

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt (Main)

## Anwendung einer Einzentrenmethode auf die $\pi$ -Elektronensysteme von Fünferheterozyklen\*

Von

HERMANN HARTMANN und KARL JUG

Fünferheterozyklen mit einem Heteroatom wurden mit einer Einzentrenmethode behandelt. Als Einteilchenfunktionen wurde eine Basis von orthogonalen Funktionen in Kugelkoordinaten gewählt, die sich über das ganze Molekül erstrecken und am Mittelpunkt des Fünfrings zentriert sind. Als Radialfunktionen wurden Slaterfunktionen, als  $\vartheta$ -Winkelfunktionen geeignete Legendrefunktionen und als  $\varphi$ -Winkelfunktionen zur Berücksichtigung des Heteroatoms Hillfunktionen gewählt. Die Energie des Grundzustandes unter Einschluß der Elektronenwechselwirkung wurde bezüglich des Index  $l$  der Legendrefunktionen und des Parameters  $q$  der Hillfunktionen minimiert. Elektronendichte, Dipolmoment, Übergangsmomente, Anregungsenergien und Diamagnetismus ließen sich quantitativ erfassen, die Ionisationsenergie nicht.

Five-membered heterocycles with one hetero atom were treated with a one center method. A basis of orthogonal, mono-electronic functions in spherical coordinates was chosen which extend over the whole molecule and are centered in the middle of the five-membered ring. As radial functions were chosen Slater functions, as  $\vartheta$ -angle functions appropriate Legendre functions and as  $\varphi$ -angle functions Hill functions with regard to the hetero atom. The energy of the ground state including electronic interaction explicitly was minimized with respect to the index  $l$  of the Legendre functions and the parameter  $q$  of the Hill functions. The electronic charge density, dipole moment, transition moments, excitation energies and diamagnetism were calculated in reasonable accord with experiment, but not the ionisation potential.

Pour traiter les monohétérocycles à cinq atomes, nous avons adopté une base orthogonale de fonctions monoélectroniques s'étendant sur toute la molécule et ayant l'origine à son centre. Ces fonctions, séparables en coordonnées sphériques, se composent de fonctions de Slater (partie radiale), fonctions appropriées de Legendre de l'angle  $\vartheta$  et fonctions de Hill de l'angle  $\varphi$  (pour tenir compte de l'hétéroatome). L'énergie de l'état fondamental, avec interaction électronique explicite, est minimisée relativement à l'indice  $l$  des fonctions de Legendre et au paramètre  $q$  des fonctions de Hill. La densité électronique, le moment dipolaire, les moments et les énergies de transition et le diamagnétisme se calculent en accord satisfaisant avec l'expérience, mais non pas le potentiel d'ionisation.

### 1. Einleitung

Fünferheterozyklen wie Furan oder Pyrrol sind mit der LCAO-MO-Theorie bereits behandelt worden [3, 17], wobei der halbempirische Charakter dieser Rechnungen etwas unbefriedigend bleibt. Die Schwierigkeiten der LCAO-Theorie liegen in folgendem:

Bei der Berechnung von Atomfunktionen geht man naheliegenderweise von einem Koordinatensystem aus, dessen Ursprung im Atom liegt. So sind in der

\* Auszug aus der Dissertation von K. JUG, Frankfurt (Main), 1965, seinem Vater gewidmet.

LCAO-Theorie die fünf Atomfunktionen, von denen bestimmte Linearkombinationen die Einelektronenfunktionen zur Beschreibung der sechs  $\pi$ -Elektronen von Furan oder Pyrrol bilden, zunächst in Abhängigkeit von solchen Koordinaten gegeben. Unter den Energieintegralen treten sog. „Mehrzentrenintegrale“ über nicht-orthogonale Atomfunktionen auf.

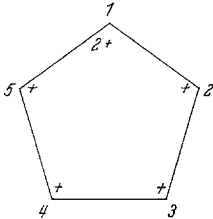


Fig. 1. Atomrumpfgestüt

Es soll nun versucht werden, eine Methode zu entwickeln, die eine theoretisch fundierte Behandlung des folgenden Ringschemas gestattet: Die sechs  $\pi$ -Elektronen von Furan bzw. Pyrrol bewegen sich im Atomrumpfgestüt der Fig. 1.

## 2. Die Methode

In Weiterentwicklung der Gedanken [9] über ein Einzentrenmodell bei  $\text{CH}_4$  (Pseudo-Neon-Modell) kann man auch bei organischen Ringen eine orthogonale Basis von Molekülfunktionen angeben, die am Mittelpunkt des Rings zentriert sind. Überlegungen dieser Art sind von FRENKEL [7] für Benzol angestellt worden.

Der Vorteil einer solchen Einzentrenmethode bei organischen Ringen besteht darin, daß wegen der Orthogonalität der Molekülfunktionen eine Berechnung von Energieintegralen gegenüber der LCAO-Methode erheblich vereinfacht und möglich wird. Man geht dabei so vor, daß man Einelektronenfunktionen sucht, die in einfacher Weise von den Koordinaten eines Koordinatensystems abhängen, dessen Ursprung im Mittelpunkt des Rings liegt. Qualitativ sollen diese Einzentren-Molekülfunktionen die Eigenschaft der LCAO-Funktionen besitzen: ihre Dichteverteilung und Knotenzahl soll entsprechend sein; außerdem soll ihr gruppentheoretisches Transformationsverhalten übereinstimmen.

Einfache Radialfunktionen, die im Ringmittelpunkt und im Unendlichen verschwinden, sowie über den Atomen ein Dichtemaximum ergeben, sind die Slaterfunktionen. Als  $\vartheta$ -Winkelfunktionen für die  $\pi$ -Elektronen wählen wir aus den zugeordneten Legendrefunktionen  $P_l^m(\cos \vartheta)$  solche aus, die antisymmetrisch bezüglich Spiegelung an der Molekülebene sind. Da wir aber kein Zentralproblem vorliegen haben, und mit der Wahl des vorgeschlagenen Koordinatensystems kein „fiktives Zentralatom“ einführen, sondern nur einen geeigneten Funktionensatz für die Wirkung der punktförmigen atomaren Rumpfladungen angeben wollen, müssen wir uns vom kugelsymmetrischen Anteil  $e^{im\varphi}$  lösen. Der Tatsache, daß sich ein Heteroatom im Ring befindet, tragen wir durch Einführung allgemeiner periodischer Funktionen, nämlich Hillfunktionen Rechnung. Durch Änderung des Parameters  $q$  der Hillfunktionen ist uns die Möglichkeit gegeben, die Dichteverteilung von der Gleichverteilung über alle fünf Atome bis zur einseitigen Deformation mit Lokalisierung der Dichte beim Heteroatom kontinuierlich zu beschreiben.

Die Klassen von Funktionen (Slater-, Legendre-, Hillfunktionen) liefern uns einen Variationsansatz. Wir wählen für die Parameter (Index  $l$  der Legendrefunktionen und Parameter  $q$  der Hillfunktionen) solche Werte, daß die Energie des Grundzustandes minimal wird.

Die Energie eines Zustandes setzt sich zusammen aus kinetischer und potentieller Energie der Elektronen im Rumpffeld sowie der Elektronenwechselwirkungsentnergie.

### 3. Wahl der Eigenfunktionen in nullter Näherung

Aus praktischen Gründen (Berechnung der Energieintegrale) wählen wir das Koordinatensystem wie in Fig. 2 angegeben. Die irreduziblen Darstellungen von  $x, y, z$  ergeben sich dementsprechend anders als bei den Autoren [1, 3, 17] (s. Tab. 1).

Der Koordinatenursprung liege im Mittelpunkt eines regelmäßigen Fünfecks. Die  $xy$ -Ebene sei Molekülebene, die  $x$ -Achse Symmetrieachse des Moleküls. Das Heteroatom liege auf der negativen  $x$ -Achse.

Die Einzentrenfunktionen seien in Kugelkoordinaten separierbar:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi) \quad (3.1)$$

Wahl von  $\Theta(\vartheta)$

Aus der Annahme, daß die Molekülebene die einzige Knotenkegelfläche ist und die Funktionen oberhalb und unterhalb der Molekülebene nur ein Extremum besitzen sollen, ergibt sich als  $\vartheta$ -Anteil nur die zugeordnete Kugelfunktion  $P_l^{l-1}$ , die bei  $\vartheta = 0, \frac{\pi}{2}$  und  $\pi$  verschwindet und für

$$\vartheta = \vartheta_{\max} = \arcsin \sqrt{\frac{l-1}{l}} \quad (3.2)$$

ein Extremum annimmt; die beiden Extrema rücken mit wachsendem  $l$  gegen  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ , also gegen die Ringebene.

$$\Theta(\vartheta) = N_{\vartheta} P_l^{l-1}(\cos \vartheta) \quad N_{\vartheta} = \sqrt{\frac{2l+1}{2(2l-1)!}} \quad (3.3)$$

Aus physikalischen Gründen folgt  $l \geq 2$ , weil sonst die Dichte über dem Ringmittelpunkt, nicht über den Atomen maximal würde.

Tabelle 1. Charakterentafel der Gruppe  $C_{2v}$

$\Gamma$	$E$	$C_2(x)$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	
$A_1 x$	1	1	1	1	$E$ Identität
$A_2 z$	1	1	-1	-1	$C_2$ Drehung von $\pi$ um die $x$ -Achse
$B_1 y$	1	-1	1	-1	$\sigma_v$ Spiegelung an der $xz$ -Ebene
$B_2 x$	1	-1	-1	1	$\sigma'_v$ Spiegelung an der $xy$ -Ebene

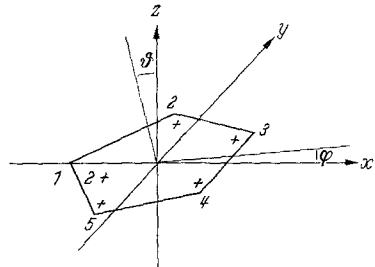


Fig. 2. Koordinatensystem

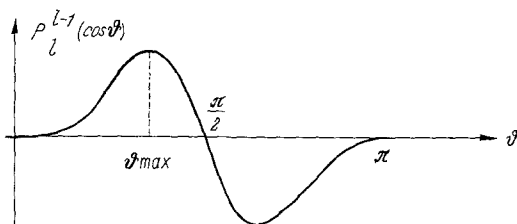


Fig. 3

Fig. 3. Verlauf der Legendrefunktion  $P_l^{l-1}$  für  $l \geq 2$

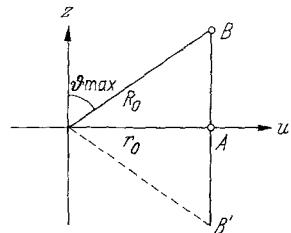


Fig. 4

Fig. 4.  $r_0$  Ringradius, A Ort eines Atoms, B, B' Ort des Dichtemaximums des Produkts  $R(r)\Theta(\vartheta)$ , u Gerade in der  $x, y$ -Ebene

*Wahl von  $R(r)$* 

Das Quadrat der Radialfunktionen soll nur *ein* Maximum besitzen. Geeignet sind Slater-Funktionen:

$$R(r) = N_r \cdot r^l e^{-\xi r} \quad N_r = \frac{(2\xi)^{l + \frac{3}{2}}}{\sqrt{(2l+2)!}}. \quad (3.4)$$

$R(r)$  hat ein Maximum für  $r = r_{\max} = \frac{l}{\xi}$ .

Am nächsten läge,  $r_{\max} = r_0$  anzunehmen, doch ist bekanntlich bei der  $\pi$ -Bindung die größte Dichte der  $2p\pi$ -Funktionen oberhalb und unterhalb des Rings.

Will man erreichen, daß der Ort des Dichtemaximums von  $R(r)$   $\Theta(\vartheta)$  senkrecht über dem Ring liegt, so muß man  $r_{\max} = R_0 = \frac{r_0}{\sin \vartheta_{\max}}$  wählen. Der Parameter  $\xi$  ist damit festgelegt als

$$\xi = \frac{\sqrt{l(l-1)}}{r_0}. \quad (3.5)$$

*Wahl von  $\Phi(\varphi)$* 

Cosinus- und Sinusfunktionen haben eine gleichmäßig periodische Verteilung über den Ring und sind deshalb zur Auszeichnung des Heteroatoms im Fünfering nicht geeignet. Man wähle stattdessen die entsprechenden Hill-Funktionen, die Lösungen der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 f(\varphi)}{d\varphi^2} + (\lambda' - 2q' \cos \varphi) f(\varphi) = 0 \quad \begin{array}{l} q' \text{ Parameter} \\ \lambda' \text{ Eigenwert} \end{array} \quad (3.6)$$

sind. Die speziellen Hill-Funktionen, die wir brauchen, um eine Periodizität mit  $2\pi$ , nicht aber mit  $\pi$  zu erhalten, sind Mathieu-Funktionen mit geradem Index vom halben Argument.

$$\Phi(\varphi) = N_\varphi \cdot \begin{cases} ce_{2m}\left(\frac{\varphi}{2}\right) \\ se_{2m}\left(\frac{\varphi}{2}\right) \end{cases} \quad N_\varphi = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{für } ce_0\left(\frac{\varphi}{2}\right) \\ m \neq 0 \end{array} \quad (3.7)$$

$$\lambda = 4\lambda', \quad q = 4q' \quad \text{vergleiche (7.13)}.$$

Die Einelektronenfunktionen lauten somit:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = N \cdot r^l e^{-\xi r} P_l^{-1}(\cos \vartheta) \begin{cases} ce_{2m}\left(\frac{\varphi}{2}\right) \\ se_{2m}\left(\frac{\varphi}{2}\right) \end{cases} \quad N = N_r N_\vartheta N_\varphi. \quad (3.8)$$

Wir machen weiterhin die Annahme, daß die Einelektronenfunktionen zur Beschreibung der sechs  $\pi$ -Elektronen gleiche Radial- und  $\vartheta$ -Winkelanteile besitzen, die sich auch bei Anregung nicht ändern. Diese Funktionen unterscheiden sich also nur im  $\varphi$ -Anteil, weshalb die Mathieu-Funktionen nach der Zahl der Knoten besetzt werden können (Hilbertscher Knotensatz). Die Einelektronenfunktionen werden von nun an wie folgt bezeichnet:

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= F(r, \vartheta) ce_0\left(\frac{\varphi}{2}\right) & \text{mit } F(r, \vartheta) &= N \cdot r^l e^{-\xi r} P_l^{l-1}(\cos \vartheta) \\
 \psi_2 &= F(r, \vartheta) se_2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \\
 \psi_3 &= F(r, \vartheta) ce_2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \\
 \psi_4 &= F(r, \vartheta) ce_4\left(\frac{\varphi}{2}\right) \\
 \psi_5 &= F(r, \vartheta) se_4\left(\frac{\varphi}{2}\right).
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

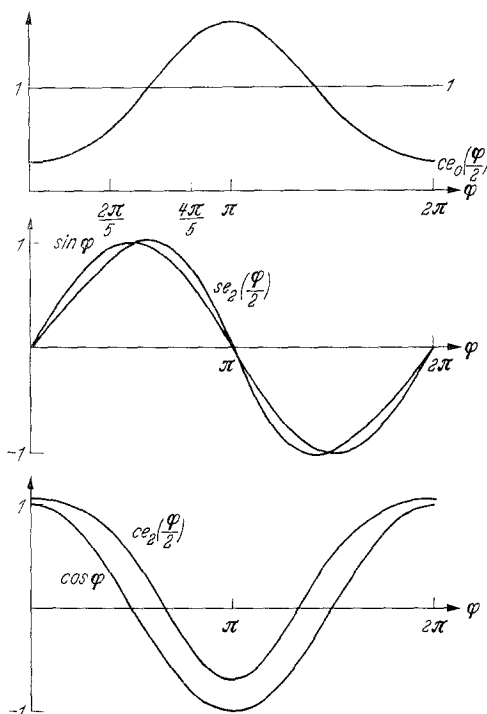


Fig. 5. Verlauf der Mathieufunktionen  $ce_0(\varphi/2)$ ,  $se_2(\varphi/2)$ ,  $ce_2(\varphi/2)$  für  $q = 2$

Im Grundzustand sitzen je zwei Elektronen in  $ce_0\left(\frac{\varphi}{2}\right)$ ,  $se_2\left(\frac{\varphi}{2}\right)$  und  $ce_2\left(\frac{\varphi}{2}\right)$ . Die ersten vier angeregten Zustände werden durch Übergänge von  $se_2\left(\frac{\varphi}{2}\right)$  bzw.  $ce_2\left(\frac{\varphi}{2}\right)$  nach  $se_4\left(\frac{\varphi}{2}\right)$  und  $ce_4\left(\frac{\varphi}{2}\right)$  beschrieben. Für den Parameter  $q$  der Mathieuschen Differentialgleichung (7.13) und den Index  $l$  der Kugelfunktionen werden nach dem *Variationsprinzip* solche Werte gesucht, die die Energie des Grundzustandes zum Minimum machen.

(In der Bezeichnungsweise ist die Lage der Einelektronenterme  $E_2 < E_3$  und  $E_4 < E_5$ , die erst die Rechnung liefert, vorweggenommen worden. Aus der Zahl der Knoten kann man nur schließen:  $E_1 < E_2$ ,  $E_3 < E_4$ ,  $E_5$ . Auch in der Bezeichnung der folgenden antisymmetrisierten Produkte soll die Reihenfolge der vier

ersten angeregten Zustände, wie sie sich durch Rechnung ergibt, bereits wieder gegeben werden.)

Der Grundzustand und die angeregten Zustände werden beschrieben durch ( $V$  Singulett-,  $T$  Triplettzustand):

$$\begin{aligned} \Psi_N &= \frac{1}{\sqrt{6!}} (\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_3 \bar{\psi}_3) \\ \Psi_{V_1, T_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6!}} [(\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_4 \psi_3 \bar{\psi}_3) \mp (\psi_1 \bar{\psi}_1 \bar{\psi}_2 \psi_4 \psi_3 \bar{\psi}_3)] \\ \Psi_{V_2, T_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6!}} [(\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_5 \psi_3 \bar{\psi}_3) \mp (\psi_1 \bar{\psi}_1 \bar{\psi}_2 \psi_5 \psi_3 \bar{\psi}_3)] \\ \Psi_{V_3, T_3} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6!}} [(\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_3 \bar{\psi}_4) \mp (\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \bar{\psi}_3 \psi_4)] \\ \Psi_{V_4, T_4} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6!}} [(\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_3 \bar{\psi}_5) \mp (\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \bar{\psi}_3 \psi_5)] . \end{aligned} \quad (3.10)$$

In dieser Arbeit wird eine Konfigurationswechselwirkung dieser Zustände nicht betrachtet.

#### 4. Potentialbetrachtungen

Fragt man nach der Separierbarkeitsbedingung der dreidimensionalen Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen in Kugelkoordinaten, so erhält man, daß das Potential die Form haben muß:

$$V(r, \vartheta, \varphi) = V_r(r) + \frac{V_\varphi(\varphi)}{r^2 \sin^2 \vartheta} . \quad (4.1)$$

Es wäre nun interessant zu wissen, welches effektive Potential unsere Einelektronenfunktionen erzeugt; d. h. wir betrachten unsere zunächst plausibel gewählten Funktionen als Lösung eines Potentialproblems, setzen die Funktionen in die Schrödinger-Gleichung ein und suchen unter Anwendung von (4.1) das zugehörige Potential. Es ergibt sich:

$$V(r, \vartheta, \varphi) = \frac{(l+1)\xi}{r} - \frac{(l-1)^2 - \frac{\lambda}{4} + \frac{q}{2} \cos \varphi}{2 \cdot r^2 \sin^2 \vartheta} . \quad (4.2)$$

Es besteht aus einem radialsymmetrischen Anteil, der von der Wahl der Radialfunktionen herrührt, wie beim Wasserstoffproblem, und einem zylindersymmetrischen Anteil, dem drehsymmetrisch zur Normale der Molekülebene eine Cosinuswelle überlagert ist. Die Veranschaulichung ist folgende: Wählen wir  $q = 0$ , was dem Übergang von Mathieu- zu trigonometrischen Funktionen entspricht, so erhalten wir für den Ring, der dem Fünfeck der Atome umschrieben ist, konstantes Potential, mithin eine Gleichverteilung der Elektronendichte. Mit wachsendem  $q$  erhalten wir beim Heteroatom ( $\varphi = \pi$ ) erhöhtes Potential, an der gegenüberliegenden Stelle des Ringes erniedrigtes Potential; d. h. je größer  $q$  ist, desto mehr werden die Elektronen das Bestreben haben, aus der Gleichverteilung zum Heteroatom zu wandern. Der Potentialverlauf über dem Ring wird eine Ellipse, deren Flächennormale schief zur Normale der Molekülebene steht. Einer Verminderung der potentiellen Energie in der Nähe des Heteroatoms steht eine Vergrößerung der kinetischen Energie gegenüber; d. h.  $q$  wird nicht beliebig groß werden.

Die Größe von  $q$  und damit das Potential wird durch das Zusammenwirken von kinetischer und potentieller Energie aller Elektronen (einschließlich Elektronenwechselwirkungsenergie) im genannten Minimierungsprozeß der Energie des Grundzustandes festgelegt. Zweifellos ist der erhaltene Potentialverlauf sinnvoll und rechtfertigt die Wahl der Funktionen. Bemerkenswert ist weiterhin, daß es nicht möglich ist, für alle sechs Elektronen das gleiche effektive Potential anzugeben: Der Eigenwert  $\lambda$  der Mathieschen Differentialgleichung ist für  $ce_0, se_2, ce_2$  usw. verschieden. Das Potential hängt außerdem noch von  $l$  ab, das gleichfalls nach dem Variationsprinzip festgelegt wird. Der zylindersymmetrische Anteil tritt auch dann auf, wenn  $P_l^{l-1}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$  als Lösungsfunktion der Schrödinger-Gleichung gewählt wird ( $m \neq l - 1$ ).

## 5. Quantenchemische Behandlung

### a) Elektronendichte

Um einen Eindruck von der Elektronenverteilung im Ring zu bekommen, etwa welcher Bruchteil der Elektronen sich beim Heteroatom, den benachbarten und den nicht benachbarten  $C$ -Atomen aufhält, kann man den Ring in fünf Sektoren um die Atome aufteilen und über deren Dichteverteilung integrieren: bei Integration über  $r$  und  $\vartheta$  von 0 bis  $\infty$  bzw. 0 bis  $\pi$ , über  $\varphi$  jeweils von 0 bis  $\frac{2\pi}{5}$ ,  $\frac{2\pi}{5}$  bis  $\frac{4\pi}{5}$  und  $\frac{4\pi}{5}$  bis  $\frac{6\pi}{5}$ .

### b) Dipolmoment, Übergangsmoment, Oszillatorenstärke

Das Dipolmoment besteht aus zwei Anteilen, die von den Kernladungen und den  $\pi$ -Elektronen herrühren:

$$m = e \left[ \sum_{n=1}^5 z_n r(n) - \int |\Psi_N|^2 \cdot \sum_{i=1}^6 r(i) d\tau \right]. \quad (5.1)$$

$e$  Betrag der Elektronenladung,  $i$  Elektronen,  $n$  Atome,  $z_n$  Ladung des  $n$ -Atoms

Die positiven Rumpfladungen können natürlich kein echtes Dipolmoment erzeugen, rechenstechnisch tritt aber auf Grund des gewählten Koordinatensystems auch von ihnen ein Anteil auf. Die Summe aus Kernanteil und Elektronenanteil ist physikalisch aber allein als Moment der  $\pi$ -Elektronen aufzufassen.

$$m = - \left[ 1 + F \cdot \sum_{i=1}^6 \int_{-\pi}^{\pi} g e_{2m_i}^2 \left( \frac{\varphi}{2} \right) \cos \varphi d\varphi \right] e \cdot r_0 \cdot e_x, \quad (5.2)$$

wobei

$$F = \frac{(2l+3)(2l+1) \cdot [(2l-1)!!]^2 \cdot \Gamma(l + \frac{1}{2}) \Gamma(\frac{3}{2})}{4 \cdot (2l-1)! \cdot \sqrt{l(l-1)} \cdot (l+1)!}$$

$g$  Mathieu-Funktion,  $(2l-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2l-1)$

Der Anteil des Kerngerüsts ist negativ, weil das Heteroatom auf der negativen  $x$ -Achse liegt.

Das Übergangsmoment für den Übergang vom Grundzustand  $N$  zum angeregten Zustand  $V$  ist definiert als:

$$\mathfrak{D}_{NV} = - e \int \Psi_N^* \Psi_V \sum_{i=1}^6 r(i) d\tau. \quad (5.3)$$

Seien  $\psi_i, \psi_j$  die gewählten Einelektronenfunktionen und  $r_{ij} = \int \psi_i^*(1) r(1) \psi_j(1) d\tau$ , so ergibt sich das Übergangsmoment als

$$\mathfrak{D}_{NV} = \sqrt{2} \cdot r_{mp} \quad (\text{in at.-Einheiten}), \quad (5.4)$$

wenn sich  $\Psi_N$  und  $\Psi_V$  in einer Spin-Bahnfunktion unterscheiden;  $\psi_m$  stammt aus  $\Psi_N, \psi_p$  aus  $\Psi_V$ .

Gruppentheoretische Untersuchung der Integrale:

$$\begin{aligned} X_{ik} &= \int \psi_i^* x \psi_k d\tau \\ Y_{ik} &= \int \psi_i^* y \psi_k d\tau \\ Z_{ik} &= \int \psi_i^* z \psi_k d\tau. \end{aligned}$$

Die irreduziblen Darstellungen für  $x, y, z$  und  $\psi_i$  lauten:

$$\begin{aligned} \Gamma_x &= A_1 \\ \Gamma_y &= B_2 \\ \Gamma_z &= B_1 \end{aligned} \quad \Gamma_{\psi_i} = \begin{cases} A_2 & se_{2m_i} \left( \frac{\varphi}{2} \right) P_i^{l-1}(\cos \vartheta) \\ \text{für} & \\ B_1 & ce_{2m_i} \left( \frac{\varphi}{2} \right) P_i^{l-1}(\cos \vartheta) \end{cases}. \quad (5.5)$$

Eine Zusammenstellung liefert folgende Tabelle:

Tabelle 2. Irreduzible Darstellungen und Polarisation der Übergänge

$\Gamma_{\psi_i}$	$\Gamma_{\psi_k}$	$\Gamma_{\psi_i} \Gamma_{\psi_k}$	$X_{ik}$	$Y_{ik}$	$Z_{ik}$
$A_2$	$B_1$	} $B_2$	0	$Y_{ik}$	0
$B_1$	$A_2$				
$A_2$	$A_2$	} $A_1$	$X_{ik}$	0	0
$B_1$	$B_1$				

Diese Zusammenstellung entstand unter der bekannten Voraussetzung, daß das Übergangsmoment nur dann nicht verschwindet, wenn der Integrand die totalsymmetrische Darstellung  $A_1$  induziert. Man sieht, daß Übergänge zwischen allen im Modell benutzten Einelektronenfunktionen und damit auch zwischen allen einfach angeregten Singulettzuständen und dem Grundzustand möglich sind. Die Strahlung ist in  $x$ - oder  $y$ -Richtung polarisiert. Die Momente für die Übergänge  $N \rightarrow V$  lauten demnach:

$$\begin{aligned} |\mathfrak{D}_{NV_1}| &= \sqrt{2} Y_{24} & |\mathfrak{D}_{NV_2}| &= \sqrt{2} X_{25} \\ |\mathfrak{D}_{NV_4}| &= \sqrt{2} Y_{35} & |\mathfrak{D}_{NV_3}| &= \sqrt{2} X_{34}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Die Oszillatorenstärke ermittelt sich aus Energiedifferenz  $\Delta E_{NV}$  und Übergangsmoment (alle Größen in at.-Einheiten):

$$f = \frac{2}{3} \Delta E_{NV} \cdot (\mathfrak{D}_{NV})^2. \quad (5.7)$$

### c) Energie

Die Gesamtenergie wird gebildet durch Anwendung des exakten Hamiltonoperators (in at. E.)

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \Delta^{(i)} + \sum_{n=1}^5 \sum_{i=1}^6 \frac{-z_n}{r_{in}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^6 \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.8)$$

auf die Näherungsfunktionen  $\Psi_N$  bzw.  $\Psi_V$ , Multiplikation mit der konjugiert kom-



plexen Funktion und Integration über den Koordinatenbereich aller sechs Elektronen:

$$E_N = \int \Psi_N^* H \Psi_N d\tau. \quad (5.9)$$

Wie schon in Abschnitt 5b) angedeutet, sind wegen der geringen Symmetrie der Gruppe  $C_{2v}$  Übergänge zwischen allen im Modell benutzten Einteilchenfunktionen möglich. Die geringe Symmetrie wird charakterisiert durch die Mathieu-Funktionen: Integrale über Produkte von zwei Mathieu-Funktionen und einer trigonometrischen Funktion, wie sie bei Energieintegralen auftreten, verschwinden nur dann, wenn der Integrand eine ungerade Funktion ist.

### Kinetische Energie

Versteht man unter  $\psi$  die in (3.9) genannten Einteilchenfunktionen, so ergibt sich die kinetische Einteilchenenergie als

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= \int \psi^* \left( -\frac{1}{2} \Delta \right) \psi d\tau \\ &= \frac{1}{2} \xi^2 \left\{ 1 - \frac{1}{l^2 - 1} \left[ (l - 1)^2 - \frac{\lambda}{4} + \frac{q}{2} \int_{-\pi}^{\pi} g e_{2m}^2 \left( \frac{\varphi}{2} \right) \cos \varphi d\varphi \right] \right\}. \quad (5.10) \end{aligned}$$

Anders als beim Wasserstoffproblem mit  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \xi^2$  tritt hier noch eine Abhängigkeit vom Eigenwert  $\lambda$  und Parameter  $q$  der Mathieuschen Differentialgleichung auf.

Die gesamte kinetische Energie eines Zustandes ergibt sich wegen Normierung und Orthogonalität der  $\psi$  als Summe der Einteilchenenergien aller Elektronen.

### Ringenergie

Bezeichnungen:  $\Theta_k^m(l) = \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \int_0^{\pi} (P_l^{l-1})^2 P_k^m \sin \vartheta d\vartheta$

$$\Phi_m(m_i) = \int_{-\pi}^{\pi} g e_{2m_i} \left( \frac{\varphi}{2} \right) \cos m\varphi d\varphi$$

$$\tau_k^m = a \cdot \sum_{n=1}^5 z_n \cdot P_k^m(n) \cos m\varphi_n$$

$$\sigma_k^m(l) = \Theta_k^m(l) \cdot \tau_k^m$$

$$W_k(l, m_i) = \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \sum_{m=0}^k \sigma_k^m(l) \Phi_m(m_i)$$

$$R_k(l) = \frac{1}{r_0^{k+1}} \int_0^{r_0} R^2(r) r^{k+2} dr + r_0^k \int_{r_0}^{\infty} R^2(r) r^{1-k} dr,$$

$$\text{wobei } a = \begin{cases} 1 & \text{für } m = 0 \\ 2 & m \neq 0 \end{cases}$$

$$z_n = \begin{cases} 1 & \text{für } n = 2 \text{ bis } 5 \\ 2 & n = 1 \end{cases}$$

$i$  Elektronen  $n$  Atome

Um die Einteilchenenergie zu erhalten, muß man in bekannter Weise den Abstandsoperator nach Kugelfunktionen entwickeln:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} \cdot \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} Y_k^m(\vartheta_1, \varphi_1) Y_k^{m*}(\vartheta_2, \varphi_2). \quad (5.11)$$

Bemerkenswert ist, daß auf Grund der geringen Symmetrie von den unendlich vielen Entwicklungsfunktionen bei Integration nicht nur endlich viele übrig bleiben, wie das Theorem von GAUNT bei Einteilchenfunktionen der Art  $R(r) Y_r^s(\vartheta, \varphi)$  ( $r \geq s$  beliebig) ergibt, sondern unendlich viele. Auf Grund von Symmetriebetrachtungen läßt sich zeigen, daß lediglich die Bedingung  $k - m = 2n$  ( $n$  natürliche Zahl) erfüllt sein muß, damit die Energieanteile nicht verschwinden. Neben den Mathieu-Integralen treten hier Legendre-Integrale auf, die sich nicht auf die bekannten  $c^k$  ( $l', m', l'' m''$ ) zurückführen lassen. Eine Berechnung ist möglich mit Hilfe der Beta-Funktion. Die Einteilchenenergie ergibt sich somit als:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Ring}} &= \int \psi^* \left( \sum_{n=1}^5 \frac{-z_n}{r_{in}} \right) \psi \, d\tau \\
 &= - \int \psi^* \sum_{n=1}^5 z_n \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} \cdot \frac{r^k}{r^{k+1}} Y_k^m(i) Y_k^{m*}(n) \psi \, d\tau \\
 &= - \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \left( \sum_{m=0}^k \tau_k^m \Theta_k^m \Phi_m \right) R_k. \tag{5.12}
 \end{aligned}$$

Die Summe aller Eielektronenenergien ergibt die gesamte Ringenergie.

*Elektronenwechselwirkungsenergie*

Bezeichnungen:

$$\Phi_m(m_i, m_j) = \int_{-\pi}^{\pi} g_{e_{2m_i}} \left( \frac{\varphi}{2} \right) g_{e_{2m_j}} \left( \frac{\varphi}{2} \right) \cos m\varphi \, d\varphi \text{ für } \begin{cases} g_{e_{2m_i}} \cdot g_{e_{2m_j}} \text{ gerade} \\ \text{,, ,, ungerade} \end{cases}$$

$$P_m(m_i, m_j) = \Phi_m(m_i) \cdot \Phi_m(m_j)$$

$$Q_m(m_i, m_j) = [\Phi_m(m_i, m_j)]^2$$

$$T_k^m(l) = [\Theta_k^m(l)]^2$$

$$F_k(l) = \int_0^{\infty} R^2(r_j) \left[ \frac{1}{r_j^{k+1}} \int_0^r R^2(r_i) r_i^{k+2} \, dr_i + r_j^k \int_{r_j}^{\infty} R^2(r_i) r_i^{m_k} \, dr_i \right] r_j^2 \, dr_j.$$

$i, j$  Elektronen

Der Zweielektronenoperator  $\frac{1}{r_{ij}}$  führt auf Zweielektronenintegrale, die als Coulomb- und Austauschintegral bekannt sind; Entwicklung des Operators nach Kugelfunktionen und Abspaltung des gemeinsamen Radial- und  $\vartheta$ -Winkelintegralanteils der Eielektronenfunktionen führt unter Berücksichtigung der Spinkoordinaten sofort auf die Energie:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{W}} &= \int \Psi^* \cdot \frac{1}{2} \left( \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^6 \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi \, d\tau \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \sum_{m=0}^k a \cdot T_k^m \cdot \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^6 (P_m - Q_m \delta_{s_i s_j}) F_k \right]. \tag{5.13}
 \end{aligned}$$

$\Psi$  antisymmetrisierte Wellenfunktion mit Spin

$$\delta_{s_i s_j} = \begin{cases} 1 \text{ bei parallelem Spin} \\ 0 \text{ bei antiparallelem Spin} \end{cases}$$

Die Energiebilanz wäre unvollständig ohne die klassische Wechselwirkung der Rumpfe:

$$E_{\text{Rumpfe}} = \frac{7}{r_0} \cot \frac{\pi}{5}. \tag{5.14}$$

Allerdings ist es zweifelhaft, ob wir dieser Größe physikalische Bedeutung beimesen können, da in ihr ja die  $\sigma$ -Bindung unberücksichtigt bleibt.

#### d) Diamagnetismus

Die  $\pi$ -Elektronenbewegung längs des Ringes läßt ein starkes diamagnetisches Moment erwarten, wenn ein magnetisches Feld senkrecht zur Molekülebene angelegt wird. Die molare Suszeptibilität auf Grund des induzierten Momentes kann man angeben als:

$$\begin{aligned}\chi_{\text{mol}} &= -\frac{e^2 N_0}{4 m c^2} \int \Psi_N^* \sum_{i=1}^6 (x_i^2 + y_i^2) \Psi_N d\tau \\ &= -G \cdot \frac{e^2 N_0}{4 m c^2} r_0^2,\end{aligned}\quad (5.15)$$

$$\text{wobei } G = 6 \cdot \frac{(2l+4)(2l+3)(2l+1)[(2l-1)!!]^2 \Gamma(l+1) \Gamma(\frac{3}{2})}{4l(l-1) \cdot 2 \cdot (2l-1)! \cdot \Gamma(l+\frac{5}{2})}.$$

$N_0$  Loschmidtsche Zahl,  $c$  Lichtgeschwindigkeit,  $m$  Elektronenmasse

Für die drei Feldrichtungen  $x$ ,  $y$  und  $z$  sollte man eine anisotrope Verteilung erhalten: Das diamagnetische Moment senkrecht zur Molekülebene sollte bedeutend größer sein als das in der Molekülebene.

### 6. Ergebnisse und Diskussion

Vorausgreifend muß gesagt werden, daß wir in unserem Schema Pyrrol und Furan nicht unterscheiden. Die Ergebnisse können deshalb mit anderen Arbeiten nur insoweit verglichen werden, als sie charakteristische Eigenschaften der  $\pi$ -Elektronen widerspiegeln. Quantitative Ergebnisse kann man also nur erwarten, falls der Unterschied zwischen Pyrrol und Furan für die betreffende physikalische Größe gering ist.

Ausgehend von den Abständen [17]  $C-O$  (1.36 Å),  $C=C$  (1.36 Å),  $C-C$  (1.43 Å) haben wir für den als regelmäßiges Fünfeck angenommenen Fünfring einen mittleren Atomabstand von 1.40 Å gewählt.

Für die Parameter wurden folgende Werte angenommen:

$$l = 2, 4, 9; \quad q = 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 8, 12, 16, 24.$$

Die Energie des Grundzustandes nahm ein Minimum an für  $l = 4$ ,  $q = 1.84$ . Alle folgenden physikalischen Größen beziehen sich auf diese beiden Werte.

Tabelle 3.  $\pi$ -Elektronendichte

	Einzentren- methode	Pyrrol [3]	Furan [17]
Heteroatom .....	1.307	1.612	1.924
benachb. C-Atom .....	1.243	1.167	0.991
nicht benachb. C-Atom ...	1.103	1.028	1.047

Die  $\pi$ -Elektronendichte für unser Ringschema zeigt eine stärker gleichmäßige Verteilung als sie für Pyrrol [3] und Furan [17] mit der LCAO-Methode errechnet wurde. Allerdings darf man sich diese Elektronenverteilung nicht als Punktladungen beider Atomen lokalisiert denken und daraus ein klassisches Dipolmoment

berechnen, wie es in den beiden eben angeführten LCAO-Rechnungen sinnvoll geschehen ist. Denn in dem behandelten Modell liegt wegen der Wahl von Kugelkoordinaten die Elektronendichte nicht zentrisch symmetrisch zu den Atomrümpfen, sondern ist stärker außerhalb des Ringes konzentriert als innerhalb. (Durch die Wahl von Kugelkoordinaten vom Ringmittelpunkt aus entsteht rechenstechnisch ein atomares Dipolmoment.) Qualitativ kann man sagen, daß der aromatische Charakter solcher Fünfringe, bei denen das Heteroatom zwei  $\pi$ -Elektronen abgibt, vom Modell erfaßt wird.

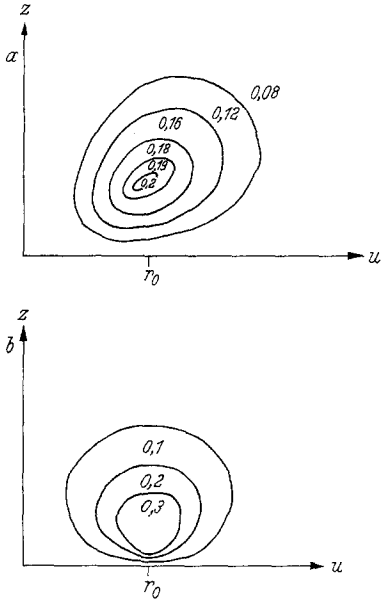


Fig. 6. Niveaueurven a) der rotations-symmetrischen Anteile  $R(r)\Theta(\theta)$ , b) der  $2p\pi$ -Funktionen ( $u$  Gerade in der  $x, y$ -Ebene)

Tabelle 4. Dipolmoment

Einzentrenmethode Debye	Pyrrrol [3] (exp) Debye	Furan [17] (exp) Debye
0,975	1,80	0,70

Das Dipolmoment ist auf das Heteroatom zugerichtet. Ein Vergleich mit Furan ist insofern schwierig, als wir einen Einfluß des freien  $sp_2$ -Elektronenpaares beim Sauerstoff auf das Dipolmoment in unserem Schema nicht erfassen können.

Die Energie des Grundzustandes unter Einbeziehung der klassischen Wechselwirkung der atomaren Restladungen ist positiv (6,62 eV). Das ist zweifellos nicht verwunderlich, da die Bindung des Ringes sicherlich stark von den  $\sigma$ -Elektronen abhängt. Eine negative Gesamtenergie in unserem Schema ließe eine Bindung von sechs Protonen durch  $\pi$ -Elektronen zu, was unwahrscheinlich ist.

Tabelle 5. Energie des Grundzustandes

kin. Energie eV	Ringenergie eV	Wechselwirkungsenergie		Gesamtenergie eV
		der Elektronen eV	der Rümpe eV	
+86,57	-293,25	+96,87	+116,43	+6,62

Tabelle 6. Einelektronenenergie

Darstellung	Funktion	Einelektronenenergie eV	davon	
			kin. Energie eV	Ringenergie eV
$b_1$	$F(r, \theta) ce_0$	-37,98	13,33	-51,30
$a_2$	$F(r, \theta) se_2$	-32,92	15,16	-48,08
$b_1$	$F(r, \theta) ce_2$	-32,52	14,76	-47,28
$b_1$	$F(r, \theta) ce_4$	-27,04	21,46	-48,50
$a_2$	$F(r, \theta) se_4$	-26,52	21,42	-47,94

Die mit den Einelektronenfunktionen ermittelten Zustände und ihre Anregungsenergien sind folgende:

Tabelle 7. *Anregungsenergie*

$\Gamma$	Übergang	Einzentren- methode eV	Pyrrol		Furan	
			exp. [3] eV	ber. [3] eV	exp. [20] eV	ber. [17] eV
$^1B_2$	$N \rightarrow V_1 (se_2 \rightarrow ce_4)$	7,35*	5,88	5,99	6,05	5,80
$^1A_1$	$N \rightarrow V_2 (se_2 \rightarrow se_4)$	7,91	6,77	6,74	6,49	7,24
$^1A_1$	$N \rightarrow V_3 (ce_2 \rightarrow ce_4)$	8,15	7,21	7,33	7,38	7,47
$^1B_2$	$N \rightarrow V_4 (ce_2 \rightarrow se_4)$	8,70*		8,20	7,55	
$^3B_2$	} analog Übergänge verboten	4,98		3,29		
$^3A_1$		5,50		3,70		
$^3A_1$		5,45		5,25		
$^3B_1$		6,02		5,38		

\* 6.85 bzw. 8.95 eV falls man den ersten angeregten Zustand wegen Nichtkombination mit dem Grundzustand getrennt minimisiert.

Tabelle 8. *Übergangsmoment*

Übergang	Einzentren- methode Å	Pyrrol	Furan [17]
			Å
$N \rightarrow V_1$	1,089	fehlt	0,864
$N \rightarrow V_2$	1,096		0,875
$N \rightarrow V_3$	1,121		0,770
$N \rightarrow V_4$	1,114		

Tabelle 9. *Oszillatorenstärke*

Übergang	Einzentren- methode eV	Pyrrol		Furan	
		exp. [9]	ber. [3] eV	exp. [20] eV	ber. [17] eV
$N \rightarrow V_1$	0,765	Intensität	0,135	0,12	0,38
$N \rightarrow V_2$	0,835	steigt mit	0,255	0,09	0,48
$N \rightarrow V_3$	0,904	Frequenz	0,347	0,6	0,39
$N \rightarrow V_4$	0,950		0,979		

Wir vermuten, daß die Absorptionsmaxima bei Pyrrol und Furan im Ultraviolettbereich von 1350 bis 2200 Å  $\pi$ -Elektronenübergängen zuzuschreiben sind, wie es auch anderweitig getan wird [3, 17]. Unsere Anregungsenergien sind 10 bis 20% zu groß, bedingt durch die Wahl von Kugelkoordinaten und entsprechender Eigenfunktionen. Eine Benutzung von Zylinderkoordinaten dürfte dem Problem angemessener sein. Trotzdem ist es erstaunlich, daß das doch relativ grobe Modell durch den genannten Minimierungsprozeß die Energiedifferenzen in der richtigen Größenordnung liefert. Da wir keine Voraussetzungen über  $\sigma$ -Bindung gemacht haben, können wir allerdings mit Sicherheit nur schließen, daß es  $\pi$ -Elektronenübergänge in dem genannten Bereich gibt.

Die Oszillatorenstärken sind absolut genommen zu groß. Die mit der Frequenz zunehmende Intensität bei Pyrrol wird richtig wiedergegeben; der Abfall der Intensität bei Furan beim zweiten Übergang läßt sich mit unseren Zustandsfunktionen

nicht erklären. Es ist versucht worden [17], durch eine Konfigurationswechselwirkung der Zustände  $V_2$  und  $V_3$  diese Schwierigkeit zu beheben. Man sollte dabei aber nicht außer acht lassen, daß diese beiden Zustände auch mit dem Grundzustand kombinieren, den man deshalb in eine Konfigurationswechselwirkung einschließen müßte.

Eine Berechnung der Ionisationsenergie hat bisher keine annehmbaren Resultate gezeigt. Minimieren wir die Energien des Grund- und ionisierten Zustandes, wobei wir die fünf Elektronen des ionisierten Zustandes durch die gleichen Eigenfunktionen wie im Grundzustand beschreiben, wie es häufig vorgeschlagen wird [4], so ergibt sich ein Wert der Ionisationsenergie, der unter 1 eV bleibt (exp. 9 eV).

Man könnte versuchen, diesem Mangel durch Übergang zu anderen Radialfunktionen im ionisierten Zustand, bei dem die übrigbleibenden fünf Elektronen stärker auf den Ring konzentriert sind, abzuhefen. Eine andere Berechnung unter Anwendung des Koopmanschen Theorems scheint nicht zulässig, da die Wechselwirkung der Elektronen in den Einelektronenfunktionen nicht wie bei der SCF-Methode berücksichtigt wird.

Tabelle 10. *Diamagnetismus*

	Einzentrenmethode			Furan [10]	Pyrrrol [10]
	$x$ $\text{g}^{-1} \text{cm}^3$	$y$ $\text{g}^{-1} \text{cm}^3$	$z$ $\text{g}^{-1} \text{cm}^3$	exp. $\text{g}^{-1} \text{cm}^3$	exp. $\text{g}^{-1} \text{cm}^3$
$\chi_{\text{mol}} 10^6$ .....	41,3	42,9	48,2	43,09	47,6

Die Größe der molaren Suszeptibilität ist überraschend gut in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, die Anisotropie ist dagegen vermutlich zu gering, ebenfalls bedingt durch die Wahl von Kugelkoordinaten. Der Diamagnetismus ist in erster Linie durch die Wahl der Radial- und  $\theta$ -Winkelfunktionen bestimmt; das diamagnetische Moment in  $z$ -Richtung hängt nicht von den Mathieufunktionen ab.

## 7. Mathematischer Anhang

### a) Berechnung der $R_k(l)$

Definition von  $X_k$ :

$$X_k = N_r^2 \cdot \frac{1}{r_0^{k+1}} \int_0^{r_0} r^{2l+k+2} e^{-2\xi r} dr. \quad (7.1)$$

Für  $k > -2l - 2$  läßt sich  $X_k$  rekursiv berechnen:

$$X_k = -\frac{2\xi}{(2l+2)!} \varrho_0^{2l+1} e^{-\varrho_0} + \frac{2l+k+2}{\varrho_0} X_{k-1} \quad \varrho_0 = 2\xi r_0 \quad (7.2)$$

wobei  $X_{-2l-2} = -\frac{2\xi}{(2l+2)!} \varrho_0^{2l+1} e^{-\varrho_0}$ .

Für  $k = -2l - 3$  ergibt eine direkte Auswertung des Integrals (7.1)

$$X_{-2l-3} = \frac{2\xi}{(2l+2)!} \varrho_0^{2l+2} \text{Ei}(-\varrho_0) \quad \text{Ei}(x) = \ln|x| + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{x^\nu}{\nu \cdot \nu!}.$$

Für  $k < -2l - 3$  läßt sich  $X_k$  wiederum rekursiv berechnen:

$$X_{k-1} = \frac{\varrho_0}{2l+k+2} \left[ \frac{2\xi}{(2l+2)!} \varrho_0^{2l+1} e^{-2\xi} + X_k \right]. \quad (7.3)$$

Mittels einer einfachen Umformung der folgenden Integrale ergibt sich sofort  $R_k$  als:

$$\begin{aligned} R_k &= N_r^2 \left( \frac{1}{r_0^{k+1}} \int_0^{r_0} r^{2l+k+2} e^{-2\xi r} dr + r_0^k \int_{r_0}^{\infty} r^{2l+1-k} e^{-2\xi r} dr \right) \\ &= X_k - X_{-k-1} + \frac{2\xi(2l+k+2)!}{\varrho_0^{k+1}(2l+2)!} \text{ für } k \geq 0. \end{aligned} \quad (7.4)$$

b) Berechnung der  $F_k(l)$

Definition von  $Y_k$ :

$$Y_k = N_r^4 \int_0^{\infty} \int_r^{\infty} r^{2l+k+2} e^{-2\xi r} \int_r^{\infty} r^{2l+1-k} e^{-2\xi r} dr dr. \quad (7.5)$$

Die Berechnung der Doppelintegrale läßt sich leicht durchführen ( $-2l-2 \leq k \leq 2l+1$ ):

$$Y_k = \frac{(2l+1-k)!(2l+2+k)!}{(2l+2)!(2l+2)!} \cdot \frac{2\xi}{2^{2l+3+k}} \sum_{\mu=0}^{2l+1-k} \left(\frac{1}{2}\right)^\mu \left(\frac{2l+2+k+\mu}{\mu}\right). \quad (7.6)$$

Die Theorie der Gebietsintegrale liefert:

$$\int_0^{\infty} r^{2l+1-k} e^{-2\xi r} \int_0^r r^{2l+k+2} e^{-2\xi r} dr dr = \int_0^{\infty} r^{2l+k+2} e^{-2\xi r} \int_r^{\infty} r^{2l+1-k} e^{-2\xi r} dr dr. \quad (7.7)$$

Daraus folgt sofort:

$$F_k = 2 Y_k. \quad (7.8)$$

Größere als die angegebenen  $k$ -Werte zu benutzen, erwies sich wegen der raschen Konvergenz von (5.13) als unnötig.

c) Berechnung der  $\tau_k^m$

$$P_k^m \left( \cos \frac{\pi}{2} \right) = \begin{cases} (-1)^{\frac{k+m}{2}} \frac{(k+m-1)!!(k-m-1)!!}{(k-m)!!} \sqrt{\frac{(2k+1)(k-m)!}{2(k+m)!}} & \text{für gerade } k-m \\ 0 & \text{für unger. } k-m \end{cases} \quad (7.9)$$

Aus der Wahl des Koordinatensystems geht hervor, daß

$$\tau_k^m = 2a \left( \cos m \frac{\pi}{5} + \cos m \frac{3\pi}{5} + \cos m\pi \right) P_k^m \left( \cos \frac{\pi}{2} \right). \quad (7.10)$$

d) Berechnung der  $\Theta_k^m$

Die zugeordneten Legendreschen Funktionen lassen sich nach Potenzen von trigonometrischen Funktionen entwickeln. Die von uns benötigten Sonderfälle haben folgende Gestalt:

$$P_l^{-1}(\cos \vartheta) = N_l (-1)^{l-1} (2l-1)!! \cdot \sin^{l-1} \vartheta \cos \vartheta$$

$$P_k^m(\cos \vartheta) = N_k^m (-1)^m \sin^m \vartheta \sum_{\mu=0}^{\frac{k-m}{2}} \left(-\frac{1}{2}\right)^{\frac{k-m}{2}-\mu} \cdot \frac{(k+m-1+2\mu)!!}{\left(\frac{k-m}{2}-\mu\right)!(2\mu)!} \cos^{2\mu} \vartheta$$

$$\text{mit } N_k^m = \sqrt{\frac{(2k+1)(k-m)!}{2 \cdot (k+m)!}} \quad N_l = \sqrt{\frac{2l+1}{2(2l-1)!}} \quad k-m \text{ gerade.} \quad (7.11)$$

Aus Symmetriebetrachtungen erhält man die Beziehung:

$$\int_0^\pi (P_l^{l-1})^2 P_k^m \sin \vartheta d\vartheta \neq 0 \text{ nur für } k-m \text{ gerade.}$$

Diesen Fall der Integrale über drei Legendre-Funktionen kann man auf die Beta- und damit auf die Gamma-Funktion zurückführen:

$$\begin{aligned} \int_0^\pi (P_l^{l-1})^2 P_k^m \sin \vartheta d\vartheta &= \alpha \cdot \sum_{\mu=0}^{\frac{k-m}{2}} \beta_\mu \int_0^\pi \sin^{2l+m-1} \vartheta \cos^{2\mu+2} \vartheta \\ &= \alpha \sum_{\mu=0}^{\frac{k-m}{2}} \beta_\mu B\left(l + \frac{m}{2}, \mu + \frac{3}{2}\right) \quad B \text{ Betafunktion} \\ &= \alpha \sum_{\mu=0}^{\frac{k-m}{2}} \beta_\mu \frac{\Gamma\left(l + \frac{m}{2}\right) \Gamma\left(\mu + \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(l + \mu + \frac{m+3}{2}\right)} \end{aligned} \quad (7.12)$$

$$\text{wobei } \alpha = (N_l)^2 N_k^m (-1)^{\frac{k+m}{2}} \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{k-m}{2}} \{(2l-1)!!\}^2$$

$$\beta_\mu = (-2)^\mu \frac{(k+m-1+2\mu)!!}{\left(\frac{k-m}{2}-\mu\right)!(2\mu)!}$$

e) Berechnung der  $\Phi_m(m_i, m_j)$

Wie schon erwähnt, ist die Mathiesche Differentialgleichung

$$\frac{d^2 f(\varphi)}{d\varphi^2} + (\lambda - 2q \cos 2\varphi) f(\varphi) = 0 \quad (7.13)$$

eine Eigenwertgleichung, deren periodische Lösungen in vier Klassen zerfallen:

$$ce_{2m}(\varphi) \quad ce_{2m+1}(\varphi) \quad se_{2m+1}(\varphi) \quad se_{2m+2}(\varphi)$$

deren Quadrate die Periode  $\pi$  haben. Wir wollen nur die Lösungen mit geradzahligem Index betrachten, weil sich aus ihnen mit  $2\pi$  periodische Funktionen gewinnen lassen:

$$ce_{2m}\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad \text{und} \quad se_{2m}\left(\frac{\varphi}{2}\right).$$

Zu jedem Parameterwert  $q$  gehört ein bestimmter Eigenwert  $\lambda$ , der i.a. für jede Funktion verschieden ist. Für  $q \rightarrow 0$  gehen die Mathieu-Funktionen in die entsprechenden trigonometrischen Funktionen über

$$ce_m(\varphi) \rightarrow \cos m\varphi \quad se_m(\varphi) \rightarrow \sin m\varphi \quad \lambda \rightarrow m^2. \quad (7.14)$$

Wegen der Verwandtschaft mit den Sinus- und Cosinusfunktionen kann man schon vermuten, daß eine Fourier-Entwicklung günstig ist und deren Koeffizienten leicht bestimmt werden können.



$$\begin{aligned}
 ce_{2m}(\varphi) &= \sum_{r=0}^{\infty} A_{2r} \cos 2r\varphi \\
 se_{2m}(\varphi) &= \sum_{r=1}^{\infty} B_{2r} \sin 2r\varphi.
 \end{aligned}
 \tag{7.15}$$

Einsetzen der Reihenentwicklung in die Differentialgleichung führt auf die Rekursionsformeln:

$$\begin{aligned}
 \lambda A_0 - qA_2 &= 0 \\
 (\lambda - 4) A_2 - q(2A_0 + A_4) &= 0 \\
 (\lambda - 4r^2) A_{2r} - q(A_{2r-2} + A_{2r+2}) &= 0 \\
 (\lambda - 4) B_2 - qB_4 &= 0 \\
 (\lambda - 4r^2) B_{2r} - q(B_{2r-2} + B_{2r+2}) &= 0 \quad \text{Setze } B_0 = 0
 \end{aligned}
 \tag{7.16}$$

Die Gesamtheit der Rekursionen stellt jeweils ein lineares Gleichungssystem für Eigenwert und Koeffizienten dar. Man kann den Eigenwert  $\lambda$  entweder durch Diagonalisierung einer unendlichen Tridiagonalmatrix [21] oder über einen unendlichen Kettenbruch [2] gewinnen.

Die Koeffizienten kann man dann aus der Theorie der Differenzgleichungen 2. Ordnung bestimmen: Die dreigliedrigen Rekursionen stellen eine Differenzgleichung 2. Ordnung dar. Die Theorie liefert das asymptotische Verhalten von  $\frac{A_{2r+2}}{A_{2r}}$  bzw.  $\frac{B_{2r+2}}{B_{2r}}$ .

$$\frac{A_{2r+2}}{A_{2r}}, \frac{B_{2r+2}}{B_{2r}} \rightarrow \frac{q}{\lambda - 4(r+1)^2} \text{ für große } r.
 \tag{7.17}$$

Durch rückwärtige Rekursion kann man hiermit alle übrigen Quotienten bestimmen [ $r \geq 2$  siehe (7.16)].

$$\frac{A_{2r}}{A_{2r-2}} = \left( \frac{\lambda - 4r^2}{q} - \frac{A_{2r+2}}{A_{2r}} \right)^{-1}, \quad \frac{B_{2r}}{B_{2r-2}} = \left( \frac{\lambda - 4r^2}{q} - \frac{B_{2r+2}}{B_{2r}} \right)^{-1}.
 \tag{7.18}$$

Aus Produkten solcher Quotienten gehen alle Koeffizienten bis auf einen konstanten Faktor hervor. Ist dieser z. B.  $\frac{1}{A_0}$  bzw.  $\frac{1}{B_2}$ , so entnimmt man  $A_0, B_2$  der Normierungsbedingung:

$$\begin{aligned}
 2A_0^2 + \sum_{r=1}^{\infty} A_{2r}^2 &= 1 \leftrightarrow \frac{1}{A_0^2} = 2 + \sum_{r=1}^{\infty} \left( \frac{A_{2r}}{A_0} \right)^2 \\
 \sum_{r=1}^{\infty} B_{2r}^2 &= 1 \leftrightarrow \frac{1}{B_2^2} = \cdot \sum_{r=1}^{\infty} \left( \frac{B_{2r}}{B_2} \right)^2.
 \end{aligned}
 \tag{7.19}$$

Sind Koeffizienten und Eigenwerte bekannt, so bereitet eine Integration keine Schwierigkeiten mehr. Die in dieser Arbeit vorkommenden vier Fälle stellen sich folgendermaßen dar:

$$\begin{aligned}
 1) \quad & \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} ce_{2m_i} \left( \frac{\varphi}{2} \right) ce_{2m_j} \left( \frac{\varphi}{2} \right) \cos m\varphi \, d\varphi \quad A, B \rightarrow i \quad A', B' \rightarrow j \\
 &= \frac{1}{\pi} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} A_{2r} A'_{2s} \int_{-\pi}^{\pi} \cos r\varphi \cos s\varphi \cos m\varphi \, d\varphi \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ A_0 A'_0 \delta_{m_0} + A_{2m} A'_0 + \sum_{r=0}^m A_{2r} (A'_{2(m-r)} + A'_{2(m+r)}) + \right. \\
 & \left. + \sum_{r=m+1}^{\infty} A_{2r} (A'_{2(r+m)} + A'_{2(r-m)}) \right\},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
2) & \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} se_{2m_i} \left( \frac{\varphi}{2} \right) se_{2m_j} \left( \frac{\varphi}{2} \right) \cos m\varphi d\varphi \\
& = \frac{1}{\pi} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} B_{2r} B'_{2s} \int_{-\pi}^{\pi} \sin r\varphi \sin s\varphi \cos m\varphi d\varphi \\
& = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{r=0}^m B_{2r} (B'_{2(m+r)} - B'_{2(m-r)}) + \sum_{r=m+1}^{\infty} B_{2r} (B'_{2(r+m)} + B'_{2(r-m)}) \right\}, \\
3) & \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} ce_{2m_i} \left( \frac{\varphi}{2} \right) se_{2m_j} \left( \frac{\varphi}{2} \right) \sin m\varphi d\varphi \\
& = \frac{1}{\pi} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} A_{2r} B'_{2s} \int_{-\pi}^{\pi} \cos r\varphi \sin s\varphi \sin m\varphi d\varphi \\
& = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{r=0}^m A_{2r} (B'_{2(m+r)} + B'_{2(m-r)}) + \sum_{r=m+1}^{\infty} A_{2r} (B'_{2(r+m)} - B'_{2(r-m)}) \right\}, \quad (7.20) \\
4) & \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} se_{2m_i} \left( \frac{\varphi}{2} \right) ce_{2m_j} \left( \frac{\varphi}{2} \right) \sin m\varphi d\varphi \\
& = \frac{1}{\pi} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} B_{2r} A'_{2s} \int_{-\pi}^{\pi} \sin r\varphi \cos s\varphi \sin m\varphi d\varphi \\
& = \frac{1}{2} \left\{ B_{2m} A'_0 + \sum_{r=0}^m B_{2r} (A'_{2(m-r)} - A'_{2(m+r)}) + \sum_{r=m+1}^{\infty} B_{2r} (A'_{2(r-m)} - A'_{2(r+m)}) \right\}.
\end{aligned}$$

Nicht vergessen sollte man natürlich, daß die Entwicklungskoeffizienten eigenwert- und parameterabhängig sind.

Die Rechnungen wurden an der Rechenanlage Zuse Z 23 im Institut für Physikalische Chemie (Frankfurt/M) durchgeführt.

Wir danken den Herren Assessor K. HELFRICH und Dipl.-Phys. E. FRENKEL für Anregungen und Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

### Literatur

- [1] BATES, D. R.: Quantum Theory II, S. 173. New York-London: Academic Press 1962.
- [2] COLLATZ, L.: Eigenwertaufgaben mit technischen Anwendungen, S. 415. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig K.-G. 1963.
- [3] DAHL, J., and A. E. HANSEN: Self Consistent Field Molecular Orbital Calculations for Pyrirole. Theoret. chim. Acta 1, 199 (1963).
- [4] DAUDEL, R., R. LEFEBVRE, and C. MOSER: Quantum Chemistry, S. 179, 471. New York: Interscience Publishers, Inc. 1959.
- [5] DÖRING, W.: Einführung in die Quantenmechanik, S. 55, 170. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1960.
- [6] ERDELYI, A., W. MAGNUS, F. OBERHETTINGER, and F. G. TRICOMI: Higher Transcendental Functions III, S. 97 ff, Bateman Manuscript Project, New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1955.
- [7] FRENKEL, E.: Zentralmodell für  $\pi$ -Elektronensysteme hoher Symmetrien dargestellt am Benzol, Diplomarbeit 1965.
- [8] GAUNT, J. A.: The Integral of a Product of Three Tesseral Harmonics, Phil. Trans. Roy. Soc. London 228 A, 192 (1929).
- [9] HARTMANN, H.: Eine neue quantenmechanische Behandlung von  $\text{CH}_4$ . Z. Naturforsch. 2a, 489 (1947).
- [10] HODGMAN, C. D., R. C. WEAST, and R. S. SHANKLAND: Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland: The Chemical Rubber Publishing Co. 1962.
- [11] JAFFÉ, H. H., and M. ORCHIN: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. New York: John Wiley and Sons, Inc. 1962.
- [12] JAHNKE, E., F. EMDE und F. LÖSCH: Tafeln höherer Funktionen. Stuttgart: B. G. Teubner 1960.

- [13] MEIXNER, J., u. F. W. SCHÄFKE: Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954.
- [14] NÖRLUND, N. E.: Differenzenrechnung, S. 273, 300. Berlin: Springer 1924.
- [15] PARR, R.: Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, S. 21. New York-Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc. 1963.
- [16] PITZER, K. S.: Quantum Chemistry, S. 381. Prentice Hall 1963.
- [17] PUJOL, L., et A. JULG: Structure électronique du furanne. Theoret. chim. Acta **2**, 125 (1964).
- [18] RYSHIK, I. M., u. I. S. GRADSTEIN: Summen-, Produkt- und Integraltafeln. Berlin: VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften 1965.
- [19] SANDORFY, C.: Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie. Weinheim: Verlag Chemie GmbH. 1961.
- [20] WATANABE, K., and T. NAKAYAMA: Absorption and Photoionisation Coefficients of Furan Vapor. J. chem. Physics **29**, 48 (1958).
- [21] WILKINSON, J. H.: Calculation of the eigenvalues of a symmetric tridiagonal matrix by the method of bisection. Num. Math. **4**, 362 (1962).

*(Eingegangen am 23. August 1965)*