

## Zur Wechselwirkung von $\pi$ - und $\sigma$ -Elektronen in der Theorie ungesättigter Moleküle

### II. Die $\pi$ - $\sigma$ -Wechselwirkung in der Pariser-Parr-Pople-Näherung\*

M. JUNGEN und H. LABHART

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Eingegangen am 16. September 1967

It is shown how one can estimate with a simple method the total ( $\pi + \sigma$ )-charge distribution and how to determine from it  $\pi$ -orbitals compatible with the polarisation of the  $\sigma$ -electrons.

Es wird gezeigt, wie man auf einfache Weise die ( $\pi + \sigma$ )-Gesamtladungsverteilung im Grundzustand abschätzen kann, und wie man daraus  $\pi$ -Orbitale erhält, welche der Polarisierung der  $\sigma$ -Elektronen Rechnung tragen.

Nous montrons comment on peut estimer par une méthode simple la distribution de charges totale ( $\pi + \sigma$ ) et comment on en trouve des orbitales  $\pi$  qui tiennent compte de la polarisation des électrons  $\sigma$ .

Im vorhergehenden Teil I dieser Arbeit [1] wurde mit Hilfe expliziter SCF-PPP-Berechnungen von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen der Einfluß der  $\sigma$ -Polarisierbarkeit auf die  $\pi$ -Orbitale von Heteromolekülen untersucht. Hier soll nun gezeigt werden, wie man im Rahmen der erweiterten Pariser-Parr-Pople-Näherung die  $\sigma$ -Polarisation auch ohne Kenntnis der  $\sigma$ -Orbitale berücksichtigen kann.

#### 1. Verschiedene Methoden zur Berechnung von $\pi$ -Orbitalen und Ladungsverteilung im Grundzustand

VEILLARD u. BERTHIER [2] fanden, daß die totale, mit der SCF-Methode berechnete ( $\pi + \sigma$ )-Ladungsverteilung in Pyridin nur wenig von den Ergebnissen einer nur die  $\pi$ -Elektronen berücksichtigenden Hückel-Rechnung abweicht, daß jedoch die Verteilung der  $\pi$ -Ladungen merkwürdigerweise ein dem  $\sigma$ -Moment entgegengesetzt gerichtetes  $\pi$ -Dipolmoment ergibt\*\*. Ähnliches findet man beim Vergleich verschiedener Formaldehyd-Berechnungen. Nach unseren Rechnungen [3] setzt sich das Dipolmoment von Formaldehyd aus 2,04 D  $\pi$ -Moment und 0,60 D  $\sigma$ -Moment zu 2,64 D zusammen; eine Rechnung mit  $\pi$ -Orbitalen allein, durchgeführt mit denselben Parametern, ergab ein Dipolmoment von 2,20 D. POPLÉ u.

\* Teilweise vorgetragen am 1. 4. 1966 anlässlich der Tagung für Theoretische Chemie in Zürich.

\*\* Einander entgegengesetzt gerichtete  $\pi$ - und  $\sigma$ -Dipolmomente sind z. B. zu erwarten in Molekülen wie Pyrrol: trotz der Elektronegativität des Stickstoffs, welche eine Ladungshäufung beim N-Atom hervorruft, werden sich beim Stickstoffatom weniger als zwei  $\pi$ -Elektronen aufhalten.

SEGAL [4] berechnen ein Dipolmoment von 1,27 D, zusammengesetzt aus 0,25 D  $\pi$ -Moment und 1,02 D  $\sigma$ -Moment (experimentell: Gesamtdipolmoment = 2,34 D, die  $\pi$ -Orbitale scheinen schwach in Richtung des O-Atoms polarisiert zu sein; eine Auswertung der Messungen von Kernquadrupolkopplungskonstanten in  $\text{H}_2\text{CO}^{17}$  von FLYGARE u. LOWE [5] findet sich im Anhang).

Wir wollen im folgenden die Gründe dafür suchen, warum die Gesamtladungsverteilung so wenig von den verwendeten Rechenmethoden abhängt und inwiefern die Resultate physikalisch von Bedeutung sind.

Mit einem LCAO-MO-SCF-Verfahren bestimmt man Molekülorbitale  $\varphi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k$  indem man die Koeffizienten  $c_{ik}$  der Linearkombinationen solange variiert, bis der Erwartungswert der Gesamtenergie

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \sum_r (H_{rr} + F_{rr}) q_r + \sum_{r < s} (H_{rs} + F_{rs}) p_{rs}$$

( $r$  und  $s$  laufen über alle Orbitale, für  $F$  ist der Fockoperator der letzten Iterationsstufe zu verwenden;  $q_r$  und  $p_r$  vgl. I, Abschnitt 2) unter Berücksichtigung von Normierung und Orthogonalität der  $\varphi_i$  zu einem Minimum wird [6]. Geht man von den Formeln (I.3) aus, so ist im Grundzustand

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = & \sum_{\text{Atome P}} \left\{ \sum_{\text{Orb. } k(\text{P})} (H_{kk} q_k + \frac{1}{2} \sum_{\text{Atome L}} q_L \gamma_{LP} q_k - \frac{1}{4} q_k^2 \gamma_{PP}) \right\} + \\ & + 2 \sum_{\text{Orb. } r < s} (H_{rs} p_{rs} - \frac{1}{4} p_{rs}^2 \gamma_{RS}). \end{aligned}$$

Umgeformt (man setze auf Atom P:  $H_{kk} = \alpha_P + \Delta H_{kk}$ , wählt also auf jedem Atom ein mittleres Matrixelement  $\alpha_P$  des Rumpfpotentials und beschreibt mit den  $\Delta H_{kk}$  die Abweichungen  $H_{kk} - \alpha_P$ . Den Wert von  $\alpha_P$  bestimme man beispielsweise derart, daß der Ausdruck  $\sum_{\text{Orb. } k(\text{P})} \Delta H_{kk} \cdot Z_k$  verschwindet. Auf diese Weise haben

wir die  $\alpha_P$  bei unsern numerischen Rechnungen festgelegt).

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = & \sum_{\text{Atome P}} \left\{ \alpha_P q_P + \frac{1}{2} \sum_{\text{Atome L}} q_L q_P \gamma_{LP} \right\} + \sum_{\text{Atome P}} \left\{ \sum_{\text{Orb. } k(\text{P})} (\Delta H_{kk} q_k - \frac{1}{4} q_k^2 \gamma_{PP}) \right\} \\ & + 2 \sum_{r < s} (H_{rs} p_{rs} - \frac{1}{4} p_{rs}^2 \gamma_{RS}). \end{aligned}$$

Wir teilen  $\langle E \rangle$  auf in einen nur von der totalen Ladungsdichte abhängigen Teil  $V_1$  und einen Rest  $V_2$ . Gleichzeitig seien die Ladungen  $q_L$  ersetzt durch  $q_L^{(\pi)} + q_L^{(\sigma)}$ , d. h. wir unterscheiden auf den Atomen L eine  $\pi$ -Ladungsdichte  $q_L^{(\pi)}$  und eine  $\sigma$ -Dichte  $q_L^{(\sigma)}$ .

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= V_1 + V_2 \\ V_1 &= \sum_{\text{Atome P}} \left\{ \alpha_P (q_P^{(\pi)} + q_P^{(\sigma)}) + \frac{1}{2} \sum_{\text{Atome L}} (q_L^{(\pi)} + q_L^{(\sigma)}) (q_P^{(\pi)} + q_P^{(\sigma)}) \gamma_{LP} \right\} \quad (\text{II.1}) \\ V_2 &= \sum_{\text{Atome P}} \left\{ \sum_{\text{Orb. } k(\text{P})} (\Delta H_{kk} q_k - \frac{1}{4} q_k^2 \gamma_{PP}) \right\} + 2 \sum_{r < s} (H_{rs} p_{rs} - \frac{1}{4} p_{rs}^2 \gamma_{RS}). \end{aligned}$$

Das Glied  $V_2$ , Funktion der Orbitalladungen  $q_k$  und der Bindungsordnungen  $p_{rs}$ , bestimmt die Gestalt der zu berechnenden Wellenfunktionen. Ein Minimalisieren der Energie  $V_1$  allein liefert wohl eine totale Ladungsdichte  $q^{(\pi)} + q^{(\sigma)}$  im Molekül; Orbitale und Orbitalladungen jedoch kann man nur berechnen, wenn  $\langle E \rangle$  auch von den  $q_k$  und  $p_{rs}$  abhängt. Bei einer auf  $\pi$ -Molekülorbitale beschränkten PPP-Rechnung werden im Gegensatz zu Rechnungen mit  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen nur die

Koeffizienten  $c_{ik}$  der Linearkombinationen mit  $\pi$ -Symmetrie variiert. In (II.1) ist dann  $q_L^{(\Sigma)}$  zu ersetzen durch die Zahl  $n_L^{(\Sigma)}$  der vom Atom L beigesteuerten  $\sigma$ -Elektronen. Ebenfalls nicht variiert werden die Bindungsordnungen  $p_{\sigma\sigma'}$  zwischen zwei  $\sigma$ -Orbitalen.

Man findet bei den Molekülen Formaldehyd und Acrolein, daß  $V_2$  etwa ein Achtel bis ein Neuntel von  $\langle E \rangle$  beträgt:  $V_2 \sim 0,12 \cdot \langle E \rangle$ . Zu diesem Wert tragen die Glieder  $-\frac{1}{4} \sum_k q_k^2 \gamma_{PP}$  und  $2 \sum_{r<s} H_{rs} p_{rs}$  je etwa die Hälfte bei;  $\sum_k \Delta H_{kk} q_k$  verschwindet beinahe vollständig und  $-\frac{1}{2} \sum_{r<s} p_{rs}^2 \gamma_{RS}$  ist neben dem Rest von  $V_2$  ohne Bedeutung.

Dürfte man  $V_2$  neben  $V_1$  vernachlässigen, wäre also die Energie  $\langle E \rangle = V_1$  bezüglich der Größen  $q_L = q_L^{(II)} + q_L^{(\Sigma)}$  (resp.  $q_L = q_L^{(II)} + n_L^{(\Sigma)}$  wenn die  $\sigma$ -Polarisierbarkeit nicht berücksichtigt wird) zu minimalisieren, so ist das übliche iterative Rechenverfahren unnötig. Durch Nullsetzen der Ableitungen von  $\langle E \rangle$  nach den Variablen  $q_L$  könnte man in diesem Fall unter Berücksichtigung der Nebenbedingung, daß  $\sum_L q_L$  gleich der Zahl der Valenzelektronen im Molekül sein soll, die

Ladungsdichte leicht berechnen. Das Ergebnis einer Minimalisierung von  $V_1$  bleibt unverändert, gleichgültig ob man die  $\sigma$ -Polarisierbarkeit berücksichtigt oder nicht; in einer Rechnung ohne  $\sigma$ -Elektronen erscheint bei derselben Parameterwahl dieselbe Ladungsverschiebung als Verschiebung von  $\pi$ -Elektronen, weil man ja nur  $q_L$  und nicht  $q_L^{(II)}$  und  $q_L^{(\Sigma)}$  einzeln bestimmt.

In Tabelle 1 werden die  $(\sigma + \pi)$ -Ladungsverteilungen in Formaldehyd, Acrolein und Furan, welche man durch Minimalisieren von  $V_1$  allein erhält, mit den Ladungsverteilungen aus der vollständigen PPP-Rechnung mit  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen verglichen. Es zeigt sich, daß bereits die vereinfachte Berechnung die wesentlichen Züge der Ladungsverteilung wiedergibt. Dieses Resultat deutet darauf hin, daß  $V_1$  empfindlicher auf eine Ladungsverschiebung im Molekül reagiert als  $V_2$ , daß also die totale Ladungsverteilung in erster Linie durch  $V_1$  bestimmt wird\*.

## 2. Berechnung von $\pi$ -Orbitalen bei bekannter Gesamtladungsdichte

Wenn wir statt wie im vorhergehenden Abschnitt nur Gesamtladungen auf den Atomen jetzt deren Unterteilung in einen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteil bestimmen wollen, so

\* Betrachten wir in der Tat eine (möglichst unpolare)  $\sigma$ -Bindung zwischen den AOs  $\chi_r$  und  $\chi_s$ . Der Anteil  $E_{rs}$  dieser Bindung in  $V_2$  ist  $E_{rs} = 2p_{rs} H_{rs} - \frac{1}{2} p_{rs}^2 \gamma_{RS}$ . Wegen der Annahme einer unpolaren Bindung dürfen wir setzen  $|p_{rs}| = \sqrt{q_r \cdot q_s}$ . Werde jetzt die Bindung um  $\Delta q$  polarisiert, so daß z. B. gelte  $q_r = q + \Delta q$ ,  $q_s = q - \Delta q$ . In  $V_1$  treten nun Zusatzglieder der

Form  $\alpha_P \Delta q_r$  oder  $q_L \Delta q_r \gamma_{LR}$  auf, während sich  $H_{rs} p_{rs}$  nur um  $\left( q - \frac{(\Delta q)^2}{2q} \right) \cdot H_{rs}$  ändert, d. h.

die kleine Größe  $\Delta q$  geht in  $V_1$  linear, in die Bindungsenergie  $E_{rs}$  jedoch nur quadratisch ein. In den ebenfalls zu  $V_2$  zählenden Gliedern  $\sum_{P \neq (P)} \sum_k (\Delta H_{kk} q_k - \frac{1}{4} q_k^2 \gamma_{PP})$  führt die Polarisation

freilich wie in  $V_1$  zu Veränderungen, welche  $\Delta q$  linear enthalten. Man darf jedoch annehmen, daß diese Veränderungen neben den entsprechenden Energieänderungen, welche gleichzeitig in  $V_1$  auftreten, nicht ins Gewicht fallen:  $\Delta H_{kk} \cdot \Delta q$  ist zu vernachlässigen neben  $\alpha_P \Delta q$ , weil sich  $\Delta H_{kk}$  von  $\alpha_P$  größenordnungsmäßig unterscheidet, die Austauschwechselwirkung  $-\frac{1}{4} (q_k + \Delta q_k)^2 \cdot \gamma_{PP}$  hat neben der Coulombwechselwirkung  $\sum_L q_L (q_R + \Delta q_R) \gamma_{LR}$  wenig Bedeutung, weil sie auf das Atom P beschränkt ist und sich nicht wie die Coulombwechselwirkung über alle Zentren im Molekül erstreckt.

Tabelle 1. Ladungsverteilung in Formaldehyd, Acrolein und Furan, in verschiedenen Näherungen berechnet (C-H-Bindg. nicht polar)

	Berechnung der ( $\pi + \sigma$ )-Ladungs- dichte aus $V_1$	PPP-Rechnung mit $\pi$ - und $\sigma$ -Orbitalen ( $q_H = 1$ ges.)			PPP-Rechnung nur mit $\pi$ -Orbitalen		
Formaldehyd	$q^{\text{tot}}$	$q^{(II)}$	$q^{(Z)}$	$q^{\text{tot}}$	$q^{(II)}$	$q^{(Z)}$	$q^{\text{tot}}$
C	3,48	0,65	2,90	3,55	0,62	3,00	3,62
O	6,52	1,35	5,10	6,45	1,38	5,00	6,38
Acrolein	$q^{\text{tot}}$	$q^{(II)}$	$q^{(Z)}$	$q^{\text{tot}}$	$q^{(II)}$	$q^{(Z)}$	$q^{\text{tot}}$
C <sub>1</sub>	3,94	0,89	3,04	3,93	0,91	3,00	3,91
C <sub>2</sub>	4,00	1,03	3,00	4,03	1,02	3,00	4,02
C <sub>3</sub>	3,60	0,67	2,89	3,56	0,66	3,00	3,66
O	6,47	1,41	5,08	6,49	1,40	5,00	6,40
Furan	$q^{\text{tot}}$	$q^{(II)}$	$q^{(Z)}$	$q^{\text{tot}}$	$q^{(II)}$	$q^{(Z)}$	$q^{\text{tot}}$
C <sub>1</sub> , C <sub>4</sub>	3,69	1,01	2,81	3,82	1,02	3,00	4,02
C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	4,03	1,09	2,94	4,03	1,03	3,00	4,03
O	6,56	1,80	4,51	6,31	1,90	4,00	5,90

müssen wir auf Gl. (I.1) für die Matrixelemente des Fockoperators zurückgreifen. Die Wechselwirkung von  $\pi$ -Elektronen mit Ladungen des  $\sigma$ -Gerüsts tritt in den Formeln (I.1) nur als Coulombsche Wechselwirkung in den Diagonalelementen der Fockmatrix auf. Solange man die differentielle Überlappung vernachlässigt, kann man in dieser Näherung die Wechselwirkung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Ladungen als eine klassische Coulombwechselwirkung auffassen.

Es liegt nun nahe, beim Berechnen der  $\pi$ -Orbitale von einem auf Atomorbitale mit  $\pi$ -Symmetrie beschränkten LCAO-Ansatz auszugehen; den Diagonalgliedern  $F_{\pi\pi}$  der Fockmatrix muß man jetzt noch weitere Glieder zufügen, welche die elektrostatische Wechselwirkung einer Ladung im Atomorbital  $\chi_\pi$  mit den verschiebbaren  $\sigma$ -Ladungen beschreibt (vgl. Abschnitt I.2). Sofern die Rumpfintegrale  $H_{\text{Rumpf}}$  die Potentiale der unpolarisierten  $\sigma$ -Elektronen enthalten, darf in diesen Zusatzgliedern nur jener Teil  $q_L^{(2)} - n_L^{(Z)}$  der  $\sigma$ -Ladung auftreten, der von der Ladungsverteilung im nicht polarisierten Molekülrumpf abweicht. Fehlen diese Zusatzglieder in der Fockmatrix, so entspricht das Verfahren einer Methode mit vollständiger Vernachlässigung der  $\pi$ - $\sigma$ -Wechselwirkung. Eine solche Behandlung der  $\pi$ -Orbitale, wie wir sie hier vorschlagen, ist natürlich nur möglich, wenn man die in den Elementen der Fockmatrix (I.3)

$$F_{\pi\pi} = (H_{\pi\pi} + \sum_{\text{Atome L}} n_L^{(Z)} \gamma_{LA}) + \sum_{\text{Atome L}} q_L^{(II)} \gamma_{LA} - \frac{1}{2} q_\pi \gamma_{AA} + \sum_{\text{Atome L}} (q_L^{(Z)} - n_L^{(Z)}) \gamma_{LA}$$

$$F_{\pi\pi'} = H_{\pi\pi'} - \frac{1}{2} p_{\pi\pi'} \gamma_{AB} \quad (\pi \neq \pi')$$

auftretende  $\sigma$ -Ladungsverteilung  $q_L^{(Z)}$  schon kennt. Damit kann man die  $\pi$ -Orbitale berechnen, ohne daß man gleichzeitig auch  $\sigma$ -Wellenfunktionen suchen müßte.  $\sigma$ -Orbitale und -Energien sind ja nicht von Interesse, solange man nur  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge und nicht die  $\sigma$ - $\sigma^*$ - oder  $\sigma$ - $\pi^*$ -Übergänge untersuchen will. Wir werden darauf geführt, für die  $\sigma$ -Elektronen eine vereinfachte physikalische Beschreibungsweise zu suchen, welche lediglich die Ladungsverteilung des gesamten

$\sigma$ -Systems richtig wiedergibt, die übrige in der Wellenfunktion enthaltene Information jedoch nicht zu liefern braucht.

Angenommen man kenne aus experimentellen oder theoretischen Untersuchungen die Gesamtladung auf jedem Atom R:  $q_R = q_R^{(I)} + q_R^{(Z)}$ . In diesem Falle ist das folgende Selbstkonsistenz-Iterationsverfahren zur Berechnung der  $\pi$ -Orbitale möglich. Aus den Wellenfunktionen  $^{(k-1)}\varphi$  der  $(k-1)$ -ten Iterationsstufe erhält man die  $\pi$ -Ladungsverteilung  $^{(k-1)}q_R^{(I)}$ ;  $^{(k-1)}q_R^{(Z)}$  berechnet sich dann zu  $^{(k-1)}q_R^{(Z)} = q_R - ^{(k-1)}q_R^{(I)}$ . Man sucht also einen Zustand mit bezüglich der Variation der  $\pi$ -Wellenfunktionen minimaler Gesamtenergie, wobei die hierzu notwendige Kenntnis der  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkungsenergie durch das Konstanthalten der  $(\pi + \sigma)$ -Ladungsverteilung erreicht wird. Es ist bei jedem Iterationsschritt eine Fockmatrix für die  $\pi$ -Orbitale zu diagonalisieren, deren Matrixelemente man aus den  $\pi$ -Orbitalen und der  $\sigma$ -Ladungsdichte der vorhergehenden Iteration berechnet; man erzwingt dadurch eine Konvergenz zu der vorgegebenen Gesamtladungsverteilung. Dieses Verfahren liefert Wellenfunktionen für die  $\pi$ -Elektronen und überdies die Aufteilung der Ladungsdichte in eine  $\pi$ -Elektronenverteilung und eine  $\sigma$ -Verteilung.

Im Falle eines zweiatomigen Moleküls kann man die Ladungsverteilung dem Dipolmoment entnehmen. Bei Formaldehyd — als zweiatomiges Molekül behandelt, denn wir nehmen an, die  $\sigma$ -Ladung auf den H-Atomen sei unpolarisiert, was auch unseren früheren Resultaten entspricht, und vernachlässigen die atomaren Dipolmomente — folgt aus dem Dipolmoment von 2,32 D eine Gesamtladungsverteilung von 3,60 Valenzelektronen beim C-Atom und von 6,40 Elektronen beim O-Atom (C-O-Abstand 1,21 Å). Daraus läßt sich nach dem geschilderten Verfahren für den Grundzustand eine  $\pi$ -Wellenfunktion  $\varphi_\pi$  sowie das  $\pi$ - und  $\sigma$ -Dipolmoment berechnen:

$$\varphi_\pi = 0,576 \chi_C + 0,817 \chi_O \quad \mu_\pi = 1,91 \text{ D}, \quad \mu_\sigma = 0,41 \text{ D}.$$

(Zum Vergleich:  $\pi$ -Orbital und Dipolmomente der mit denselben Parametern durchgeführten Rechnung in [3])

$$\varphi_\pi = 0,568 \chi_C + 0,823 \chi_O \quad \mu_\pi = 2,03 \text{ D}, \quad \mu_\sigma = 0,41 \text{ D}.$$

Für Acrolein haben wir die totale Ladungsverteilung entsprechend dem mit der  $\pi$ - $\sigma$ -Rechnung erhaltenen und mit dem experimentellen Dipolmoment verträglichen Resultat angenommen, wobei wir allerdings voraussetzten, daß die C-H-Bindungen nicht polarisiert seien, d. h. daß in allen  $1s$ -AOs der H-Atome genau ein Elektron sich aufhalte; die auf diese Weise bei den Wasserstoffatomen entstehenden Ladungsdifferenzen haben wir jeweils zum nächsten C-Atom geschlagen. Die Aufteilung der Elektronenladung in einen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteil entsprechend dem vereinfachten Verfahren enthält Tabelle 2; wir vergleichen dort ebenfalls die Gestalt der  $\pi$ -Orbitale, die man mit den beiden Rechenmethoden erhält. Die Unterschiede in Ladungsverteilung und Orbitalen kommen nur dadurch zustande, daß wir die Ladungsdichte auf den H-Atomen im zweiten Fall als unpolarisiert annehmen.

Eine weitere Möglichkeit, die totale Elektronendichte abzuschätzen, besteht darin, daß man, wie in Abschnitt 1 gezeigt, beim Minimalisieren des Erwartungswertes  $\langle E \rangle$  der Energie die Glieder  $V_2$  wegläßt und sich auf  $V_1$  beschränkt. Berechnet man auf Grund einer dergestalt bestimmten totalen Ladungsdichte die

Tabelle 2. Ladungsverteilung und Orbitale von Acrolein

	totale Elektronen- zahl	Anzahl der $\pi$ -Elektronen	Anzahl der $\sigma$ -Elektronen
SCF-PPP-Rechnung mit $\pi$ - und $\sigma$ -Orbitalen	C <sub>1</sub> 4,01	C <sub>1</sub> 0,89	C <sub>1</sub> 3,12
	C <sub>2</sub> 4,10	C <sub>2</sub> 1,03	C <sub>2</sub> 3,07
	C <sub>3</sub> 3,55	C <sub>3</sub> 0,67	C <sub>3</sub> 2,88
	O 6,49	O 1,41	O 5,08
SCF-PPP-Rechnung mit $\pi$ -Orbitalen; ( $\pi + \sigma$ )- Ladungen vorgegeben	angenommen zu		
	C <sub>1</sub> 3,93	C <sub>1</sub> 0,89	C <sub>1</sub> 3,04
	C <sub>2</sub> 4,03	C <sub>2</sub> 1,03	C <sub>2</sub> 3,00
	C <sub>3</sub> 3,56	C <sub>3</sub> 0,67	C <sub>3</sub> 2,89
	O 6,49	O 1,41	O 5,08

Besetzte  $\pi$ -Orbitale nach der Rechnung mit  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen

$$\varphi_{\pi_1} = 0,3379 \chi_{C_1} + 0,4952 \chi_{C_2} + 0,5485 \chi_{C_3} + 0,5828 \chi_O$$

$$\varphi_{\pi_2} = -0,5752 \chi_{C_1} - 0,5215 \chi_{C_2} + 0,1851 \chi_{C_3} + 0,6024 \chi_O$$

Besetzte  $\pi$ -Orbitale nach der vereinfachten Rechnung

$$\varphi_{\pi_1} = 0,320 \chi_{C_1} + 0,476 \chi_{C_2} + 0,554 \chi_{C_3} + 0,603 \chi_O$$

$$\varphi_{\pi_2} = -0,583 \chi_{C_1} - 0,539 \chi_{C_2} + 0,163 \chi_{C_3} + 0,585 \chi_O$$

Tabelle 3. Besetzte  $\pi$ -Orbitale von Formaldehyd, Acrolein und Furan, in verschiedenen Näherungen berechnet

Formaldehyd:

$$a) \varphi_{\pi} = 0,556 \chi_C + 0,830 \chi_O$$

$$b) \varphi_{\pi} = 0,557 \chi_C + 0,831 \chi_O$$

$$c) \varphi_{\pi} = 0,568 \chi_C + 0,823 \chi_O$$

Acrolein:

$$a) \varphi_{\pi_1} = 0,357 \chi_{C_1} + 0,510 \chi_{C_2} + 0,539 \chi_{C_3} + 0,568 \chi_O$$

$$\varphi_{\pi_2} = -0,571 \chi_{C_1} - 0,503 \chi_{C_2} + 0,204 \chi_{C_3} + 0,616 \chi_O$$

$$b) \varphi_{\pi_1} = 0,328 \chi_{C_1} + 0,490 \chi_{C_2} + 0,541 \chi_{C_3} + 0,599 \chi_O$$

$$\varphi_{\pi_2} = -0,572 \chi_{C_1} - 0,536 \chi_{C_2} + 0,167 \chi_{C_3} + 0,599 \chi_O$$

$$c) \varphi_{\pi_1} = 0,338 \chi_{C_1} + 0,495 \chi_{C_2} + 0,549 \chi_{C_3} + 0,583 \chi_O$$

$$\varphi_{\pi_2} = -0,575 \chi_{C_1} - 0,522 \chi_{C_2} + 0,185 \chi_{C_3} + 0,602 \chi_O$$

Furan:

$$a) \varphi_{\pi_1} = 0,281 \chi_{C_1} + 0,175 \chi_{C_2} + 0,175 \chi_{C_3} + 0,281 \chi_{C_4} + 0,884 \chi_O$$

$$\varphi_{\pi_2} = -0,289 \chi_{C_1} - 0,576 \chi_{C_2} - 0,576 \chi_{C_3} - 0,289 \chi_{C_4} + 0,412 \chi_O$$

$$\varphi_{\pi_3} = -0,589 \chi_{C_1} - 0,392 \chi_{C_2} + 0,392 \chi_{C_3} + 0,589 \chi_{C_4} + 0,000 \chi_O$$

$$b) \varphi_{\pi_1} = 0,422 \chi_{C_1} + 0,486 \chi_{C_2} + 0,486 \chi_{C_3} + 0,422 \chi_{C_4} + 0,414 \chi_O$$

$$\varphi_{\pi_2} = 0,035 \chi_{C_1} - 0,384 \chi_{C_2} - 0,384 \chi_{C_3} + 0,035 \chi_{C_4} + 0,838 \chi_O$$

$$\varphi_{\pi_3} = -0,585 \chi_{C_1} - 0,397 \chi_{C_2} + 0,397 \chi_{C_3} + 0,585 \chi_{C_4} + 0,000 \chi_O$$

$$c) \varphi_{\pi_1} = 0,395 \chi_{C_1} + 0,380 \chi_{C_2} + 0,380 \chi_{C_3} + 0,395 \chi_{C_4} + 0,632 \chi_O$$

$$\varphi_{\pi_2} = -0,095 \chi_{C_1} - 0,490 \chi_{C_2} - 0,490 \chi_{C_3} - 0,095 \chi_{C_4} + 0,708 \chi_O$$

$$\varphi_{\pi_3} = -0,583 \chi_{C_1} - 0,400 \chi_{C_2} + 0,400 \chi_{C_3} + 0,583 \chi_{C_4} + 0,000 \chi_O$$

a) Berechnet mit PPP-Verfahren für  $\pi$ -Elektronen allein.

b) Berechnet durch Minimalisieren von  $V_1 + V_2^{(II)}$

c) Berechnet mit PPP-Verfahren mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen.

Bei jedem Molekül haben wir zu den Rechnungen a, b und c dieselben Parameter benützt.

$\pi$ -Orbitale nach der hier angegebenen Methode, so entspricht ein solches Vorgehen einer Rechnung, welche von  $\langle E \rangle$  sowohl  $V_1$  wie auch den  $\pi$ -Anteil von  $V_2$  berücksichtigt, den  $\sigma$ -Anteil von  $V_2$  jedoch vernachlässigt. In Tabelle 3 werden die  $\pi$ -Orbitale von Formaldehyd, Acrolein und Furan, wie sie die vollständige Rechnung mit  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen liefert, verglichen mit den Orbitalen dieser vereinfachten Rechnung. Die Werte für die totale Ladungsdichte entnehmen wir hierbei der ersten Spalte von Tabelle 1. Es zeigt sich, daß die Verbesserung, die unser Vorgehen gegenüber einer PPP-Methode ohne  $\sigma$ -Orbitale bringt, bei Furan am größten ist, weil dort  $\pi$ - und  $\sigma$ -Dipolmoment einander entgegengesetzt gerichtet sind.

### 3. Schlußbemerkungen

Die in den ersten zwei Abschnitten entwickelten Ideen verfolgen das Ziel, durch Berücksichtigen der  $\sigma$ -Polarisierbarkeit die Ergebnisse von PPP-Rechnungen über Moleküle mit polarisiertem  $\sigma$ -Rumpf zu verbessern, ohne daß sich deswegen das Verfahren wesentlich aufwendiger gestaltete. Die angegebenen Methoden, die einen beträchtlich geringeren Arbeitsaufwand erfordern als etwa eine Rechnung mit allen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen der Valenzschalen, können zur Berechnung von  $\pi$ -Orbitalen im Grundzustand dienen im Rahmen der Genauigkeit, die man von semiempirischen Rechnungen erwarten darf. Gegenüber einer Rechnung mit allen Valenzelektronen werden hier freilich die  $\sigma$ -Orbitale nicht explizit ermittelt. Das Beispiel von Furan scheint jedoch zu zeigen, daß im Spektrum auch ein  $\pi$ - $\sigma^*$ -Übergang als niedrigster Elektronenübergang auftreten kann, weil im Grundzustand besetzte  $\sigma$ -Orbitale zwischen den  $\pi$ -Orbitalen liegen (s. Tabelle 6 von Teil I).

Die gewagtste Annahme, welche aber gleichzeitig die Möglichkeit der großen Vereinfachungen in sich schließt, bildet das Vernachlässigen aller nicht-Coulombischen Wechselwirkungen in der  $\sigma$ - $\sigma$ -Energie (in der  $\pi$ - $\sigma$ -Wechselwirkung ist dieses Vorgehen in der CNDO-Näherung ja erlaubt) sowie der Resonanzintegrale in der  $\sigma$ -Rumpfwechselwirkung. Wegen der Vernachlässigung der die Ladungsverteilung depolarisierenden Terme  $V_L^{(2)}$  neigt unsere Methode dazu, Bindungspolaritäten zu überschätzen. Der Vergleich mit den vollständigen Rechnungen von Teil I zeigt aber, daß man in solcher Näherung den Einfluß der Rumpfpolarisierbarkeit auf die  $\pi$ -Zustände als Korrektur der üblichen PPP-Methode recht befriedigend berücksichtigen kann. Für rein theoretische Abschätzungen eignet sich die Methode wegen der beim Berechnen der totalen Ladungsdichte auftretenden Differenzen von großen Zahlen weniger.

In dieser Arbeit ist nur eine Möglichkeit, die  $\sigma$ -Elektronen in die Berechnungen einzubeziehen, ausgeführt. Es könnten jedoch auch andere Wege, z. B. Methoden der Störungsrechnung oder etwa Einführen einer klassischen Polarisierbarkeit des  $\sigma$ -Rumpfes ebenfalls zum Ziele führen.

Um  $\pi$ - $\pi^*$ -angeregte Zustände mit demselben Verfahren behandeln zu können, müßte man vom Erwartungswert der als Funktion der  $q_r$  und  $p_{rs}$  geschriebenen Gesamtenergie der  $\pi$ - $\pi^*$ -Wellenfunktion ausgehen. Solange man ohne Kenntnis der  $\sigma$ -Orbitale auskommt, wird dieser Weg gangbar sein. Für die  $\pi$ - $\sigma^*$  oder  $\sigma$ - $\pi^*$ -Übergänge benötigt man die in Teil I der Arbeit benützten Methoden mit  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen.

## 4. Anhang

*Populationsanalyse bei O<sup>17</sup> in Formaldehyd*

Aus Mikrowellenspektren konnten FLYGARE u. LOWE [5] in H<sub>2</sub>CO<sup>17</sup> die Kernquadrupol-Kopplungskonstanten von O<sup>17</sup> zu

$$\begin{aligned}\chi_x &= 12,37 \pm 0,01 \text{ MHz} \\ \chi_y &= -10,48 \pm 0,01 \text{ MHz} \\ \chi_z &= -1,89 \pm 0,01 \text{ MHz}\end{aligned}$$

bestimmen ( $z$ -Achse = C–O-Verbindungsachse; die  $x$ -Achse liegt in der Molekülebene, die  $y$ -Achse steht darauf senkrecht). Es gilt

$$\hbar \chi_g = eQ \frac{\partial^2 V}{\partial g^2},$$

wo  $Q$  das Kernquadrupolmoment von O<sup>17</sup> bedeutet und  $\frac{\partial^2 V}{\partial g^2}$  den elektrischen Feldgradienten am Kernort in der  $g$ -Richtung bezeichnet. Nimmt man an, der Feldgradient am Orte des Sauerstoffkerns werde hauptsächlich durch Ladungen in den Atomorbitalen dieses Atoms erzeugt, so erhält man nach TOWNES u. DAILEY [7]

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} &= \frac{\hbar}{eQ} \chi_x = -\frac{1}{30} \frac{eZ^3}{a_0^3} \left[ n_x - \frac{1}{2} (n_y + n_z) \right] \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} &= \frac{\hbar}{eQ} \chi_y = -\frac{1}{30} \frac{eZ^3}{a_0^3} \left[ n_y - \frac{1}{2} (n_z + n_x) \right] \\ \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} &= \frac{\hbar}{eQ} \chi_z = -\frac{1}{30} \frac{eZ^3}{a_0^3} \left[ n_z - \frac{1}{2} (n_x + n_y) \right]\end{aligned} \quad (\text{II.2a})$$

wobei  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$  die Besetzungszahlen der  $2p_x$ -,  $2p_y$ - und  $2p_z$ -AOs bedeutet und  $Z$  eine effektive Kernladung meint. Sei ferner  $n_s$  die Besetzungszahl des  $2s$ -AO des Sauerstoffatoms. Aus dem Dipolmoment (2,32 D) von Formaldehyd und der C–O-Bindungslänge (1,21 Å) schätzen wir unter Vernachlässigung der C–H-Bindungspolarität und der atomaren Dipolmomente die Gesamtzahl der Valenzelektronen auf dem Sauerstoffatom zu 6,40 ab. Mit der Abkürzung

$$\gamma = -\frac{\hbar}{eQ} \cdot \frac{30a_0^3}{eZ^3}$$

und berücksichtigend, daß die Gleichungen für die Feldgradienten linear abhängig sind, erhalten wir die folgenden drei Gleichungen:

$$\begin{aligned}n_s &= 6,40 - 3n_x + 24,74 \text{ MHz} \cdot \gamma \\ n_y &= n_x - 15,23 \text{ MHz} \cdot \gamma \\ n_z &= n_x - 9,51 \text{ MHz} \cdot \gamma.\end{aligned} \quad (\text{II.2b})$$

Der Wert von  $\gamma$  ist nicht gut bestimmt, da einerseits das Quadrupolmoment von O<sup>17</sup>,  $Q = 4 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$ , nicht genau bestimmt ist [8] und andererseits der Wert von  $Z$ , welcher zum richtigen Feldgradienten führt, unbekannt ist. Man kann aber maximal  $Z = 8$  setzen, wenn man annimmt, daß der Feldgradient eines  $2p$ -Orbitals am Kernort durch die abschirmende Wirkung der andern Elektronen nicht verändert wird. Daraus ergibt sich ein Minimalwert  $\gamma_{\text{Min}} = 0,0622 \text{ (MHz)}^{-1}$ . Da nur solche Lösungen von (II.2) zulässig sind, bei denen alle Besetzungszahlen  $0 \leq n \leq 2$  sind, findet man mit  $n_s = n_x = 2,00$  aus der Gleichung für  $n_s$  für  $\gamma$  eine obere Grenze von  $\gamma_{\text{Max}} = 0,0646 \text{ (MHz)}^{-1}$ ;  $\gamma$  ist somit in engen Grenzen festgelegt.

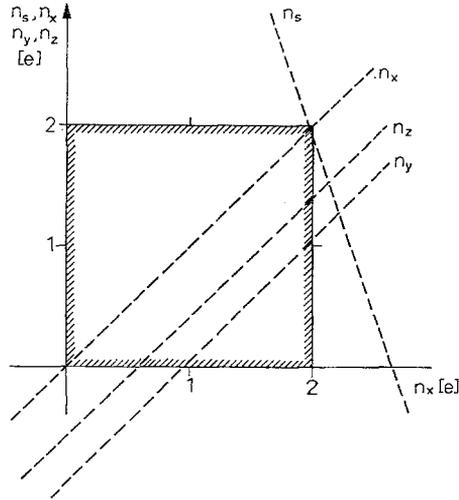


Fig. 1. Besetzungszahlen  $n_s$ ,  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$  der AOs von  $O^{17}$  als Funktionen von  $n_x$  aufgetragen (in Einheiten [e], Gl. (II.2b) mit  $\gamma = 0,0622$ ). Es sind nur Lösungen zugelassen, für die gilt  $0,00 \leq n \leq 2,00$

Für  $\gamma = \gamma_{\text{Min}}$  erhält man (vgl. Fig. 1)

$$\begin{array}{ll} 1,94 \leq n_s \leq 2,00 & 0,17 \text{ D} \leq \mu_\pi \leq 0,29 \text{ D} \\ 1,98 \leq n_x \leq 2,00 & 2,03 \text{ D} \leq \mu_\sigma \leq 2,15 \text{ D} \\ 1,03 \leq n_y \leq 1,05 & \\ 1,39 \leq n_z \leq 1,41 & \end{array}$$

Mit  $\gamma = \gamma_{\text{Max}}$  findet man

$$\begin{array}{ll} n_s = n_x = 2,00 & \mu_\pi = 0,12 \text{ D} \\ n_y = 1,02 & \mu_\sigma = 2,20 \text{ D} \\ n_z = 1,38 & \end{array}$$

in jedem Fall also das Resultat, daß das  $\pi$ -Dipolmoment wesentlich kleiner als das  $\sigma$ -Moment ist.

Wir danken der Ciba AG Basel für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

1. JUNGEN, M., u. H. LABHART: Theoret. chim. Acta (Berl.) **9**, 345 (1968).
2. VELLARD, A., u. G. BERTHIER: Theoret. chim. Acta (Berl.) **4**, 347 (1966).
3. JUNGEN, M., H. LABHART und G. WAGNIÈRE: Theoret. chim. Acta (Berl.) **4**, 305 (1966).
4. POPLÉ, J. A., and G. A. SEGAL: J. chem. Physics **43**, S. 136 (1965); **44**, 3289 (1966).
5. FLYGARE, W. H., and J. T. LOWE: J. chem. Physics **43**, 3645 (1965).
6. ROTHAAAN, C. C. J.: Rev. mod. Physics **23**, 69 (1951).
7. TOWNES, C. H., and B. P. DAILEY: J. chem. Physics **17**, 782 (1949).
8. BLOOM, A. L.: In: HODGEMAN: Handbook of chemistry and physics, 45. Ed. Cleveland: The Chemical Rubber Co. 1964.

DR. MARTIN JUNGEN  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie  
der Universität  
3400 Göttingen  
Bürgerstr. 50 a  
Deutschland

Prof. H. LABHART  
Physikalisch-Chemisches Institut  
der Universität  
8000 Zürich  
Rämistr. 76  
Schweiz