

Zur Invarianz in der LCAO MO Theorie

HERBERT FISCHER und HERBERT KOLLMAR

Max Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

Eingegangen am 20. Mai 1968/30. September 1968

On Invariance of LCAO MO Theories

The invariance of semiempirical MO theories with respect to transformations of the AO basis set is reconsidered using the concept of equivalent bases. The consequences of invariance requirements for π theories are investigated. Using an invariant formulation of HMO theory an interesting relationship between cumulenes and (Möbius)-cyclopolyenes can be demonstrated.

Einleitung

Während im Roothaanschen LCAO MO Formalismus die Definitionsgleichung für die F -Matrix

$$F_{\mu\nu} = \langle F \varphi_\mu, \varphi_\nu \rangle = H_{\mu\nu} + \sum_{\varrho, \sigma} P_{\varrho\sigma} [(\mu\nu | \varrho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \varrho\nu)] \quad (1)$$

(φ_μ Basisfunktionen und F der Hartree Fock Operator) kovariant bezüglich beliebigen linearen Basistransformationen ist, geht diese Transformationseigenschaft im allgemeinen verloren, wenn man F näherungsweise oder semiempirisch ansetzt. Hierauf hat Pople [1] zuerst hingewiesen und die Kovarianz semiempirischer Ansätze gegenüber speziellen Basistransformationen gefordert, um die Invarianz der physikalischen Größen (Skalare) zu garantieren. In jüngster Zeit sind Ansätze für F in der Valenzelektronentheorie vorgeschlagen worden, wobei auf die Kovarianzforderungen Poles ganz oder teilweise verzichtet wurde [2, 3, 4]. In der π -Theorie wurden Fragen der Invarianz noch nicht diskutiert.

Im folgenden wird mit Hilfe des Begriffs der äquivalenten Basen untersucht, gegen welche Basistransformationen die Kovarianz semiempirischer Ansätze für F unerlässlich ist und die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die π -Theorie diskutiert.

Ist ein Ansatz für F kovariant bezüglich bestimmten Basistransformationen, dann bezeichnen wir die betreffenden Basen als äquivalent in der gegebenen Theorie. So sind in der exakten Theorie (1) alle Basen äquivalent. In Poles CNDO Theorie [1, 6] dagegen nur solche, die durch orthogonale Transformation der Orbitale am selben Zentrum auseinander hervorgehen (von der trivialen Äquivalenz von Basen, die sich nur durch Ummumerierung der Basisorbitale unterscheiden, sei hier abgesehen). Aus dem Anwendungsbereich einer LCAO MO Theorie ergibt sich – wie im folgenden erläutert wird –, daß in ihr bestimmte Basen aus Symmetriegründen äquivalent sein müssen:

1. In der Valenzelektronentheorie ist die Äquivalenz derjenigen Basen notwendig, die sich nur durch die Richtung von $2p$ Orbitalen unterscheiden. Man

denke etwa an Cyclopentadienyllithium, bei dem das Metall über dem Zentrum des Fünfrings sitzen soll. Hier ist die Lage der $2p$ Orbitale (und auch von Hybrid-orbitalen) am Lithium nicht willkürfrei festlegbar. Dagegen ist unseres Erachtens die Äquivalenz von Basen, die durch Hybridisierung auseinander hervorgehen, nicht notwendig. Modifikationen von CNDO, die die Kovarianz gegenüber Hybridisierung aufgeben, sind in jüngster Zeit verschiedentlich vorgeschlagen worden [5, 7].

2. In einer π -LCAO MO Theorie, bei der nur vollkommen ebene Moleküle untersucht werden, ist diejenige Basis, bei der alle Überlappungen positiv sind, vor allen anderen ausgezeichnet. Das Problem der Invarianz tritt hier also gar nicht auf. Dies gilt nicht mehr, wenn auch nichtebene π -Systeme untersucht werden sollen, wie z. B. Möbius-Cyclopolylene oder verdrillte Polyene und Kumulene. In diesem Fall können auch negative Überlappungen auftreten und es sind alle Basen äquivalent, die durch orthogonale Transformation der Orbitale am selben Zentrum auseinander hervorgehen (Drehung um 180° , falls nur ein Orbital pro Zentrum vorhanden ist). Ansätze, bei denen solche Basen nicht äquivalent sind, z. B. [8] und [9], bleiben in ihrer Anwendung auf ebene π -Systeme beschränkt.

Invariante Formulierung der π -Theorie

Ein bezüglich äquivalenten Basen kovarianter Ansatz in der π -Theorie läßt sich erhalten, wenn man dieselben Approximationen macht, die dem CNDO-Formalismus zugrundeliegen [1]:

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}(S_{\mu\nu}^{\text{STO}} - \delta_{\mu\nu}) - \frac{1}{2} \gamma_{AB} P_{\mu\nu} + \delta_{\mu\nu} \left(\alpha_A + \sum_X (P_{XX} - Z_X) \gamma_{AX} \right), \quad (2)$$

wobei F auf eine OAO-Basis bezogen ist, während $S_{\mu\nu}^{\text{STO}}$ das Überlappungsintegral zwischen Slater type Orbitalen (STOs) darstellt. Die übrigen Größen haben die übliche Bedeutung (vgl. Lit. 1). Geht man zur Hückel Theorie über, indem man formal alle γ_{AX} null setzt, so erhält man den von Leupold [10] vorgeschlagenen Ansatz

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB}(S_{\mu\nu}^{\text{STO}} - \delta_{\mu\nu}) + \delta_{\mu\nu} \alpha_A, \quad (3)$$

der ebenfalls auf eine OAO-Basis zu beziehen ist¹.

Die Ansätze (2) und (3) garantieren außer der Kovarianz bezüglich den erwähnten äquivalenten Basen auch eine realistischere Ladungsverteilung in alternierenden Kohlenwasserstoffen. Außerdem wird es möglich, cis-trans-Isomere schon im Rahmen der HMO-Theorie (3) zu unterscheiden. Untersuchungen über die Brauchbarkeit von (2) und (3) sind im Gange [12].

¹ Die Konsequenzen der Auffassung Klessingers [11], (3) müsse auf eine STO-Basis bezogen werden, lassen sich am Beispiel eines π -Systems aus gleichartigen Atomen leicht nachprüfen: Hier würde aus

$$H^{\text{STO}} = \beta_0 S^{\text{STO}} + (\alpha_0 - \beta_0) I \quad (a)$$

$$H^{\text{OAO}} = S^{-\frac{1}{2}} H^{\text{STO}} S^{-\frac{1}{2}} = \beta_0 I + (\alpha_0 - \beta_0) S^{-1} \quad (b)$$

folgen.

Da bei HMO-Rechnungen i.a. nur Orbitalenergie-Differenzen und Orbitale interessieren, ist demnach (a) gleichwertig mit $(\alpha_0 - \beta_0 = \beta_0)$:

In der Theorie ebener π -Systeme wird häufig noch die Bindungsordnung herangezogen als eine physikalische Größe, die die Bindungslänge bestimmt. Wir haben uns daher um eine invariante Formulierung dieses Begriffs zu bemühen, da die nach Coulson [13] folgendermaßen definierte Bindungsordnung

$$B_{rs} = \begin{cases} P_{rs}, & \text{falls } r \text{ und } s \text{ aneinander gebunden sind} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

zwischen den Zentren r und s nicht invariant ist gegenüber Transformation zwischen äquivalenten Basen. Dagegen erfüllt die von Mulliken [14] eingeführte "Overlap Population"

$$n(A, B) = \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} S_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \quad (4)$$

die Invarianzforderung und $2\beta_{AB} \cdot n(A, B)$ ist bei den Ansätzen (2) und (3) gerade der Beitrag der Resonanzintegrale zur π -Energie der Bindung zwischen A und B. Die "Overlap Population" eignet sich jedoch nicht sehr gut zur Vorhersage von Bindungslängen, da sie Überlappungen als Faktoren enthält, die ihrerseits stark abstandsabhängig sind. In der π -Theorie läßt sich (4) im allgemeinen umformen in

$$n(A, B) = S \cdot \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} \cos(\alpha_{\mu\nu}) \cdot P_{\mu\nu},$$

wo S die Überlappung zweier paralleler p STOs und $\alpha_{\mu\nu}$ der Winkel zwischen den beiden p STOs ist. Der nicht explizit abstandsabhängige Faktor soll hier als physikalische Bindungsordnung B_{AB} zwischen gebundenen Atomen definiert werden:

$$B_{AB} = \begin{cases} \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} \cos(\alpha_{\mu\nu}) \cdot P_{\mu\nu}, & \text{falls A und B gebunden} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5)$$

Der Ausdruck (5) erfüllt die Invarianzforderung und läßt sich auch für verdrehte π -Systeme sowie zur Berechnung der Bindungsordnung zwischen sp -hybridisierten C-Atomen verwenden. Für vollkommen ebene π -Systeme geht er in die Coulsonsche Definition über.

Anwendung auf Möbius-Cyclopolyene und Kumulene

Am Beispiel der Möbius-Cyclopolyene [15] und der Kumulene [16] sollen die Konsequenzen studiert werden, die sich aus einer invarianten HMO-Theorie ergeben.

$$H^{\text{STO}} = \beta_0 S^{\text{OAO}} \quad (c)$$

verglichen mit dem zu (3) gleichwertigen Ansatz

$$H^{\text{OAO}} = \beta_0 S^{\text{STO}}. \quad (d)$$

Der Vergleich von (c) und (d) in einer OAO-Basis lehrt, daß nach Leupold S , nach Klessinger dagegen S^{-1} zu diagonalisieren ist. Die Eigenvektoren sind identisch und es gibt keine Gründe für die Annahme, daß die Eigenwerte von S^{-1} zu besseren Resultaten führen als die von S .

Unter Möbius-Cyclopolyenen sollen hier solche Cyclopolyene verstanden werden, bei denen die Zahl der negativen Überlappungen zwischen benachbarten $2p$ Orbitalen ungerade ist. Dadurch, daß die Vorzeichen der $2p$ Orbitale beliebig sind (Invarianz der Theorie gegenüber Drehung der Orbitale um 180°), sind die Anzahl und Stellen negativer Überlappung sonst willkürlich.

Bei den Kumulenen bedeutet Invarianz der Theorie gegen orthogonale Basis-
transformation innerhalb eines Atoms, daß Drehungen der beiden stets senkrecht
aufeinander stehenden $2p$ Orbitale am sp -hybridisierten C-Atom um die C-C-
Bindungsachse erlaubt sind. Statt der üblichen Formulierung (Fig. 1) kann man
demnach Allen in der π -Theorie, z. B. auch durch das Modell der Fig. 2, be-
schreiben.



Fig. 1. Konventionelle Orientierung der $2p$ Orbitale im Allen

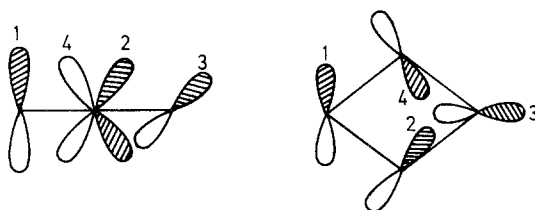


Fig. 2. Äquivalente Orientierung der $2p$ Orbitale im Allen; Möbius-Cyclobutadien

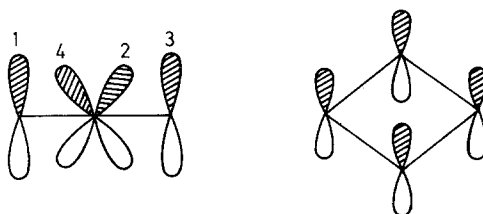


Fig. 3. AO-Basen für koplanares Allen und Cyclobutadien

Hier ist in der angegebenen Numerierung jedes Orbital gegen das vorhergehende um 45° gedreht und zwischen den Orbitalen 1 und 4 besteht eine negative Überlappung. Daraus geht hervor, daß Allen vom Standpunkt einer invarianten HMO-Theorie aus betrachtet eine Realisierung des Möbius-Cyclobutadiens ist. Die instabile koplanare Form des Allens ist – wie man in Fig. 3 sofort erkennt – in der HMO-Theorie identisch mit dem gewöhnlichen Cyclobutadien (abgesehen evtl. von der Größe der Resonanzintegrale).

Das hier am Beispiel des Allens erläuterte gilt allgemein für alle Kumulene mit $4n$ π -Elektronen (Allene, Pentatetraene usw.): Die stabilen Formen, bei denen die Substituenten in zwei zueinander senkrechten Ebenen liegen, sind HMO-

theoretisch identisch mit $4n$ -Möbius-Cyclopolyenen; die instabilen ebenen Formen entsprechen dagegen den gewöhnlichen $4n$ -Cyclopolyenen.

Bei den Kumulenen mit $4n + 2$ π -Elektronen (Butatriene, Hexapentaene usw.) finden wir einen ganz analogen Zusammenhang: Die hier stabilen ebenen Formen entsprechen den gewöhnlichen $4n + 2$ -Cyclopolyenen, während die instabilen, um 90° verdrehten Formen dieser Kumulene $4n + 2$ -Möbius-Cyclopolyenen zuzuordnen sind. Streng gilt dieser Vergleich allerdings nur, wenn die Resonanzintegrale für die beiden äußeren Kumulenbindungen um einen Faktor $\sqrt{2}$ gegenüber den Resonanzintegralen für die inneren Bindungen erhöht werden.

Literatur

1. Pople, J. A., D. P. Santry u. G. A. Segal: J. chem. Physics **43**, S 129 (1965).
2. Cook, D. B., P. C. Hollie u. R. McWeeny: Molecular Physics **13**, 553 (1967).
3. Dewar, M. J. S., u. G. Klopman: J. Amer. chem. Soc. **89**, 3089 (1967).
4. Yonezawa, R., K. Yamaguchi u. H. Kato: Bull. chem. Soc. Japan **40**, 536 (1967).
5. Clark, D. T.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **10**, 111 (1968).
6. Pople, J. A., u. G. A. Segal: J. chem. Physics **43**, S 136 (1965); **44**, 3289 (1966).
7. Fischer, H., H. Kollmar, H. O. Smith u. K. Miller: Tetrahedron Letters **1968**, 5821; H. Fischer u. H. Kollmar (zur Publikation eingereicht).
8. Stuart, T. W., u. N. L. Allinger: Theoret. chim. Acta (Berl.) **10**, 247 (1968).
9. Flurry, R. L., u. J. J. Bell: Theoret. chim. Acta (Berl.) **10**, 1 (1968).
10. Leupold, D., u. S. Dähne: Theoret. chim. Acta (Berl.) **3**, 1 (1965).
11. Klessinger, M.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **5**, 251 (1966).
12. Fischer, H., u. H. Fischer: Tetrahedron (im Druck); H. Fischer u. W. D. Hell (unveröffentlicht).
13. Coulson, C. A.: Proc. Royal Soc. A **169**, 413 (1939).
14. Mulliken, R. S.: J. chem. Physics **23**, 1833 (1955).
15. Heilbronner, E.: Tetrahedron Letters **1964**, 1923.
16. Fischer, H.: The chemistry of alkenes (ed. S. Patai). London-New York-Sydney: Interscience Publ. 1964.

Priv.-Doz. Dr. Herbert Fischer
MPI für medizinische Forschung, Abteilung Chemie
6900 Heidelberg 1, Jahnstraße 29