

Genäherte Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen wechselwirkender Moleküle im Bereich der geringen Überlappung*

I. Die Wechselwirkungsenergie

V. Bachler, F. Mark und O. E. Polansky

Institut für Strahlenchemie im Max Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Received May 22, 1974

Approximate Solution of the Hartree-Fock-Equations of Interacting Molecules in the Region of Small Overlap

I. The Interaction Energy

A perturbational approach has been developed in order to determine the interaction energy of two molecules in the region of small overlap in an attempt to obtain some information upon reactivity. The total wavefunction of the interacting molecules is set up as a single determinantal wavefunction, whose basisfunctions are constructed as linear combinations of all occupied and unoccupied molecular orbitals. The coefficients are determined by an approximate solution of the Hartree-Fock-Roothaan equations of the total system. The SCF-iteration is performed analytically until all first and second order terms are included in the expression for the interaction energy. Due to the analytical procedure of the SCF-cycle the interaction energy contains no numerically iterated quantities. The interaction between a molecule with an open shell and a molecule with a closed shell is treated in the framework of the unrestricted Hartree-Fock-approximation.

The interaction energy in the molecular orbital basis is transformed into an atomic orbital basis by using the LCAO-MO-approximation and introducing approximations for several integrals. Useful expressions for calculations are also derived, which contain only quantities of the isolated molecules, together with interatomic distances and overlap integrals. These formulae for the interaction energy are suitable for detailed interpretation of the different interaction terms and reveal the role of the interacting centres.

Key words: Molecular interaction—Small overlap—Reactivity

1. Einleitung

Es gibt zahlreiche Versuche, die Reaktionsweise von Molekülen störungstheoretisch zu erfassen. Meist beschränkten sich diese Verfahren auf Modelle, in denen die Elektronenwechselwirkung nicht explizit berücksichtigt wird. Sie führten zu einer Beschreibung der Reaktivität durch molekülspezifische Indizes, wie etwa die Bruttoladung, die Atomselbstpolarisierbarkeit oder die Superdelokalisiertbarkeit [1, 2]. Einige Verfahren enthalten die gegenseitige Wechselwirkung der Moleküle, wie z. B. die PMO-Methode [3] oder die intermolekulare Störungstheorie von Salem [4]. Brown [5] benutzte einen Determinantenansatz zur Beschreibung der miteinander in Wechselwirkung tretenden Moleküle; die

* Herrn Prof. Dr. H. Hartmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

Berechnung der Energie beschränkte sich jedoch auf effektive Einelektronenstörterme.

Die Elektronenwechselwirkung und der Elektronenaustausch zwischen den Molekülen wurden von Rein u. Pollak [6], von Fukui [7] und von Devaquet [8] einbezogen. Klopman u. Hudson [9] bestimmten im Rahmen eines SCF-Formalismus die Wechselwirkungsenergie derart, daß eine iterative Verbesserung der Startwellenfunktion angestrebt wird; sie führten jedoch diesen Ansatz nicht vollständig durch. Bei dem Verfahren von Sustmann u. Binsch [10], in dem die von Diercksen u. McWeeny [11] entwickelte Störungstheorie angewandt wird, werden die SCF-Störgleichungen numerisch bis zur Selbstkonsistenz der Dichtematrix 1. Ordnung gelöst.

Das in der vorliegenden Arbeit dargestellte Modell schließt an die Verfahren an, welche die Elektronenwechselwirkung, die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle und den Elektronenaustausch zwischen den Molekülen berücksichtigen. In dem Modell wird versucht, durch Berechnung der Wechselwirkung zweier Moleküle für den Bereich der geringen Überlappung Aussagen über die Reaktivität zu erhalten. Die Wechselwirkungsenergie wird durch genäherte Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen der miteinander wechselwirkenden Moleküle bestimmt. In Fortsetzung des Gedankens von Klopman u. Hudson [9] erfolgen die SCF-Iterationen analytisch, wobei der SCF-Zyklus beendet wird, sobald die Wechselwirkungsenergie selbstkonsistent bis zu Termen der zweiten Größenordnung ist. Durch die analytische Durchführung der SCF-Iterationen läßt sich für die Wechselwirkungsenergie ein Näherungsausdruck ableiten, der keine numerisch iterierten Größen enthält. Dieser Ausdruck ermöglicht eine Aufschlüsselung in „chemisch“ einfach deutbare Beiträge und führt zu allgemeinen Reaktivitätsaussagen. Weitere, spezielle Reaktivitätsaussagen lassen sich durch Berechnung der Wechselwirkungsenergie an Einzelbeispielen für verschiedene Annäherungsgeometrien erhalten. So kann auf diese Weise auf das Produktspektrum geschlossen werden; infolge der Aufteilung der Wechselwirkungsenergie nach „chemisch“ anschaulichen Beiträgen und nach Atom-Atom-Wechselwirkungen lassen sich mechanistische Modellvorstellungen überprüfen.

In der ersten Arbeit wird ein Näherungsausdruck für die intermolekulare Wechselwirkungsenergie abgeleitet. Als Gesamtwellenfunktion für die wechselwirkenden Moleküle wird eine Eindeterminantenfunktion angesetzt, deren Basisfunktionen durch Linearkombination aller besetzten und unbesetzten Molekülorbitale der beiden Moleküle aufgebaut sind. Die Linearkombinationskoeffizienten werden analytisch durch genäherte Lösungen der Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen in der Molekülorbitalbasis bestimmt. Die Wechselwirkung eines Moleküls mit einer offenen Elektronenschale mit einem Molekül im Grundzustand wird im Rahmen der unrestricted Hartree-Fock (UHF)-Näherung [14] beschrieben.

Mit Hilfe eines LCAO-MO-Ansatzes wird die Wechselwirkungsenergie von der Molekülorbitalbasis auf die Atomorbitalbasis transformiert, und zwar unter Einführung einiger Integralnäherungen, die speziell zur Berechnung der Wechselwirkung von π -Elektronensystemen gewählt sind. Danach ist es möglich, die Wechselwirkungsenergie durch Größen der isolierten Moleküle, wie Brutto- und

Nettoladungen und Ionisierungspotentiale, sowie durch intermolekulare Abstände zwischen den Zentren und intermolekulare Überlappungsintegrale auszudrücken.

In einer zweiten Arbeit¹ wird das Verfahren auf thermische und photochemische Cycloadditionen von π -Elektronenverbindungen angewandt.

2. Wechselwirkung zweier Moleküle mit abgeschlossenen Schalen

Zur Beschreibung des Ablaufs einer chemischen Reaktion zwischen zwei Molekülen R und S zum Endprodukt RS sei angenommen, daß ein Zustand (RS) durchlaufen wird, der die weitere Richtung der Reaktion bestimmt:



Dieser Zustand (RS) auf der Potentialfläche sei dadurch gekennzeichnet, daß einerseits die Kerngerüste der Ausgangsmoleküle noch nicht verändert sind, andererseits die Atomorbitale an den Reaktionszentren einander zu überlappen beginnen [4]; er liegt somit nahe dem Ausgangszustand und vor dem aktivierten Komplex. Um (RS) im Rahmen einer SCF-Theorie möglichst vollständig zu beschreiben, muß die Gesamtwellenfunktion $\Psi_{(RS)}$ zwei Forderungen erfüllen: Die Basisfunktionen, aus denen $\Psi_{(RS)}$ aufgebaut wird, sollen sich über das gesamte System (RS) erstrecken; zum anderen ist $\Psi_{(RS)}$ als antisymmetrische Produktfunktion anzusetzen, so daß der intermolekulare Elektronenaustausch zwischen den beiden Molekülen berücksichtigt ist.

Die Basisfunktionen ψ_{p_i} werden durch Linearkombination aller besetzten und unbesetzten Molekülorbitale (MO) ψ_j von R ($j = 1, \dots, M$) und S ($j = 1, \dots, N$) gebildet

$$\psi_{p_i} = \sum_j^{M+N} f_{ij} \psi_j. \quad (2)$$

Die ψ_{p_i} werden im folgenden als intermolekulare Störorbitale bezeichnet und entsprechen einem LCMO-Ansatz [3]. Die ψ_j sind Lösungen der SCF-Gleichungen der isolierten Moleküle

$$\hat{F}_R \psi_j = \left\{ \hat{H}_R^e + \sum_k^m (2\hat{J}_k - \hat{K}_k) \right\} \psi_j = \varepsilon_{R_j} \psi_j, \quad (3a)$$

$$\hat{F}_S \psi_j = \left\{ \hat{H}_S^e + \sum_k^n (2\hat{J}_k - \hat{K}_k) \right\} \psi_j = \varepsilon_{S_j} \psi_j. \quad (3b)$$

Die verwendeten Operatoren besitzen die übliche Bedeutung [12]; m bzw. n ist die Zahl der besetzten MO von R bzw. S. Ein einzelner Term in der Summe über die Coulomb- und Austauschoperatoren wird späterhin abgekürzt durch

$$\hat{G}_k \equiv 2\hat{J}_k - \hat{K}_k. \quad (4)$$

Die Gesamtwellenfunktion $\Psi_{(RS)}$ wird nun als normalisierte Eindeterminantenfunktion in den intermolekularen Störorbitalen angesetzt

$$\Psi_{(RS)} = \text{Det} |\psi_{p_1}(1) \bar{\psi}_{p_1}(2) \cdots \psi_{p_{m+n}}(2m+2n-1) \bar{\psi}_{p_{m+n}}(2m+2n)|. \quad (5)$$

¹ Veröffentlichung in Vorbereitung.

Die Gesamtenergie des Zustandes (RS) ist durch den Erwartungswert der Determinantenfunktion $\Psi_{(RS)}$ bezüglich des Hamilton-Operators des Gesamtsystems $\hat{H}_{(RS)}$ gegeben

$$\mathcal{E}_{(RS)} = \langle \Psi_{(RS)} | \hat{H}_{(RS)} | \Psi_{(RS)} \rangle = E_{(RS)} + \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}. \quad (6)$$

Von der Gesamtenergie wird die Kern-Kern-Abstoßung abgespalten. $E_{(RS)}$ ist der Erwartungswert der Energie der Elektronen; er läßt sich auf Integrale in den Basisfunktionen ψ_{p_i} zurückführen

$$E_{(RS)} = \sum_i^{m+n} \left\langle \psi_{p_i} \left| 2\hat{H}_{(RS)}^c + \sum_k^{m+n} \hat{G}_{p_k} \right| \psi_{p_i} \right\rangle. \quad (7)$$

In $\hat{H}_{(RS)}^c$ sind alle Einelektronenbeiträge zusammengefaßt. Für die Integrale über die Coulomb- und Austauschoperatoren wurde folgende Schreibweise gewählt:

$$\langle \psi_{p_i} | \hat{J}_{p_k} | \psi_{p_i} \rangle \equiv \left\langle \psi_{p_i}(1) \psi_{p_k}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_{p_i}(1) \psi_{p_k}(2) \right\rangle, \quad (8a)$$

$$\langle \psi_{p_i} | \hat{K}_{p_k} | \psi_{p_i} \rangle \equiv \left\langle \psi_{p_i}(1) \psi_{p_k}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_{p_k}(1) \psi_{p_i}(2) \right\rangle. \quad (8b)$$

Die frei wählbaren Linearkombinationskoeffizienten f_{ij} in den ψ_{p_i} sollen nun durch die Forderung bestimmt werden, daß die Energie $E_{(RS)}$ für eine gegebene Anordnung der Moleküle R und S ein Minimum werde. Diese Bedingung führt auf ein allgemeines Eigenwertproblem der Gestalt [12]

$$F_{(RS)} \mathbf{f} = S \mathbf{f} \epsilon. \quad (9)$$

\mathbf{f} ist die Matrix der Eigenvektoren \mathbf{f}_i , ϵ die Diagonalmatrix der Eigenwerte $\epsilon_{(RS)i}$. Die Hartree-Fock-Matrix $F_{(RS)}$ und die Überlappungsmatrix S sind in der Basis der Molekülorbitale der Ausgangsmoleküle R und S ausgedrückt; im einzelnen werden die Matrixelemente später aufgeführt. Die Dimension aller auftretender Matrizen ist gleich der Summe aller besetzten und unbesetzten MO in R und S, also $M + N$.

Die Lösung des Säkularproblems (9) wird im folgenden Abschnitt bestimmt. Ist sie bekannt, so läßt sich die Wechselwirkungsenergie zweier Moleküle R und S im Zustand (RS) durch den Energieunterschied

$$\Delta \mathcal{E}_{(RS)} = \mathcal{E}_{(RS)} - \mathcal{E}_R - \mathcal{E}_S \quad (10)$$

bestimmen.

2.1. Lösung des Säkularproblems und analytische SCF-Iteration

Im Bereich der geringen Überlappung, für welchen der Zustand (RS) untersucht werden soll, unterscheiden sich die Eigenwerte $\epsilon_{(RS)i}$ nur um einen geringen Betrag $\delta \epsilon_i$ von den Eigenwerten der Moleküle R bzw. S; ebenso sollten die intermolekularen Störorbitale ψ_{p_i} nur wenig von den Molekülorbitalen ψ_i der Ausgangsmoleküle abweichen. Es reicht daher aus, das Säkularproblem näherungsweise zu lösen.

Die elektronische Wechselwirkungsenergie läßt sich in die folgende Form umschreiben:

$$\begin{aligned} \Delta E_{(\text{RS})} = & \sum_i^m \left\{ 2\delta\varepsilon_i - \left[\left\langle \psi_{p_i} \left| \sum_j^{m+n} \hat{G}_{p_j} \right| \psi_{p_i} \right\rangle - \left\langle \psi_i \left| \sum_j^m \hat{G}_j \right| \psi_i \right\rangle \right] \right\} \\ & + \sum_i^n \left\{ 2\delta\varepsilon_i - \left[\left\langle \psi_{p_i} \left| \sum_j^{m+n} \hat{G}_{p_j} \right| \psi_{p_i} \right\rangle - \left\langle \psi_i \left| \sum_j^n \hat{G}_j \right| \psi_i \right\rangle \right] \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Die Eigenwertkorrekturen $\delta\varepsilon_x$ für einen bestimmten Eigenwert ε_x erhält man aus der Eigenwertgleichung

$$F_{(\text{RS})} f_x = S \{ \varepsilon_x + \delta\varepsilon_x \} f_x \quad (12)$$

über die Bedingung für eine nichttriviale Lösung der f_x

$$\text{Det} | F_{(\text{RS})} - S \{ \varepsilon_x + \delta\varepsilon_x \} | \equiv \text{Det} | D | = 0. \quad (13)$$

Die Basisfunktionen ψ_i in (12) seien so angeordnet, daß die Indizes der Elemente der Säkulardeterminante zunächst über die besetzten, dann über die unbesetzten Molekülorbitale von R und anschließend über die besetzten und die unbesetzten Molekülorbitale von S laufen. Diese Anordnung ist in Abb. 1 dargestellt.

Die Matrixelemente D_{ij} in den Quadranten I und IV werden jeweils so aufgeteilt, daß Eigenwerte der ungestörten Moleküle und Störterme auftreten. Hierbei werden die einzelnen Beiträge zu einem gegebenen Matrixelement so aufgeschlüsselt, daß diejenigen Beiträge, die zu Eigenwerten des SCF-Problems der isolierten Moleküle führen, als ein Term abgetrennt sind, während alle anderen Größen zu einem zweiten Term zusammengefaßt werden. Dieser zweite Betrag wird in I und IV als Störterm bezeichnet. Er besitzt in jedem der Quadranten eine andere Gestalt. In den Quadranten II und III stellen die Matrixelemente unmittelbar die Störelemente dar.

Zur Vereinfachung der Schreibweise wird im folgenden die Basisfunktion ψ_j nur durch den Index j gekennzeichnet. Weiters wird angenommen, daß alle Matrixelemente reell sind.

Die Diagonalelemente im Quadranten I lauten:

$$\begin{aligned} D_{jj}^I = & \varepsilon_j - \{ \varepsilon_x + \delta\varepsilon_x \} + \left[\left\langle j \left| \hat{H}_R' + \sum_k^{m+n} \hat{G}_{p_k} \right| j \right\rangle - \left\langle j \left| \sum_k^m \hat{G}_k \right| j \right\rangle \right] \\ & \equiv \varepsilon_j - \{ \varepsilon_x + \delta\varepsilon_x \} + F_{jj}^I. \end{aligned} \quad (14)$$

Der Operator \hat{H}_R' beschreibt die elektrostatische Anziehung eines Elektrons in R durch alle Kerne in S; er enthält nicht mehr den Operator der kinetischen Energie. Ein Nichtdiagonalelement in I ergibt sich unter der Berücksichtigung der Orthonormierungsbedingung $\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$ (i und j in R) zu

$$D_{ij}^I = \langle i | \hat{H}_R' | j \rangle + \left[\left\langle i \left| \sum_k^{m+n} \hat{G}_{p_k} \right| j \right\rangle - \left\langle i \left| \sum_k^m \hat{G}_k \right| j \right\rangle \right]. \quad (15)$$

Die Ausdrücke für die Matrixelemente im Quadranten IV sind ganz analog zu denen in I.

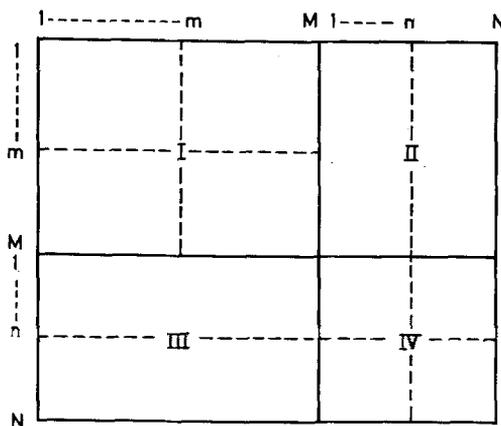


Abb. 1. Aufteilung der Säkulardeterminante nach Quadranten

Im Quadrant II und III sind die Matrixelemente zwischen Basisfunktionen der Moleküle R und S enthalten. Da diese Funktionen nicht orthogonal sind, treten Überlappungsintegrale zwischen den Molekülorbitalen auf. Ein Element hat die Gestalt

$$D_{ij}^I = \left\langle i \left| \hat{H}_{(RS)} + \sum_k^{m+n} \hat{G}_{pk} \right| j \right\rangle - S_{ij}(\varepsilon_x + \delta\varepsilon_x). \quad (16)$$

Die Elemente der Säkulardeterminante (13) enthalten in den Coulomb- und Austauschoperatoren die intermolekularen Störorbitale ψ_{p_i} , die aber nicht bekannt sind; die Berechnung der Matrixelemente des zu lösenden Problems setzt also die Kenntnis der Lösung voraus. Man ist daher wie bei jedem SCF-Verfahren gezwungen, das Problem iterativ zu lösen.

Um die für die Wechselwirkung zwischen R und S maßgebenden Effekte zu erfassen, so daß „chemische“ Aussagen möglich sind, sollte es ausreichen, die Wechselwirkungsenergie $\Delta E_{(RS)}$ bis auf Glieder der Ordnung $O(2)$ zu bestimmen. Die SCF-Iterationen werden daher so lange durchgeführt, und zwar analytisch, bis sich die Wechselwirkungsenergie $\Delta E_{(RS)}$ bei weiterer Iteration nur mehr um Glieder der dritten und höheren Ordnung unterscheidet. Als Konvergenzkriterium dient also die Bedingung, daß die Wechselwirkungsenergie einschließlich von Gliedern zweiter Ordnung selbstkonsistent ist. Für die auftretenden Integrale in der MO-Basis werden folgende Größenordnungen abgeschätzt:

Es wird angenommen, daß das intermolekulare Überlappungsintegral die Ordnung $O(1)$ besitzt, $S_{ij} \sim O(1)$ für i in R, j in S. Alle Integrale, die sich näherungsweise auf S_{ij} oder auf Überlappungsintegrale zwischen Atomfunktionen in R und S zurückführen lassen, werden ebenfalls $O(1)$ gesetzt, wie etwa das intermolekulare Resonanzintegral $\langle i | \hat{H}_{(RS)}^c | j \rangle$, für i in R und j in S, oder das Zweielektronen-Wechselwirkungsintegral $\langle ij | kj \rangle$, für i, j in R, k in S. Für Überlappungsdichten zwischen orthogonalen Funktionen wird eine Größenordnung $O(1)$ angenommen; beispielsweise wird gesetzt $\langle i | \hat{H}_k^c | j \rangle \sim O(1)$, für i und j in R. Für die Coulomb-

Integrale wird eine Größenordnung $O(0)$ abgeschätzt, wenn die Ladungsdichten im gleichen Molekül lokalisiert sind: $\langle ij|ij\rangle \sim O(0)$, für i und j in R; dagegen wird bei Ladungsdichten in verschiedenen Molekülen eine Größenordnung $O(1)$ angenommen: $\langle ik|ik\rangle \sim O(1)$, für i in R und k in S.

Im weiteren wird bei der Beschreibung der SCF-Iterationen durch hochgestellte Indizes der Iterationsschritt, durch die Zahlen in Klammern die Größenordnung der entsprechenden Beiträge bezeichnet.

Für das Aufstellen der Säkulardeterminante D^0 werden die intermolekularen Störorbitale durch die besetzten Molekülorbitale von R und S angenähert

$$\psi_{pi}^0 = \psi_i. \quad (17)$$

Durch Entwickeln der Säkulardeterminante bis zu quadratischen Gliedern in den Nichtdiagonalelementen ergibt sich nach [13] für die Änderung eines nichtentarteten Eigenwertes

$$\delta \varepsilon_x = F'_{xx} + \sum_{i \neq x} \frac{D_{ik} D_{ki}}{\varepsilon_x - \varepsilon_i}. \quad (18)$$

Ist die Entwicklung der Säkulardeterminante für alle besetzten Eigenwerte erfolgt, läßt sich die Summe aller Eigenwertverbesserungen $\Delta \varepsilon^1$, die man bei Verwendung der Startfunktionen (17) erhält, als Summe von Termen erster und zweiter Ordnung ausdrücken

$$\Delta \varepsilon^1 \equiv \sum_i^{m+n} \delta \varepsilon_i = \Delta \varepsilon^1(1) + \Delta \varepsilon^1(2). \quad (19)$$

In den nach der nullten Iteration erhaltenen intermolekularen Orbitalen $\psi_{pi}^1(1)$ sind der Funktion nullter Ordnung ψ_i alle weiteren besetzten und unbesetzten Orbitale ψ_j zugemischt.

$$\begin{aligned} \psi_{pi}^1(1) &= \psi_i + \sum_j^{M+N} \frac{D_{ij}^0}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \psi_j \\ &\equiv \psi_i + \sum_j^{M+N} f_{ij}^0 \psi_j. \end{aligned} \quad (20)$$

Der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß der Index $j=i$ ausgeschlossen ist. Mit diesen Wellenfunktionen kann die Säkulardeterminante D^1 aufgebaut werden, die nun in den Diagonalelementen Beiträge enthält, die mit den Linearkombinationskoeffizienten f_{ij}^0 multipliziert sind. Berechnet man die Wechselwirkungsenergie $\Delta \varepsilon^2 = \Delta \varepsilon^2(1) + \Delta \varepsilon^2(2)$, so stimmt $\Delta \varepsilon^2(1)$ mit $\Delta \varepsilon^1(1)$ überein, $\Delta \varepsilon^2(2)$ unterscheidet sich jedoch von $\Delta \varepsilon^1(2)$.

Beschränkt man sich auf Änderungen der Ordnung $O(1)$ in der Wellenfunktion, so weicht $\psi_{pi}^2(1)$ nicht mehr von $\psi_{pi}^1(1)$ ab. Würde daher mit $\psi_{pi}^2(1)$ eine erneute Iteration durchgeführt, ergäbe sich für $\Delta \varepsilon^3$ nur eine Änderung der Ordnung $O(3)$. Nach der ersten Iteration ist also die Summe der Eigenwertänderungen $\Delta \varepsilon^2$ nach dem vorgeschlagenen Kriterium selbstkonsistent. Damit ist eine Selbstkonsistenz der intermolekularen Wellenfunktion bis zu Gliedern der Ordnung $O(1)$ verknüpft.

Die Linearkombinationskoeffizienten in (20) haben in den einzelnen Quadranten unterschiedliche Gestalt:

$$f_{ij}^I = \left\langle i \left| \hat{H}_R^{c'} + \sum_k^n \hat{G}_k \right| j \right\rangle / (\varepsilon_i - \varepsilon_j), \quad (21a)$$

$$f_{ij}^{IV} = \left\langle i \left| \hat{H}_S^c + \sum_k^m \hat{G}_k \right| j \right\rangle / (\varepsilon_i - \varepsilon_j), \quad (21b)$$

$$f_{ij}^{II} = \left\{ \left\langle i \left| \hat{H}_{(RS)}^c + \sum_k^{m+n} \hat{G}_k \right| j \right\rangle - S_{ij} \varepsilon_i \right\} / (\varepsilon_i - \varepsilon_j). \quad (21c)$$

Um die gesamte Wechselwirkungsenergie $\Delta E_{(RS)}$ zu bestimmen, müssen zusätzlich zu den Eigenwertänderungen die Zweielektronenbeiträge in (11) berücksichtigt werden. Hierbei sind ebenfalls wie in dem $\hat{F}_{(RS)}$ -Operator die intermolekularen Störorbitale $\psi_{p_i}^1(1)$ einzusetzen, um alle Energiebeiträge bis $O(2)$ zu erfassen. Bildet man die Summe der Änderungen der Eigenwerte und der Zweielektronenbeiträge, so heben sich alle Terme weg, welche proportional den Linearkombinationskoeffizienten sind.

Für die Gesamtwechselwirkungsenergie zweier Moleküle mit abgeschlossenen Schalen erhält man nach einigen Umformungen

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{E}_{(RS)} &= \sum_i^m \left\langle i \left| 2\hat{H}_R^{c'} + \sum_k^n \hat{G}_k \right| i \right\rangle & (a_R) \\ &+ \sum_i^n \left\langle i \left| 2\hat{H}_S^c + \sum_k^m \hat{G}_k \right| i \right\rangle & (a_S) \\ &+ 2 \sum_i^m \sum_{j=m+1}^M \left\langle i \left| \hat{H}_R^{c'} + \sum_k^n \hat{G}_k \right| j \right\rangle^2 / (\varepsilon_i - \varepsilon_j) & (b_R) \\ &+ 2 \sum_i^n \sum_{j=n+1}^N \left\langle i \left| \hat{H}_S^c + \sum_k^m \hat{G}_k \right| j \right\rangle^2 / (\varepsilon_i - \varepsilon_j) & (b_S) \\ &+ 2 \sum_i^m \sum_{j=n+1}^N \left\{ \left\langle i \left| \hat{H}_{(RS)}^c + \sum_k^{m+n} \hat{G}_k \right| j \right\rangle - S_{ij} \varepsilon_i \right\}^2 / (\varepsilon_i - \varepsilon_j) & (c_R) \quad (22) \\ &+ 2 \sum_i^n \sum_{j=m+1}^M \left\{ \left\langle i \left| \hat{H}_{(RS)}^c + \sum_k^{m+n} \hat{G}_k \right| j \right\rangle - S_{ij} \varepsilon_i \right\}^2 / (\varepsilon_i - \varepsilon_j) & (c_S) \\ &+ 2 \sum_i^m \sum_{j=m+1}^M f_{ij}^{I2} \langle i | \hat{J}_j | i \rangle & (d_R) \\ &+ 2 \sum_i^n \sum_{j=n+1}^N f_{ij}^{IV2} \langle i | \hat{J}_j | i \rangle & (d_S) \\ &+ \sum_r^{\rho} \sum_s^{\sigma} \frac{Z_r Z_s}{R_{rs}}. & (e) \end{aligned}$$

Die einzelnen Beiträge in $\Delta \mathcal{E}_{(RS)}$ sind übersichtshalber mit a_R, a_S bis e benannt, um späterhin darauf Bezug nehmen zu können. Die Zahl der Zentren in R bzw. S beträgt ϱ bzw. σ .

Der Ausdruck (22) für die Wechselwirkungsenergie gilt auch dann, wenn entartete Eigenwerte vorkommen. Allerdings müssen alle aus besetzten entarteten Niveaus hervorgehenden Zustände von (RS) ebenso wie in den isolierten Molekülen besetzt sein. Tritt jedoch eine zufällige Entartung zwischen einem besetzten Orbital in R und einem unbesetzten in S auf, so bleibt ein zusätzlicher Term der Ordnung $O(1)$ von der Gestalt

$$\left\langle \left\langle i \left| \hat{H}_{(RS)}^c + \sum_k^{m+n} \hat{G}_k \right| j \right\rangle - S_{ij} \varepsilon_i \right\rangle, \quad (23)$$

der zu (22) hinzugefügt werden muß. Solche Fälle treten im allgemeinen aber nur selten auf.

3. Wechselwirkungsenergie eines Moleküls mit offener und eines Moleküls mit abgeschlossener Schale

Das Modell soll nun so erweitert werden, daß die Wechselwirkungsenergie zweier Moleküle berechnet werden kann, wenn eines der beiden eine offene Schale besitzt.

R^* stelle ein Radikal oder ein elektronisch angeregtes Molekül dar; $(RS)^*$ sei ein Zustand auf der Potentialfläche zu Beginn der Reaktion, wobei dieselbe Spin-Multiplizität wie für R^* angenommen wird. Es wird wieder vorausgesetzt, daß durch Berechnung der Energieänderung von R^* und S zu $(RS)^*$ für verschiedene, aber vergleichbare Punkte auf der Potentialfläche Aussagen darüber möglich sind, welche Produkte bevorzugt gebildet werden.

Die Gesamtwellenfunktion $\Psi_{(RS)^*}$ wird nach Pople u. Nesbet [14] durch eine Eindeterminantenfunktion angenähert

$$\Psi_{(RS)^*} = \text{Det} | \psi_{p_1}^\alpha \dots \psi_{p_{m^\alpha+n^\alpha}}^\alpha \psi_{p_1}^\beta \dots \psi_{p_{m^\beta+n^\beta}}^\beta |. \quad (24)$$

Die Zahl der besetzten α -Orbitale von R^* bzw. S beträgt m^α bzw. n^α , die der β -Orbitale m^β bzw. n^β . Die Basisfunktionen werden folgendermaßen angesetzt:

$$\psi_{p_i}^\alpha = \sum_j^{M+N} f_{ij}^\alpha \psi_j^\alpha \quad (25)$$

$$\psi_{p_i}^\beta = \sum_j^{M+N} f_{ij}^\beta \psi_j^\beta.$$

Dabei sind den $\psi_{p_i}^\alpha$ alle Molekülorbitale von R^* und S beigemischt, die Elektronen mit α -Spin enthalten; entsprechendes gilt für die intermolekularen Störorbitale $\psi_{p_i}^\beta$.

Die Molekülorbitale ψ_j^α und ψ_j^β sind Eigenfunktionen der Hartree-Fock-Gleichungen für die isolierten Moleküle, die ebenso wie (RS)* in der UHF-Näherung behandelt werden

$$\begin{aligned}\hat{F}_{R^*}^\alpha \psi_j^\alpha &= \left\{ \hat{H}_R^c + \sum_k^{m^{\alpha+\beta}} \hat{J}_k - \sum_k^{m^\alpha} \hat{K}_k \right\} \psi_j^\alpha = \varepsilon_{R^*}^\alpha \psi_j^\alpha \\ \hat{F}_{R^*}^\beta \psi_j^\beta &= \left\{ \hat{H}_R^c + \sum_k^{m^{\alpha+\beta}} \hat{J}_k - \sum_k^{m^\beta} \hat{K}_k \right\} \psi_j^\beta = \varepsilon_{R^*}^\beta \psi_j^\beta \\ \hat{F}_S \psi_j &= \left\{ \hat{H}_S^c + \sum_k^n (2\hat{J}_k - \hat{K}_k) \right\} \psi_j = \varepsilon_{S_j} \psi_j.\end{aligned}\quad (26)$$

Die frei wählbaren Linearkombinationskoeffizienten f_{ij}^α bzw. f_{ij}^β in (25) werden so festgelegt, daß die Energie des Zustandes (RS)* für eine vorgegebene Anordnung der Moleküle ein Minimum wird. Als Ergebnis dieser Energievariation erhält man zwei verschiedene, miteinander gekoppelte Eigenwertprobleme [14]

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{(RS)^*}^\alpha \mathbf{f}^\alpha &= \mathbf{S}^\alpha \mathbf{f}^\alpha \mathbf{e}^\alpha \\ \mathbf{F}_{(RS)^*}^\beta \mathbf{f}^\beta &= \mathbf{S}^\beta \mathbf{f}^\beta \mathbf{e}^\beta.\end{aligned}\quad (27)$$

In diesen Eigenwertproblemen treten in den Matrixelementen von $\mathbf{F}_{(RS)^*}^\alpha$ und $\mathbf{F}_{(RS)^*}^\beta$ folgende Operatoren auf

$$\begin{aligned}\hat{F}_{(RS)^*}^\alpha &= \hat{H}_{(RS)}^c + \sum_j^{(m+n)^{\alpha+\beta}} \hat{J}_{p_j}^{\alpha(\beta)} - \sum_j^{(m+n)^\alpha} \hat{K}_{p_j}^\alpha \\ \hat{F}_{(RS)^*}^\beta &= \hat{H}_{(RS)}^c + \sum_j^{(m+n)^{\alpha+\beta}} \hat{J}_{p_j}^{\alpha(\beta)} - \sum_j^{(m+n)^\beta} \hat{K}_{p_j}^\beta.\end{aligned}\quad (28)$$

Die Bezeichnung $\hat{J}_{p_j}^{\alpha(\beta)}$ deutet an, daß im Operator $\psi_{p_j}^\alpha$ oder $\psi_{p_j}^\beta$ steht, je nachdem ob j ein α - oder β -MO bezeichnet. Die $\psi_{p_j}^\alpha$ unterscheiden sich von den $\psi_{p_j}^\beta$ nicht nur im Spin-, sondern auch im Raumteil, da die Basisfunktionen $\psi_{jR^*}^\alpha$ und $\psi_{jR^*}^\beta$ im allgemeinen Eigenfunktionen zu verschiedenen \hat{F} -Operatoren sind.

Die elektronische Wechselwirkungsenergie $\Delta E_{(RS)^*}$ setzt sich aus Beiträgen für α - und β -Elektronen zusammen

$$\Delta E_{(RS)^*} = \Delta E_{(RS)^*}^\alpha + \Delta E_{(RS)^*}^\beta.\quad (29)$$

Darin lassen sich die beiden Terme jeweils wie in (11) anschreiben; die Änderungen $\delta \varepsilon_x^\alpha$ bzw. $\delta \varepsilon_x^\beta$ können durch Entwickeln der Säkulardeterminante für das α - bzw. β -Säkularproblem erhalten werden:

$$\begin{aligned}\text{Det} | \mathbf{F}_{(RS)^*}^\alpha - \mathbf{S}^\alpha (\varepsilon_x^\alpha + \delta \varepsilon_x^\alpha) | &= 0 \\ \text{Det} | \mathbf{F}_{(RS)^*}^\beta - \mathbf{S}^\beta (\varepsilon_x^\beta + \delta \varepsilon_x^\beta) | &= 0.\end{aligned}\quad (30)$$

Bei der näherungsweise Lösung der SCF-Gleichungen ist, ebenso wie zur Berechnung der LCMO-Koeffizienten f_{ij} (21), nur eine SCF-Iteration durchzuführen.

Für die Wechselwirkungsenergie $\Delta E_{(\text{RS})^*}^\alpha$ ergibt sich unter Berücksichtigung aller Terme einschließlich der Größenordnung $O(2)$ der Ausdruck

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{(\text{RS})^*}^\alpha = & \sum_i^{m^\alpha} \left\langle i^\alpha \left| \hat{H}_R^{c'} + \frac{1}{2} \sum_k^n \hat{G}_k \right| i^\alpha \right\rangle \\
 & + \sum_i^n \left\langle i \left| \hat{H}_S^{c'} + \frac{1}{2} \sum_k^{m^{\alpha+\beta}} \hat{J}_k - \frac{1}{2} \sum_k^{m^\alpha} \hat{K}_k \right| i \right\rangle \\
 & + \sum_i^{m^\alpha} \sum_{j=m^{\alpha+1}}^M \left\langle i^\alpha \left| \hat{H}_R^{c'} + \sum_k^n \hat{G}_k \right| j^\alpha \right\rangle^2 / (\varepsilon_i^\alpha - \varepsilon_j^\alpha) \\
 & + \sum_i^n \sum_{j=n+1}^N \left\langle i \left| \hat{H}_S^{c'} + \sum_k^{m^{\alpha+\beta}} \hat{J}_k - \sum_k^{m^\alpha} \hat{K}_k \right| j \right\rangle^2 / (\varepsilon_i - \varepsilon_j) \quad (31) \\
 & + \sum_i^{m^\alpha} \sum_{j=n+1}^N \left\{ \left\langle i^\alpha \left| \hat{H}_{(\text{RS})}^c + \sum_k^{(m+n)^{\alpha+\beta}} \hat{J}_k - \sum_k^{(m+n)^\alpha} \hat{K}_k \right| j \right\rangle - S_{ij}^\alpha \varepsilon_i^\alpha \right\}^2 / (\varepsilon_i^\alpha - \varepsilon_j) \\
 & + \sum_i^n \sum_{j=m^{\alpha+1}}^M \left\{ \left\langle i \left| \hat{H}_{(\text{RS})}^c + \sum_k^{(m+n)^{\alpha+\beta}} \hat{J}_k - \sum_k^{(m+n)^\alpha} \hat{K}_k \right| j^\alpha \right\rangle - S_{ij}^\alpha \varepsilon_i \right\}^2 / (\varepsilon_i - \varepsilon_j^\alpha) \\
 & + \sum_i^{m^\alpha} \sum_{j=m^{\alpha+1}}^M f_{ij}^{\alpha 2} \langle i^\alpha | \hat{J}_k^\alpha | i^\alpha \rangle \\
 & + \sum_i^n \sum_{j=n+1}^N f_{ij}^{\alpha 2} \langle i | \hat{J}_k | i \rangle.
 \end{aligned}$$

Die Beziehung für $\Delta E_{(\text{RS})^*}^\beta$ wird erhalten, wenn man in den obigen Ausdrücken α durch β und umgekehrt β durch α ersetzt. Nach Gl. (29) kann anschließend $\Delta E_{(\text{RS})^*}$ berechnet werden. Wird noch die Kern-Kern-Abstoßung hinzugefügt, erhält man die gesamte Wechselwirkungsenergie $\Delta \mathcal{E}_{(\text{RS})^*}$.

Der Ausdruck (31) für die Wechselwirkung eines Moleküls mit offener Schale mit einem Molekül mit abgeschlossener Schale besitzt im Rahmen der UHF-Näherung eine analoge Struktur wie der Ausdruck (22), der für Moleküle mit abgeschlossenen Schalen abgeleitet wurde.

4. Transformation der Wechselwirkungsenergie auf Atomorbitalbasis

Die intermolekulare Wechselwirkungsenergie (22) bzw. (31) ist durch Matrixelemente zwischen Molekülorbitalen ausgedrückt. Mit Hilfe eines LCAO-MO-Ansatzes soll nun die Wechselwirkungsenergie auf Atomorbital(AO)-basis transformiert werden. Dadurch gewinnt man einen für die Durchführung von Rechnungen handhabbaren Ausdruck, der eine eingehende Deutung der in (22) und (31) auftretenden Terme zuläßt und der die Rolle der wechselwirkenden Zentren aufzeigt.

Zunächst sollen die zur Vereinfachung der Integrale in der AO-Basis verwendeten Näherungen allgemein angeführt werden. Diese Näherungen zielen auf die Berechnung der Wechselwirkung von π -Elektronensystemen hin; sie sind jedoch nicht durch das Modell bedingt, so daß die Transformation in Atomorbitale auch im Rahmen eines Allvalenz-Elektronenverfahrens erfolgen könnte.

Entsprechend der Beschränkung auf ein π -Elektronenmodell wird für jedes Atom nur ein einziges AO angesetzt. Die Kernladung ist somit durch die Rumpfladung zu ersetzen. Die weiteren Näherungen lauten:

a) Bei Drei- und Vierzentren-Zweielektronenintegralen wird die differentielle Überlappung vernachlässigt (ZDO-Näherung), wenn die verschiedenen Atomzentren innerhalb der isolierten Moleküle lokalisiert sind

$$\langle rs|r's'\rangle = \gamma_{rs}\delta_{rr'}\delta_{ss'}. \quad (32)$$

Mit r und r' werden die Atomorbitale des Moleküls R, mit s und s' die von S bezeichnet. Für das Zweizentren-Coulombintegral wird das Symbol γ_{rs} benutzt.

b) Treten in den Mehrzentrenintegralen Ladungsverteilungen zwischen den Molekülen auf, so werden diese Integrale nach der Mulliken-Näherung [15] ausgewertet

$$\langle rr'|ss'\rangle = \frac{1}{4}S_{rs}S_{r's'}\{\gamma_{rs} + \gamma_{rs'} + \gamma_{r's} + \gamma_{r's'}\}. \quad (33)$$

c) Für das Einzentren-Zweielektronenintegral wird die Näherung von Pariser [16] herangezogen

$$\gamma_{rr} = I_r - A_r. \quad (34)$$

d) Sämtliche Dreizentrenintegrale vom Typ

$$\left\langle r \left| \frac{1}{R_t} \right| r' \right\rangle$$

werden vernachlässigt, wobei t ein Zentrum sowohl in R als auch in S sein kann und $r \neq r' \neq t$ gilt.

e) Die Polarisierungsintegrale werden angenähert durch

$$\left\langle r \left| \frac{1}{R_r} \right| s \right\rangle = 2S_{rs} \frac{1}{R_{rs}}. \quad (35)$$

Im Anhang wird anhand von Zahlenbeispielen gezeigt, daß diese Näherung für Abstände $R_{rs} > 2 \text{ \AA}$ der Mulliken-Näherung überlegen ist.

f) Weiters wird gesetzt

$$\left\langle r \left| -\frac{1}{R_s} \right| r \right\rangle = -\gamma_{rs}. \quad (36)$$

g) Die Hybridintegrale werden ähnlich wie die Polarisierungsintegrale nach e) angenähert

$$\langle sr|ss\rangle = 2S_{rs} \frac{1}{R_{rs}} = 2S_{rs}\gamma_{rs}. \quad (37)$$

Im folgenden werden die einzelnen Beiträge zur Wechselwirkungsenergie $\Delta \mathcal{E}_{(RS)}$ in (22) auf AO-Basis transformiert und vereinfacht.

4.1. Der Madelungterm

In den Termen (a_R) und (a_S) in (22) sind Beiträge der Größenordnung $O(1)$ enthalten. Wird zu diesen Größen noch die Kern-Kern-Abstoßung (22e) hinzugezählt, so lassen sich diese Terme folgendermaßen anschreiben:

$$\begin{aligned} \Delta E(1) = & \sum_i^m \left\langle i \left| 2 \sum_s^\sigma -\frac{Z_s}{R_s} + 2 \sum_j^n \hat{J}_j \right| i \right\rangle \\ & + \sum_i^n \left\langle i \left| 2 \sum_r^\varrho -\frac{Z_r}{R_r} + 2 \sum_j^m \hat{J}_j \right| i \right\rangle + \sum_r^\varrho \sum_s^\sigma \frac{Z_r Z_s}{R_{rs}}. \end{aligned} \quad (38)$$

Mit den Näherungen a), d), f) gelangt man zu dem Ausdruck

$$\Delta E(1)^{\text{Mad}} = \sum_r^\varrho \sum_s^\sigma \left\{ -q_r Z_s \gamma_{rs} - q_s Z_r \gamma_{rs} + q_r q_s \gamma_{rs} + \frac{Z_r Z_s}{R_{rs}} \right\}. \quad (39)$$

Wird für die Integrale γ_{rs} die Punktladungsnäherung nach Pople [17] eingesetzt, so erhält man

$$\Delta E(1)^{\text{Mad}} = \sum_r^\varrho \sum_s^\sigma \frac{n_r n_s}{R_{rs}}. \quad (40)$$

Hierin sind Nettoladungen n_r eingeführt nach

$$n_r = Z_r - q_r. \quad (41)$$

Der Ausdruck (40) beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Nettoladungen an den Zentren der Moleküle R und S. Daher wird dieser Beitrag der Größenordnung $O(1)$ als Madelungterm bezeichnet [18, 19].

Den gleichen Ausdruck für die elektrostatische Wechselwirkung erhielten Rein u. Pollak [6], Fukui [7] sowie Devaquet [8] mit unterschiedlichen Störungstheoretischen Ansätzen.

4.2. Der Austauschterm

In den Wechselwirkungsbeiträgen (a_R) und (a_S) sind außer den bereits in 4.1. berücksichtigten Größen erster Ordnung noch Terme $O(2)$ enthalten, die von Integralen über die Austauschoperatoren herrühren

$$\Delta E(2)^{\text{Aust}} = \sum_i^m \left\langle i \left| \sum_j^n -\hat{K}_j \right| i \right\rangle + \sum_i^n \left\langle i \left| \sum_j^m -\hat{K}_j \right| i \right\rangle. \quad (42)$$

Transformiert man in Atomorbitale unter Verwendung der Näherung b), so ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta E(2)^{\text{Aust}} = & -\frac{1}{8} \sum_r^q \sum_s^\sigma q_r q_s S_{rs}^2 \{ \gamma_{rr} + \gamma_{ss} + 2\gamma_{rs} \} \\ & -\frac{1}{8} \sum_{r,t \neq r,s,u \neq s}^q \sum_{s}^\sigma p_{rt} p_{su} S_{ru} S_{ts} \{ \gamma_{ru} + \gamma_{rt} + \gamma_{su} + \gamma_{st} \}. \end{aligned} \quad (43)$$

Die Größen p_{ij} sind Elemente der Bindungsordnungsmatrix der isolierten Moleküle. Nimmt man an, daß die beiden Moleküle R und S vorzugsweise über die Zentren r und s wechselwirken, so daß $S_{rs} \gg S_{ru}$ und $S_{rs} \gg S_{ts}$, und berücksichtigt man weiterhin nur die größten Einzentrenintegrale γ_{rr} und γ_{ss} , so erhält man mit c) den Näherungsausdruck

$$\Delta E(2)^{\text{Aust}} = -\frac{1}{8} \sum_r^q \sum_s^\sigma q_r q_s S_{rs}^2 \{ I_r - A_r + I_s - A_s \}. \quad (44)$$

Dieser stets bindende Beitrag soll als Austauschterm bezeichnet werden, da er auf Grund des berücksichtigten Elektronenaustausches zwischen R und S auftritt. Dieser Austauschterm ist dem Quadrat des Überlappungsintegrals zwischen den an den wechselwirkenden Zentren r und s lokalisierten Funktionen proportional. Außerdem ist die Austauschwechselwirkung zwischen den Zentren r und s groß, wenn die Elektronendichten und die Einzentren-Zweielektronenintegrale an diesen Zentren groß sind.

Der Ausdruck (44) für die Austauschwechselwirkung wird auch mit dem Modell von Rein u. Pollak [6] gefunden. In der Arbeit von Fukui [7] wird ein Austauschbeitrag angegeben, der den Ausdruck (44) enthält. Auf Grund des Ansatzes der gestörten Wellenfunktion enthält der von Fukui gefundene Austauschterm jedoch auch stets positive Beiträge, die mit dem hier vorgeschlagenen Verfahren nicht gefunden werden. Im Modell von Sustmann u. Binsch [10] wird der Elektronenaustausch zwischen den Molekülen nicht durch einen Ausdruck wie (44) beschrieben, da in dieser Arbeit die ZDO-Näherung auch für Ladungsverteilungen zwischen R und S angewandt wird.

4.3. Der Polarisierungsterm

In den Beiträgen (b_R) und (b_S) zur Wechselwirkungsenergie (22) beziehen sich die Indizes i bzw. j auf die besetzten bzw. virtuellen Molekülorbitale jeweils eines Moleküls, während der Operator nur Größen des anderen Moleküls enthält. Diese Beiträge lassen sich bereits in der MO-Basis qualitativ deuten: Sie beschreiben eine Störung, bei der durch die Annäherung des zweiten Moleküls den in den isolierten Molekülen besetzten Orbitalen jeweils unbesetzte beigemischt werden, d.h. das Molekül wird durch die Wechselwirkung polarisiert. Die Beiträge (b_R) und (b_S) sollen daher als Polarisierungsterme bezeichnet werden.

Mit den vereinfachenden Näherungen a) bis d) und f) erhält man für die Polarisierung von R durch S den Wechselwirkungsbeitrag

$$\Delta E(2)_R^{\text{Pol}} = 2 \sum_j^m \sum_{j=m+1}^M \left\{ \sum_r^q c_{ri} c_{rj} \sum_s^\sigma \left[-n_s \gamma_{rs} - \frac{1}{8} S_{rs}^2 q_s (\gamma_{rr} + \gamma_{ss}) \right] \right\}^2 / (\varepsilon_i - \varepsilon_j). \quad (45)$$

Ein ganz analoger Ausdruck ergibt sich für die Polarisierung von S durch R. Führt man in (45) das Quadrat aus und beschränkt sich auf eine paarweise Wechselwirkung der Zentren r und s , so läßt sich bei jedem der Terme die Atomselbstpolarisierbarkeit [2] herausheben

$$\pi_{rr} = 4 \sum_i^m \sum_{j=m+1}^M c_{ri}^2 c_{rj}^2 / (\varepsilon_i - \varepsilon_j). \quad (46)$$

Der verbleibende Faktor enthält die Nettoladung der polarisierenden Zentren als bestimmende Größe. Bei nichtpolaren Molekülen sollte infolgedessen der gesamte Polarisierungsterm sehr klein sein.

In dem Verfahren von Fukui [7], bei dem die Wellenfunktion für das gestörte System durch einen Konfigurationswechselwirkungsansatz aufgebaut wird, ergibt sich für die Polarisierungsterme ebenfalls eine Abhängigkeit von den Nettoladungen des gegenüberliegenden Moleküls.

Die Terme (d_R) und (d_S) treten in dem Modell auf Grund des vorgeschlagenen Ordnungsbegriffes und der SCF-Iteration auf. In ihnen erstrecken sich die Laufindizes der Molekülorbitale über den gleichen Bereich wie in den Polarisierungsbeiträgen (b_R) und (b_S). Aus diesem formalen Grund werden (d_R) und (d_S) mit den Polarisierungstermen zusammengezogen, obwohl sie infolge des Elektronenaustausches zwischen R und S auftreten und von Austauschtermen in (11) abgeleitet sind.

Berücksichtigt man (d_R) und (d_S), so ist (45) mit einem Korrekturfaktor zu multiplizieren. Der erweiterte Polarisierungsterm besitzt dann die Gestalt

$$\begin{aligned} \Delta E(2)_R^{\text{Pol}} = & 2 \sum_i^m \sum_{j=m+1}^M \left\{ \sum_r^q c_{ri} c_{rj} \sum_s^\sigma \left[-n_s \gamma_{rs} - \frac{1}{8} S_{rs}^2 Q_s (\gamma_{rr} + \gamma_{ss}) \right] \right\}^2 \\ & \times \left[1 + \sum_s \sum_{s'} \frac{c_{si}^2 c_{s'j}^2 \gamma_{ss'}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \right] / (\varepsilon_i - \varepsilon_j). \end{aligned} \quad (47)$$

Der Zusatzterm in dem in eckige Klammer gesetzten Korrekturfaktor beschreibt einen der bindenden Polarisierungswechselwirkung gegenläufigen Effekt, da das Coulomb-Wechselwirkungsintegral stets positiv ist und die Eigenwertdifferenz ($\varepsilon_i - \varepsilon_j$) negatives Vorzeichen aufweist.

4.4. Der Charge-Transfer-Term

Die Terme (c_R) und (c_S) stellen die Charge-Transfer-(CT)-Wechselwirkung zwischen den Molekülen dar. Diese Beiträge lassen sich in eine andere Form umschreiben, wenn man die Hermitizität des Operators ($\hat{H}_{(RS)}^c + \sum_k^{m+n} \hat{G}_k$) ausnutzt, sowie den Umstand, daß die Molekülorbitale i und j Eigenfunktionen der \hat{F} -Operatoren der isolierten Moleküle sind. Beispielsweise ergibt sich für den CT-Term von R nach S

$$\Delta E(2)_{R \rightarrow S}^{\text{CT}} = 2 \sum_i^m \sum_{j=n+1}^N \left\langle \left\langle j \left| \hat{H}_R^c + \sum_k^n \hat{G}_k \right| i \right\rangle \right\rangle^2 / (\varepsilon_i - \varepsilon_j). \quad (48)$$

Mit den Näherungen a), b) und e) bis g) und nach Zusammenfassen folgt

$$\Delta E(2)_{\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{S}}^{\text{CT}} = 2 \sum_i^m \sum_{j=n+1}^N \left\{ \sum_r^{\varrho} \sum_s^{\sigma} c_{ri} c_{sj} \left[S_{rs} \left(-Z_s \gamma_{rs} - n_s \gamma_{rs} - \frac{1}{2} \sum_{t \neq s}^{\sigma} n_t (\gamma_{rt} + \gamma_{st}) \right) - \frac{1}{4} \sum_{t \neq s}^{\sigma} S_{rt} p_{st} (\gamma_{st} + \gamma_{rt}) \right] \right\}^2 / (\varepsilon_i - \varepsilon_j) \quad (49)$$

Die Wechselwirkungsenergie $\Delta E_{\mathbf{S} \rightarrow \mathbf{R}}^{\text{CT}}(2)$ lautet ganz analog wie (49).

Der Ausdruck (49) führt zu folgenden Aussagen: Die CT-Wechselwirkung vom Zentrum r zum Zentrum s ist proportional dem Überlappungsintegral S_{rs} , sowie den Koeffizienten an den Zentren r und s , die ein Maß für die Beteiligung des Atomorbitals an dem MO sind. Sie ist weiterhin proportional der Kernladung am Atom s ; sie wird verstärkt durch positive Nettoladungen am Zentrum s sowie durch positive Nettoladungen an den Nachbarzentren. Der Beitrag der Summe über die Nettoladungen in (49) läßt sich grob abschätzen. Da die Coulombwechselwirkungsintegrale nur verhältnismäßig langsam mit dem Abstand abfallen, kann ohne zu große Fehler in der Summe über die Nettoladungen ein mittleres Wechselwirkungsintegral $\bar{\gamma}_{rs}$ herausgehoben werden. Setzt man voraus, daß das Molekül elektrisch neutral ist, folgt schließlich

$$-n_s \gamma_{rs} - \frac{1}{2} \sum_{t \neq s}^{\sigma} n_t (\gamma_{rt} + \gamma_{st}) \approx -n_s \gamma_{rs} - \bar{\gamma}_{rs} \sum_{t \neq s}^{\sigma} n_t = -n_s (\gamma_{rs} - \bar{\gamma}_{rs}). \quad (50)$$

Entscheidend ist somit eine hohe Nettoladung am Zentrum s . Die letzte Summe in der eckigen Klammer von (49) besteht aus Dreizentrentermen; sie sollte im allgemeinen nur wenig beitragen. Es ist somit zu erwarten, daß der gesamte Ausdruck in der eckigen Klammer in (49) durch den ersten Term, also $-Z_s \gamma_{rs}$ bestimmt wird, wobei nur in Molekülen mit Heteroatomen, in denen größere Ladungstrennungen auftreten, die Summe über die Nettoladungen ins Gewicht fallen sollte. Da nun der Ausdruck hauptsächlich durch eine nicht molekülspezifische Größe bestimmt wird, sollte die CT-Wechselwirkung vorzugsweise mit der Energiedifferenz $(\varepsilon_i - \varepsilon_j)$ des höchsten besetzten und des niedersten unbesetzten Molekülorbitals korrelierbar sein. Tatsächlich findet man, daß bei CT-Komplexen ein solcher Zusammenhang zwischen der Komplexbildungsenergie und der Ionisierungsenergie des Donators besteht [20].

Zu der Aussage, daß der CT-Term durch die Nettoladungen an den Zentren wesentlich bestimmt ist, gelangte bereits Fukui [7], wenn sich auch die analytischen Ausdrücke für den CT-Beitrag im einzelnen unterscheiden. In dem Verfahren von Sustmann u. Binsch [10] wird die CT-Wechselwirkung im wesentlichen durch ein intermolekulares Resonanzintegral beschrieben.

5. Die Wechselwirkungsenergie in der Atomorbitalbasis

Der Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie zweier Moleküle mit abgeschlossenen Schalen setzt sich aus dem Madelungterm (39), dem Austauschterm (44), dem Polarisierungsterm (47) und dem CT-Term (49) zusammen; weiters sind die zu (47) bzw. (49) analogen Beiträge $\Delta E_{\mathbf{S}}^{\text{Pol}}$ und $\Delta E_{\mathbf{S} \rightarrow \mathbf{R}}^{\text{CT}}$ hinzuzufügen

$$\Delta \mathcal{E}_{(\mathbf{RS})} = \Delta E^{\text{Mad}} + \Delta E^{\text{Aust}} + \Delta E_{\mathbf{R}}^{\text{Pol}} + \Delta E_{\mathbf{S}}^{\text{Pol}} + \Delta E_{\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{S}}^{\text{CT}} + \Delta E_{\mathbf{S} \rightarrow \mathbf{R}}^{\text{CT}}. \quad (51)$$

Die Wechselwirkungsenergie eines Moleküls R^* mit offener Schale und eines Moleküls S mit abgeschlossener Schale ergibt sich als Summe der Beiträge für α - und β -Elektronen

$$\Delta \mathcal{E}_{(RS)^*} = \Delta \mathcal{E}_{(RS)^*}^{\alpha} + \Delta \mathcal{E}_{(RS)^*}^{\beta}. \quad (52)$$

Jeder dieser Beiträge in (52) setzt sich aus denselben Termen wie (51) zusammen. Dabei ist zur Berechnung von $\Delta \mathcal{E}_{(RS)^*}^{\alpha}$ überall die Bruttoladung q_r durch q_r^{α} sowie $p_{rr'}$ durch $p_{rr'}^{\alpha}$ zu ersetzen; weiters ist für die Eigenwerte von R^* ε_i^{α} zu verwenden. Der Ausdruck für $\Delta \mathcal{E}_{(RS)^*}^{\beta}$ wird erhalten, wenn überall sinngemäß q_r^{β} bzw. $p_{rr'}^{\beta}$ bzw. ε_i^{β} substituiert wird. Hierbei gilt im Rahmen der UHF-Näherung [14]

$$q_r^{\alpha} = \sum_i^{m^{\alpha}} c_{ri}^{\alpha} c_{ri}^{\alpha} \quad (53)$$

$$q_r^{\beta} = \sum_i^{m^{\beta}} c_{ri}^{\beta} c_{ri}^{\beta}$$

und

$$p_{rr'}^{\alpha} = \sum_i^{m^{\alpha}} c_{ri}^{\alpha} c_{r'i}^{\alpha} \quad (54)$$

$$p_{rr'}^{\beta} = \sum_i^{m^{\beta}} c_{ri}^{\beta} c_{r'i}^{\beta}.$$

Die Ausdrücke (51) und (52) sind die Endformeln für die Wechselwirkungsenergie von π -Elektronenverbindungen im Bereich der geringen Überlappung. Sie können für Modellrechnungen zur Untersuchung der Reaktionsmöglichkeiten solcher Verbindungen herangezogen werden, und zwar dadurch, daß die Wechselwirkungsenergie zweier Moleküle für eine Reihe von Abständen und für unterschiedliche Annäherungsgeometrien bestimmt wird. Dies wird in einer zweiten Arbeit im einzelnen ausgeführt.

Anhang: Annäherung der Polarisierungs- und Hybridintegrale

Zu dem Ausdruck (35) für das Polarisierungsintegral $\left\langle r \left| \frac{1}{R_r} \right| s \right\rangle$ gelangt man folgendermaßen: Der variable Abstand R_r vom Zentrum r zur Ladungsdichte rs kann näherungsweise durch den Abstand des Zentrums r zum Schwerpunkt der Ladungsdichte ersetzt und als Konstante vor das Integral gezogen werden. Legt man den Schwerpunkt der Ladungsdichte in die Mitte zwischen die Atome r und s , also nach $R_{rs}/2$, so erhält man die Näherung (35).

In den Tab. 1 und 2 werden die nach (35) berechneten $2p_{\sigma} - 2p_{\sigma'}$ sowie $2p_{\pi} - 2p_{\pi'}$ -Polarisierungsintegrale mit den exakten Werten [21] verglichen; für die Atomfunktionen r und s wurden Slaterorbitale mit einem Exponenten von 1,625 verwendet. In der letzten Kolonne der Tabellen sind die Werte für das Polarisierungsintegral angegeben, wenn man die Ladungsdichte nach Mulliken annähert und außerdem die Punktladungsnäherung heranzieht

$$\left\langle r \left| \frac{1}{R_r} \right| s \right\rangle = \frac{1}{2} S_{rs} \left\{ \frac{1}{R_{rs}} + \left\langle r \left| \frac{1}{R_r} \right| r \right\rangle \right\}. \quad (55)$$

Die vorgeschlagene Näherung (35) ist für große Abstände der Mulliken-Näherung (55) überlegen. Für kleine Abstände ist diese allerdings vorzuziehen. Die Näherung (35) gibt für das $2p_\sigma - 2p_\sigma$ -Integral bessere Werte als für das $2p_\pi - 2p_\pi$ -Integral; dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der Punkt maximaler Ladungsdichte bei der $2p_\pi - 2p_\pi$ -Verteilung nicht auf der Bindungsachse liegt, so daß ein etwas größerer mittlerer Abstand als die halbe Kernentfernung gewählt werden sollte.

Mit ganz analogen Annahmen läßt sich für das Zweielektronen-Hybridintegral $\langle sr/ss \rangle$ die Näherung (37) gewinnen.

Tabelle 1. Vergleich der Integralnäherung (35) für das $2p_\sigma - 2p_\sigma$ Polarisierungsintegral mit den theoretischen Werten sowie der Mulliken-Näherung (55) [in at. E.]

R_{rs} [Å]	S_{rs}	Näherung (35)	Exakt [21]	Mulliken-Näherung (55)
0,3257	-0,7358	-2,3912	-0,4981	-0,8967
0,6513	-0,2256	-0,3668	-0,0367	-0,1834
0,9770	0,1593	0,1724	0,2023	0,1078
1,3026	0,3187	0,2590	0,2431	0,1942
1,6283	0,3189	0,2072	0,1953	0,1814
1,9540	0,2504	0,1356	0,1309	0,1356
2,2796	0,1714	0,0796	0,0788	0,0895
2,6053	0,1072	0,0436	0,0441	0,0545
2,9310	0,0627	0,0227	0,0234	0,0311
3,2566	0,0349	0,0113	0,0119	0,0170

Tabelle 2. Vergleich der Integralnäherung (35) für das $2p_\pi - 2p_\pi$ -Polarisierungsintegral mit den theoretischen Werten sowie der Mulliken-Näherung (55) [in at. E.]

R_{rs} [Å]	S_{rs}	Näherung (35)	Exakt [21]	Mulliken-Näherung (55)
0,3257	0,9074	2,9490	0,6973	1,1030
0,6513	0,6947	1,1290	0,4766	0,5644
0,9770	0,4680	0,5070	0,2832	0,3169
1,3026	0,2870	0,2331	0,1537	0,1749
1,6283	0,1640	0,1066	0,0785	0,0933
1,9540	0,0887	0,0480	0,0383	0,0480
2,2796	0,0460	0,0214	0,0180	0,0240
2,6053	0,0231	0,0094	0,0083	0,0117
2,9310	0,0112	0,0040	0,0037	0,0056
3,2566	0,0053	0,0019	0,0016	0,0026

Literatur

1. Coulson, C. A., Longuet-Higgins, H. C.: Proc. Roy. Soc. A **191**, 39 (1947)
2. Fukui, K., Yonezawa, T., Nagata, N.: Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 423 (1954)
3. Dewar, M. J. S.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **45**, 639 (1949)
4. Salem, L.: J. Am. Chem. Soc. **90**, 543 (1968)
5. Brown, R. D.: J. Chem. Soc. (London) 2224, 2232 (1959)
6. Rein, R., Pollak, M.: J. Chem. Phys. **47**, 2039 (1967)
7. Fukui, K., Fujimoto, H.: Bull. Chem. Soc. Japan **41**, 1989 (1968)
8. Devaquet, A.: Mol. Phys. **18**, 232 (1970)
9. Klopman, G., Hudson, R. F.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **8**, 165 (1967)
10. Sustmann, R., Binsch, G.: Mol. Phys. **20**, 1 (1971)

11. McWeeny, R.: Phys. Rev. **126**, 1028 (1962)
Diercksen, G., McWeeny, R.: J. Chem. Phys. **44**, 3554 (1966)
McWeeny, R.: Chem. Phys. Letters **1**, 567 (1968)
12. Roothaan, C. C. J.: Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951)
13. Dewar, M. J. S.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 3341 (1952)
14. Pople, J. A., Nesbet, R. K.: J. Chem. Phys. **22**, 571 (1954)
15. Mulliken, R. S.: J. Chim. Phys. **46**, 497 (1949)
16. Pariser, R.: J. Chem. Phys. **21**, 568 (1953)
17. Pople, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953)
18. Jørgensen, C. K., Horner, S. M., Hatfield, W. E., Tyree jr., S. Y.: Intern. J. Quantum Chem. **1**, 191 (1967)
Jørgensen, C. K.: J. Chim. Phys. **64**, 245 (1967)
19. Schuster, P.: Monatsh. Chem. **100**, 1033 (1969)
20. Briegleb, G.: Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, S. 137. Berlin: Springer 1961
21. Preuß, H. W.: Integraltafeln zur Quantenchemie, Bd. 2, S. 54ff. Berlin: Springer 1956

Prof. Dr. O. E. Polansky
Institut für Strahlenchemie im
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
D-4330 Mülheim/Ruhr, Stiftstr. 34—36
Bundesrepublik Deutschland