

*Annotationes*

Nichtnachbar-Matrixelemente in der HMO-Methode

D. LEUPOLD

Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Eingegangen am 11. August/23. Oktober 1967

Die Berücksichtigung von Nichtnachbar-Resonanzintegralen in der HMO-Methode bei gleichzeitiger Vernachlässigung der Überlappungsintegrale bringt einige Verbesserungen gegenüber der gewöhnlichen HMO-Methode mit sich. Dies steht im Zusammenhang mit der Vertauschungseigenschaft der vervollständigten HMO-Matrix.

Zum Studium der  $\pi$ -Elektronensysteme organischer Verbindungen haben wir kürzlich [7, 8] eine vervollständigte HMO-Methode benutzt, charakterisiert durch die Berücksichtigung von Nichtnachbar-Resonanzintegralen bei gleichzeitiger Beibehaltung der in der Hückel-Approximation üblichen Vernachlässigung der Überlappungsintegrale:

$$(\mu | H^{\text{eff}} | \nu) = \beta_{\mu\nu} = 14,80 \cdot S_{\mu\nu}^{\text{STO}} \quad (1)$$

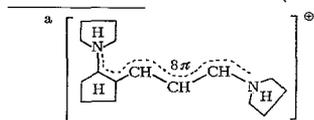
$$(\mu | \nu) = S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}. \quad (2)$$

Die Auswirkung der Berücksichtigung der Nichtnachbar-Matrixelemente wurde hinsichtlich der Berechnung der Absorptionsmaxima von Isomerformen und hinsichtlich der  $\pi$ -Elektronendichteverteilung im Grundzustand untersucht. In beiden Fällen ergeben sich Verbesserungen gegenüber der gewöhnlichen HMO-Methode:

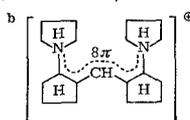
a) Zur Berechnung der unterschiedlichen Absorptionsspektren verschiedener Isomerformen eines Moleküls ist die übliche HMO-Methode ungeeignet; mit der oben gemachten Erweiterung haben wir in allen bisher untersuchten Fällen (Polymethincyanine, Indigo, Polyene) zutreffende Resultate hinsichtlich der Richtung der Bandenverschiebung der cis-Isomere gegenüber der all-trans-Form erhalten. Die Größe der Verschiebung ist im allgemeinen um einen Faktor 2 bis 3 kleiner als der experimentelle Wert.

Beispiel:

Pentamethincyanin	$\Delta\lambda_{\text{exp}}$ (all-trans $\rightarrow$ 1,2 mono-cis)	= + 30 nm <sup>a</sup>
	$\Delta\lambda_{\text{th}}$ (all-trans $\rightarrow$ 1,2 mono-cis)	= + 14 nm
	$\Delta\lambda_{\text{exp}}$ (all-trans $\rightarrow$ 1,2 - 4,5 di-cis)	= + 62 nm <sup>b</sup>
	$\Delta\lambda_{\text{th}}$ (all-trans $\rightarrow$ 1,2 - 4,5 di-cis)	= + 22 nm
Hexatrien	$\Delta\lambda_{\text{exp}}$ (all-trans $\rightarrow$ 3,4 mono-cis)	= - 27 nm <sup>c</sup>
	$\Delta\lambda_{\text{th}}$ (all-trans $\rightarrow$ 3,4 mono-cis)	= - 10 nm



Ref. [10]



Ref. [10]

<sup>c</sup> 3,4-di-H-hexachlorhexatrien(1,3,5) [12].

b) Durch Beziehung (1) ergeben sich Veränderungen in den  $\pi$ -Elektronendichteverteilungen, die in homoatomaren Systemen von Bedeutung sind. So wird für Polyene das Coulson-Rushbrooke-Theorem (gleiche  $\pi$ -Elektronendichte an allen Atomen) aufgehoben, und die Resultate sind vergleichbar mit jüngsten Ergebnissen von anderen Autoren. Gleiches gilt auch hinsichtlich der geringen  $\pi$ -Elektronendichtealternierung in der Reihe der Acene.

Beispiele\*:

Hexatrien	$q_1$	$q_2$	$q_3$
ADAMS u. MILLER <sup>a</sup>	1,053	0,958	0,990
vervollst. HMO <sup>b</sup>	1,051	0,958	0,992
gew. HMO	1	1	1

<sup>a</sup> SCF-LCAO-MO-Methode auf der Basis orthonormierter Atomfunktionen (OAO's) [1].

<sup>b</sup> Unter Verwendung alternierender Nachbar-Resonanzintegralwerte [ -4,05 bzw. -3,35 eV gemäß (1)]. Diese allein — ohne die Nichtnachbar-Resonanzintegrale — ändern nichts am C.-R.-Theorem.

Naphthalin	$q_1$	$q_2$	$q_3$
NEWTON, BOER, LIPSCOMB <sup>a</sup>	1,01	1,01	0,96
ADAMS u. MILLER	1,013	1,001	0,971
RUEDENBERG <sup>b</sup>	1,011	1,007	0,962
vervollst. HMO	1,020	1,003	0,954
gew. HMO	1	1	1

<sup>a</sup> SCF-Modellmolekül-Approximation [9].

<sup>b</sup> „Augmented tight-binding approximation“ [11].

Hinsichtlich der Polyenradikale ist anzumerken, daß gemäß der vervollständigten HMO-Methode die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an den „ungesternten“ Atomen von Null verschieden ist (vgl. dazu [6]).

Zum Verständnis der hier angeführten Verbesserungen durch die vervollständigte HMO-Methode und zur Kritik KLESSINGERS [5] an dieser Methode ist folgendes anzumerken: Auch in der vervollständigten HMO-Methode wird  $S_{ij} = \delta_{ij}$  verwendet, die AO's sind als orthonormiert anzunehmen. Unter Bezug auf eine Arbeit von FISCHER-HJALMARS [2] hat KLESSINGER darauf hingewiesen, daß auf OAO-Basis die SCF-LCAO-Nichtnachbar-Matrixelemente und folglich auch die HMO-Nichtnachbar-Matrixelemente absolut wesentlich kleiner als gemäß Gl. (1) sein sollten. Als direkte Auswirkung wird eine Verfälschung der Ladungsverteilungen durch die vervollständigte HMO-Methode vermutet\*\*.

\* Äquivalente  $\pi$ -Elektronendichte-Definitionen (vgl. [3], Formel (30)).

\*\* Auf die Differenzen zwischen KLESSINGERS [5] und unseren [8] Resultaten zur Elektronenstruktur der Quadrupol-Merocyanine und anderer gekoppelter Polymethine soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden. Hier sei nur auf die neueren experimentellen Bestätigungen der Kopplungskonzeption durch ANDERSEN, E. K.: Acta Crystallographica **22**, 196 (1967) und KULPE, S., D. LEUPOLD und S. DÄHNE: Angew. Chem. **78**, 639 (1966) hingewiesen.

Bekanntlich ist die Identifizierung der Hückel-Matrixelemente mit den entsprechenden SCF-Matrixelementen sinnvoll zur Berechnung der Eigenfunktionen und damit der Moleküldiagramme u. ä., nicht sinnvoll dagegen, wenn im Hückel-Formalismus z. B. Anregungsenergien berechnet werden sollen. Somit richtet sich Klessingers Argumentation nur gegen die Eigenfunktionen der vervollständigten HMO-Methode. Diese Eigenfunktionen aber sind SCF-ähnlicher als diejenigen der gewöhnlichen HMO-Methode, denn: die vervollständigte HMO-Matrix ( $\mathbf{A}$ ) ist vertauschbar mit einer angenäherten SCF-LCAO-Matrix ( $\mathbf{B}$ ) auf OAO-Basis\*. Die Diagonalelemente von  $\mathbf{B}$  repräsentieren dabei direkt\*\* die entsprechenden SCF-Elemente, die Näherung bezieht sich nur auf die Außerdiagonalelemente. Somit stimmen gerade hinsichtlich der Ladungsverteilung (in homoatomaren Systemen) die Resultate der vervollständigten HMO-Methode nahezu mit den SCF-Resultaten überein\*\*\* — hinsichtlich der Bindungsordnungen sind sie zumindest nicht schlechter als die gewöhnlichen HMO-Resultate.

Die Vertauschungseigenschaft der Matrix  $\mathbf{A}$  dürfte auch für die Interpretation der Resultate von PPP-Berechnungen unter Einschluß von Nichtnachbar-Matrixelementen [4] von Interesse sein.

*Anmerkungen bei der Korrektur.* Die nachstehende Arbeit von KLESSINGER [5a] geht in der Kernfrage (Vertauschbarkeit) an dem vorliegenden Beitrag vorbei.

Die von KLESSINGER benutzte Identifizierung der HMO- mit den entsprechenden SCF-Matrixelementen führt — wie bereits betont — im allgemeinen, z. B. für Anregungsenergien, nicht zu brauchbaren Resultaten (auch da, wo das Hückel-Modell anwendbar ist). Beispiel Butadien: Diskrepanz von ca. 3 eV für den langwelligsten Übergang.

*Danksagung.* Den Herren Prof. Dr. R. REISCHL und Dr. S. DÄHNE danke ich für ihr förderndes Interesse an dieser Arbeit.

\* Bzgl. SCF-LCAO-Berechnungen auf OAO-Basis vgl. [1].

\*\* Auswirkung der vervollst. HMO-Nichtnachbar-Matrixelemente.

\*\*\* Die vervollständigte HMO-Matrix  $\mathbf{A}$  aber soll gleichzeitig auch brauchbare Anregungsenergien liefern, deshalb kann sie nicht mit  $\mathbf{B}$  identisch sein.

### Literatur

1. ADAMS, O. W., and R. O. MILLER: J. Amer. Chem. Soc. 88, 404 (1966).
2. FISCHER-HJALMARS, I.: J. chem. Physics 42, 1962 (1965).
3. — Theoret. chim. Acta (Berl.) 4, 332 (1966).
4. FLURRY, R. L., and J. I. BELL: J. Amer. Chem. Soc. 89, 525 (1967).
5. KLESSINGER, M.: Theoret. chim. Acta (Berl.) 5, 251 (1966).
- 5a. —: Theoret. chim. Acta (Berl.) 9, 339 (1967).
6. LEFEBVRE, R.: J. chem. Physics 32, 176 (1960).
7. LEUPOLD, D.: Z. physik. Chem. Leipzig 223, 405 (1963).
8. —, u. S. DÄHNE: Theoret. chim. Acta (Berl.) 3, 1 (1965).
9. NEWTON, M. D., F. P. BOER, and W. N. LIPSCOMB: J. Amer. Chem. Soc. 88, 2367 (1966).
10. NIKOLAJEWSKI, H. E., S. DÄHNE und B. HIRSCH: Helv. Chim. Acta, (Im Druck).
11. RUEDENBERG, K.: J. chem. Physics 34, 1873 (1961).
12. ROEDIG, A., u. K. KIEPERT: Chem. Ber. 88, 733 (1955).

Dr. D. LEUPOLD  
 Institut für Optik und Spektroskopie  
 Deutsche Akademie der Wissenschaften  
 X-1199 Berlin-Adlershof  
 Rudower Chaussee 5