

Nichtnachbar-Matrixelemente in der HMO-Methode

MARTIN KLESSINGER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Eingegangen am 23. Oktober 1967

Die Grundlagen der vervollständigten HMO-Methode von LEUPOLD [6] werden an Hand einiger Zahlenbeispiele untersucht.

Semiempirische Methoden der Quantenchemie sollten sich aus den Gleichungen nicht-empirischer Methoden (wie etwa den Roothaan-SCF-Gleichungen) ableiten lassen, selbst wenn nicht immer alle Schritte und Näherungen bei einer solchen Ableitung theoretisch zu rechtfertigen sind. Letzten Endes werden die Überschaubarkeit der eingeführten Näherungen und der Vergleich der Ergebnisse mit experimentellen Daten über den Wert einer semiempirischen Methode entscheiden müssen. Hier bietet sich infolgedessen viel Raum für verschiedenartige Anschauungen.

Bei der Behandlung von π -Elektronensystemen geht man von der Annahme aus, daß die σ - π -Trennung eine zulässige Näherung darstellt. Macht man außerdem von der Vernachlässigung der differentiellen Überlappung (ZDO-Näherung) Gebrauch, so läßt sich die Hückel-(HMO-) Methode über die Pople-SCF-Methode [11] aus den Roothaan-Gleichungen ableiten, wenn man die HMO-Matrix \mathbf{H} ($H_{\mu\mu} = \alpha$, $H_{\mu\nu} = \beta$ bzw. 0) als Näherung für die SCF-Matrix \mathbf{F} ansieht [13].

Ändert man die HMO-Methode, wie von LEUPOLD [6] vorgeschlagen, dahingehend ab, daß man auch Nichtnachbar-Matrixelementen $H_{\mu\nu}$ einen von Null verschiedenen Wert gibt, so ist die so „vervollständigte HMO“-Matrix \mathbf{A} mit einer Matrix \mathbf{B} vertauschbar, deren Nachbar-Matrixelemente $B_{\mu,\mu+1}$ mit den entsprechenden Elementen $A_{\mu,\mu+1}$ identisch sind [7]*. \mathbf{A} und \mathbf{B} besitzen also die gleichen Eigenvektoren. Zur Rechtfertigung der vervollständigten HMO-Methode [7] bleibt somit zu zeigen,

1. daß \mathbf{A} und \mathbf{B} außerdem näherungsweise die gleichen Eigenwerte haben**,

* Die Hinweise auf [7] beziehen sich auf eine frühere Fassung der Arbeit von LEUPOLD, in welcher \mathbf{B} wie folgt definiert wurde: Die Matrix \mathbf{B} kann — zumindest angenähert — als Hückel-Matrix auf OAO-Basis angesehen werden. Sie wird neben der Vertauschungseigenschaft durch die Forderung bestimmt, daß entsprechende Nachbar-Matrixelemente von \mathbf{A} und \mathbf{B} identisch sind und die Variationen in der Hauptdiagonalen von \mathbf{B} (im homoatomaren Fall) nur von den Nachbar- und Übernächst-Nachbar-Matrixelementen von \mathbf{A} abhängen.

** Der Erfolg der HMO-Methode bei der Interpretation von Spektren kann nur so verstanden werden, daß die Elektronenwechselwirkungsenergie für die verschiedenen Zustände eines Moleküls annähernd gleich ist, so daß Unterschiede in der Gesamtenergie durch entsprechende Unterschiede in den Orbitalenergien wiedergegeben werden können [13]. Das Hückel-Modell versagt vor allem dort, wo das Termschema durch Konfigurationswechselwirkung erster Ordnung entscheidend bestimmt wird. Die Identifizierung der Hückel-Matrixelemente mit den entsprechenden SCF-Matrixelementen scheint daher auch bei der Berechnung von Anregungsenergien die beste Rechtfertigung des Hückel-Modells für solche Systeme zu sein, in denen die Konfigurationswechselwirkung erster Ordnung keine wesentliche Rolle spielt.

2. daß \mathbf{B} , wie von LEUPOLD gefordert [7], als Hückel-Matrix über orthogonalen Basisfunktionen (OAO's) angesehen werden kann, und

3. daß eine Matrix \mathbf{B} mit diesen Eigenschaften notwendigerweise existiert.

Punkt 1. und 2. lassen sich am einfachsten an Hand eines numerischen Beispiels erörtern.

Im Falle des *cis*-Butadiens hat die vervollständigte HMO-Matrix folgende Gestalt:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta_{12} & \beta_{13} & \beta_{14} \\ \beta_{12} & \alpha & \beta_{23} & \beta_{13} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \alpha & \beta_{12} \\ \beta_{14} & \beta_{13} & \beta_{12} & \alpha \end{pmatrix}.$$

Sie ist vertauschbar mit allen symmetrischen Matrizen $\mathbf{B}(x)$ der Form*

$$\mathbf{B}(x) = \begin{pmatrix} \alpha + x & \beta_{12} & \beta_{13} + x \frac{\beta_{13}^2 - \beta_{12}^2}{\beta_{12}(\beta_{23} - \beta_{14})} & \beta_{14} - x \frac{\beta_{13}}{\beta_{12}} \\ & \alpha & \beta_{23} & \beta_{13} + x \frac{\beta_{13}^2 - \beta_{12}^2}{\beta_{12}(\beta_{23} - \beta_{14})} \\ & & \alpha & \beta_{12} \\ & & & \alpha + x \end{pmatrix}.$$

Die Eigenwerte dieser Matrix $\mathbf{B}(x)$ sind für verschiedene Werte von x in Fig. 1 dargestellt; für $x = 0$ ist $\mathbf{B} \equiv \mathbf{A}$. Nur für sehr kleine Werte von x besitzen \mathbf{A} und \mathbf{B} die gleichen Eigenwerte. Vor allem das Verhältnis der Anregungsenergien $\Delta E_{2 \rightarrow 3} / \Delta E_{2 \rightarrow 4}$ hängt sehr empfindlich von x ab.

In der HMO-Methode sind sowohl der Energieoperator als auch die Basisfunktionen nur durch ihre Matrixelemente definiert. Um prüfen zu können, ob $\mathbf{B}(x)$ für hinreichend kleine x eine gute Näherung für eine HMO-Matrix auf OAO-Basis darstellt, muß man daher von der Tatsache Gebrauch machen, daß die HMO-Gleichungen eine erste Näherung für die SCF-Gleichungen darstellen, d. h. man muß $\mathbf{B}(x)$ mit der SCF-Matrix $\bar{\mathbf{F}} = \bar{\mathbf{h}} + \bar{\mathbf{G}}$ über OAO's vergleichen.

Da in der Literatur alle in den SCF-Gleichungen für die π -Elektronen auftretenden Integrale über OAO's für Benzol, nicht aber für Butadien angegeben sind, soll zunächst am Beispiel des Benzols die SCF-Matrix $\bar{\mathbf{F}}$ mit der unter Anwendung der ZDO-Näherung berechneten Pople-SCF-Matrix $\bar{\mathbf{F}}$ verglichen werden. Mit den von CHONG [2] angegebenen Integralen über OAO's ergeben sich folgende Elektronenwechselwirkungsterme in der SCF-Matrix $\bar{\mathbf{F}}$ (in eV):

$$\bar{G}_{11} = 42,491, \quad \bar{G}_{12} = -3,013, \quad \bar{G}_{13} = 0,074 \text{ und } \bar{G}_{14} = 0,794.$$

Bei Verwendung normaler STO's und der ZDO-Näherung lauten die entsprechenden Zahlen:

$$G_{11} = 42,823, \quad G_{12} = -3,009, \quad G_{13} = 0,0 \text{ und } G_{14} = 0,828.$$

Die Außerdiagonalelemente des Einelektronenoperators über OAO's ergeben sich zu

$$\bar{h}_{12} = -2,694, \quad \bar{h}_{13} = 0,066 \text{ und } \bar{h}_{14} = -0,054.$$

* Auch durch die zusätzliche Forderung $x = f(\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23})$ wird \mathbf{B} nicht näher bestimmt. Für Moleküle wie Benzol, bei denen die Eigenvektoren allein durch die Symmetrie bestimmt sind, sind sogar alle Matrizen mit den gleichen Symmetrieeigenschaften wie \mathbf{A} mit \mathbf{A} vertauschbar.

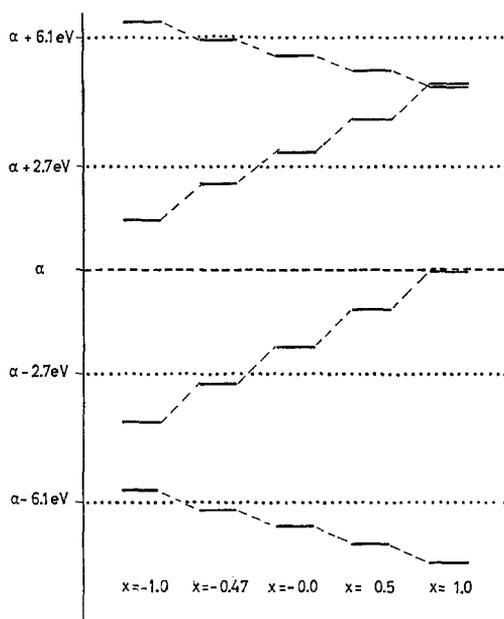


Fig. 1. *cis*-Butadien. Eigenwerte der Matrix $\mathbf{B}(x)$ für verschiedene x . (Die punktierten Horizontalen deuten die Eigenwerte der HMO-Matrix \mathbf{H} an)

In der Tabelle sind für das Benzol die mit Hilfe der von PARISER u. PARR [10] angegebenen Integrale berechnete Matrix \mathbf{F}_{PP} , die nach ADAMS u. MILLER [1] durch explizite Löwdin-Orthogonalisierung der Einelektronenintegrale bestimmte Matrix \mathbf{F}_{AM} und die mit den von CHONG [2] angegebenen Integralen über OAO's ohne ZDO-Näherung ermittelte Matrix \mathbf{F}_{OAO} einander gegenübergestellt, wobei die Energie eines ungebundenen π -Elektrons als Nullpunkt der Energieskala verwendet wird.

Damit ist die Rechtfertigung der ZDO-Näherung durch die Deutung der Basisfunktionen als OAO's [4] auch durch ein Zahlenbeispiel belegt, so daß zur Prüfung des 2. Punktes $\mathbf{B}(x)$ mit der entsprechenden Pople-SCF-Matrix \mathbf{F} verglichen werden kann. Dies ist für das *cis*-Butadien in Fig. 2 geschehen, in der $(B_{11} - B_{22})$, B_{13} und B_{14} als Funktion von x dargestellt sind. Ebenfalls eingetragen sind die nach ADAMS und MILLER [1] berechneten Werte für $(F_{11} - F_{22})$, F_{13} und F_{14} . Ist für ein bestimmtes x die Matrix $\mathbf{B}(x)$ eine gute Näherung für \mathbf{F} , so sollten die Schnittpunkte der Geraden für entsprechende Matrixelemente $B_{\mu\nu}$ und $F_{\mu\nu}$ bei einem einheitlichen x liegen. Tatsächlich findet man, daß sich die Geraden für

Tabelle. Benzol. Nach verschiedenen Methoden berechnete Elemente der SCF-Matrix \mathbf{F} in eV (vgl. Text)

Methode	F_{11}	F_{12}	F_{13}	F_{14}
OAO's	0,0	-5,71	0,14	0,74
PP	0,0	-4,82	0,0	0,82
AM	0,0	-4,17	0,0	0,59

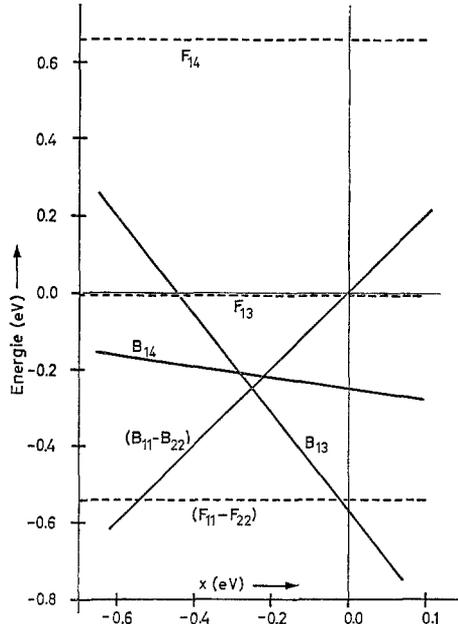


Fig. 2. *cis*-Butadien. Elemente der Matrix $\mathbf{B}(x)$ in Abhängigkeit von x und Elemente der SCF-Matrix \mathbf{F}

$(B_{11} - B_{22})$ und $(F_{11} - F_{22})$ bei $x = -0,54$ eV und die für B_{13} und F_{13} bei $x = -0,45$ eV schneiden (in Übereinstimmung mit dem von LEUPOLD [7] angenommenen Wert $x = \frac{\beta_{13} \beta_{23}}{\beta_{12}} = -0,47$ eV), während B_{14} den Wert von F_{14} erst bei $x = -6,47$ eV erreicht. Verwendet man die Integrale von PARISER und PARR [10], so ist $(F_{11} - F_{22}) = 0$ und $F_{14} = 1,04$ eV; die Schnittpunkte der Geraden für $(B_{11} - B_{22})$ und $(F_{11} - F_{22})$ und für B_{14} und F_{14} rücken also noch weiter auseinander.

Schließlich kann man zum 3. Punkt leicht zeigen, daß sich im allgemeinen Fall (d. h. für π -Elektronensysteme, die außer der Molekülebene keinerlei Symmetrie besitzen) keine Matrix mit den von LEUPOLD geforderten Eigenschaften angeben läßt. Denn da die Wahl des Nullpunktes der Energieskala beliebig ist, ist hier die Anzahl der Unbekannten $B_{\mu\nu}$ gleich der Anzahl der linearen Gleichungen, die für die Bestimmung der $B_{\mu\nu}$ aufgestellt werden können. Die Lösung $\mathbf{B} = \mathbf{A}$ ist dann die einzige Lösung dieses Gleichungssystems.

Durch die Einführung von Nichtnachbar-Resonanzintegralen in der vervollständigsten HMO-Methode werden ebenso wie bei der Bestimmung der Rumpfparameter der SCF-Methode nach ADAMS und MILLER [1] die überaus nützlichen Theoreme für alternierende Kohlenwasserstoffe und alle daraus folgenden Gesetzmäßigkeiten [9] aufgegeben. Während bei ADAMS und MILLER [1] durch die Einführung von Nichtnachbar-Matrixelementen vor der Orthogonalisierung erreicht wird, daß einheitliche Parameter für verschiedene Verbindungsklassen wie Polyene und Aromaten verwendet werden können, muß man an Hand der obigen Überlegungen und an Hand eines Vergleiches der Ergebnisse mit experimentellen Daten [7] entscheiden, ob die vervollständigte HMO-Methode einen Fortschritt

gegenüber der üblichen HMO-Methode darstellt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die gegen die Anwendung von Einelektronenmodellen zur Berechnung von Elektronenspektren erhobenen Einwände auch für die vervollständigte HMO-Methode gelten, welche aber durch die erforderliche Berechnung der Überlappungsintegrale erheblich mehr Rechenaufwand erfordert als die übliche HMO-Methode. Weiterhin hat LEUPOLD [7] nur Systeme hoher Symmetrie und nur die Anregungsenergien der langwelligsten π - π^* -Übergänge betrachtet. Schließlich kann gezeigt werden, daß die vervollständigte HMO-Methode für alternierende Kohlenwasserstoffe (und nur für diese) nahezu die gleiche Ladungsverteilung liefert wie etwa die SCF-Methode von ADAMS und MILLER [4]; denn hier sind die Matrixelemente $B_{\mu\nu}$ zwischen Atomen verschiedener Klassen (mit und ohne Stern) klein, so daß in guter Näherung die Bindungs-Atom-Polarisierbarkeiten $\pi_{\rho\sigma,\mu}$ verschwinden.

Erheblich fragwürdiger als in der Anwendung auf alternierende Kohlenwasserstoffe wird die vervollständigte HMO-Methode jedoch in ihrer Anwendung auf Moleküle mit Heteroatomen, vor allem wenn die gleichen Parameter wie in der üblichen HMO-Methode verwendet werden [8]; ein Vergleich der Matrizen **A** und **B** für solche Systeme zeigt, daß dies sicher nicht zulässig ist. Zudem besitzen viele Moleküle mit Heteroatomen wie etwa die einfachen Merocyanine außer der Molekülebene keine Symmetrie, so daß weder die Eigenvektoren noch die Eigenwerte der vervollständigten HMO-Matrix zu entsprechenden Größen der SCF-Matrix in Beziehung gesetzt werden können.

So überrascht es nicht, daß die an den Spektren der Merocyanine geeichten Parameter für die Aminochinone keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern [8]. Es erscheint deshalb sehr gewagt, auf der Anpassung des einzigen noch frei verfügbaren Parameters, nämlich des Resonanzintegrals für die „Kopplungsbindung“ der Merocyaninketten in den „Quadrupol-Merocyaninen“ eine Farbentheorie aufzubauen [3, 8]. Die in diesem Sinne gegen die vervollständigte HMO-Methode erhobenen Einwände [5] sind durch die Vertauschungseigenschaften der Matrizen **A** und **B** [7] keineswegs entkräftet worden.

Literatur

1. ADAMS, D. W., and R. O. MILLER: J. Amer. Chem. Soc. **88**, 404 (1966).
2. CHONG, D. P.: Molecular Physics **10**, 67 (1966).
3. DÄHNE, S., u. D. LEUPOLD: Angew. Chemie **78**, 1029 (1966).
4. Zum Beispiel FISCHER-HJALMARS, I.: Adv. Quantum Chemistry **2**, 25 (1965); J. chem. Physics **42**, 1962 (1965).
5. KLESSINGER, M.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **5**, 251 (1966).
6. LEUPOLD, D.: Z. physik. Chem. Leipzig **223**, 405 (1963).
7. — Theoret. chim. Acta (Berl.) **9**, 336 (1967).
8. —, u. S. DÄHNE: Theoret. chim. Acta (Berl.) **3**, 1 (1965).
9. LONGUET-HIGGINS, H. C.: J. chem. Physics **18**, 265 (1950).
10. PARISER, R., and R. G. PARR: J. chem. Physics **21**, 767 (1953).
11. POPLE, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
12. — Proc. Physic. Soc. [London] **A68**, 81 (1955).
13. McWEENY, R.: In: Molecular orbitals in chemistry, physics and biology, p. 305. New York and London: Academic Press 1964.

Dr. MARTIN KLESSINGER
Organisch-Chemisches Institut der Universität
3400 Göttingen
Windausweg 2