilen,  $j$  und  $k'$  die Spalten numerieren, so nehmen die Übermatrizen  $\mathfrak{M}'$  und  $\mathfrak{S}'$  die Form an:

$$\mathfrak{M}' = \begin{array}{c|cccc} & \begin{array}{ccc} \rightarrow j & \rightarrow j & \rightarrow j \end{array} & & & \\ \begin{array}{c} \downarrow i \\ \downarrow i \\ \downarrow i \\ \downarrow i \\ \downarrow k \end{array} & \mathfrak{M}'_{11} & \mathfrak{M}'_{12} & \mathfrak{M}'_{13} & \dots \\ & \mathfrak{M}'_{21} & \mathfrak{M}'_{22} & & \\ & \cdot & & & \\ & \cdot & & & \\ & \cdot & & & \end{array} \tag{10a}$$

$$\mathfrak{S}' = \begin{array}{c|cccc} & \begin{array}{ccc} \rightarrow j & \rightarrow j & \rightarrow j \end{array} & & & \\ \begin{array}{c} \downarrow i \\ \downarrow i \\ \downarrow i \\ \downarrow i \\ \downarrow k \end{array} & \mathfrak{S}'_{11} & \mathfrak{S}'_{12} & \mathfrak{S}'_{13} & \dots \\ & \mathfrak{S}'_{21} & \mathfrak{S}'_{22} & & \\ & \cdot & & & \\ & \cdot & & & \\ & \cdot & & & \end{array} \tag{10b}$$

Jeder Block  $\mathfrak{M}'^{kk'}$  bzw.  $\mathfrak{S}'^{kk'}$  entspricht einem festen oberen Indexpaar  $k, k'$  und ist selbst wieder eine Matrix, deren Elemente durch die unteren Indizes  $i, j$  unterschieden sind. Die Übermatrizen  $\mathfrak{M}'$  und  $\mathfrak{S}'$  werden durch die folgende Transformation bestimmt

$$\mathfrak{M}' = \mathfrak{C}^\dagger \mathfrak{M} \mathfrak{C} \tag{11a}$$

$$\mathfrak{S}' = \mathfrak{C}^\dagger \mathfrak{S} \mathfrak{C}. \tag{11b}$$

Dabei haben die Übermatrizen  $\mathfrak{M}$  und  $\mathfrak{S}$  die Elemente  $M_{\lambda\mu}^{kk'}$  bzw.  $H_{\lambda\mu}^{kk'}$ , die durch die Beziehungen

$$M_{\lambda\mu}^{kk'} = \int \psi_\lambda^k \psi_\mu^{k'} d\tau \tag{12a}$$

$$H_{\lambda\mu}^{kk'} = \int \psi_\lambda^k \mathbf{H} \psi_\mu^{k'} d\tau \tag{12b}$$

definiert werden und in folgender Weise angeordnet sind:

$$\mathfrak{M} = \begin{array}{c} \begin{array}{c} \downarrow \lambda \\ \downarrow \lambda \\ \downarrow \lambda \\ \vdots \\ \downarrow k \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \longrightarrow k' \\ \longrightarrow \mu \quad \longrightarrow \mu \quad \longrightarrow \mu \end{array} \\ \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \mathfrak{M}^{11} & \mathfrak{M}^{12} & \mathfrak{M}^{13} & \dots \\ \hline \mathfrak{M}^{21} & \mathfrak{M}^{22} & & \\ \hline \cdot & & & \\ \hline \cdot & & & \\ \hline \cdot & & & \\ \hline \end{array} \end{array}, \tag{13}$$

sowie entsprechend für  $\mathfrak{S}$ .

Die Transformationsübermatrix  $\mathfrak{C}$  hat die Elemente  $c_{\lambda i}^k$ , die in folgender Weise angeordnet sind:

$$\mathfrak{C} = \begin{array}{c} \begin{array}{c} \downarrow \lambda \\ \downarrow \lambda \\ \downarrow \lambda \\ \vdots \\ \downarrow k \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \longrightarrow k' \\ \longrightarrow i \quad \longrightarrow i \quad \longrightarrow i \end{array} \\ \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \mathfrak{C}^1 & 0 & 0 & \dots \\ \hline 0 & \mathfrak{C}^2 & 0 & \\ \hline 0 & 0 & \mathfrak{C}^3 & \\ \hline \cdot & & & \cdot \\ \hline \cdot & & & \cdot \\ \hline \end{array} \end{array} \tag{14}$$

Durch Variation der Energie  $\tilde{\mathcal{E}}_i$  nach den Konstanten  $c$  bestimmt man die auftretenden Elemente  $c_{\lambda i}^k$ . Das führt auf  $m-1$  Säkularpotele der Form

$$\sum_{\lambda=1}^N c_\lambda^k (H_{\lambda\mu}^{kk} - \tilde{\mathcal{E}}^k M_{\lambda\mu}^{kk}) = 0; \tag{15}$$

$$\mu = 1, 2, \dots, N \quad k = 2, \dots, m$$

mit den zugehörigen Säkulardeterminanten

$$|\mathfrak{S}^{kk} - \tilde{\mathcal{E}}^k \mathfrak{M}^{kk}| = 0. \tag{16}$$

### 3. Die allgemeinste Formulierung der Theorie der $\pi$ -Elektronensysteme von Hückel und Hartmann unter Beibehaltung der charakteristischen Funktion

Die besten Linearkombinationen  $\varphi_i$  (5) sowie die zugehörigen besten Energiewerte  $\tilde{\mathcal{E}}_i$  berechnen sich aus dem Säkularpotele (7) bzw. der Säkulardeterminante (9). Um über  $\varphi_i$  und  $\tilde{\mathcal{E}}_i$  Aussagen zu erhalten, die für eine Vielzahl von

Molekülen gültig sind, müssen die Transformationen (11) in größter Allgemeinheit durchgeführt werden. Wie sich zeigt, setzt dies die Annahme voraus, daß man die Überlappungsmatrizen  $\mathfrak{M}^{kk'}$  und Energiematrizen  $\mathfrak{H}^{kk'}$  in folgender Weise zerlegen kann:

$$\mathfrak{M}^{kk'} = M_{nn}^{kk'} \mathfrak{E} + m^{kk'} \mathfrak{E}' \quad (17a)$$

$$\mathfrak{H}^{kk'} = H_{nn}^{kk'} \mathfrak{E} + h^{kk'} \mathfrak{E}'. \quad (17b)$$

Es werden nun zuerst die Diagonalblöcke  $\mathfrak{M}^{kk}$  und  $\mathfrak{H}^{kk}$  transformiert. Auf Grund der Gl. (15) soll die Basistransformation (5b) der Atomfunktionen mit festem Wert von  $k$  so beschaffen sein, daß sie die Matrix  $\mathfrak{M}^{kk}$  in die  $n$ -dimensionale Einheitsmatrix  $\mathfrak{E}$  überführt und die Matrix  $\mathfrak{H}^{kk}$  diagonalisiert. Das heißt

$$\mathfrak{E}^{k\dagger} \mathfrak{M}^{kk} \mathfrak{E}^k = \mathfrak{E} \quad (18a)$$

$$\mathfrak{E}^{k\dagger} \mathfrak{H}^{kk} \mathfrak{E}^k = \mathfrak{B}^k \quad (18a)$$

mit

$$\mathfrak{B}^k = \text{diag.} (\tilde{\varepsilon}_1^k, \tilde{\varepsilon}_2^k, \dots, \tilde{\varepsilon}_N^k). \quad (18c)$$

Dabei bestimmen sich die Eigenwerte  $\tilde{\varepsilon}_i^k$  der Energiematrix  $\mathfrak{H}^{kk}$  aus dem Säkularproblem (16). Setzt man darin für die Matrizen  $\mathfrak{M}^{kk}$  und  $\mathfrak{H}^{kk}$  die durch die Gl. (17) gegebenen Zerlegungen ein und formt gleichzeitig um, so folgt

$$\left| \mathfrak{E}' + \frac{H_{nn}^{kk} - \tilde{\varepsilon}^k M_{nn}^{kk}}{h^{kk} - \tilde{\varepsilon}^k m^{kk}} \mathfrak{E} \right| = 0. \quad (19)$$

Andererseits berechnen sich die Eigenwerte  $\sigma'_i$  der Matrix  $\mathfrak{E}'$  aus dem Säkularproblem

$$|\mathfrak{E}' - \sigma' \mathfrak{E}'| = 0. \quad (20)$$

Ein Vergleich dieser beiden Ausdrücke liefert den Zusammenhang

$$\sigma'_i = - \frac{H_{nn}^{kk} - \tilde{\varepsilon}_i^k M_{nn}^{kk}}{h^{kk} - \tilde{\varepsilon}_i^k m^{kk}} \quad (21)$$

bzw.

$$\tilde{\varepsilon}_i^k = \frac{H_{nn}^{kk} + \sigma'_i h^{kk}}{M_{nn}^{kk} + \sigma'_i m^{kk}}. \quad (22)$$

Aus Gl. (18) folgt damit schließlich

$$M_{ij}^{\prime kk} = \delta_{ij} \quad (23a)$$

$$H_{ij}^{\prime kk} = \frac{H_{nn}^{kk} + \sigma'_i h^{kk}}{M_{nn}^{kk} + \sigma'_i m^{kk}} \delta_{ij}. \quad (23b)$$

Durch die Gl. (17) werden die Matrizen  $\mathfrak{M}^{kk}$  und  $\mathfrak{H}^{kk}$  als lineare Funktionen der Einheitsmatrix  $\mathfrak{E}$  und der Matrix  $\mathfrak{E}'$  dargestellt. Die Auflösung dieser beiden Beziehungen nach den Matrizen  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{E}'$  gibt diese als lineare Ausdrücke in  $\mathfrak{M}^{kk}$  bzw.  $\mathfrak{H}^{kk}$

$$\mathfrak{E} = \frac{h^{kk} \mathfrak{M}^{kk} - m^{kk} \mathfrak{H}^{kk}}{h^{kk} M_{nn}^{kk} - m^{kk} H_{nn}^{kk}} \quad (24a)$$

$$\mathfrak{E}' = \frac{H_{nn}^{kk} \mathfrak{M}^{kk} - M_{nn}^{kk} \mathfrak{H}^{kk}}{h^{kk} M_{nn}^{kk} - m^{kk} H_{nn}^{kk}}. \quad (24b)$$

Die Ausführung der Transformation mit  $\mathfrak{G}^k$  ergibt dann unter Benutzung der Gl. (18) und (22)

$$\mathfrak{G}^{k\dagger} \mathfrak{G}^k = \mathfrak{D}^k \quad (25a)$$

$$\mathfrak{G}^{k\dagger} \mathfrak{S}' \mathfrak{G}^k = \mathfrak{D}^k \mathfrak{R}. \quad (25b)$$

Dabei sind  $\mathfrak{D}^k$  und  $\mathfrak{R}$  Diagonalmatrizen mit den Elementen

$$D_{ij}^k = \frac{1}{M_{nn}^{kk} + \sigma'_i m^{kk}} \delta_{ij} \quad (25c)$$

$$R_{ij} = \sigma'_i \delta_{ij}. \quad (25d)$$

Gl. (25a) läßt sich durch den Ansatz

$$\mathfrak{G}^k = \mathfrak{U}^k (\mathfrak{D}^k)^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

befriedigen, wo  $\mathfrak{U}^k$  eine unitäre Matrix und  $(\mathfrak{D}^k)^{\frac{1}{2}}$  wieder eine Diagonalmatrix ist, mit den Elementen

$$(D_{ij}^k)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{M_{nn}^{kk} + \sigma'_i m^{kk}}} \delta_{ij}. \quad (25c')$$

Mit der so bestimmten Transformationsmatrix  $\mathfrak{G}^k$  folgt aus der Gl. (25b)

$$\mathfrak{U}^{k\dagger} \mathfrak{S}' \mathfrak{U}^k = \mathfrak{R}. \quad (27)$$

$\mathfrak{U}^k$  ist demnach diejenige Matrix, die die Matrix  $\mathfrak{S}'$  auf Diagonalf orm bringt. Sie ist unabhängig von  $k$

$$\mathfrak{U}^k = \mathfrak{U}. \quad (28)$$

Dies ist eine direkte Folge der Darstellung der Matrizen  $\mathfrak{M}^{kk}$  und  $\mathfrak{H}^{kk}$  als lineare Funktion der beiden von  $k$  unabhängigen Matrizen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{S}'$ . Diese Darstellung gestattet, auch die Transformation für die Nichtdiagonalblöcke  $\mathfrak{M}^{kk'}$  und  $\mathfrak{H}^{kk'}$  in allgemeiner Form durchzuführen. Nach den Gl. (11) ist

$$\mathfrak{G}^{k\dagger} \mathfrak{M}^{kk'} \mathfrak{G}^{k'} = \mathfrak{M}'^{kk'} \quad (29a)$$

$$\mathfrak{G}^{k\dagger} \mathfrak{H}^{kk'} \mathfrak{G}^{k'} = \mathfrak{H}'^{kk'}. \quad (29b)$$

Setzt man für die Matrizen  $\mathfrak{M}'^{kk'}$  und  $\mathfrak{H}'^{kk'}$  wiederum die durch die Gl. (17) gegebene Zerlegung ein und berücksichtigt die Gl. (25a), (25b) und (28), so folgt

$$\mathfrak{M}'^{kk'} = (\mathfrak{D}^{k\dagger})^{\frac{1}{2}} (\mathfrak{D}^{k'})^{\frac{1}{2}} (M_{nn}^{kk'} \mathfrak{G} + m^{kk'} \mathfrak{R}) \quad (30a)$$

$$\mathfrak{H}'^{kk'} = (\mathfrak{D}^{k\dagger})^{\frac{1}{2}} (\mathfrak{D}^{k'})^{\frac{1}{2}} (H_{nn}^{kk'} \mathfrak{G} + h^{kk'} \mathfrak{R}). \quad (30b)$$

Für die Elemente der Matrizen  $\mathfrak{M}'^{kk'}$  bzw.  $\mathfrak{H}'^{kk'}$  ergibt sich daraus unter Verwendung der Gl. (25c') und (25d)

$$M'_{ij}{}^{kk'} = \frac{M_{nn}^{kk'} + \sigma'_i m^{kk'}}{\sqrt{(M_{nn}^{kk} + \sigma'_i m^{kk})(M_{nn}^{k'k'} + \sigma'_i m^{k'k'})}} \delta_{ij} \quad (31a)$$

$$H'_{ij}{}^{kk'} = \frac{H_{nn}^{kk'} + \sigma'_i h^{kk'}}{\sqrt{(M_{nn}^{kk} + \sigma'_i m^{kk})(M_{nn}^{k'k'} + \sigma'_i m^{k'k'})}} \delta_{ij}. \quad (31b)$$

Wie man den Gl. (23) und (31) entnimmt, sind die Matrixelemente  $M_{ij}^{kk'}$  und  $H_{ij}^{kk'}$  nur für  $j = i$  von Null verschieden. Weiterhin unterscheiden sich diese Matrixelemente in bezug auf den Index  $i$  untereinander jeweils nur durch die Eigenwerte  $\sigma'$  der Matrix  $\mathfrak{E}'$

$$H_{ii}^{kk'} = H''^{kk'}(\sigma'_i). \quad (32)$$

Dies hat zur Folge, daß das Säkularproblem (7) in  $N$  Probleme der Form

$$\sum_{k=2}^m a_{ki} [H''^{kk'}(\sigma'_i) - \tilde{\mathcal{E}}_i M''^{kk'}(\sigma'_i)] = 0 \quad (33)$$

$$k' = 2, 3, \dots, m \quad i = 1, 2, \dots, N$$

zerfällt, mit der zugehörigen Säkulardeterminanten

$$|\mathfrak{S}''(\sigma'_i) - \tilde{\mathcal{E}}_i \mathfrak{M}''(\sigma'_i)| = 0. \quad (34)$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

Dabei haben die Matrizen  $\mathfrak{M}''(\sigma'_i)$  und  $\mathfrak{S}''(\sigma'_i)$  die Elemente  $M''^{kk'}(\sigma'_i)$  bzw.  $H''^{kk'}(\sigma'_i)$ . Die Lösungen der zu jedem  $i$  gehörigen Säkulardeterminanten (34) ordnet man nach wachsender Größe und unterscheidet sie durch den Index  $r$ . Die Gesamtheit aller Lösungen läßt sich dann in Form der charakteristischen Funktion [9]

$$\tilde{\mathcal{E}}_i^r = \tilde{\mathcal{E}}^r(\sigma'_i) \quad (35)$$

angeben. Die Konstanten  $a_{ki}$  und  $c_{\lambda i}^k$  der im Hinblick auf die Energie besten Eigenwerte bestimmen sich dann aus den Säkularproblemen (33) und (15), wenn man dort nacheinander die entsprechenden Energiewerte einsetzt.

#### 4. Zusammenhänge zwischen der Hückelschen Theorie der $\pi$ -Elektronensysteme und der Hartmannschen Erweiterung für den Grund- und ersten angeregten Zustand bei Vernachlässigung aller Überlappungen

Aus der allgemeinsten Formulierung der Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme mit Eielektronenoperatoren läßt sich zwanglos das Verfahren von HÜCKEL wie auch die Erweiterung von HARTMANN ableiten. Dazu beschränkt man sich auf gleichatomige Systeme. In Weiterführung dieser Voraussetzung wird angenommen, daß

$$H_{\lambda\lambda}^{kk'} = H_{\alpha}^{kk'} \quad (36)$$

$$H_{\lambda\lambda'}^{kk'} = H_{\beta}^{kk'} \quad (37)$$

$$k, k' = 2, 3, \dots, m \quad \lambda, \lambda' = 1, 2, 3, \dots, N \quad \lambda, \lambda' \text{ benachbart}$$

gilt. Diese Gleichungen können für kleine Quantenzahlen  $k$  und  $k'$  nur näherungsweise stimmen, da das Eielektronenpotential in diesem Fall noch eine Funktion der Position des jeweils betrachteten Atoms ist. So dürfte zum Beispiel die Anzahl der Nachbarn eines  $C$ -Atoms den Wert solcher  $H^{kk'}$  beeinflussen. Ferner vernachlässigt man alle Überlappungen und berücksichtigt nur Nachbarwechselwirkungen. Dann erhält man für die Integrale  $M_{\lambda\mu}^{kk'}$  und  $H_{\lambda\mu}^{kk'}$  die Gleichungen

$$M_{\lambda\mu}^{kk'} = \delta_{kk'} \delta_{\lambda\mu} \quad (38a)$$

$$H_{\lambda\mu}^{kk'} = H_{\alpha}^{kk'} \delta_{\lambda\mu} + H_{\beta}^{kk'} s_{\lambda\mu}, \quad (38b)$$

wobei die Atomfunktionen als normiert betrachtet werden, und die  $s_{\lambda\mu}$  definiert sind durch

$$s_{\lambda\mu} = \begin{cases} 1 & \text{für } \lambda, \mu \text{ benachbart,} \\ 0 & \text{in allen anderen Fällen.} \end{cases} \quad (39)$$

Damit ergeben sich für die Matrizen  $\mathfrak{M}^{kk'}$  und  $\mathfrak{S}^{kk'}$  die Gleichungen

$$\mathfrak{M}^{kk'} = \delta_{kk'} \mathfrak{E} \quad (40a)$$

$$\mathfrak{S}^{kk'} = H_{\alpha}^{kk'} \mathfrak{E} + H_{\beta}^{kk'} \mathfrak{S}. \quad (40b)$$

Hierin hat die Matrix  $\mathfrak{S}$  die Elemente  $s_{\lambda\mu}$  und die Eigenwerte  $\sigma_i$ . Diese Matrix hängt nur von der Struktur des betrachteten Systems ab und wurde deshalb als topologische Matrix [8] bzw. als Strukturmatrix [9] bezeichnet. Die Gl. (40) stellen einen Spezialfall der Ansätze (7) dar. Die Durchführung der Transformation (11) ergibt daher für die Integrale  $M'_{ij}^{kk'}$  und  $H'_{ij}^{kk'}$  nach Gl. (31) die Ausdrücke

$$M'_{ij}^{kk'} = \delta_{kk'} \delta_{ij} \quad (41a)$$

$$H'_{ij}^{kk'} = (H_{\alpha}^{kk'} + \sigma_i H_{\beta}^{kk'}) \delta_{ij}. \quad (41b)$$

Das Hückelsche Verfahren berücksichtigt im Molekülfunktionsansatz (5) nur  $2p_z$ -Atomfunktionen. Die Hartmannsche Näherung für den Grund- und 1. angeregten Elektronenzustand besteht dagegen im wesentlichen darin, neben diesen  $2p_z$ -Atomfunktionen repräsentativ für alle „höheren“ Funktionen  $3p_z$ -Atomfunktionen mit zu verwenden. *Es sei aber bereits hier darauf hingewiesen, daß eine Erweiterung der Hückelschen Theorie nicht so sehr in der Mitberücksichtigung höherer Atomfunktionen gesehen werden, sondern das Schwergewicht vielmehr auf einer größeren Flexibilität der MO-Ansätze liegen sollte [22]\*.* Mit den angegebenen Molekülfunktionsansätzen berechnen sich aus der Säkulardeterminanten (34) unter Verwendung der Gl. (41) die bekannten Energieausdrücke

$$\tilde{\mathcal{E}}_i = H_{\alpha}^{22} + H_{\beta}^{22} \sigma_i \quad (42)$$

für das Hückelsche Verfahren [8] bzw.

$$\tilde{\mathcal{E}}_i = \frac{1}{2} [(H_{\alpha}^{33} + H_{\alpha}^{22}) + \sigma_i (H_{\beta}^{33} + H_{\beta}^{22})] \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - 4 \sigma_i \frac{(H_{\alpha}^{33} - H_{\alpha}^{22}) H_{\beta}^{22} + \sigma_i [H_{\beta}^{22} H_{\beta}^{33} - (H_{\beta}^{23})^2]}{(H_{\alpha}^{33} - H_{\alpha}^{22}) + \sigma_i (H_{\beta}^{22} + H_{\beta}^{33})^2}} \right\} \quad (43)$$

für die Hartmannsche Näherung, wenn man  $H_{\alpha}^{23}$  als klein vernachlässigt [9].

Die besten Koeffizienten  $c_{\lambda i}^k$  des Molekülfunktionsansatzes berechnen sich in beiden Verfahren auf Grund der Gl. (26), (25c'), (27) und (28) als Elemente derjenigen von der Quantenzahl  $k$  unabhängigen unitären Matrix  $U$ , die die Strukturmatrix  $\mathfrak{S}$  diagonalisiert. Daraus folgt sofort, daß die Molekülfunktionen für entsprechende Molekülzustände in beiden Darstellungen dasselbe Profil in Bindungsrichtung haben und sich lediglich durch das Profil senkrecht zur Molekülebene unterscheiden, welches im Hückelschen Verfahren immer gleich ist, in der Hartmannschen Erweiterung jedoch in gewissen Grenzen so variiert wird, daß die zugehörige Energie minimal ist. Dies ist auch der tiefere Grund dafür, daß sich nach beiden Verfahren dieselben Ladungsdichten  $Q_{\lambda}$  und Bindungsordnungen  $P_{\lambda\mu}$  berechnen [24], deren Definitionen [6, 25] entsprechend erweitert wurden zu

\* Eine Veröffentlichung über diese Fragen ist in Vorbereitung

$$Q_{\lambda} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=2}^m n_i a_{ki}^2 c_{\lambda i}^2 \quad (44a)$$

$$P_{\lambda\mu} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=2}^m n_i a_{ki}^2 c_{\lambda i} c_{\mu i}. \quad (45a)$$

Für die Hückelsche Theorie ergeben sich daraus die bekannten Formeln

$$q_{\lambda} = \sum_{i=1}^N n_i c_{\lambda i}^2 \quad (44b)$$

$$p_{\lambda\mu} = \sum_{i=1}^N n_i c_{\lambda i} c_{\mu i} \quad (45b)$$

und für die Hartmannsche Näherung

$$Q_{\lambda} = \sum_{i=1}^N (a_{2i}^2 + a_{3i}^2) n_i c_{\lambda i}^2 \quad (44c)$$

$$P_{\lambda\mu} = \sum_{i=1}^N (a_{2i}^2 + a_{3i}^2) n_i c_{\lambda i} c_{\mu i}. \quad (45c)$$

Aus der Normierungsbedingung für die Molekülfunktionen

$$\int \varphi_i \varphi_i d\tau = 1 \quad (46)$$

erhält man unter Beachtung der Näherung (38a)

$$(a_{2i}^2 + a_{3i}^2) = 1. \quad (47)$$

Damit ist explizit gezeigt, daß die Berechnung von Ladungsdichten und Bindungsordnungen nach dem Hückelschen Verfahren wie nach der Hartmannschen Näherung unter Vernachlässigung aller Überlappungen zu denselben Ergebnissen führt [24]. Aus diesem Grunde kann in einfacher Weise aus der Selbstkonsistenz des Hückelschen Verfahrens für alternierende Kohlenwasserstoffe [7] auf die der Hartmannschen Näherung für dieselbe Verbindungsklasse geschlossen werden [24].

### 5. Die Diskussion der Ansätze (17a) und (17b)

Die Grundlage der allgemeinsten Formulierung der Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme von HÜCKEL und HARTMANN unter Beibehaltung der charakteristischen Funktion stellen die Gl. (17) dar. Eine vollständige Berücksichtigung der Überlappungen in diesem Verfahren läßt sich daher nur insoweit durchführen, als sie durch diese Gleichungen erfaßt werden kann. Um die Anzahl der Integrale  $H_{\lambda\mu}^{kk'}$ , die in die Theorie eingehen, zu reduzieren, wird von einer Abschätzung Gebrauch gemacht, die von der Proportionalität von  $S_{\lambda\mu}^{kk'}$  und  $H_{\lambda\mu}^{kk'}$  ausgeht

$$\frac{H_{\lambda\mu}^{kk'}}{H_{\nu\varrho}^{kk'}} \simeq \frac{S_{\lambda\mu}^{kk'}}{S_{\nu\varrho}^{kk'}}; (\lambda \neq \mu, \nu \neq \varrho) \quad (48a)$$

und die Erweiterung einer für den Fall  $k, k' = 2, 2$  angegebenen Approximation darstellt [5, 17]

$$\frac{H_{\lambda\mu}^{22}}{H_{\nu\varrho}^{22}} \simeq \frac{S_{\lambda\mu}^{22}}{S_{\nu\varrho}^{22}}. \quad (48b)$$

Eine solche Beziehung hängt eng mit der Näherung

$$H_{\lambda\mu}^{22} \simeq \frac{1}{2} S_{\lambda\mu}^{22} (H_{\lambda\lambda}^{22} + H_{\mu\mu}^{22}) \quad (49)$$

zusammen [12], doch ist der Ansatz (48) allgemeiner.

Im folgenden werden hier die Abschätzungen (48) und (49) als Gleichungen verwendet.

Betrachtet man die verwendeten Atomfunktionen als normiert, so läßt sich die Überlappungsmatrix  $\mathfrak{M}^{kk'}$  in der Form schreiben

$$\mathfrak{M}^{kk'} = M_{nn}^{kk'} \mathfrak{G} + \mathfrak{E}^{kk'}, \quad (50a)$$

wobei die Matrix  $\mathfrak{E}^{kk'}$  in der Hauptdiagonalen die Elemente 0 und an allen anderen Stellen die Elemente  $S_{\lambda\mu}^{kk'}$  hat. Unter Verwendung der Näherungen (36) und (48a) kann die Energiematrix  $\mathfrak{H}^{kk'}$  dann in folgender Weise zerlegt werden:

$$\mathfrak{H}^{kk'} = H_{\alpha}^{kk'} \mathfrak{G} + \frac{H_{vq}^{kk'}}{S_{vq}^{kk'}} \mathfrak{E}^{kk'}. \quad (50b)$$

Darin ist der Quotient  $H_{vq}^{kk'} / S_{vq}^{kk'}$  nur noch von den Indizes  $k, k'$  abhängig. Die Gl. (50) gehen unter der Annahme, daß sich die Matrix  $\mathfrak{E}^{kk'}$  als Produkt eines von  $k, k'$  abhängigen Faktors  $\bar{m}^{kk'}$  und einer von  $k, k'$  unabhängigen Matrix  $\mathfrak{E}'$  darstellen läßt,

$$\mathfrak{E}^{kk'} = \bar{m}^{kk'} \mathfrak{E}' \quad (51)$$

in die Form (17) über.

Die Gl. (51) ist dann erfüllt, wenn jedes Überlappungsintegral  $S_{\lambda\mu}^{kk'}$  Produkt eines von  $k, k'$  abhängigen Faktors  $p^{kk'}$  und einer von  $k, k'$  unabhängigen Funktion  $S(R_{\lambda\mu})$  des Abstandes  $R_{\lambda\mu}$  der beiden Atome  $\lambda$  und  $\mu$  ist:

$$S_{\lambda\mu}^{kk'} = p^{kk'} S(R_{\lambda\mu}). \quad (52)$$

Zusammen mit Gl. (48a) ist diese Beziehung (52) notwendige Bedingung für die Zerlegung der Überlappungsmatrizen  $\mathfrak{M}^{kk'}$  und der Energiematrizen  $\mathfrak{H}^{kk'}$  nach den Gl. (17), die allein eine Erhaltung der charakteristischen Funktion garantieren. Die Bedingung (52) ist für Slaterfunktionen nicht erfüllt, wie man sich an Hand vorliegender Tabellen, z. B. [13], leicht überzeugt, wenn man die Überlappungsintegrale  $S^{kk'} [Z_{eff}]$  der  $kp_z$ -Funktionen in Abhängigkeit vom Atomabstand  $R$  für den Fall  $k, k' = 2, 2, 3, 3$  und  $5, 5$  betrachtet und als effektive Kernladungen  $Z_{eff}$  im Fall  $k, k' = 2, 2$  die des Kohlenstoffatoms im tetragonalen Valenzzustand von 3,25 verwendet, sowie in den beiden Fällen  $k, k' = 3, 3$  und  $5, 5$  den Wert 1 benutzt.

Der Wahl dieser Größen liegt die Annahme zugrunde, daß die Kernladung gegenüber einem kernnahen  $\pi$ -Elektron nur durch die  $\sigma$ -Elektronen abgeschirmt wird, und man deshalb die nach den Slaterschen Regeln [23] berechneten Abschirmzahlen benutzen darf. Dies trifft in guter Näherung für die Berechnung der Integrale  $S_{\lambda\mu}^{22}$  und  $H_{\lambda\mu}^{22}$  zu und stellt dafür eine vielbenutzte Approximation dar [3, 10]. Für weiter vom Molekül entfernte Elektronen muß man für gleichatomige Systeme annehmen, daß alle Kernladungen durch die  $\sigma$ - und die restlichen  $\pi$ -Elektronen gleichmäßig abgeschirmt werden. Das ist offensichtlich völlig korrekt für ein unendlich entferntes  $\pi$ -Elektron. Es bedarf dagegen noch einer eingehenden Diskussion, von welcher Entfernung an diese Näherung der vorhergehend beschriebenen vorgezogen werden sollte. Exakt lösbar wäre diese Frage durch eine entsprechende

Modellrechnung an einem einfachen Beispiel. Diese liegt in der Literatur bisher nicht vor. Daher muß die Untersuchung vorerst auf eine qualitative Diskussion beschränkt werden.

Hierfür wird das Wasserstoffatom betrachtet. In Fig. 1 ist die „Radiale Elektronendichte“  $q_{kp} = 4\pi \bar{R}^2 f_{kp}^2(\bar{R})$  in Abhängigkeit vom Abstand  $\bar{R}$  des Elektrons

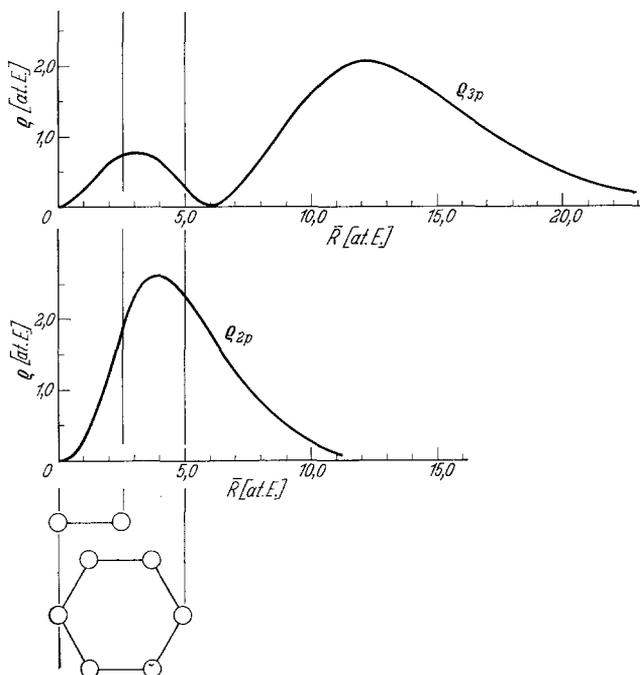


Fig. 1. Radiale Elektronenverteilung  $q_{kp} = 4\pi \bar{R}^2 f_{kp}^2(\bar{R})$  für Wasserstoffeigenfunktionen in Abhängigkeit von  $\bar{R}$

wolke eines solchen Elektrons schon vollständig eingehüllt werden“. Es sollte daher in guter Näherung gerechtfertigt sein, in diesen Fällen bereits eine gleichmäßige Verteilung der restlichen  $\pi$ -Elektronen auf die einzelnen Atome anzunehmen. Ferner wird man dann erwarten können, daß das auf ein solches Elektron wirksame Potential im wesentlichen das einer positiven Ladung ist. Diese Approximation wird um so besser stimmen, je größer der Quotient  $\bar{R}/D$  ist, wobei  $D$  den Durchmesser des betrachteten Moleküls bezeichnet. Bei sehr großem  $\bar{R}/D$  geht das effektive Feld offensichtlich gegen das einer positiven Punktladung.

## 6. Die vollständige Berücksichtigung der Überlappung in der Hartmannschen Näherung für den Grund- und ersten angeregten Elektronenzustand

HARTMANN [9] konnte zeigen, daß es zur Deutung des für zahlreiche Moleküle nahezu konstanten Abstandes des 1. angeregten Elektronenzustandes, der dieselbe Multiplizität wie der Grundzustand besitzt, von der Ionisationsgrenze [18, 19, 20, 21] genügt, im Molekülfunktionsansatz (5) neben den  $2p_z$ -Atomfunktionen repräsentativ für alle höheren Atomfunktionen nur noch die  $3p_z$ -Atomfunktionen zu

vom Kernzentrum graphisch dargestellt [14]. Dabei ist  $f_{kp}(\bar{R})$  der Radialteil der  $kp$ -Wasserstoffeigenfunktionen. Als hier interessierende Eigenfunktionen wurden die  $2p$ - und  $3p$ -Funktionen untersucht. Um einen Vergleich der Größenordnungen zu geben, sind unter den Figuren die Strukturen des Äthylens und des Benzols skizziert. Wie man diesen Figuren entnimmt, liegt im Fall des Äthylens die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in einem  $2p$ -Wasserstoffeigenzustand bereits „außerhalb des Molekülgerüsts“. Für das Benzol stimmt diese Aussage noch nicht ganz, sondern ist erst für den  $3p$ -Zustand erfüllt. Das heißt, „daß die Molekülgerüste von der Elektronen-

berücksichtigen. Dadurch sollte der Tatsache Rechnung getragen werden, daß sich die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen mit wachsender Energie nach außen verlagert. So wurde anschließend auch darauf hingewiesen, daß die Hartmannschen Ergebnisse [9] teilweise schon mit der Methode der Koordinatenstreckung [11] und Verwendung einer  $2p_z$ -Atomfunktion mit variablem Radialteil erhalten werden [22]. *Dabei ist aber zu bedenken, daß eine Anregung des  $\pi$ -Elektronensystems im Gegensatz zu Atomen keineswegs notwendig verbunden ist mit einer Verlagerung der Elektronenwolke nach außen. Im Einklang damit steht die Tatsache, daß die kinetische Energie von Molekülen bei Anregung abnehmen oder zunehmen kann.\**

HARTMANN hat das Verfahren unter Vernachlässigung aller Überlappungen durchgeführt. Später wurde die Näherung durch Mitberücksichtigung der Überlappungen zwischen nächsten Nachbarn vervollständigt [1, 2]. Es wird nun davon ausgegangen, daß es möglich sein sollte, die Überlappungen  $S_{\lambda\mu}^{22}$  und  $S_{\lambda\mu}^{33}$  im benötigten  $R$ -Bereich näherungsweise in der Form (52) darzustellen. Dabei wäre die  $kk$ -abhängige Funktion  $S(R_{\lambda\mu})$  so zu wählen, daß sie mit entsprechendem  $p^{kk}$  die Überlappungen  $S_{\lambda\mu}^{22}$  und  $S_{\lambda\mu}^{33}$  möglichst gut approximiert.

Verwendet man als Atomfunktionen Gaußfunktionenpärchen [15] statt der Slaterfunktionen, so wird diese Forderung unter gewissen Bedingungen exakt erfüllt. Die Gaußfunktionen wurden erstmals von BOYS [4] zur Verwendung in quantenchemischen Rechnungen vorgeschlagen. Sie haben den großen Vorteil, daß alle benötigten Integrale geschlossen lösbar sind [4]. In einer früheren Arbeit [15] wurden dann als Atomfunktionen vom  $p$ -Typ die sogenannten Gaußfunktionenpärchen benutzt

$$\varphi_c = N_c (\varphi_{c+} - \varphi_{c-}). \tag{53}$$

Dabei sind  $\varphi_{c+}$  bzw.  $\varphi_{c-}$  im Gegensatz zu BOYS [4], der  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Potenzen verwendet, reine Gaußfunktionen der Form

$$\varphi_\mu = \left(\frac{2\alpha_\mu}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_\mu(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_\mu)^2}, \tag{54}$$

deren geometrische Anordnung in der Fig. 2 dargestellt ist, wobei gleichzeitig die auftretenden Bezeichnungen erklärt sind. Die Gesamtheit der Gaußfunktionen (54)

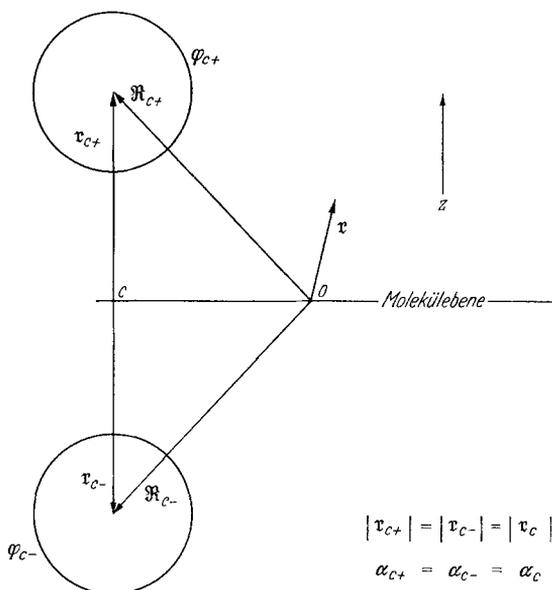


Fig. 2. Aufbau des Gaußfunktionenpärchens  $\varphi_c$

\* Vgl.: Fußnote S. 439.

stellt in bezug auf jede im Raum entwickelbare Funktion einen übervollständigen Funktionssatz dar. Unter der Annahme

$$\alpha_\mu = \alpha_{\mu'} = \dots = \alpha \quad (55)$$

geht dieser in einen vollständigen über. Die in Fig. 2 geforderte geometrische Anordnung reduziert die Gaußfunktionenpärchen (53) dann weiter zu einer unvollständigen Basis. Die Überlappung  $S_{ab}$  zweier Gaußfunktionenpärchen mit den Zentren  $a$  und  $b$  berechnet sich unter Verwendung der Grundformeln [4] zu

$$S_{ab} = 2 N_a N_b \left[ \frac{2 (\alpha_a \alpha_b)^{\frac{1}{2}}}{\alpha_a + \alpha_b} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot \left[ e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\alpha_a + \alpha_b} (r_a - r_b)^2} - e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\alpha_a + \alpha_b} (r_a + r_b)^2} \right] e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\alpha_a + \alpha_b} R_{ab}^2} \quad (56)$$

Dabei ergibt sich der Normierungsfaktor in der folgenden Form:

$$N_c = \left[ 2 \left( 1 - e^{-2\alpha_c r_c^2} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (57)$$

Man geht nun weiter so vor, daß für die verschiedenen  $\alpha_c$  der Zusammenhang (55) gefordert wird und die Gaußfunktionenpärchen (53) nur noch durch die Parameter  $r_c(k)$  den entsprechenden Zuständen angepaßt werden. Dann vereinfacht sich die Formel (56) zu

$$S_{ab}^{kk'} (\alpha = \text{const.}) = \frac{\left\{ e^{-\frac{1}{2}\alpha [r_a(k) - r_b(k')]^2} - e^{-\frac{1}{2}\alpha [r_a(k) + r_b(k')]^2} \right\}}{\sqrt{\left[ 1 - e^{-2\alpha r_a^2(k)} \right] \left[ 1 - e^{-2\alpha r_b^2(k')} \right]}} e^{-\frac{1}{2}\alpha R_{ab}^2} \quad (58a)$$

Unter dieser Einschränkung erfüllt das Überlappungsintegral zwischen Gaußfunktionenpärchen (53) den Ansatz (52)

$$S_{ab}^{kk'} (\alpha = \text{const.}) = A^{kk'} [\alpha, r_a(k), r_b(k')] e^{-\frac{1}{2}\alpha R_{ab}^2}, \quad (58b)$$

wobei für den Bruch in Gl. (58a) als Abkürzung  $A^{kk'}$  gesetzt wurde.

Im Rahmen dieser Approximationen ist in der Hartmannschen Näherung eine vollständige Berücksichtigung aller Überlappungen möglich. Mit Gl. (58) nehmen die Gl. (50) nämlich die geforderte Form an

$$\mathfrak{M}^{kk'} = A^{kk'} [\alpha, r_a(k), r_b(k')] (\mathfrak{E} + \mathfrak{S}') \quad (59a)$$

$$\mathfrak{S}^{kk'} = H_{nn}^{kk'} \mathfrak{E} + \frac{H_{r_n}^{kk'}}{e^{-\frac{1}{2}\alpha R_{r_n}^2}} \mathfrak{S}'. \quad (59b)$$

Dabei ist  $\mathfrak{S}'$  eine Matrix mit den Elementen 0 in der Hauptdiagonalen und den Elementen  $e^{-\frac{1}{2}\alpha R_{ab}^2}$  an allen anderen Stellen. Mit diesen Beziehungen berechnet sich die Säkulardeterminante (34) zu

$$\left| \begin{array}{cc} \frac{H_{nn}^{22} + \frac{H_{v_0}^{22}}{e} \frac{\sigma'_i}{-\frac{1}{2} R_{v_0}^2}}{(1 + \sigma'_i)} - \tilde{\mathcal{E}}_i & \frac{H_{nn}^{23} + \frac{H_{v_0}^{23}}{e} \frac{\sigma'_i}{-\frac{1}{2} R_{v_0}^2}}{(1 + \sigma'_i)} - A^{23} \tilde{\mathcal{E}}_i \\ \frac{H_{nn}^{23} + \frac{H_{v_0}^{23}}{e} \frac{\sigma'_i}{-\frac{1}{2} R_{v_0}^2}}{(1 + \sigma'_i)} - A^{23} \tilde{\mathcal{E}}_i & \frac{H_{nn}^{33} + \frac{H_{v_0}^{33}}{e} \frac{\sigma'_i}{-\frac{1}{2} R_{v_0}^2}}{(1 + \sigma'_i)} - \tilde{\mathcal{E}}_i \end{array} \right| = 0. \quad (60)$$

Wie man sofort sieht, hat die charakteristische Funktion für  $\sigma'_i = -1$  einen Pol. BINGEL et al. [2] haben gezeigt, daß das Auftreten solcher Pole bei der Mitnahme der Überlappung zwischen nächsten Nachbarn darauf beruht, daß die gleichzeitige Amputation von  $\mathfrak{M}^{kk'}$  und  $\mathfrak{S}^{kk'}$  nicht mehr auf eine gemeinsame Basistransformation zurückgeführt werden kann. Die hier erhaltenen Ergebnisse müssen nun dahingehend gedeutet werden, daß die Matrizen  $\mathfrak{M}^{kk'}$  und  $\mathfrak{S}^{kk'}$  auch bei Berücksichtigung aller Überlappungen unter Verwendung der Ansätze (17) und der benutzten Approximationen nicht auf eine solche gemeinsame Basistransformation zurückgeführt werden können. Da die Zerlegung der Matrizen  $\mathfrak{M}^{kk'}$  und  $\mathfrak{S}^{kk'}$  nach den Gl. (17) die Grundlage aller Formulierungen der Hartmannschen Näherung ist, die die charakteristische Funktion erhalten, folgt weiter, daß die Mitnahme von Überlappungen für diese Form des Verfahrens nicht in allen Energiebereichen eine Verbesserung darstellt. Mit anderen Worten: Erst der Verlust einer charakteristischen Funktion in der Hartmannschen Erweiterung erlaubt die Berücksichtigung der Überlappung in konsistenter Weise [2].

### 7. Der Einfluß der Überlappungen in der Formulierung der Theorie der $\pi$ -Elektronensysteme von Hückel und Hartmann für höhere Molekülzustände am Beispiel des Äthylens

RUCH [16] hat für das Äthylen zu zeigen versucht, daß durch Mitnahme aller „höheren“  $kp_z$ -Atomfunktionen im Molekülfunktionsansatz (5) die wasserstoffähnliche Anordnung der höheren Molekülzustände erhalten werden kann. Dabei wurden sämtliche Überlappungen vernachlässigt. RUCH [16] hat die Überlegungen weiterhin auf alle größeren  $\pi$ -Elektronensysteme ausgedehnt. Dazu mußte angenommen werden, daß zur Berechnung des Energieintegrals  $H_{\lambda\lambda}^{kk'}$  das gesamte  $\pi$ -Elektronensystem aus einzelnen Äthylensystemen zusammengesetzt gedacht werden kann, was wegen der vorliegenden Wechselwirkungen nicht ohne weiteres statthaft ist. So geben auch die erhaltenen Resultate kein vollständiges Bild: Aus den Ergebnissen der Hückelschen Theorie und der Hartmannschen Näherung darf nämlich nicht geschlossen werden, daß die positiven bzw. negativen Eigenwerte  $\sigma'_i$  eindeutig zu bindenden bzw. nicht bindenden Zuständen gehören. Daher kann aber schon beim Äthylen keine begründete Auswahl der gültigen Termserie aus den beiden berechneten Serien mehr getroffen werden, welches bei allen größeren  $\pi$ -Elektronensystemen sowieso nicht mehr der Fall ist, da die Zahl der Termserien gleich der Anzahl der Kohlenstoffatome ist.

Die Vernachlässigung der Überlappungen zwischen höheren Atomfunktionen stellt offensichtlich eine schlechte Näherung dar, worauf bereits RUCH [16] selbst hinweist, ohne weiter darauf einzugehen. Zum Beispiel entnimmt man den bereits

zitierten Tabellen [13] für das Äthylen mit einem Atomabstand  $R_{\lambda\mu} \cong 2.5$  at. E. die Überlappungsintegrale  $S_{\lambda\mu}^{33} [I] \cong 0.97$  und  $S_{\lambda\mu}^{55} [I] \cong 0.99$ . Selbst für das Benzol beträgt das Überlappungsintegral zwischen den entferntesten Nachbarn, deren Abstand  $R_{\lambda\mu} \cong 5.0$  at. E. beträgt, noch  $S_{\lambda\mu}^{33} [I] \cong 0.88$ . Diese Betrachtungen führen darauf, die Überlappungsintegrale  $S^{kk}$  für höhere Atomfunktionen im Fall des Äthylens und anderer „kleiner“  $\pi$ -Elektronensysteme durch den Wert 1 zu approximieren.

An die Ruchse Arbeit [16] anknüpfend soll nun versucht werden, durch Mitberücksichtigung aller „höheren“ Atomfunktionen die Lage der höheren Molekülzustände des Äthylens und anderer „kleiner“  $\pi$ -Elektronensysteme zu berechnen. Wie man leicht einsieht, sind die Zustände eines sehr weit vom Molekül entfernten Elektrons näherungsweise Wasserstoffeigenzustände. Daher sollen als Atomfunktionen wasserstoffähnliche Eigenfunktionen verwendet werden, also Funktionen mit Knotenflächen. Man ist damit sicher, die höheren Molekülzustände richtig zu beschreiben. Ferner ist es hier nicht mehr nötig, sich generell auf die Verwendung von  $kp_z$ -Atomfunktionen zu beschränken. Vielmehr können alle wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen verwendet werden, sofern die mit ihnen berechnete größte radiale Elektronendichte  $\rho$  „weit genug“ außerhalb des Molekülgerüsts liegt, wobei ein Abstand von  $\bar{R} \cong 2 - 3$  D genügen dürfte, welches für Eigenfunktionen mit einer Hauptquantenzahl  $k \geq 3$  weitgehend erfüllt sein sollte. Zur Berechnung der Überlappungen wird nun die am Beispiel der  $kp_z$ -Slaterfunktionen diskutierte Approximation verwendet. Danach ist die Überlappung zwischen zwei gleichen Atomfunktionen generell durch den Wert 1 anzunähern

$$S_{\lambda\mu}^{kk} \approx 1. \quad (61a)$$

$$k = 3, 4, \dots m$$

Daraus folgt unter Benutzung des wasserstoffähnlichen Eigenfunktionencharakters der Atomfunktionen weiter, daß die Überlappung zwischen verschiedenen Atomfunktionen klein und daher durch den Wert 0 zu approximieren sein muß

$$S_{\lambda\mu}^{kk'} \approx 0. \quad (61b)$$

$$k, k' = 3, \dots m; \quad k \neq k'$$

Als Konsequenz der diskutierten Verteilung der restlichen  $\pi$ -Elektronen gegenüber einem nicht kernnahen  $\pi$ -Elektron und der Beziehungen (61) wird

$$H_{\lambda\lambda}^{kk} \cong H_{\alpha}^{kk} \quad (62a)$$

$$H_{\lambda\mu}^{kk'} \cong 0, \quad (62b)$$

$$k \neq k'; \quad k, k' = 3, \dots m; \quad \lambda, \mu = 1, 2, 3, \dots N$$

gesetzt. Die Gl. (62b) hat eine vollständige Vernachlässigung der Konfigurationswechselwirkung zwischen Molekülzuständen mit verschiedenen Quantenzahlen zur Folge, was für höhere Molekülzustände sicher nicht der physikalischen Grundlage entbehrt. Mit den Approximationen (61) und (62) nimmt die Säkulardeterminante (34) die einfache Form an:

$$\begin{vmatrix} H_{\alpha}^{33} - \tilde{\mathcal{E}} & & \\ & \ddots & \\ & & H_{\alpha}^{44} - \tilde{\mathcal{E}} \end{vmatrix} = 0. \quad (63)$$

Die Lösungen dieser Determinanten lauten

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{E}}_3 &= H_\alpha^{33} \\ \tilde{\mathcal{E}}_4 &= H_\alpha^{44} \\ &\vdots \\ &(\text{usw.}). \end{aligned} \tag{64}$$

Auf Grund der Definition des Integrals  $H_\alpha^{kk}$  und wegen der bereits diskutierten Form des effektiven Potentials  $U$  für weit entfernte Elektronen folgt für höhere Molekülzustände die Identität des Termschemas mit dem des Wasserstoffs. Die Messungen zeigen nun, daß diese Aussage bis zum 2. angeregten Molekülzustand hinunter gilt. Wie auch wegen der angewandten Näherungen nie zu erwarten war, ist dieses Verfahren natürlich nicht in der Lage, den Grundzustand richtig mit zu erfassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der Untersuchungen durch eine Sachbeihilfe.

### Literatur

- [1] BINGEL, W. A., H. PREUSS und H.-H. SCHMIDTKE: Z. Naturf. **16a**, 1328 (1961).
- [2] — —, L. HOFACKER und H.-H. SCHMIDTKE: Z. Naturf. **16a**, 1334 (1961).
- [3] BLOCH, F.: Z. Physik **52**, 555 (1929).
- [4] BOYS, S. F.: Proc. Roy. Soc. A **200**, 542 (1949).
- [5] CHIRGWIN, B. H., and C. A. COULSON: Proc. Roy. Soc. A **201**, 196 (1950).
- [6] COULSON, C. A.: Proc. Roy. Soc. A **169**, 413 (1939).
- [7] —, and S. RUSHBROOKE: Proc. Cambr. phil. Soc. **36**, 193 (1940).
- [8] HAM, N. S., and K. RUEDENBERG: J. chem. Physics **29**, 1199 (1958).
- [9] HARTMANN, H.: Z. Naturf. **15a**, 993 (1960).
- [10] HÜCKEL, E.: Z. Physik **70**, 204 (1931); **72**, 310 (1931); **76**, 628 (1932); **83**, 632 (1933). — Z. Elektrochem. **43**, 752 (1937).
- [11] HYLLERAAS, E. A.: Z. Physik **54**, 347 (1929).
- [12] MULLIKEN, R. S.: J. Chim. physique **46**, 497 (1949).
- [13] —, C. A. RIEKE, D. ORLOFF and H. ORLOFF: J. chem. Physics **17**, 1248 (1949).
- [14] PAULING, L., and E. B. WILSON: Introduction to Quantum Mechanics, 1. Aufl., S. 143. New York, London: Mc. Graw Hill Book Company, Inc. 1935.
- [15] PREUSS, H.: Z. Naturf. **11a**, 823 (1956).
- [16] RUCH, E.: Z. Naturf. **16a**, 808 (1961).
- [17] RUEDENBERG, K.: J. chem. Physics **34**, 1878 (1961).
- [18] SCHELBE, G., u. D. BRÜCK: Z. Elektrochem. **54**, 403 (1950).
- [19] — — und F. DÖRR: Chem. Ber. **85**, 867 (1952).
- [20] —, J. KERN und F. DÖRR: Z. Elektrochem. **63**, 117 (1959).
- [21] — Chimia **15**, 10 (1961).
- [22] SCHMIDTKE, H.-H.: Z. Naturf. **17a**, 1050 (1962).
- [23] SLATER, J. C.: Physic. Rev. **36**, 57 (1930).
- [24] WEISS, J.: Diplomarbeit; Frankfurt, Dez. 1961.
- [25] WHELAND, G. W., and L. PAULING: J. Am. chem. Soc. **57**, 2086 (1935).

(Eingegangen am 30. August 1963;

in formal korrigierter Form wiedereingegangen am 26. September 1963)