

Commentationes

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Pariser-Parr-Pople-Rechnungen mit σ - und π -Basisorbitalen

Von

M. JUNGEN, H. LABHART und G. WAGNIÈRE

Energie und Ladungsverteilung des $n - \pi^*$ -Zustandes von Formaldehyd wurde mit Konfigurationswechselwirkung, nach der „restricted open shell“ SCF-Methode und mit einem Verfahren der iterierten Störungsrechnung im Rahmen der PPP-Näherung untersucht. Mit den beiden letztgenannten Methoden ergab sich ein Dipolmoment, welches gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt.

L'énergie et la distribution de charges ont été calculés pour l'état $n - \pi^*$ du formaldéhyde par la méthode d'interaction de configurations, la méthode SCF «restricted open shell» et par une méthode itérative de perturbations, selon les approximations PPP. Les deux dernières méthodes fournissent une valeur pour le moment dipolaire qui est en bon accord avec l'expérience.

The energy and the dipole moment have been calculated for the $n - \pi^*$ -state of formaldehyde by configuration interaction, by the restricted open shell SCF method and by a method of iterated perturbation theory using the PPP-approximations. With the latter two methods a value for the dipole moment is obtained which agrees well with experiment.

1. Einleitung

Das Verfahren von PARISER, PARR [14] und POPLE [17] (PPP) wurde hauptsächlich zur Berechnung von $\pi - \pi^*$ -Übergängen in π -Elektronensystemen entwickelt. Die angesetzten Wellenfunktionen enthalten die σ -Elektronen nicht explizit, denn man nimmt an, daß der Einfluß der $\pi - \pi^*$ -Anregung auf das σ -Gerüst vernachlässigt werden dürfe. Interessiert man sich jedoch für $n - \pi^*$ -Übergänge oder $\pi - \pi^*$ -Übergänge in Systemen mit Heteroatomen, also für Übergänge, bei denen die Ladungsdichte auf einzelnen Atomen erheblich verändert wird [11], so muß man erwarten, daß die π -Ladungsverschiebung durch eine Reorganisation im σ -System teilweise kompensiert werde.

Die Wechselwirkung von π - und σ -Elektronen in Formaldehyd wurde bereits durch PARKS und PARR [15] nach ihrer Theorie getrennter Elektronenpaare untersucht. Sie berücksichtigen explizit die vier Elektronen der C = O-Bindung und ein nichtbindendes Elektronenpaar des Sauerstoffatoms. In den letzten Jahren sind auch weitere Versuche unternommen worden, σ -Elektronen in semiempirische Berechnungen miteinzubeziehen. HOFFMANN hat die Hückel-Methode entsprechend erweitert [9]. Andere Autoren wenden die PPP-Methode auf reine σ -Systeme an [8, 16].

Wir untersuchen in dieser Arbeit, wie weit es gelingt, die σ -Reorganisation mit einem erweiterten PPP-Verfahren zu berücksichtigen. Die angesetzten Eigenfunktionen sollen π - und σ -Elektronen in gleicher Weise enthalten. Nur die

Elektronen der inneren atomaren Schalen werden nicht explizit behandelt. Dem entsprechend wird Formaldehyd zu einem 12-Elektronen-Problem, Acrolein zu einem 22-Elektronen-Problem. Hierzu müssen wir jedoch klären, welche der für π -Elektronen-Systeme erfolgreichen Näherungen wir beibehalten dürfen und wie die semiempirischen Parameter zu wählen sind.

2. Die erweiterte PPP-Methode

Zwei wichtige Annahmen des PPP-Verfahrens sind zu überprüfen: Wann darf man einen Teil der Elektronen gesondert behandeln und was bedeutet das Vernachlässigen der „Differentiellen Überlappung“?

Das Wegseparieren der π -Orbitale ist sinnvoll, solange man die Wechselwirkung von σ - und π -Elektronen durch die Wechselwirkung mit einem konstanten Potential des Molekülrumpfs ersetzen darf, welches sich zusammensetzt aus dem Potential der Kerne und der σ -Elektronen. Das Rumpfpotential muß, wie LYKOS und PARR [12] zeigten, für alle Elektronenzustände dasselbe sein.

Eine $\sigma - \pi^*$ -Anregung verändert sowohl π - als auch σ -Wellenfunktionen. Beim Separieren der π -Orbitale allein läßt man also den Einfluß der σ -Ladungsreorganisation außer acht.

Behandelt man explizit π - wie auch σ -Orbitale und setzt man die Wellenfunktion des Grundzustandes als

$$\Phi_G = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \det \left| \varphi_{\sigma_1} \cdot \alpha \quad \varphi_{\sigma_1} \cdot \beta \quad \dots \quad \varphi_{\sigma_n} \cdot \beta \quad \varphi_{\pi_{n+1}} \cdot \alpha \quad \dots \quad \varphi_{\pi_{n+m}} \cdot \beta \right|$$

($n + m = N$)

an (φ_{σ_i} und φ_{π_j} sind Linearkombinationen von Atomorbitalen χ), so verschwinden in der Fockmatrix wohl alle Elemente $F_{\pi\sigma}$ zwischen σ - und π -Wellenfunktionen in planaren Molekülen aus Symmetriegründen. Die Coulombintegrale und Austauschintegrale koppeln jedoch das σ -System mit dem π -System. Ein Matrixelement

$$F_{\pi\pi'} = \langle \chi_\pi | \mathcal{H}_{\text{Rumpf}} | \chi_{\pi'} \rangle + \sum_j \left[2 \langle \varphi_j(1) \chi_\pi(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_j(1) \chi_{\pi'}(2) \rangle - \langle \varphi_j(1) \chi_\pi(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \chi_{\pi'}(1) \varphi_j(2) \rangle \right]$$

(Summation über alle besetzten MO's)

berücksichtigt das Rumpfpotential und auch die entsprechend dem Elektronenzustand veränderliche Ladungsverteilung in den π - und σ -Orbitalen.

Da bei den untersuchten Elektronenübergängen nur die Orbitale der äußersten atomaren Schalen stark gestört werden, muß man den Satz der PPP-Atomorbitale auf alle Orbitale der Valenzschale erweitern und darf, wie wir es im folgenden tun werden, nur die Elektronen innerer Schalen zum Molekülrumpf zählen. Ein solches Aufteilen der Elektronen in zwei Gruppen stark verschiedener Energie ist physikalisch eher gerechtfertigt als das Abtrennen der π -Elektronen allein, obwohl Matrixelemente zwischen Orbitalen innerer und äußerer Elektronen nicht zu verschwinden brauchen.

Die beim Vernachlässigen der differentiellen Überlappungen entstehenden Probleme haben schon verschiedene Autoren, zuletzt I. FISCHER-HJALMARS [4] studiert. Die Überlappungsintegrale zwischen σ -Atomorbitalen benachbarter Atome sind zwar dem Betrag nach größer als Überlappungsintegrale zwischen

Atomorbitalen mit π -Symmetrie (bis 0,45 bzw. ca. 0,2). Wir müssen annehmen, daß sich ihre Vernachlässigung in der Berechnung der σ -Orbitale stark auswirkt. Unser Interesse gilt aber hauptsächlich den Eigenschaften der π -Elektronen. Wir erwarten, daß diese Vernachlässigung auf die Ermittlung der $\sigma - \pi$ -Wechselwirkung vergleichsmäßig geringen Einfluß hat.

Integrale der Form $\langle s(1) p(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| p(1) s(2) \rangle$, wobei s und p auf dem gleichen Atom definiert sind, werden ebenfalls vernachlässigt, was den in der PPP-Methode getroffenen Vereinfachungen entspricht. Aus diesem Grunde zeigen die Rechnungen bei $n - \pi^*$ -Übergängen keine Singulett-Triplett-Aufspaltung.

3. Angeregte Zustände

Zur Berechnung von Ladungsverteilung und Energie wurden verschiedene Methoden angewendet:

Erstens die SCF-PPP-Berechnung des Grundzustandes und daraus Berechnung von angeregten Zuständen unter Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung mit einfach angeregten Konfigurationen [11, 14]. Zweitens ROOTHAAN's SCF-Methode für Systeme mit offenen Elektronenschalen [18].

Bei diesen beiden Methoden wird entsprechend dem Satz von BRILLOUIN [1] die Konfigurationswechselwirkung aller bezüglich der Grundkonfiguration einfach angeregten Konfigurationen berücksichtigt. Dadurch werden in gewissen Fällen Konfigurationen, welche zur Beschreibung der Ladungsreorganisation wichtig sind, nicht erreicht (siehe Anhang).

Drittens kann man angeregte Zustände mit einer iterierten Störungsrechnung wie folgt behandeln:

Es bedeute

$$\Phi_G^{\text{SCF}} = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \det | \varphi_1 \cdot \alpha \quad \varphi_1 \cdot \beta \quad \dots \quad \varphi_N \cdot \alpha \quad \varphi_N \cdot \beta |$$

den mit einer Slaterdeterminante beschriebenen Grundzustand, berechnet nach der PPP-LCAO-SCF-Methode [14],

$$E_G^{\text{SCF}} = 2 \sum_m I_m + \sum_{m,n} (2 J_{mn} - K_{mn}) = \sum_m (I_m + \varepsilon_m)$$

den dazu gehörigen Energieerwartungswert.

$$\varepsilon_m = I_m + \sum_n (2 J_{mn} - K_{mn})$$

ist die Orbitalenergie des Orbitals φ_m . Der Ausdruck für eine einfach angeregte Konfiguration lautet

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{i \rightarrow k} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} (\det | \dots \varphi_i \cdot \alpha \quad \varphi_k \cdot \beta \dots | \pm \det | \dots \varphi_k \cdot \alpha \quad \varphi_i \cdot \beta \dots |)$$

Behandelt man die beim Übergang von Φ_G^{SCF} zu $\Psi_{i \rightarrow k}$ entstehenden Ladungsänderungen als Störung, so kann man mit den Methoden der zeitunabhängigen Störungsrechnung erster Ordnung neue Basisorbitale ψ_m ($m = 1, \dots, 2N$) berechnen.

$$\psi_m = (1 + \sum_n' b_{mn}^2)^{-\frac{1}{2}} (\varphi_m + \sum_n' b_{mn} \varphi_n)$$

$$b_{mn} = \frac{\langle \varphi_m | U' | \varphi_n \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} \quad U' = \text{Störoperator}$$

Als Störoperator U' wird der Operator der elektrostatischen Wechselwirkung mit allen beim Übergang $\Phi_G^{\text{SCF}} \rightarrow \Psi_{i \rightarrow k}$ in den einzelnen Atomorbitalen auftretenden Ladungsänderungen eingesetzt.

$$U' = \varphi_k(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_k(2) - \varphi_i(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(2)$$

$$b_{mn} = \frac{\langle \varphi_m(1) \varphi_k(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_k(2) \varphi_n(1) \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} - \frac{\langle \varphi_m(1) \varphi_i(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_n(1) \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_n}$$

Ein Iterieren dieser Störungsrechnung berücksichtigt überdies die veränderte Wechselwirkung der Elektronen in den gestörten Orbitalen: Berechnet man aus den neuen Eigenfunktionen ψ_m die Ladungsverteilung im gestörten Zustand und wiederholt man dieselbe Störungsrechnung mit den Orbitalen des Grundzustands, wobei als Störladungen die Ladungsunterschiede zwischen Grundzustand und gestörtem Zustand auftreten, so korrigiert man die gestörten Eigenfunktionen.

Setzt man dieses Verfahren bis zur Konvergenz fort, so erhält man einen Satz verbesserter Basisorbitale $\tilde{\varphi}_m$ ($m = 1, \dots, 2N$)

$$\tilde{\varphi}_m = (1 + \sum_n a_{mn}^2)^{-\frac{1}{2}} (\varphi_m + \sum_n a_{mn} \varphi_n)$$

$$a_{mn} = \frac{\langle \varphi_m | U | \varphi_n \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_n}$$

$U =$ verbesserter Störoperator

$$U = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\psi_k^{(t)}(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_k^{(t)}(2) - \varphi_i^{(0)}(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i^{(0)}(2) \right]$$

wo $\varphi_i^{(0)} = \varphi_i$ das Orbital i aus dem Orbitalsatz von Φ_G^{SCF} und $\psi_k^{(t)}$ das in t Iterationen sukzessiv veränderte Molekülorbital k bezeichnet.

Die Wellenfunktion des angeregten Zustandes, berechnet mit iterierter Störungsrechnung, heißt nun

$$\frac{1}{3} \Phi_{i \rightarrow k}^{\text{I.S.}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} (\det | \tilde{\varphi}_1 \cdot \alpha \dots \tilde{\varphi}_i \cdot \alpha \tilde{\varphi}_k \cdot \beta \dots \tilde{\varphi}_N \cdot \beta | \pm$$

$$\pm \det | \dots \tilde{\varphi}_k \cdot \alpha \tilde{\varphi}_i \cdot \beta \dots |)$$

Die Energie des angeregten Zustandes, wie auch andere Größen, berechnen sich nun nach dem bei Determinanten-Wellenfunktionen üblichen Rechenschema.

$$\frac{1}{3} E_{i \rightarrow k}^{\text{I.S.}} = \tilde{E}_G + (\tilde{\varepsilon}_k - \tilde{\varepsilon}_i) - \tilde{J}_{ik} + \tilde{K}_{ik} \pm \tilde{K}_{ik}$$

wo die markierten Größen auf der rechten Seite gleich definiert sind wie die entsprechenden unmarkierten Größen, nur daß statt den Orbitalen φ_m der Satz der $\tilde{\varphi}_m$ zu verwenden ist. \tilde{E}_G z. B. bedeutet die Energie einer aus den $\tilde{\varphi}_m$ aufgebauten „Pseudo-Grundzustands“-Slaterdeterminante.

Die $\Phi^{\text{I.S.}}$ erfordern gegenüber $\Phi^{\text{C.I.}}$ (erhalten durch Konfigurationswechselwirkung) und $\Phi^{\text{O.S.}}$ (offene Schale) bedeutend weniger Rechenaufwand. Setzt man in die Determinanten von $\Phi^{\text{I.S.}}$ die Entwicklung von $\tilde{\varphi}_n$ nach ungestörten Orbitalen φ_m ein, so erhält man die Entwicklung von $\Phi^{\text{I.S.}}$ nach Slaterdeterminanten, welche aus den Orbitalen des Grundzustands aufgebaut sind. Da dieses Verfahren sehr umständlich ist, haben wir es bisher nicht im einzelnen durchgeführt.

Das Verfahren der iterierten Störungsrechnung entspricht als Iterationsmethode einem SCF-Variationsverfahren, wobei man freilich nicht direkt vom Prinzip der Energieminimierung ausgeht. Es hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Hartree-Methode, in welcher ebenfalls die Austauschwechselwirkungen vernachlässigt werden. Die iterierte Störungsrechnung geht überdies nicht von der üblichen Darstellung des angeregten Zustandes als Linearkombination von Slaterdeterminanten bestimmter Spinzustände aus.

Den Einfluß der Störung auf die einzelnen Orbitale soll ein und derselbe Störoperator beschreiben: Die beim Elektronenübergang zwischen ungestörten Orbitalen entstehende Ladungsveränderung wird deshalb wie eine äußere Störung behandelt, d. h. die Wechselwirkung eines beim Übergang verschobenen Elektrons mit seinem eigenen Orbital ist nicht aus dem Operator entfernt. Außerdem vernachlässigt man den Elektronenspin der Störladungen.

Neben den Coulombkräften könnte man die Austauschkräfte gemittelt ebenfalls berücksichtigen.

Weil der Störoperator alle Coulomb-Wechselwirkungen enthält, welche beim Stören des Grundzustandes zusätzlich auftreten, sind die mit iterierter Störungsrechnung berechneten Orbitale Eigenfunktionen eines Operators, welcher sich aus dem Operator für den Grundzustand und dem Störoperator zusammensetzt. Dieser Operator kann je nach den getroffenen Vernachlässigungen verschiedene Gestalt annehmen.

Obwohl die Orbitale berechnet sind wie Orbitale einer Wellenfunktion, die nur aus einer Determinante besteht, kann man den angeregten Singulett- bzw. Triplettzustand dennoch wie üblich als Summe bzw. Differenz von zwei Slaterdeterminanten ansetzen.

4. Parameterwahl

Die Parameter α und β seien wie üblich definiert. Wir berechnen α_p zu

$$\alpha_p = -I_p - \sum_{l \neq p} \gamma_{pl} \cdot Z_l,$$

fügen also zum Ionisationspotential des Orbitals p die Elektronen-Wechselwirkungsintegrale γ_{pl} zu den übrigen beteiligten Atom-Orbitalen des Moleküls hinzu. Die Durchdringungsintegrale werden nicht explizit berücksichtigt. Sie betragen größenordnungsmäßig 0,5 – 1,5 eV. Man darf annehmen, daß ihre Vernachlässigung durch die semiempirische Anpassung der γ -Integrale aufgewogen wird. Wir vernachlässigen β_{pq} in allen Fällen, außer wenn χ_p und χ_q auf Nachbaratomen definiert sind: In diesem Fall setzen wir an $\beta_{pq} = \mu \cdot S_{pq}$, wobei μ vorerst ein in gewissen Grenzen frei wählbarer Parameter ist. Der Vergleich mit Rechnungen bei π -Systemen zeigt, daß μ zwischen 10 und 20 eV betragen muß.

Weil sich die Ein-Elektronen Molekular-Orbitale linear aus den Atom-Orbitalen zusammensetzen, können wir die molekularen Elektronen-Wechselwirkungsintegrale $[ij/kl]$ als Summe von Wechselwirkungsintegralen (pq/rs) zwischen Atom-Ladungsverteilungen schreiben. Wie üblich wird $(pq/rs) = \delta_{pq} \cdot \delta_{rs} \cdot \gamma_{pr}$ gesetzt. γ -Integrale $\gamma^{\text{C.S.}}$ sind von COOLEY und SAHNI [2] für Slaterfunktionen tabelliert worden: In diesen Tabellen sind die Elektronenkorrelationen nicht berücksichtigt. Der übliche Ansatz, $\gamma_{pp} = I_p - A_p$ [13] entspricht ungefähr $\gamma_{pp} = 0,6 \gamma_{pp}^{\text{C.S.}}$. Da der Einfluß der Elektronenkorrelation mit abnehmender Überlappung

geringer wird, haben wir die übrigen γ_{pq} gegenüber den Werten von COOLEY und SAHNI wie folgt abgestuft:

$$\begin{aligned} \gamma_{pq} &= 0,7 \gamma_{pq}^{\text{C.S.}} && \text{wenn } \chi_p \text{ und } \chi_q \text{ verschiedene Orbitale desselben Atoms sind,} \\ \gamma_{pq} &= 0,8 \gamma_{pq}^{\text{C.S.}} && \text{wenn } \chi_p \text{ und } \chi_q \text{ auf Nachbaratomen definiert sind,} \\ \gamma_{pq} &= 0,9 \gamma_{pq}^{\text{C.S.}} && \text{wenn } \chi_p \text{ und } \chi_q \text{ auf übernächsten Nachbarn definiert sind,} \\ \gamma_{pq} &= \gamma_{pq}^{\text{C.S.}} && \text{in allen übrigen Fällen.} \end{aligned}$$

5. Berechnungen an Formaldehyd

a) Eingabedaten

Die Eingabedaten für die Berechnung an Formaldehyd sind in Tab. 1 zusammengestellt. Als nichtdiagonale Elemente in Matrix a) erscheinen die Reso-

Tabelle 1. *Eingabedaten für Formaldehyd*

	s_{H_1}	s_{H_2}	s_C	s_O	p_{zC}	p_{yC}	p_{zC}	p_{zO}	p_{yO}	p_{zO}
a) <i>Rumpfmatrix</i>										
s_{H_1}	-13,60		- 8,28		- 5,89		- 3,54			
s_{H_2}		-13,60	- 8,28		5,89		- 3,54			
s_C			-21,34	- 5,67						- 4,63
s_O				-50,75			6,91			
p_{zC}					-10,95			- 3,28		
p_{yC}						-10,95			- 3,28	
p_{zC}							-10,95			4,54
p_{zO}								-31,73		
p_{yO}									-17,21	
p_{zO}										-17,21
b) <i>Werte von γ_{pq}</i>										
s_{H_1}	12,85	6,62	9,00	6,36	9,56	8,54	8,92	6,34	6,27	6,50
s_{H_2}		12,85	9,00	6,36	9,56	8,54	8,92	6,34	6,27	6,50
s_C			12,23	9,00	11,24	11,24	11,24	8,75	8,75	9,46
s_O				15,45	8,45	8,45	10,05	15,70	15,70	15,70
p_{zC}					10,65	10,78	10,78	8,32	8,16	8,86
p_{yC}						10,65	10,78	8,16	8,32	8,86
p_{zC}							10,65	9,72	9,72	10,70
p_{zO}								14,52	15,10	15,10
p_{yO}									14,52	15,10
p_{zO}										14,52
c) <i>Besetzungszahlen Z_p ($\sum Z_p = 12$)</i>										
	1.	1.	1.	2.	1.	1.	1.	2.	1.	1.

Die Molekülgeometrie wurde wie folgt angenommen: Bindungslängen C - H: 1,12 Å, C - O: 1,21 Å; Bindungswinkel H - C - O: 121°

nanzintegrale β_{pq} , welche gleich dem entsprechenden Überlappungsintegral S_{pq} (aus den Tabellen von COOLEY und SAHNI [2]) mal dem Faktor $\mu = 15.0$ eV gesetzt wurden. Damit wurde die beste Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt. Als diagonale Matrixelemente sind die Werte des Ionisationspotentials des betreffenden Orbitals angeführt. Da die Orbitale s_0 und $p_{x,0}$ doppelt besetzt sind, müssen für I_p Werte angenommen werden, welche einer zweifachen Ionisation entsprechen:

$$I_p = I'_p + \gamma_{pp}.$$

I'_p sei der von SKINNER und PRITCHARD [20] gegebene Wert für einfache Ionisation. Somit finden wir:

$$I_{s_0} = 35,30 + 15,45 = 50,75 \text{ eV}; I_{p_{x,0}} = 17,21 + 14,52 = 31,73 \text{ eV}.$$

b) Resultate

In Fig. 1 werden die nach den verschiedenen Methoden berechneten Übergangsenergien mit dem Experiment verglichen. Der langwelligste Übergang hat

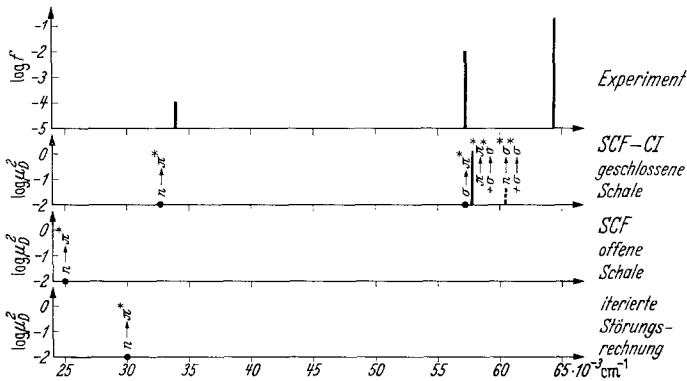


Fig. 1. Experimentelle und theoretische Übergangsenergien und Intensitäten in Formaldehyd

in Übereinstimmung mit der üblichen Zuordnung $n - \pi^*$ Charakter. Der berechnete $\sigma - \pi^*$ Übergang bei $57,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ hat in unserer Näherung kein Übergangsmoment. In Wirklichkeit ist er erlaubt und könnte dem bei $57,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ beobachteten Absorptionsmaximum zugeordnet werden. Wegen der Unsicherheit in den Energieberechnung ist aber die Zuordnung zu dem nach unseren Rechnungen bei $60,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ liegenden $n - \sigma^*$ -Übergang nicht ausgeschlossen. Dieser Übergang enthält eine kleine $\sigma - \sigma^*$ Beimischung. Bisher wurden beide Zuordnungen diskutiert. Der bei $64,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ beobachtete, als $\pi - \pi^*$ interpretierte Übergang erscheint bei der getroffenen Parameterwahl in der SCF-CI Rechnung bei $57,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ etwas zu langwellig. Der in Fig. 1 notierte $\sigma - \sigma^*$ Anteil am Übergangsmoment beträgt 12%. Die kurzwelligen Übergänge werden später auch nach der iterierten Störungsrechnung ermittelt werden.

In Fig. 2 sind die Ladungsverteilungen für den Grundzustand und für den $n - \pi^*$ Anregungszustand entsprechend den verschiedenen Näherungen veranschaulicht. Bei unserer Parameterwahl beträgt das Dipolmoment im Grundzustand $-2,64 \text{ D}$, was mit dem experimentellen Wert $2,34 \pm 0,02 \text{ D}$ (6) gut

übereinstimmt. Man kann es als aus $-2,04$ D π -Anteil und $-0,60$ D σ -Skelett-Anteil zusammengesetzt betrachten. Berechnet man die Ladungsverteilung im $n - \pi^*$ Zustand mit Hilfe der SCF-Orbitale des Grundzustandes ohne Konfigurationswechselwirkung, so ergibt sich ein π -Dipolmoment von $-1,08$ D und ein Skelettanteil von $+1,16$ D. Diese Ladungsverteilung ändert sich bei Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung mit einfach angeregten Zuständen unwesentlich, weil die zur Beschreibung der Ladungsreorganisation wichtigen, zum Grundzustand doppelt angeregten Zustände nicht berücksichtigt werden. Das berechnete totale Dipolmoment von $+0,08$ D resp. $+0,43$ D stimmt ent-

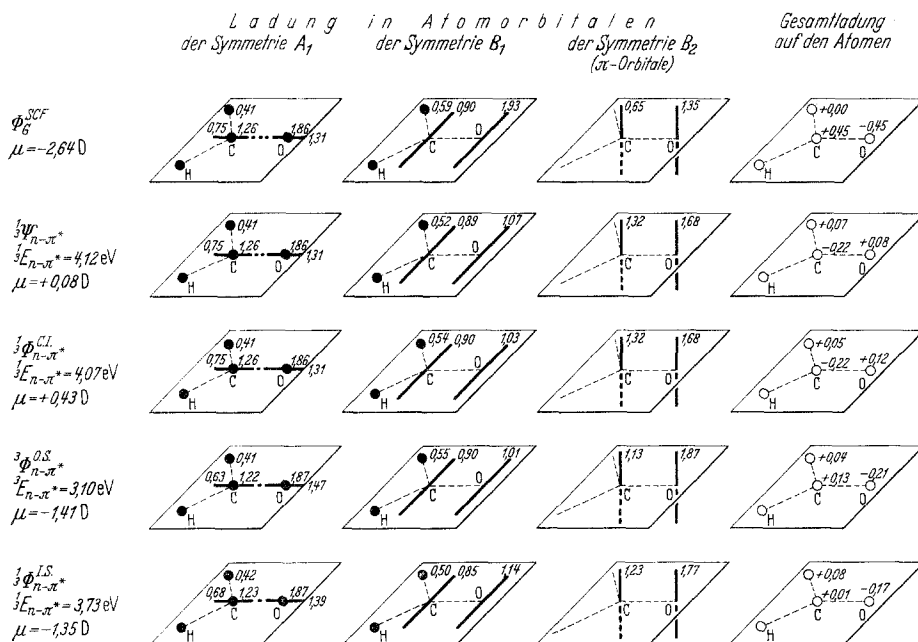


Fig. 2. Ladungsverteilungen für den Grundzustand und für den $n \rightarrow \pi^*$ Anregungszustand von Formaldehyd berechnet nach verschiedenen Näherungen

sprechend schlecht mit dem von FREEMAN und KLEMPERER [6] aus dem Stark-Effekt des $n - \pi^*$ -Übergangs ermittelten Dipolmoment von $-1,56 \pm 0,07$ D für diesen Zustand überein. Erst in der SCF-Berechnung mit offener Schale oder bei iterierter Störungsrechnung kommt zum Ausdruck, daß die π - und auch die σ -Elektronen in Richtung des durch Abgabe eines n -Elektrons in das π -System elektro-negativer gewordenen Sauerstoffatoms verschoben werden. Bei der SCF-Berechnung mit offener Schale wird das π -Dipolmoment $-2,15$ D, das Dipolmoment des σ -Skelettes $+0,74$ D, welche sich in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu $-1,41$ D addieren. Gegenüber der unter Vernachlässigung der Ladungsreorganisation durchgeführten Rechnung ergibt sich somit eine Polarisierung der π -Elektronen, welche $-1,07$ D entspricht und eine zusätzliche Polarität des σ -Skeletts von $-0,42$ D. Bei iterierter Störungsrechnung wird mit einfachen Mitteln annähernd dasselbe Gesamtdipolmoment gefunden. Dieses setzt sich aber

Tabelle 2. Molekülorbitale für den Grundzustand von Formaldehyd, berechnet nach der SCF-PPP-Methode

φ_j	Symmetrie	s_{H_1}	s_{H_2}	s_C	s_O	$p_{x,C}$	$p_{y,C}$	$p_{z,C}$	$p_{x,O}$	$p_{y,O}$	$p_{z,O}$	ϵ (eV)
1	σ	A_1	0,1369	0,4711	0,8295	0	0	-0,2089	0	0	0,1048	-36,65
2	σ	A_1	0,3989	0,6274	-0,4353	0	0	0,2836	0	0	0,1348	-28,47
3	σ	B_1	0,4740	0	0	0,6640	0	0	0,3315	0	0	-21,20
4	σ	A_1	0,1692	-0,1121	0,2312	0	0	0,5026	0	0	-0,7501	-17,24
5	π	B_2	0	0	0	0	0,5679	0	0	0,8231	0	-14,92
6	π	B_1	-0,2623	0,2623	0	-0,0870	0	0	0,9246	0	0	-13,74
7	π^*	B_2	0	0	0	0	0,8231	0	0	-0,5679	0	+ 0,42
8	σ^*	A_1	0,2533	0,2533	-0,4952	0	0	0,4947	0	0	0,5659	+ 4,94
9	σ^*	B_1	-0,4545	0,4545	0	0,7427	0	0	-0,1880	0	0	+ 6,31
10	σ^*	A_1	0,4790	0,4790	-0,3557	0	0	-0,6170	0	0	-0,1624	+ 6,82

Tabelle 3. Molekülorbitale für den $n \rightarrow \pi^*$ Triplettzustand von Formaldehyd, berechnet nach der "restricted-open-shell"-SCF-PPP-Methode

φ_j	Symmetrie	s_{H_1}	s_{H_2}	s_C	s_O	$p_{x,C}$	$p_{y,C}$	$p_{z,C}$	$p_{x,O}$	$p_{y,O}$	$p_{z,O}$	ϵ (eV)
1	σ	A_1	0,1023	0,1023	0,3954	0	0	-0,2094	0	0	0,0968	-37,82
2	σ	A_1	0,4058	0,4058	0,6704	-0,3598	0	0,2406	0	0	0,1840	-28,14
3	σ	B_1	0,5074	-0,5074	0	0,6694	0	0	0,1925	0	0	-19,98
4	σ	A_1	0,1764	0,1764	-0,0522	0	0	0,4601	0	0	-0,8304	-18,45
5	π	B_2	0	0	0	0	0,3667	0	0	0,9303	0	-16,61
6	π	B_1	-0,1802	0,1802	0	-0,0049	0	0	0,9670	0	0	- 8,34
7	π^*	B_2	0	0	0	0	0,9303	0	0	-0,3667	0	- 4,26
8	σ^*	A_1	0,2148	0,2148	-0,4786	0	0	0,5974	0	0	0,5081	+ 4,64
9	σ^*	B_1	-0,4584	0,4584	0	0,7429	0	0	-0,1671	0	0	+ 6,67
10	σ^*	A_1	0,4976	0,4976	-0,4030	0	0	-0,5742	0	0	-0,0949	+ 7,25

Tabelle 4. Molekülorbitale für den $n \rightarrow \pi^*$ Zustand (Singulett oder Triplett) von Formaldehyd, berechnet mit iterierter Störungsrechnung

φ_j	Symmetrie	δ_{H_1}	δ_{H_2}	δ_C	δ_O	$p_{x,C}$	$p_{y,C}$	$p_{z,C}$	$p_{x,O}$	$p_{y,O}$	$p_{z,O}$	ϵ (eV)
1	σ	0,9035	0,0935	0,3797	0,8856	0	0	-0,2169	0	0	0,0845	-35,17
2	σ	0,4102	0,4102	0,6802	-0,3387	0	0	0,2334	0	0	0,1778	-28,83
3	σ	0,4584	-0,4584	0	0	0,6450	0	0	0,4049	0	0	-21,41
4	σ	0,1775	0,1775	-0,0801	0,1877	0	0	0,4893	0	0	-0,8100	-16,37
5	π	B_2	0	0	0	0	0	0	0	0,8749	0	-14,09
6	π	B_1	-0,2920	0	0	-0,1487	0	0	0	0	0	-12,52
7	π^*	B_2	0	0	0	0	0,8749	0	0	-0,4844	0	+ 0,27
8	σ^*	A_1	0,1848	0,1848	-0,4541	0	0	0,6006	0	0	0,5488	
9	σ^*	B_1	-0,4516	0,4516	0	0,7504	0	0	-0,1705	0	0	
10	σ^*	A_1	0,5057	0,5057	-0,4252	0	0	-0,5483	0	0	-0,0711	

aus $-1,57$ D π -Moment und $+0,22$ D Skelettmoment zusammen. In dieser Rechnung erscheint daher das π -Moment gegenüber dem Zustand ohne Ladungsreorganisation um $-0,49$ D vergrößert, während sich das σ -Moment infolge Ladungsverschiebungen um $-0,94$ D verändert hat.

c) Vergleich

mit den Resultaten anderer Autoren

SIDMAN [19] erhielt aus PPP-SCF-Rechnungen, in welche nur die π -Elektronen explizit eingingen, sehr gute Resultate für $\pi - \pi^*$ Übergangsenergien. Der $n - \pi^*$ -Übergang konnte durch Anpassung der Energie der n -Elektronen für eine Reihe von Carbonyl-Verbindungen mit dem Experiment in angenäherte Übereinstimmung gebracht werden. Das von SIDMAN berechnete π -Dipolmoment im Grundzustand beträgt $-0,9$ D (gegenüber unserem Wert $-2,04$ D) und hängt stark von der etwas willkürlich festgelegten Differenz der Energieparameter für das C- und das O-Atom ab. Für die Reorganisation der σ -Elektronen bei $n - \pi^*$ Anregung wurden keine numerischen Daten gegeben.

PARKS und PARR [15] behandeln Formaldehyd als Sechs-Elektronen-System. Für die Ladungsreorganisation wurden in dieser Arbeit außerordentlich stark divergierende Resultate gefunden. Der unserem Parametersatz ähnlichste führte bei $n - \pi^*$ Anregung auf eine verschwindend kleine Korrektur des π -Dipolmoments, während die σ -Bindungselektronen den Elektronendefekt auf dem O-Atom etwas kompensieren. Es ist schwer verständlich, daß die Polarisierbarkeit der σ -Elektronen wesentlich größer als diejenige der π -Elektronen sein sollte.

Ab initio Rechnungen an Formaldehyd unter Berücksichtigung aller 16-Elektronen wurden von FOSTER und BOYS [5] und von GOODFRIEND, BIRSS

und DUNCAN [7] durchgeführt. FOSTER und BOYS behandeln nur den Grundzustand. Das Dipolmoment wird zu $-1,1$ D ermittelt. GOODFRIEND *et al.* fanden für den Grundzustand ein positives Dipolmoment von $0,62$ D. Die Energien der angeregten Zustände weichen, wahrscheinlich weil die Zweizentrenintegrale ohne Korrelationskorrektur verwendet wurden, stark von den experimentellen Werten ab.

Wir danken der CIBA AG Basel für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner sind wir Herrn F. VEILLON für wertvolle Mitarbeit bei der Entwicklung der Maschinen-Programme für die Univac III der CIBA AG zu großem Dank verpflichtet.

Anmerkung bei der Korrektur: Eben sind Untersuchungen von J. A. POPLE, D. P. SANTRY und G. A. SEGAL [J. chem. Phys. **43**, 129, 136 (1965)] erschienen, welche im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit von Interesse sind. Diese Autoren haben darauf hingewiesen, daß bei vollständiger Vernachlässigung der differentiellen Überlappung die Resultate von PPP-Rechnungen in bezug auf eine Transformation der Atomorbitale invariant sind.

Berechnungen für den Grundzustand von Formaldehyd ergaben ein Dipolmoment von $1,27$ D, welches hauptsächlich durch eine Verschiebung der σ -Elektronen bedingt ist.

Anhang: Angeregte Konfigurationen und das Theorem von BRILLOUIN

Analog zu einem Beweis des Theorems von BRILLOUIN [1] durch KOTANI und Mitautoren [10] kann man zeigen, daß das Matrixelement des Hamiltonoperators zwischen der Funktion ${}^3\Phi_{i \rightarrow k}^{\text{O.S.}}$, berechnet nach dem SCF-Verfahren für Moleküle mit offener Elektronenschale und einer Funktion

$${}^3\Psi'_{i \rightarrow k \ j \rightarrow k} = \frac{1}{\sqrt{2(2N)!}} (\det | \dots \varphi'_i \cdot \alpha \ \varphi'_j \cdot \beta \dots \varphi'_k \cdot \alpha \ \varphi'_k \cdot \beta \dots | \\ - \det | \dots \varphi'_j \cdot \alpha \ \varphi'_i \cdot \beta \dots \varphi'_k \cdot \alpha \ \varphi'_k \cdot \beta \dots |)$$

verschwinden muß. Man braucht hierzu nur in ${}^3\Phi_{i \rightarrow k}^{\text{O.S.}}$ das Orbital φ'_j durch $\varphi'_j + \lambda\varphi'_k$ und, aus Orthogonalitätsgründen, φ'_k durch $\varphi'_k - \lambda\varphi'_j$ zu ersetzen und dann zu verfahren wie oben.

Ersetzt man in ${}^3\Phi_{i \rightarrow k}^{\text{O.S.}}$ jedoch φ'_j durch $\varphi'_j + \lambda' \varphi'_l$ ($i \neq j$, $k \neq l$) und entwickelt man die Determinanten von ${}^3\Phi_{i \rightarrow k}^{\text{O.S.}}$, so erhält man zur Beschreibung des Zustandes $\Psi'_{i \rightarrow k \ j \rightarrow l}$ die Slaterdeterminanten

$$\det | \dots \varphi'_i \cdot \alpha \ \varphi'_k \cdot \beta \ \varphi'_j \cdot \alpha \ \varphi'_l \cdot \beta \dots |, \quad \det | \dots \varphi'_i \cdot \alpha \ \varphi'_k \cdot \beta \ \varphi'_j \cdot \beta \ \varphi'_l \cdot \alpha \dots |, \\ \det | \dots \varphi'_i \cdot \beta \ \varphi'_k \cdot \alpha \ \varphi'_j \cdot \alpha \ \varphi'_l \cdot \beta \dots | \text{ und } \det | \dots \varphi'_i \cdot \beta \ \varphi'_k \cdot \alpha \ \varphi'_j \cdot \beta \ \varphi'_l \cdot \alpha \dots |.$$

Es fehlen die ebenfalls notwendigen Determinanten

$$\det | \dots \varphi'_i \cdot \alpha \ \varphi'_k \cdot \alpha \ \varphi'_j \cdot \beta \ \varphi'_l \cdot \beta \dots | \text{ und } \det | \dots \varphi'_i \cdot \beta \ \varphi'_k \cdot \beta \ \varphi'_j \cdot \alpha \ \varphi'_l \cdot \alpha \dots |$$

(zum Aufbau von $\Psi'_{i \rightarrow k \ j \rightarrow l}$ siehe EYRING, WALTER, KIMBALL [3] p. 232 ff.).

Man kann deshalb nicht beweisen, daß auch das Matrixelement $\langle {}^3\Phi_{i \rightarrow k}^{\text{O.S.}} | H | \Psi'_{i \rightarrow k \ j \rightarrow l} \rangle$ verschwinden müsse. Im Gegenteil: ein SCF-Verfahren für den angeregten Zustand $\Phi_{i \rightarrow k}$ kann die Konfiguration $\Psi'_{i \rightarrow k, j \rightarrow l}$ nicht vollständig berücksichtigen.

Literatur

- [1] BRILLOUIN, L.: Actualités sci. et ind. No. **71**, 159, 160 (1933-34).
 [2] COOLEY, J. W., and R. C. SAHNI: NASA-TN-D 146 (1958).
 [3] EYRING, H., J. WALTER, and G. E. KIMBALL: Quantum Chemistry, 11. Aufl. New York: Wiley 1963.
 [4] FISCHER-HJALMARS, I.: J. chem. Physics **42**, 1962 (1965).

- [5] FOSTER, J. M., and S. F. BOYS: Rev. mod. Physics **32**, 303 (1960).
- [6] FREEMAN, D. E., and W. A. KLEMPERER: 8th European Congress on Molecular Spectroscopy, Copenhagen 1965.
- [7] GOODFRIEND, P. L., F. W. BIRSS, and A. B. F. DUNCAN: Rev. mod. Physics **32**, 307 (1960).
- [8] HAMANO, H.: Bull. chem. Soc. Japan **37**, 1574 (1964).
- [9] HOFFMANN, R.: J. chem. Physics **39**, 1397; **40**, 2474, 2480, 2745 (1963-64).
- [10] KOTANI, M., K. OHNO, und K. KAYAMA: Handbuch der Physik, Bd. XXXVII/2 Moleküle 2. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1961.
- [11] LABHART, H., u. G. WAGNIÈRE: Helv. chim. Acta **46**, 1314 (1963).
- [12] LYKOS, P. G., and R. G. PARR: J. chem. Physics **24**, 1166 (1956).
- [13] McEWEN, K. L.: J. chem. Physics **34**, 547 (1961).
- [14] PARISER, R., and R. G. PARR: J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).
- [15] PARKS, J. M., and R. G. PARR: J. chem. Physics **32**, 1657 (1960).
- [16] POHL, A., R. REIN und K. APPEL: J. chem. Physics **41**, 3385 (1964).
- [17] POPLI, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- [18] ROTHHAAN, C. C. J.: Rev. mod. Physics **32**, 179 (1960).
- [19] SIDMAN, J.: J. chem. Physics **27**, 429 (1957).
- [20] SKINNER, H. A., and H. O. PRITCHARD: Trans. Faraday Soc. **49**, 1254 (1953).

(Eingegangen am 29. November 1965/19. Januar 1966)