

Die horizontale Korrelation in π -Elektronensystemen und ihre Beschreibung durch Elektronenpaarfunktionen

I. Das Butadien

VOLKER STAEMMLER und WERNER KUTZELNIGG

Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Universität Göttingen

Eingegangen am 14. August 1967

Different types of pair functions (geminal products and their linear combinations) are tested with respect to their ability to describe the "horizontal correlation" of the π -electrons of butadiene. The validity of the π -electron approximation is not discussed and "full configuration interaction" within the limited LCAO basis is used as the *standard* to which the model calculations are referred. An APSG-function (APSG = antisymmetrized product of strongly orthogonal geminals) built up from equivalent (*localized*) geminals, which contains only *one* variational parameter is able to account for about 90% of the "horizontal correlation energy". Both APSG and APIG functions constructed from *delocalized* geminals, are much less favorable. Criteria of the goodness of an approximate wave function are a) the energy b) comparison of its one- and two-particle density matrices with those obtained from "full CI". The good results with the localized APSG function are related to the fact that electron correlation between electrons of opposite spin is (in this molecule) essential only within either of the "double bonds" of the "canonical structure". The pertinent results are quite insensitive to different parametrization of the integrals.

Verschiedene Paarfunktionsansätze (Geminal-Produkt-Funktionen und Linearkombinationen von solchen) werden im Hinblick auf ihre Brauchbarkeit zur Beschreibung der „horizontalen Korrelation“ der π -Elektronen des Butadiens untersucht. Die Gültigkeit der π -Elektronennäherung wird dabei nicht diskutiert, und die Ergebnisse verschiedener Modellansätze werden auf die „vollständige Konfigurationswechselwirkung“ mit der beschränkten LCAO-Basis als *Standard* bezogen. Mit einer APSG-Funktion (APSG = antisymmetrisiertes Produkt stark orthogonaler Geminalen), aufgebaut aus äquivalenten (*lokalisierten*) Geminalen, die nur *einen* Variationsparameter enthält, ergeben sich etwa 90% der „horizontalen Korrelationsenergie“. Sowohl APSG- als APIG-Funktionen (APIG = antisymmetrisiertes Produkt identischer Geminalen), die aus *delokalisierten* Geminalen aufgebaut sind, erweisen sich als wesentlich weniger günstig. Als Kriterium für die Güte eines Näherungsansatzes wird einmal die Energie herangezogen, zum anderen werden die Einteilchen- und Zweiteilchen-Dichtematrizen mit denen einer „vollständigen Konfigurationswechselwirkung“ verglichen. Die Brauchbarkeit des APSG-Ansatzes mit lokalisierten Geminalen hängt damit zusammen, daß die Korrelation der Elektronen mit gleichem Spin (im Butadien) nur innerhalb je einer Doppelbindung der „kanonischen“ Strukturformel eine wesentliche Rolle spielt. Verschiedene Parametrisierung der Integrale ändert die relativen Ergebnisse nicht wesentlich.

Mise à l'épreuve de l'aptitude de différents types de fonctions de paires (produits de géminales et leurs combinaisons linéaires) à la description de la „corrélation horizontale“ des électrons π du butadiène. La validité de l'approximation π n'est pas mise en cause; „l'interaction de configuration complète“ permise par la base limitée d'orbitales atomiques est utilisée comme *référence* à laquelle sont comparés les divers modèles de calcul. Une fonction APSG (APSG = antisymmetrized product of strongly orthogonal geminals) construite à l'aide de

géminales équivalentes (*localisées*), et ne contenant qu'un seul paramètre variationnel, permet de rendre compte d'environ 90% de „l'énergie de corrélation horizontale“. Les fonctions APSG et APIG construites à l'aide de géminales *délocalisées*, sont beaucoup moins favorables. Les critères de qualité d'une fonction d'onde approchée sont: a) l'énergie, b) la comparaison des matrices densité à une et à deux particules avec celles obtenues à partir de l'„I.C. complète“.

Les bons résultats obtenus à l'aide de la fonction APSG localisée sont reliés à ce que la corrélation électronique entre électrons de spins contraires n'est essentielle (dans cette molécule) qu'au sein des „doubles liaisons“ de la „structure canonique“. Les résultats obtenus sont pratiquement insensibles aux différentes paramétrisations des intégrales.

1. Einleitung

In den letzten Jahren haben die sog. Geminalproduktfunktionen (Paarfunktionsansätze) [16] besondere Bedeutung für die quantenmechanische Beschreibung atomarer und molekularer Systeme gewonnen. Wellenfunktionen dieser Art haben eine recht einfache Form, ermöglichen aber eine weit bessere Beschreibung als das Hartree-Focksche Modell. Außerdem kommen sie der chemischen Anschauung weitgehend entgegen; so kann man etwa jedes Elektronenpaar einer kovalenten Bindung durch eine Paarfunktion beschreiben und die Gesamtwellenfunktion des Systems aus solchen Paarfunktionen aufbauen.

Außer dem klassischen Ansatz von LENNARD-JONES u. Mitarb. [16] (für den sich inzwischen die Bezeichnung APSG = antisymmetrisiertes Produkt stark orthogonaler Geminaler eingebürgert hat) sind noch eine Reihe anderer Elektronenpaarmodelle [3, 5, 6, 28, 29, 36, 37] vorgeschlagen worden. Während ersterer sich insbesondere bei Systemen mit gut *lokalisierten* Elektronenpaaren (z. B. Be, LiH [1]), nicht aber bei Systemen mit delokalisierten Elektronen (z. B. π -Elektronen im Benzol [11]) bewährt hat, kann man evtl. hoffen, daß andere ähnlich einfache Paaransätze zur Beschreibung delokalisierter Elektronenpaare geeignet sind.

Um diese Frage etwas genauer zu untersuchen, haben wir in einfachen π -Elektronensystemen wie Butadien und Benzol die „horizontale“ Korrelation der π -Elektronen mit verschiedenen Elektronenpaaransätzen berechnet. In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst die Ergebnisse für das Butadien mit seinen beiden räumlich recht gut getrennten π -Elektronenpaaren zusammengestellt und diskutiert werden.

π -Elektronensysteme wie Butadien und Benzol sind für einen solchen Vergleich der verschiedenen Paaransätze besonders gut geeignet. Beschränkt man sich nämlich — wie das im folgenden stets vorausgesetzt ist — von vornherein auf die Behandlung der π -Elektronen im festen σ -Gerüst in der LCAO-Näherung, so kann man ohne allzu großen Aufwand in der beschränkten Basis der π -MO's eine „vollständige“ Konfigurationswechselwirkung („full configuration interaction“ [7]) durchführen und hat damit einen eindeutig definierten Standard, mit dem man die verschiedenen anderen Näherungen vergleichen kann.

Die Korrelation, die wir durch eine solche „vollständige“ CI-Rechnung in der LCAO-Basis erfassen, wollen wir per definitionem als die „horizontale“ Korrelation der π -Elektronen bezeichnen. Anschaulich ermöglicht diese Konfigurationswechselwirkung ein Ausweichen der π -Elektronen längs des σ -Gerüsts. Die „vertikale“ Korrelation (Ausweichen der π -Elektronen senkrecht zur Molekülebene) kann nur durch Mitnahme von $3s$ -, $3p$ -, $3d$ - sowie höheren AO's an den

Kohlenstoffatomen erfaßt werden. Man muß sich natürlich darüber im klaren sein, daß die Korrelation herkömmlicherweise in bezug auf eine molekulare Hartree-Fock-Rechnung und nicht eine LCAO-MO-SCF-Rechnung definiert ist und daß die Gesamtkorrelation außer einer Korrelation des Rumpfes und des π -Elektronensystems auch noch eine Intergruppen-Korrelation enthält. Wir verzichten hier darauf, den Zusammenhang mit der Korrelation in diesem strengeren Sinne herzustellen, und beschränken uns bewußt auf das vereinfachte Modell der π -Elektronen-Näherung, ohne dessen Zulässigkeit zu diskutieren.

2. Paaransätze

a) Semiempirische Integralwerte

Im allgemeinen bedient man sich bei Rechnungen an π -Elektronensystemen der Näherung der *verschwindenden differentiellen Überlappung* ("zero differential overlap" [14]) und wählt semiempirische Werte für die dann noch von Null verschiedenen Integrale. Dadurch wird erstens die Rechnung wesentlich vereinfacht, zweitens kann man den Einfluß von σ -Gerüst und Elektronenkorrelation durch geeignete Wahl der semiempirischen Integralwerte teilweise berücksichtigen.

Wir haben unsere Rechnung mit folgenden drei in Tab. 1 zusammengestellten Parametersätzen für trans-Butadien durchgeführt [5]:

1. PP (Pariser-Parr-Integrale [32]);
2. M (Mataga-Integrale [25]);
3. T (theoretische Integrale [33]).

Zu jedem dieser drei Parametersätze gehört ein eigener Vergleichsstandard („vollständige“ CI-Rechnung). Entsprechend treten drei Werte für die „horizontale Korrelationsenergie“ auf; die für bestimmte Modellansätze berechneten Energieniedrigungen gegenüber dem SCF-LCAO-MO-Modell werden sinnvollerweise in Prozenten der gleicher Parameterwahl entsprechenden „horizontalen Korrelationsenergie“ angegeben.

Tabelle 1. *Semiempirische Integralwerte für trans-Butadien (in eV)*

	PP [32]	M [25]	T [33]
α_1	-27,678 41	-23,228 3	-29,504 8
α_2	-31,088 15	-25,539 4	-34,355 8
β_{12}	- 2,92	- 2,55	- 3,20
β_{13}	0	0	0 $\frac{1}{2}$
β_{14}	0	0	0
β_{23}	- 1,68	- 2,13	- 2,37
γ_{11}	10,530 00	10,840 0	17,289 2
γ_{12}	7,375 40	5,376 1	9,015 2
γ_{13}	5,338 67	3,779 3	5,482 4
γ_{14}	3,744 34	2,852 9	3,787 2
γ_{23}	7,154 00	5,164 0	8,638 2

b) MO's und Geminale

In Tab. 2 sind die vier aus den vier $2p\pi$ -AO's konstruierbaren kanonischen SCF-LCAO-MO's des *trans*-Butadiens, ihr Symmetrieverhalten bezüglich C_{2h} und ihre Orbitalenergien ε_i angegeben. Die Wellenfunktion des Grundzustandes schreibt sich dann in der SCF-LCAO-MO-Näherung als (normierte) Determinante

$$\Psi^{\text{SCF}}(1, 2, 3, 4) = |\psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \psi_2(3) \bar{\psi}_2(4)|, \quad (1)$$

wobei β -Spin durch einen Querstrich angedeutet wird.

Tabelle 2. SCF-LCAO-MO's des *trans*-Butadiens

	$\psi_1 = a(\varphi_1 + \varphi_4) + b(\varphi_2 + \varphi_3)$	a_u
	$\psi_2 = b(\varphi_1 - \varphi_4) + a(\varphi_2 - \varphi_3)$	b_g
	$\psi_3 = b(\varphi_1 + \varphi_4) - a(\varphi_2 + \varphi_3)$	a_u
	$\psi_4 = a(\varphi_1 - \varphi_4) - b(\varphi_2 - \varphi_3)$	b_g
	PP	M
α	0,443 657	0,413 535
b	0,550 607	0,573 576
		T
ε_1	-13,652 28	-12,423 20
ε_2	-11,609 69	- 9,928 10
ε_3	- 0,300 31	- 1,671 90
ε_4	1,742 27	0,823 20
		6,728 98

Man kann durch eine unitäre Transformation der kanonischen SCF-MO's zu den sog. „äquivalenten“ Orbitalen [23, 24] übergehen:

$$\begin{aligned} \chi_1^A &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) \\ \chi_1^B &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) \\ \chi_2^A &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3 + \psi_4) \\ \chi_2^B &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3 - \psi_4) \end{aligned} \quad \begin{array}{c} \text{A} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \end{array} \quad (1a)$$

χ_1^A und χ_2^A sind weitgehend in der einen π -Bindung A, χ_1^B und χ_2^B in B lokalisiert; diese äquivalenten Orbitale sind also geeignet, lokalisierte π -Bindungen auf eine einfache Weise zu beschreiben. Bei dieser unitären Transformation ändert sich natürlich die SCF-Determinante (1) nicht.

Da wir Geminalproduktfunktionen konstruieren wollen, geben wir in der Tab. 3 alle möglichen aus den MO's ψ_i ($i = 1, \dots, 4$) aufgebauten, symmetrieadaptierten Basis-Geminale mit ihrem Transformationsverhalten bezgl. C_{2h} und der Symmetrie gegenüber Elektronenvertauschung an.

Ebenso können wir aus den äquivalenten Orbitalen Geminale aufbauen, die man sinngemäß „äquivalente Geminale“ nennen muß und die die in den Bindungen lokalisierten Elektronenpaare beschreiben. Diese sind:

$$\begin{aligned} \chi_1^A \chi_1^A; \chi_2^A \chi_2^A; \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1^A \chi_2^A \pm \chi_2^A \chi_1^A) \\ \chi_1^B \chi_1^B; \chi_2^B \chi_2^B; \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1^B \chi_2^B \pm \chi_2^B \chi_1^B). \end{aligned} \quad (2)$$

Tabelle 3. *Symmetriangepaßte Geminale*

A_g	$\psi_1 \psi_1; \quad \psi_2 \psi_2; \quad \psi_3 \psi_3; \quad \psi_4 \psi_4$	s
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \psi_3 + \psi_3 \psi_1); \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 \psi_4 + \psi_4 \psi_2)$	
A_g	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \psi_3 - \psi_3 \psi_1); \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 \psi_4 - \psi_4 \psi_2)$	a
B_u	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \psi_2 + \psi_2 \psi_1); \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \psi_4 + \psi_4 \psi_1)$	s
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3 \psi_2 + \psi_2 \psi_3); \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3 \psi_4 + \psi_4 \psi_3)$	
B_u	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \psi_2 - \psi_2 \psi_1); \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \psi_4 - \psi_4 \psi_1)$	a
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3 \psi_2 - \psi_2 \psi_3); \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3 \psi_4 - \psi_4 \psi_3)$	

s bedeutet „symmetrisch“, a „antisymmetrisch“
bzgl. Elektronenvertauschung.

Als lokalisierte Geminale sind sie natürlich nicht symmetrieadaptiert; es lassen sich die entsprechenden symmetrieadaptierten Linearkombinationen aber leicht anschreiben. Totalsymmetrisch sind z. B. die Geminale:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1^A \chi_1^A + \chi_1^B \chi_1^B); \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2^A \chi_2^A + \chi_2^B \chi_2^B) \quad (3)$$

usw.

c) Variationsansätze

Ein Geminalproduktansatz für ein $2n$ -Elektronensystem hat im allgemeinen die Form

$$\Psi(1, \dots, 2n) = \mathcal{A} \prod_{R=1}^n \overline{g}_R(2R-1, 2R), \quad (4)$$

wo die $\overline{g}_R(2R-1, 2R)$ Geminale (antisymmetrische, auf 1 normierte Zweielektronenfunktionen) sind, die so zu variieren sind, daß der mit $\Psi(1, \dots, 2n)$ berechnete Energieerwartungswert minimal wird. Die wichtigsten Spezialfälle des Ansatzes (4) sind

1. der APSG-Ansatz [16], bei dem die Geminale \overline{g}_R zueinander stark orthogonal sind, d. h.

$$\int \overline{g}_R^*(1, 2) \overline{g}_S(2, 3) d\tau_2 = 0 \quad \text{für } R \neq S; \quad (5)$$

2. der APIG-Ansatz (antisymmetrisiertes Produkt identischer Geminale) [3, 6, 10], bei dem alle Geminale $\overline{g}_R (R = 1, \dots, n)$ identisch sind.

Für diese beiden Fälle sind Integrodifferentialgleichungen zur Bestimmung der besten Geminale abgeleitet [10, 17, 18, 22] und auch praktisch angewendet worden [1].

Im Rahmen der beschränkten Basis der LCAO-MO-Näherung für die π -Elektronen können wir diese Integrodifferentialgleichungen umgehen, da die auftretenden Geminalproduktfunktionen so wenig variable Parameter enthalten,

daß es günstiger ist, die Energie unmittelbar nach diesen Parametern zu minimieren.

A priori gibt es eine Vielfalt von Möglichkeiten, aus den π -AO's (bzw. den SCF-MO's) des Butadiens Geminale g_R und hieraus Geminalproduktfunktionen der Symmetrie 1A_g des Grundzustandes aufzubauen.

Symmetrieadaptierte Geminale lassen sich als Linearkombinationen der Basisgeminale der Tab. 3 leicht konstruieren. So ist

$$g_i(1, 2) = a_i |\psi_1 \bar{\psi}_1| + b_i |\psi_2 \bar{\psi}_2| + c_i |\psi_3 \bar{\psi}_3| + d_i |\psi_4 \bar{\psi}_4| + \\ + e_i \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1 \bar{\psi}_3| - |\bar{\psi}_1 \psi_3|) + f_i \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_2 \bar{\psi}_4| - |\bar{\psi}_2 \psi_4|) \quad (6)$$

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 + e_i^2 + f_i^2 = 1 \quad (6a)$$

das allgemeinste totalsymmetrische (1A_g) Geminal, das aus den ψ_i aufgebaut werden kann.

Der APIG-Ansatz $\mathcal{A}g_1(1, 2)g_1(3, 4)$ mit einem Geminal der Form (6) enthält fünf variable unabhängige Parameter, führt aber (nach Rechnungen von BRATOZ, DURAND und BESSIS [4]) nur zu einer Energieerniedrigung gegenüber (LCAO-SCF) von weniger als 50% der Korrelationsenergie. Beim APSG-Ansatz $\mathcal{A}g_1(1, 2)g_2(3, 4)$ mit solchen Geminalen führt die Forderung (5) der starken Orthogonalität der Geminale g_1 und g_2 zu zusätzlichen Bedingungen für die Koeffizienten a_i, b_i, \dots , etwa zu

$$a_1, c_1, e_1, b_2, d_2, f_2 \neq 0$$

$$a_2, c_2, e_2, b_1, d_1, f_1 = 0$$

oder z. B. zu $a_1, b_2, d_1, c_2 \neq 0$, alle anderen = 0 usw. Ein solcher Ansatz enthält [wegen der Normierung (6a)] im Maximalfall noch vier frei variierbare Parameter und eine gewisse Willkür in der Wahl der von Null verschiedenen Koeffizienten, d. h. in der Aufteilung des 1-Teilchen-Hilbertraumes in zwei komplementäre Unterräume [2]. (Beim H_2O -Molekül ist diese Frage z. B. von KLESSINGER untersucht worden [20]).

Ähnliche APIG- und APSG-Ansätze lassen sich natürlich auch aus Geminalen anderer Symmetrierassen aufbauen, was die Vielzahl solcher Geminalproduktfunktionen noch erhöht. Da man von vornherein nicht sagen kann, welche dieser vielen Funktionen das vorliegende Molekül am besten beschreiben kann, sollte man alle diese Paarfunktionen bei jedem Molekül einzeln untersuchen und evtl. schließlich durch eine Superposition eine geeignete Wellenfunktion konstruieren. Superponiert man alle möglichen solchen Funktionen, so muß man das gleiche Ergebnis wie bei einer „vollständigen“ CI-Rechnung bekommen, allerdings mit mehr Aufwand als beim herkömmlichen CI-Verfahren.

Da es uns hier darauf ankommt, mit *möglichst einfachen* Paarfunktionen eine möglichst gute Beschreibung des Butadiens zu erreichen, haben wir uns von Erfahrungen an anderen Systemen leiten lassen [1] und Geminalproduktfunktionen auf die folgende Weise konstruiert: Wir gehen davon aus, daß die natürlichen Spin-Orbitale (NSO's) einer APSG-Funktion (und auch einer APIG-Funktion) [22] gleich den NSO's der „erzeugenden“ Geminale g_R sind und daß die „stark besetzten“ NSO's in guter Näherung gleich den „besetzten“ SCF-MSO's sind bzw. aus diesen durch eine unitäre Transformation hervorgehen.

Wir identifizieren also zunächst die stark besetzten NSO's in den g_R mit den kanonischen LCAO-SCF-MSO's (und werden anschließend die NSO's in den g_R mit den äquivalenten MSO's identifizieren). Nur aus stark besetzten NSO's kann man die symmetrieadaptierten Spingeminale (7) aufbauen, wenn man $a_i = 1$ und $b_i = 0$ setzt. Beimischen je eines schwach besetzten Geminals (gleicher Symmetrie) führt dann zu folgenden Funktionen, die offenbar den verschiedenen Möglichkeiten von Paaranregungen bei kanonischen Orbitalen entsprechen:

$$\begin{aligned}
 {}^1A_g: G_1 &= a_1 | \psi_1 \bar{\psi}_1 | + b_1 | \psi_3 \bar{\psi}_3 | \\
 G_2 &= a_2 | \psi_2 \bar{\psi}_2 | + b_2 | \psi_4 \bar{\psi}_4 | \\
 {}^1B_u: G_3 &= a_3 \frac{1}{\sqrt{2}} (| \psi_1 \bar{\psi}_2 | - | \bar{\psi}_1 \psi_2 |) + b_3 \frac{1}{\sqrt{2}} (| \psi_3 \bar{\psi}_4 | - | \bar{\psi}_3 \psi_4 |) \\
 {}^3B_u: G_4^1 & \left. \begin{array}{l} \\ G_4^0 \\ G_4^{-1} \end{array} \right\} = (a_4 | \psi_1 \psi_2 | + b_4 | \psi_3 \psi_4 |) \left\{ \begin{array}{l} \alpha\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha) \\ \beta\beta \end{array} \right.
 \end{aligned} \quad (7)$$

Aus ihnen lassen sich nach der angegebenen Methode 5 totalsymmetrische 4-Elektronen-Wellenfunktionen aufbauen, nämlich:

$$\begin{aligned}
 \Phi_1 &= \mathcal{A} G_1(1, 2) G_1(3, 4) \\
 \Phi_2 &= \mathcal{A} G_2(1, 2) G_2(3, 4) \\
 \Phi_3 &= \mathcal{A} G_1(1, 2) G_2(3, 4) \\
 \Phi_4 &= \mathcal{A} G_3(1, 2) G_3(3, 4) \\
 \Phi_5 &= \mathcal{A} \frac{1}{3} \{ G_4^1(1, 2) G_4^{-1}(3, 4) - G_4^0(1, 2) G_4^0(3, 4) + G_4^{-1}(1, 2) G_4^1(3, 4) \}.
 \end{aligned} \quad (8)$$

Von diesen ist nur Φ_3 eine echte APSG-Funktion; Φ_3 bis Φ_5 enthalten (für $a_i = 1$, $b_i = 0$) die SCF-LCAO-MO-Funktion als Spezialfall. Φ_3 beschreibt in gewissem Sinne die Intraparkorrelation, Φ_4 und Φ_5 die Singulett- und Triplett-Interparkorrelation für *delokalisierte* Paare. Φ_1 und Φ_2 entsprechen *angeregten* Zuständen der Symmetrie 1A_g .

Eine Superposition dieser fünf Geminalproduktfunktionen ergibt eine Wellenfunktion, die acht frei variierbare Parameter enthält, also fast so kompliziert ist wie die „vollständige“ CI-Funktion.

Bei einem System mit gut lokalisierbaren Elektronen (wie Butadien) ist es jedoch naheliegend, nicht von den symmetrieadaptierten MO's, sondern von den *äquivalenten* MO's bzw. den äquivalenten Geminalen auszugehen. Dabei ist der Ansatz

$$\Psi(1, \dots, 4) = \mathcal{A} | \chi_1^A \bar{\chi}_1^A | | \chi_1^B \bar{\chi}_1^B | = | \chi_1^A \bar{\chi}_1^A \chi_1^B \bar{\chi}_1^B | \quad (9)$$

mit der SCF-Determinante (1) identisch. Wollen wir also über die MO-SCF-Näherung hinausgelangen, so müssen wir zu den (im Rahmen des SCF-Modells) „besetzten“ äquivalenten Geminalen $| \chi_1^R \bar{\chi}_1^R |$ „unbesetzte“ $| \chi_2^R \bar{\chi}_2^R |$ hinzumischen. Wir machen also den Ansatz (4) mit den *lokalisierten* Geminalen

$$g_R(1, 2) = a | \chi_1^R \bar{\chi}_1^R | + b | \chi_2^R \bar{\chi}_2^R |; \quad R = A, B. \quad (10)$$

Dieser beschreibt anschaulich die Intraparkorrelation *lokalisierter* Elektronenpaare. Auf die Konstruktion der Funktionen für die Interparkorrelation haben wir in diesem Fall verzichtet. Unter Beachtung der Normierungsbedingungen

($a^2 + b^2 = 1$) erhalten wir eine Wellenfunktion, die nur *einen* variablen Parameter enthält; diese Geminalen sind stark orthogonal zueinander, und die Wellenfunktion ist totalsymmetrisch.

Ein *APIG-Ansatz* aus *einem* lokalisierten Geminal ist physikalisch nicht sinnvoll, da das hieße, alle vier Elektronen in einer Bindung zu lokalisieren. Man kann aber die totalsymmetrischen Geminalen von (3) zu solchen der Form (11) linear kombinieren und daraus eine plausible APIG-Wellenfunktion aufbauen

$$g(1, 2) = a \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|\chi_1^A \bar{\chi}_1^A| + |\chi_1^B \bar{\chi}_1^B|) + b \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (|\chi_2^A \bar{\chi}_2^A| + |\chi_2^B \bar{\chi}_2^B|). \quad (11)$$

Die Gesamtwellenfunktion enthält unter Beachtung der Normierung ($a^2 + b^2 = 1$) wieder nur *einen* variablen Parameter.

d) Störungsansätze

Bei der Konstruktion von Paarfunktionen, die mit der Störungstheorie behandelt werden sollen, benutzen wir eine Modifikation der von McWEENY und STEINER [28] vorgeschlagenen Methode der „paarkorrelierten Wellenfunktionen“: Wir gehen aus von der SCF-Determinante (1) Ψ^{SCF} und addieren zu ihr Korrekturfunktionen Ψ_μ (mit noch unbestimmten Koeffizienten d_μ), die aus Ψ^{SCF} dadurch entstehen, daß jeweils ein Paar der SCF-Funktion durch ein entsprechendes ‚angeregtes‘ (d. h. im SCF-Modell unbesetztes) ersetzt wird. Die Gesamtwellenfunktion (nicht auf 1 normiert) ist dann

$$\Psi(1, \dots, 2N) = \Psi^{\text{SCF}} + \sum_{\mu} d_{\mu} \Psi_{\mu}, \quad (12)$$

wobei die Koeffizienten d_{μ} und die Gesamtenergie nach der Störungstheorie 2. Ordnung berechnet werden.

Wieder lassen sich alle diese Korrekturfunktionen mit Hilfe der Tab. 3 leicht hinschreiben. So ist z. B. in $|\psi_3 \bar{\psi}_3 \psi_2 \bar{\psi}_2|$ das Paar $|\psi_1 \bar{\psi}_1|$ durch ein angeregtes Paar $|\psi_3 \bar{\psi}_3|$ gleicher Symmetrie (1A_g) ersetzt worden. Etwas komplizierter ist es, wenn man nicht-totalsymmetrische Paare anregt. So kann man z. B. Ψ^{SCF} in der Weise

$$\Psi^{\text{SCF}} = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2| = -\mathcal{A} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1 \bar{\psi}_2| - |\bar{\psi}_1 \psi_2|) \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1 \bar{\psi}_2| - |\bar{\psi}_1 \psi_2|) \right\} \quad (13)$$

zerlegen, wobei das Geminal $\frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1 \bar{\psi}_2| - |\bar{\psi}_1 \psi_2|)$ die Symmetrie 1B_u hat.

Ersetzt man in (13) ein Paar durch das entsprechende angeregte, so erhält man die Korrekturfunktion

$$\begin{aligned} \Psi_{\mu} &= -\mathcal{A} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1 \bar{\psi}_2| - |\bar{\psi}_1 \psi_2|) \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_3 \bar{\psi}_4| - |\bar{\psi}_3 \psi_4|) \right\} \\ &= -\frac{1}{2} \{ |\psi_1 \bar{\psi}_2 \psi_3 \bar{\psi}_4| - |\psi_1 \bar{\psi}_2 \bar{\psi}_3 \psi_4| - |\bar{\psi}_1 \psi_2 \psi_3 \bar{\psi}_4| + |\bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_3 \psi_4| \} \quad (13a) \end{aligned}$$

Die Berechnung der Koeffizienten d_{μ} und der Störungsenergien 2. Ordnung nach der gewöhnlichen Rayleigh-Schrödingerschen Störungstheorie kann auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden. (Einen Überblick und Vergleich beider Wege geben DINER, MALRIEU und CLAVERIE [9]). Beim klassischen, von MÖLLER und PLESSET [30] vorgeschlagenen Verfahren wird der exakte Hamiltonoperator des Systems in der Weise

$$H = H^{\text{SCF}} + V \quad (14)$$

aufgeteilt; im Energienenner der Formeln der Störungstheorie 2. Ordnung steht dann die Differenz der Eigenwerte von H^{SCF} , d. h. Summen und Differenzen von *Orbitalenergien*. Teilt man hingegen, nach EPSTEIN [13] und NESBET [31], den Hamiltonoperator H etwas anders auf, so kann man es erreichen, daß in den Energienennern Differenzen von *Erwartungswerten von H* selbst stehen, ohne daß sich sonst etwas geändert hat. DINER, MALRIEU und CLAVERIE [9] haben gezeigt, daß diese zweite Form der Störungstheorie zu einer schnelleren Konvergenz der Störentwicklung führt.

Wir haben an unserem Beispiel beide Arten der Störungstheorie — die wir im folgenden mit R.S.- bzw. E.N.-Störungstheorie [9] abkürzen wollen — durchgerechnet.

3. Ergebnisse

a) *Energieerniedrigung gegenüber LCAO-SCF*

Es gibt eine Anzahl Kriterien, mit denen man die Güte der im Abschnitt 2. beschriebenen Ansätze untersuchen kann. Wir wollen uns besonders für die Energieerniedrigung sowie für die 1- und 2-Teilchen-Dichtematrizen interessieren.

In der Tab. 4 sind für alle untersuchten Paarfunktionen die Energieverbesserungen (gegenüber dem LCAO-SCF-Modell) in % der horizontalen Korrelationsenergie zusammengestellt. Außerdem ist bei den Variationsansätzen die Zahl der linear unabhängigen Parameter angegeben, die ein Maß für die Kompliziertheit des entsprechenden Ansatzes ist.

Zunächst fällt auf, daß die erreichte (relative) Energieerniedrigung nahezu unabhängig von der Wahl der Integralapproximation ist. Damit ist nichts über die Absolutwerte und ihre Übereinstimmung mit der „Wirklichkeit“ gesagt.

Die besondere Struktur der π -Elektronen des Butadiens und ihre gute Lokalisierbarkeit an den beiden „Doppelbindungen“ kommt darin zum Ausdruck, daß man mit der APSG-Funktion mit *lokalisierten* (äquivalenten) Geminalen mehr als

Tabelle 4. *Energien der Paaransätze für Butadien*

Funktion	Zahl der unabhängigen Parameter	Energieerniedrigung in % E_{corr}		
		PP	M	T
SCF-MO	0	0	0	0
„vollst.“ CI	11	100(-0,416 eV)	100(-1,298 eV)	100(-2,3646 eV)
APSG (lok.)	1	93,1	90,0	93,0
APIG ^a	1	36,0	36,2	31,4
Φ_1	0			
Φ_2	0			
Φ_3	2	20,6	19,4	21,4
Φ_4	1	29,5	27,2	25,6
Φ_5	1	0,5	0,6	1,5
CI mit Φ_3, Φ_4, Φ_5	6	63,5	59,6	64,8
CI mit Φ_3, \dots, Φ_5	8	95,6	92,2	87,3
R.S.-Störungsth.		44,9	51,1	45,6
E.N.-Störungsth.		80,5	84,0	77,4

^a Geminale nach Gl. (11).

90% der Korrelationsenergie erhält, obwohl dieser Ansatz nur *einen* variablen Parameter enthält. Alle anderen Ansätze sind bedeutend schlechter, und selbst die ‚Konfigurationswechselwirkung‘ mit Φ_1, \dots, Φ_5 liefert nur etwa dieselbe Energie, obwohl diese Funktion mit acht variablen Parametern schon fast so kompliziert ist wie die ‚vollständige‘ CI-Funktion. Ausgesprochen enttäuschend ist Φ_3 , die APSG-Funktion mit *delokalisierten* Geminalen. Bei der delokalisierten Beschreibung ist der Beitrag der Interpaarkorrelation größer als der der Intra-paarkorrelation, und von der gleichen Größenordnung ist die Energieerniedrigung durch die Wechselwirkung der verschiedenen Funktionen Φ_1 bis Φ_5 . Auffällig ist auch die geringe Energieerniedrigung bei Φ_5 ; das ist aber [siehe (8)] gerade die aus Tripletgeminalen aufgebaute APIG-Funktion.

Bei den beiden Störentwicklungen gibt die E.N.-Störungstheorie (in 2. Ordnung) eine wesentlich bessere Energie. Das illustriert die bessere Konvergenz der E.N. Störungsentwicklung [9]. Auch das Verhältnis zwischen E.N.- und R.S.-Störenergien, das etwa den Wert 1,7 hat, entspricht den Ergebnissen von DINER, MALRIEU und CLAVERIE [9].

b) Eigenwerte der 1- und 2-Teilchen-Dichtematrizen

Zum Vergleich der verschiedenen Paaransätze haben wir die 1- und 2-Teilchen-Dichtematrizen für die untersuchten Näherungsfunktionen berechnet. In der Tab. 5 sind die Eigenwerte der 1-Teilchen-Dichtematrix für einige Ansätze zusammengestellt. Die zugehörigen Eigenvektoren (natürliche Orbitale) brauchen wir nicht anzugeben, da sie für alle aufgeführten Geminalproduktfunktionen mit den SCF-MO's [bzw. den äquivalenten Orbitalen (1a)] identisch sind und sich auch bei der ‚vollständigen‘ CI von den SCF-MO's nur sehr wenig unterscheiden.

Man sieht an der Tab. 5 sehr gut, daß sich die Eigenwerte der 1-Teilchen-Dichtematrix, ausgehend von der idempotenten Dichtematrix des SCF-Modells, den — im Rahmen des π -Elektronenmodells — exakten Werten in der in der Tab. 5 angegebenen Reihenfolge ganz gut annähern. Die APSG-Funktion mit lokalisierten Geminalen hat noch den Fehler, daß hier die ersten und die letzten

Tabelle 5. Eigenwerte v_i der 1-Teilchen-Dichtematrix (Besetzungszahlen der natürlichen Spin-Orbitale)

	Nr	Sym.	SCF	APIG	E.N. Stör.	APSG (lok.)	vollst. CI
PP	1,2	$a_u(\alpha, \beta)$	1	0,995 740	0,992 063	0,984 015	0,986 780
	3,4	b_g	1	0,995 740	0,984 401	0,984 015	0,977 501
	5,6	a_u	0	0,004 260	0,015 599	0,015 985	0,022 499
	7,8	b_g	0	0,004 260	0,007 937	0,015 985	0,013 220
M	1,2	a_u	1	0,986 110	0,974 443	0,951 589	0,957 944
	3,4	b_g	1	0,986 110	0,939 043	0,951 589	0,921 210
	5,6	a_u	0	0,013 890	0,060 957	0,048 411	0,078 790
	7,8	b_g	0	0,013 890	0,025 557	0,048 411	0,042 056
T	1,2	a_u	1	0,984 773	0,967 038	0,929 699	0,937 501
	3,4	b_g	1	0,984 773	0,933 567	0,929 699	0,900 028
	5,6	a_u	0	0,015 227	0,066 433	0,070 301	0,099 972
	7,8	b_g	0	0,015 227	0,032 962	0,070 301	0,062 499

beiden NO's die gleichen Besetzungszahlen ν_i haben. Das ist aber eine ganz allgemeine Eigenschaft der APSG-Ansätze.

Anzumerken ist, daß wir mit den Störungsansätzen die Energie in 2. Ordnung berechnet haben. Gleichzeitig erhielten wir die Wellenfunktion in 1. störungstheoretischer Ordnung, die zur Berechnung der ν_i in Tab. 5 auf 1 renormiert werden mußte.

Sehr unterschiedlich sind die ν_i für die verschiedenen Integralapproximationen, obwohl der allgemeine Trend — Verbesserung der idempotenten SCF-Dichtematrix auf die „exakte“ hin — bei allen drei Integralsätzen etwa gleich ausgeprägt ist. So stellt man fest, daß die 1-Teilchen-Dichtematrizen mit PP-Parametern der idempotenten SCF-Dichtematrix viel näher kommen als mit M- oder gar T-Parametern. Das steht im Einklang mit der allgemeinen Erfahrung, daß man mit den PP-Parametern viel geringere Absolutwerte für die Korrelationsenergie erhält als mit M- oder T-Parametern (siehe [21]). Auffallend ist die folgende Eigenschaft aller hier untersuchter Wellenfunktionen für das Butadien: Die Eigenwerte ν_i der 1-Teilchen-Dichtematrix erfüllen die Beziehung

$$\begin{aligned}\nu_1 + \nu_7 &= 1 \\ \nu_3 + \nu_5 &= 1.\end{aligned}\tag{15}$$

Das ist eine Folge [5] der bekannten „Paarungsregeln“ für alternierende Kohlenwasserstoffe, die, wie McLACHLAN [26] zeigt, unter der Voraussetzung der verschwindenden differentiellen Überlappung (ZDO) nicht nur in der Hückel'schen oder der SCF-LCAO-MO-Näherung gelten, sondern auch für Wellenfunktionen,

Tabelle 6. Eigenwerte der 2-Teilchen-Dichtematrix. T-Integrale. (Besetzungszahlen der natürlichen Spin-Geminale)

Nr	Sym.	SCF	APIG	E.N. Stör.	APSG (lok.)	vollst. CI
1	1A_g	1	1,029 833	1,035 088	1	0,998 676
2	1B_u	1	0,969 606	0,948 044	1	0,981 195
3	1A_g	1	0,969 606	0,909 255	0,864 340	0,857 681
4—6	3B_u	1	0,969 606	0,901 776	0,864 340	0,844 760
7	1A_g	0	0,007 584	0,072 678	0,065 359	0,118 722
8—10	3A_g	0	0,007 584	0,052 688	0,065 359	0,086 118
11—13	3B_u	0	0,007 584	0,042 048	0,065 359	0,060 453
14	1B_u	0	0,007 584	0,024 545	0,065 359	0,037 292
15—17	3B_u	0	0,007 584	0,005 513 ^a	0,004 942	0,006 356
18	1A_g	0	0,007 584	0,004 096	0,004 942	0,006 107
19—21	3A_g	0	0,007 584	0,002 819	0	0,001 338
22—24	3B_u	0	0,000 059	0,000 669	0	0,000 974
25	1B_u	0	0,007 584	0,000 609	0	0,000 239
26	1A_g	0	0,000 503	0,000 170	0	0,000 080
27	1B_u	0	0,000 059	0,000 000 ₄	0	0,000 005
28	1A_g	0	0,000 059	<10 ⁻⁷	0	0,000 000 ₄
Spur		6	6,000 005	5,999 999	6,000 000	5,999 994

^a 1B_u und 3B_u vertauscht!

die die horizontale Korrelation ganz oder teilweise erfassen. Die CI-Funktion von A. PULLMAN [35], die *ohne die* ZDO-Näherung mit den Integralen von PARR und MULLIKEN [33] berechnet wurde, zeigt die Paarungseigenschaft (15) für die ν_i zumindest noch in guter Näherung:

$$\begin{array}{ll} \nu_1, \nu_2 = 0,9526 & \nu_5, \nu_6 = 0,0871 \\ \nu_3, \nu_4 = 0,9133 & \nu_7, \nu_8 = 0,0470 . \end{array}$$

In der Tab. 6 sind ebenso die Eigenwerte der 2-Teilchen-Dichtematrix für die verschiedenen Näherungsfunktionen angegeben, allerdings nur für die T-Integrale. Wie bei der 1-Teilchen-Dichtematrix sind auch die 2-Teilchen-Dichtematrizen für die PP- und M-Integrale der Idempotenz näher als in der Tab. 6, zeigen aber die gleichen charakteristischen Merkmale.

Wieder stellt man fest, daß die „exakten“ Eigenwerte in der angegebenen Reihenfolge SCF-APIG-E.N. Störungsrechnung-APSG (lok.) immer besser approximiert werden, allerdings nicht so gut wie bei der Dichtematrix 1. Ordnung.

Die „exakten“ Eigenwerte der 2-Teilchen-Dichtematrix lassen sich, das sieht man deutlich an der letzten Spalte der Tab. 6, in Gruppen zusammenfassen. Jeder dieser Gruppen entspricht im APSG-Modell ein entsprechend oft entarteter Eigenwert. Hier beim Butadien liegt ein Fall vor, bei dem die Entartung der Eigenwerte des APSG-Modells das „wahre“ Verhalten recht gut wiedergibt.

c) Korrelationsfunktionen

Wir wollen einige „Korrelationsfunktionen“ betrachten, die aus den Komponenten der spinfreien 2-Teilchen-Dichtematrix [27] herleitbar sind und die räumliche Korrelation der Elektronen, also ihr gegenseitiges Ausweichen aufgrund der elektrostatischen Abstoßung und des Pauli-Prinzips, anschaulich beschreiben.

So stellt die Fig. 1 die horizontale Korrelation von *Elektronen gleicher Spins* dar und muß folgendermaßen interpretiert werden: Wie halten ein Elektron im AO φ_1 (bzw. φ_2 in Fig. 1b) fest und fragen nach der Wahrscheinlichkeit, ein anderes Elektron mit gleichem Spin im Orbital $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ anzutreffen. Diese Wahrscheinlichkeit — auf 1 normiert, da es nur ein anderes π -Elektron mit gleichem Spin beim Butadien gibt — ist in Fig. 1 für verschiedene Wellenfunktionen schematisch über dem Ort (längs des C-Gerüsts) aufgetragen. Dabei haben nur die Punkte über $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ eine direkte Bedeutung, nicht die ausgezogenen Verbindungslinien. Wie die Fig. 1 zeigt, beschreibt das LCAO-SCF-Modell diese Korrelation, jedenfalls für kurze Entfernungen, richtig, die APSG-Näherung (mit lokalisierten Geminalen) bringt keine Verbesserung. Die Wahrscheinlichkeit, ein zweites Elektron mit *gleichem Spin* innerhalb derselben lokalisierten Bindung, also im Gebiet von φ_1 und φ_2 , zu finden, ist minimal. Das zweite Elektron mit gleichem Spin weicht in die andere Bindung aus und ist dort etwa mit gleicher Wahrscheinlichkeit bei φ_3 und φ_4 anzutreffen. Allerdings gibt es auch über diese Entfernung eine geringe Korrelation, die aber von SCF und APSG nicht so gut wie über kurze Entfernungen wiedergegeben wird.

Die Korrelation zwischen *Elektronen gleicher Spins* rührt hauptsächlich von der Antisymmetrie der Wellenfunktion her, sie ist im wesentlichen „Fermikorrelation“ [38].

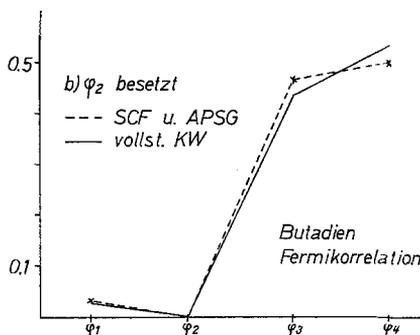
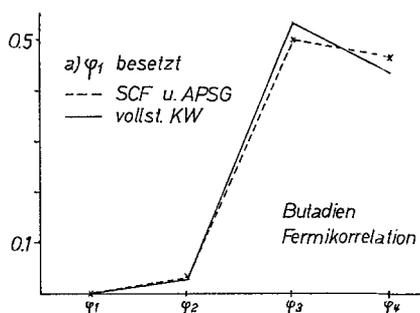


Fig. 1

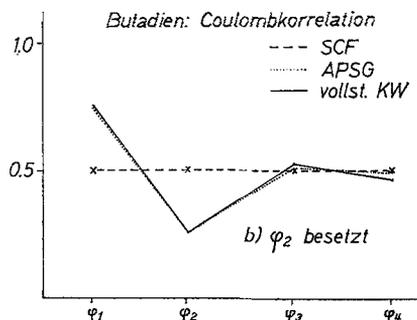
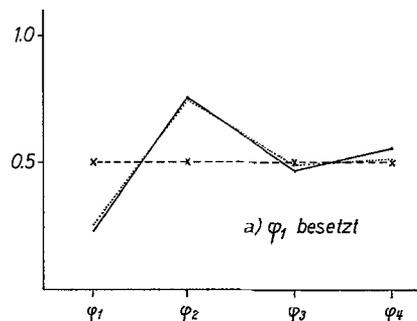


Fig. 2

(KW = Konfigurationswechselwirkung)

Ganz anders verhält sich die Korrelation von Elektronen *verschiedener* Spins, die in der gleichen Weise in Fig. 2 dargestellt ist. Man beachte, daß hier die Wahrscheinlichkeit auf zwei normiert ist, da es zwei π -Elektronen mit anderem Spin als dem des in φ_1 bzw. φ_2 festgehaltenen Elektron gibt. Hier versagt die Eindeterminanten-Näherung völlig, da in ihrem Rahmen die Elektronen als unabhängig angesehen werden. Das APSG-Modell hingegen gibt auch jetzt das „wahre“ Verhalten gut wieder.

An diesen Abbildungen wird die gute Lokalisierbarkeit der π -Elektronen in den Doppelbindungen der „kanonischen“ Strukturformel deutlich: Hält man ein Elektron z. B. mit α -Spin in φ_1 fest, so ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines anderen in derselben Bindung sehr stark korreliert, auf die Elektronen der anderen Bindung hat es hingegen einen nur sehr geringen Einfluß (der übrigens im APSG-Modell nicht erfaßt wird). Wir können sagen, daß die Korrelation von kurzer Reichweite ist und wesentlich nur in derselben Bindung wirkt.

Für Systeme mit delokalisierten Elektronen erwarten wir hingegen eine Korrelation großer Reichweite. Dann sollte der APSG-Ansatz mit lokalisierten Geminalen zur Beschreibung der räumlichen Korrelation wenig geeignet sein.

4. Schlußbemerkungen

Übereinstimmend ergab sich für alle hier verwendeten Kriterien das erfreuliche Ergebnis: Das π -Elektronensystem des Butadien läßt sich mit einem APSG-Ansatz mit *lokalisierten* Geminalen ganz vorzüglich beschreiben; dieser Ansatz ist

überaus einfach und enthält nur *einen* variablen Parameter. Alle anderen Paarfunktionen, auch wenn sie wesentlich komplizierter sind als dieser APSG-Ansatz, sind zur Beschreibung der π -Elektronen des Butadien nicht so gut geeignet. Insbesondere gilt das auch für den APSG-Ansatz ausgehend von den kanonischen SCF-Orbitalen.

Darüber hinaus können wir — aufgrund der Korrelationsfunktionen und der Analyse der 1- und 2-Teilchen-Dichtematrizen — auch verstehen, warum der APSG-Ansatz so gute Ergebnisse liefert:

Im Gegensatz zum SCF-LCAO-MO-Modell erfaßt er neben der Fermi-Korrelation der Elektronen mit gleichem Spin auch die Coulomb-Korrelation der Elektronen mit verschiedenem Spin innerhalb einer Bindung (vgl. Fig. 1, 2); er kann also die Intraparkorrelation lokalisierter Elektronenpaare angemessen beschreiben. Wo diese die überragende Rolle spielt und die Interparkorrelation gering ist, können wir also erwarten, in dem APSG-Ansatz mit lokalisierten Geminalen eine sehr einfache und befriedigend genaue Wellenfunktion zur Verfügung zu haben.

Verwandt [19] mit den Methoden der Paarfunktionen, speziell dem APSG-Ansatz, sind zwei weitere Näherungen für die „vollständige“ Konfigurationswechselwirkung, die mit einem Minimum an Variationsparametern auskommen, nämlich:

AMO (= alternant molecular orbital)-Methode [34]

NPSO (= non-paired spatial orbital)-Methode [15].

In der Literatur findet man folgende Ergebnisse dieser Methoden für das Butadien (Integrale nach PARR und MULLIKEN [33], differentielle Überlappung nicht vernachlässigt, „vollständige“ CI mit den gleichen Integralen als Standard):

AMO (1 Parameter) [34] 78% der Korrelationsenergie

AMO (2 Parameter) [34] 86% der Korrelationsenergie

NPSO (2 Parameter) [12] 96% der Korrelationsenergie.

Diese beiden Näherungen liefern, jedenfalls für das Butadien, Ergebnisse, die mit denen des APSG-Verfahrens (mit lokalisierten Geminalen) durchaus vergleichbar sind. Wie weit dieser Befund nur für das betrachtete System gültig ist, läßt sich aufgrund des vorliegenden Materials noch nicht entscheiden. Das APSG-Verfahren hat gegenüber beiden anderen Methoden den Vorteil formaler Einfachheit, aber den Nachteil, daß seine Anwendbarkeit vermutlich auf Systeme mit lokalisierten Bindungen beschränkt ist. Es scheint aber [8], daß selbst bei Systemen wie Naphthalin die π -Elektronen sich gut in Doppelbindungen lokalisieren lassen und daß Systeme, für die eine solche Lokalisierung nicht möglich ist (z. B. Benzol), eher die Ausnahme sind und daß der APSG-Ansatz mit lokalisierten Geminalen auch bei größeren ungesättigten Molekülen eine gute Näherung für die „vollständige“ Konfigurationswechselwirkung sein sollte.

Anerkennung. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Theoretische Chemie“ unterstützt. Sie ist außerdem Bestandteil eines Projektes zur Untersuchung der Elektronenkorrelation in π -Elektronensystemen, an dem sich Kollegen des „laboratoire de chimie quantique“ und des „centre de mecanique ondulatoire appliquee“ in Paris mitbeteiligen und das durch einen NATO grant unterstützt wird. Für Diskussionen über dieses Thema sind wir u. a. G. BERTHIER, W. A. BINGEL, S. BRATOZ, P. CLAVERIE, J. ČÍŽEK, G. DEL RE, S. DINER, P. DURAND und J. P. MALRIEU zu Dank verpflichtet. G. BESSIS danken wir für die Überlassung seines Pariser-Part-Pople Programms.

Literatur

1. AHLRICHS, R., and W. KUTZELNIGG: J. chem. Physics (im Druck) und dort zitierte Literatur.
2. ARAI, T.: J. chem. Physics **33**, 95 (1960).
3. BRATOZ, S., and P. DURAND: J. chem. Physics **43**, 2670 (1965).
4. — — und G. BESSIS: Private Mitteilung.
5. ČÍŽEK, J.: Private Mitteilung.
6. COLEMAN, A. J.: Rev. mod. Physics **35**, 668 (1963).
7. DE HEER, J.: Rev. mod. Physics **35**, 631 (1963).
8. DINER, S., P. CLAVERIE et J. P. MALRIEU: Comptes rendus acad. sci. (Paris) **264C**, 1589 (1967).
9. —, J. P. MALRIEU u. P. CLAVERIE: Theoret. chim. Acta **8**, 390 (1967).
10. DURAND, P.: Thèse. Université de Paris 1966.
11. EBBING, D. D., and L. E. POPLAWSKI: J. chem. Physics **45**, 2657 (1966).
12. EMPEDOCLES, P. B., u. J. W. LINNETT: Theoret. chim. Acta **4**, 377 (1966).
13. EPSTEIN, P. S.: Physic. Rev. **28**, 695 (1926).
14. FISCHER-HJALMARS, I.: Adv. Quantum Chemistry II, 25 (1965) und dort zitierte Literatur.
15. HIRST, D. M., and J. W. LINNETT: J. chem. Soc. (London) **1035**, 3844 (1962).
16. HURLEY, A. C., J. LENNARD-JONES, and J. A. POPLÉ: Proc. Roy. Soc. **A220**, 446 (1953).
17. HUZINAGA, S.: Memoirs. Fac. Sci, Kyusyu Univ. Ser. B **3**, 73 (1965).
18. KAPUY, E.: Acta physica Hung. **12**, 185 (1960).
19. — Theoret. chim. Acta **3**, 379 (1965).
20. KLESSINGER, M.: J. chem. Physics **43**, S 117 (1965).
21. KOUTECKY, J., J. ČÍŽEK, J. DUBSKY und K. HLAVATY: Theoret. chim. Acta **2**, 462 (1964).
22. KUTZELNIGG, W.: J. chem. Physics **40**, 3640 (1964).
23. LENNARD-JONES, J.: Proc. Roy. Soc. **A198**, 14 (1949).
24. —, and J. A. POPLÉ: Proc. Roy. Soc. **A202**, 166 (1950).
25. MATAGA, N., u. K. NISHIMOTO: Z. physik. Chem. (F) **13**, 140 (1957).
26. MCLACHLAN, A. D.: Mol. Physics **2**, 271 (1959); **4**, 46 (1961).
27. MCWEENY, R.: Rev. mod. Physics **32**, 335 (1960).
28. —, and E. STEINER: Adv. Quantum Chemistry II, 93 (1965).
29. —, and B. T. SUTCLIFFE: Proc. Roy. Soc. **A273**, 103 (1963).
30. MØLLER, C., and M. S. PLESSET: Physic. Rev. **46**, 618 (1943).
31. NESBET, R. K.: Proc. Roy. Soc. **A230**, 312, 322 (1955).
32. PARISER, R., and R. G. PARR: J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).
33. PARR, R. G., and R. S. MULLIKEN: J. chem. Physics **18**, 1338 (1950).
34. PAUNCEZ, R.: Alternant molecular orbital method. Philadelphia: W. B. Saunders Company 1967.
35. PULLMAN, A.: J. Chimie physique **51**, 188 (1954).
36. SINANOGLU, O.: Adv. Chemical Physics VI, 315 (1964).
37. SZASZ, L.: Z. Naturforsch. **15a**, 909 (1960). — Physic. Rev. **126**, 169 (1962).
38. WIGNER, E. P., and F. SEITZ: Physic. Rev. **43**, 804 (1933); **46**, 509 (1934).

Dr. W. KUTZELNIGG
Lehrstuhl f. Theoret. Chemie
Universität Göttingen
3400 Göttingen
Bürgerstr. 50a