

# Die Coulomb- und Resonanzintegrale in der Methode der Molekülzustände

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München  
(Z. Naturforsch. 16 a, 800–807 [1961]; eingegangen am 15. Juni 1961)

Ausgehend von den HARTREE-Gleichungen für Moleküle wird eine explizite Form der in der Methode der Molekülzustände auftretenden effektiven Einteilchenpotentiale hergeleitet. Auf diese Weise ist es möglich, die in der erweiterten HÜCKEL-Methode enthaltenen Integrale im Rahmen eines einfachen *self-consistent-field*-Verfahrens ohne empirische Anleihen zu berechnen. Als Atomfunktionen werden SLATER-Funktionen verwendet. Die angegebenen Gleichungen für die Potentiale und Integrale gelten auch für hetero-atomare Verbindungen mit  $\pi$ -Elektronensystemen. Eine erweiterte Definition von Ladungsdichte und Bindungsordnung bei Berücksichtigung höherer Atomzustände wird angegeben.

Eine kürzlich erschienene Arbeit von HARTMANN<sup>1</sup> über eine Erweiterung der Methode der Molekülzustände durch Mitberücksichtigung der höheren Atomzustände hat erneut die Frage nach der Bestimmung der in dieser Methode auftretenden Integrale aufgeworfen. In der erwähnten Arbeit gelang es nämlich das erste Mal, eine Eigenschaft zu erklären, die vermutlich allen Molekülen mit  $\pi$ -Elektronensystemen gemeinsam ist und die zuerst von SCHEIBE<sup>2</sup> beobachtet wurde. Nach SCHEIBE besteht sie darin, daß der Abstand des ersten angeregten Elektronenzustandes, der dieselbe Multiplizität wie der Grundzustand besitzt, von der Ionisationsgrenze fast immer denselben Wert hat.

Gerade diese Tatsache, daß die neue erweiterte Methode solche allgemeinen Zusammenhänge zu klären gestattet und in ihrer derzeitigen analytischen Form eine Reihe von Integralen enthält, die im alten Verfahren nicht auftraten und jetzt wesentlich in die Ergebnisse eingehen, macht es besonders notwendig, daß das Verhalten dieser Integrale als Funktion der Molekülstruktur näher untersucht wird.

Es bestehen berechtigte Gründe zu der Annahme, daß die erweiterte Form der Methode der Molekülzustände nicht nur eine Reihe von offensichtlichen Mängeln der alten Methode beseitigen wird, sondern daß man auch in vielen Fällen mit dieser erweiterten Fassung eine quantitative Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit der Erfahrung erwarten darf, wenn

es gelingt, über die Größenordnungen der auftretenden Integrale genauere Aussagen zu machen.

Bekanntlich sind bisher, mit wenigen Ausnahmen<sup>3</sup>, die Integrale weitgehend empirisch bestimmt worden. Bei heteroatomaren  $\pi$ -Elektronensystemen liegt bisher überhaupt keine theoretische Begründung der verwendeten Zahlenwerte vor.

## 1. Das Potentialfeld und die Integrale

Die Methode der Molekülzustände, auch zweites HÜCKELsches Näherungsverfahren genannt<sup>4</sup>, basiert auf dem Begriff des effektiven Potentialfeldes  $U$ , in welchem die  $\pi$ -Elektronen des Moleküls im Rahmen der Einelektronennäherung wechselwirkungsfrei behandelt werden.

Es werden also die Lösungen einer Einteilchen-SCHRÖDINGER-Gleichung gesucht,

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + U\right)\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i, \quad (1)$$

deren Wellenfunktionen  $\Phi$ , als Molekülfunktionen, die verschiedenen energetischen Zustände  $\varepsilon_i$  des  $\pi$ -Elektronensystems beschreiben. In dieser Näherung ergibt sich die Gesamtenergie  $E$  der  $\pi$ -Elektronen als Summe der Einelektronenenergien  $\varepsilon_i$

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i, \quad (2)$$

(Besetzungszahl  $n_i = 0, 1$  oder  $2$ )

wenn diese Zustände, mit dem energetisch tiefsten

<sup>1</sup> H. HARTMANN, Z. Naturforsch. 15 a, 993 [1960].

<sup>2</sup> G. SCHEIBE u. D. BRÜCK, Z. Elektrochem. 54, 403 [1950]; Chem. Ber. 85, 867 [1952]. — G. SCHEIBE, I. KERN u. F. DÖRR, Z. Elektrochem. 63, 117 [1959].

<sup>3</sup> Z. B. J. VAN DRANEN u. J. D. D. KETELAAR, J. Chem. Phys. 17, 1338 [1949].

<sup>4</sup> E. HÜCKEL, Z. Phys. 60, 423 [1930]; 70, 204 [1931]; 72, 310 [1931]; 76, 628 [1932]; Grundzüge der Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen, Springer-Verlag, 1938.



beginnend, entsprechend dem PAULI-Prinzip besetzt werden.

Das effektive Molekülfeld  $U$  kann in Näherung als Summe von zwei Anteilen  $V$  und  $V'$  geschrieben werden,

$$U = V + V', \quad (3)$$

wobei die Unterscheidung der beiden effektiven Potentiale, in denen sich ein herausgegriffenes  $\pi$ -Elektron nach (1) befindet, danach getroffen wird, ob das Potential von den übrigen  $\pi$ -Elektronen erzeugt wird ( $V'$ ), oder von den Atomrümpfen und dem  $\sigma$ -Elektronengerüst herrührt ( $V$ ). Was das erste betrifft, so ist damit die Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen untereinander in der Weise teilweise berücksichtigt, daß in der Einelektronengleichung (1) das gemittelte Feld der übrigen  $\pi$ -Elektronen eingeht, welches man auch als Abschirmfeld bezeichnet<sup>5</sup>. Das gleiche läßt sich auch für das Potential  $V$  des Molekülrumpfes sagen.

Besteht das Molekül aus  $N$  Atomen ( $\lambda = 1, \dots, N$ ), so kann  $V$  als auf die einzelnen Atome verteilt gedacht werden, und man erhält

$$V = \sum_{\lambda=1}^N V_{\lambda}, \quad (4)$$

wobei sich  $V_{\lambda}$  auf das Atom  $\lambda$  bezieht. Man kann  $V_{\lambda}$  näherungsweise als das effektive Potential des Atoms  $\lambda$  interpretieren, in welchem sich ein  $\pi$ -Elektron befindet, wobei die übrigen Atome und  $\pi$ -Elektronen unendlich weit entfernt sind und der Valenzzustand des entsprechenden Atoms künstlich aufrecht erhalten wird.

Es ist üblich, auch für  $V'$  einen nach (4) entsprechenden Ansatz zu machen. Man erhält näherungsweise

$$V' = \sum_{\lambda=1}^N V'_{\lambda}. \quad (5)$$

Der sich auf das Atom  $\lambda$  beziehende Teil  $V'_{\lambda}$  des effektiven Abschirmpotentials  $V'$  kann als ein Feld aufgefaßt werden, welches von den übrigen  $\pi$ -Elektronen am Atom  $\lambda$  erzeugt wird und sich dem Potential  $V_{\lambda}$  überlagert. Soweit die Interpretationen des effektiven Einelektronenpotentials  $U$  in der Methode der Molekülzustände.

Die Einführung effektiver Felder hat den Vorteil, daß sich die Bewegung eines herausgegriffenen Elektrons wieder unabhängig von den anderen betrachten läßt, wobei sich die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander durch die besondere Form des Einteilchenpotentials näherungsweise berücksichtigen lassen<sup>6</sup>.

Die exakte Lösung von (1) läßt sich in der Regel nur numerisch durchführen. Aus diesem Grunde beschränkt man sich auf ein Näherungsverfahren, in welchem die Molekülfunktionen (MO, *molecular orbitals*) als Linearkombinationen von reellen Atomfunktionen (AO, *atomic orbitals*) dargestellt werden (LCAO-Methode),

$$\Phi_i = \sum_{\lambda=1}^Q C_{i\lambda} \varphi_{\lambda} \quad (6)$$

und die Koeffizienten durch Variation der Energie  $\varepsilon$  auf Minimum bestimmt werden. Die Näherungen für die  $Q$  tiefsten Eigenwerte von (1) erhält man aus der Säkulardeterminante

$$\det \{H_{\lambda\lambda'} - M_{\lambda\lambda'} \varepsilon\} = 0, \quad (7)$$

und die zu jedem  $\varepsilon_i$  gehörenden Linearkombinationen werden aus dem Gleichungssystem

$$\sum_{\lambda=1}^Q C_{i\lambda} \{H_{\lambda\lambda'} - M_{\lambda\lambda'} \varepsilon_i\} = 0 \quad (\lambda = 1, \dots, Q) \quad (8)$$

erhalten. Die dabei auftretenden Integrale ergeben sich im einzelnen zu:

$$M_{\lambda\lambda'} = \langle \varphi_{\lambda} | \varphi_{\lambda'} \rangle, \quad H_{\lambda\lambda'} = \langle \varphi_{\lambda} | -\frac{1}{2} \Delta + U | \varphi_{\lambda'} \rangle. \quad (9 \text{ a, b})$$

## 2. Die verschiedenen Näherungsstufen und ihre Integrale

Die bisher am meisten verwendete Form der MO-LCAO-Methode benutzt in der Linearkombination (6) ausschließlich  $2p_z$ -Funktionen<sup>7</sup>  $\varphi_{\lambda}^{(2)}$ , die von den einzelnen Atomen des Moleküls gestellt werden ( $Q=N$ ), und vernachlässigt die Überlappung der Atomfunktionen

$$M_{\lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (10)$$

Darüber hinaus werden in den Integralen (9 b) nur die Nachbarwechselwirkungen berücksichtigt, indem im einzelnen gesetzt wird

$$H_{\lambda\lambda'} = (\varepsilon_{\lambda}^{(2)} + \alpha_{\lambda\lambda'}^{(22)}) \delta_{\lambda\lambda'} + \beta_{\lambda\lambda'}^{(22)} s_{\lambda\lambda'}, \quad (11)$$

<sup>5</sup> H. HARTMANN, Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage, Springer-Verlag 1954, S. 87 ff. und S. 250 ff.

<sup>6</sup> In ähnlicher Weise ist auch in der Elektronengasmethode

vorgegangen worden. Man vgl. z. B.: G. ARAKI, Progr. Theor. Phys. 16, 197 [1958]; 15, 307 [1958]; 11, 20 [1954]; Symposium on Molecular Physics at Nikko (1953).

<sup>7</sup> Die  $z$ -Achse steht senkrecht zur Molekülebene.

und  $s_{\lambda\lambda'}$ , als Element der sogenannten Strukturmatrix, so definiert ist<sup>1</sup>, daß

$$s_{\lambda\lambda} = 0 \quad \text{und} \quad s_{\lambda\lambda'} = \begin{cases} 1, & \text{wenn die Atome } \lambda, \lambda' \text{ benachbart,} \\ 0 & \text{in allen anderen Fällen.} \end{cases} \quad (12)$$

Die Darstellung (11) von  $H_{\lambda\lambda'}$  kann so verstanden werden, daß die  $2p_z$ -Funktion Eigenfunktion der Gleichung

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_\lambda\right) \varphi_\lambda^{(2)} = \varepsilon_\lambda^{(2)} \varphi_\lambda^{(2)} \quad (13)$$

ist, so daß sich danach die Integrale der obigen Methode zu

$$\alpha_{\lambda\lambda'}^{(22)} = \langle \varphi_\lambda^{(2)} | \sum_{\lambda=1}^{N'} V_\lambda + \sum_{\lambda=1}^N V'_\lambda | \varphi_{\lambda'}^{(2)} \rangle \quad (14a)$$

und 
$$\beta_{\lambda\lambda'}^{(22)} = \langle \varphi_\lambda^{(2)} | \sum_{\mu=1}^{N'} V_\mu + \sum_{\mu=1}^N V'_\mu | \varphi_{\lambda'}^{(2)} \rangle \quad (14b)$$

ergeben. Der Strich am Summenzeichen weist auf den Ausschluß des Falles  $\lambda = \lambda'$  bzw.  $\mu = \lambda'$  hin. Obwohl  $\alpha_{\lambda\lambda}^{(22)} = \beta_{\lambda\lambda}^{(22)}$  gilt, ist es üblich, die beiden Fälle  $\lambda = \lambda'$  und  $\lambda \neq \lambda'$  zu unterscheiden. Man bezeichnet  $\alpha$  und  $\beta$  als COULOMB- und Resonanzintegrale.

Wird noch die Überlappung zwischen benachbarten Atomen berücksichtigt<sup>8</sup>, so tritt neben (14a, b) das Überlappungsintegral  $M_{\lambda\lambda'}^{(22)}$  zweier benachbarter  $2p_z$ -Funktionen auf und man hat an Stelle von (10)

$$M_{\lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'} + M_{22}^{\lambda\lambda'} s_{\lambda\lambda'} \quad (15)$$

zu setzen.

Die Erweiterung des HÜCKEL-Verfahrens durch HARTMANN<sup>1</sup> – im folgenden als Methode von HÜCKEL und HARTMANN bezeichnet (H-H-Methode) – geschah durch Mitberücksichtigung von  $3p_z, 4p_z, \dots, kp_z$ -Funktionen im linearen Ansatz (6), so daß die Linearkombination ausführlicher in folgender Form angegeben werden kann

$$\Phi_i = \sum_{k=1}^m \sum_{\lambda=1}^N C_{i\lambda}^{(k)} \varphi_\lambda^{(k)}. \quad (16)$$

Entsprechend diesem Ansatz müssen auch die Gln. (11) erweitert werden, z. B.:

$$H_{\lambda\lambda'}^{(kk')} = \alpha_{\lambda\lambda'}^{(kk')} \delta_{\lambda\lambda'} + \beta_{\lambda\lambda'}^{(kk')} s_{\lambda\lambda'} \quad (k \neq k'), \quad (17)$$

wobei 
$$M_{\lambda\lambda'}^{(kk')} = \langle \varphi_\lambda^{(k)} | \varphi_{\lambda'}^{(k')} \rangle = \delta_{kk'} \delta_{\lambda\lambda'} \quad (18)$$

angenommen wurde. Bei Berücksichtigung der Über-

lappung für  $k \neq k'$  muß für (18)

$$M_{\lambda\lambda'}^{(kk')} = S_{kk'}^{\lambda\lambda'} \delta_{\lambda\lambda'} + M_{kk'}^{\lambda\lambda'} s_{\lambda\lambda'} \quad (19)$$

geschrieben werden und (17) geht über in

$$H_{\lambda\lambda'}^{(kk')} = (\varepsilon_{\lambda'}^{(k')} S_{kk'}^{\lambda\lambda'} + \alpha_{\lambda\lambda'}^{(kk')}) \delta_{\lambda\lambda'} + (\varepsilon_{\lambda}^{(k')} M_{kk'}^{\lambda\lambda'} + \beta_{\lambda\lambda'}^{(kk')}) s_{\lambda\lambda'}. \quad (20)$$

$\varepsilon_{\lambda}^{(k)}$  bedeutet die Ionisationsenergie des Elektrons, welches am  $\lambda$ -ten Atom den Zustand  $\varphi_{\lambda}^{(k)}$  besetzt hat. Neben den Integralen (14) treten also in der Methode von HÜCKEL und HARTMANN noch weitere Integrale auf, die sich im einzelnen wie folgt ergeben:

$$\alpha_{\lambda\lambda'}^{(kk')} = \langle \varphi_{\lambda'}^{(k')} | \sum_{\lambda=1}^{N'} V_\lambda + \sum_{\lambda=1}^N V'_\lambda | \varphi_{\lambda'}^{(k')} \rangle, \quad (21a)$$

$$\beta_{\lambda\lambda'}^{(kk')} = \langle \varphi_{\lambda'}^{(k')} | \sum_{\mu=1}^{N'} V_\mu + \sum_{\mu=1}^N V'_\mu | \varphi_{\lambda'}^{(k')} \rangle, \quad (21b)$$

$$M_{\lambda\lambda'}^{(kk')} = \langle \varphi_{\lambda}^{(k)} | \varphi_{\lambda'}^{(k')} \rangle. \quad (21c)$$

Wir gehen jetzt dazu über, das Verhalten von  $\alpha, \beta$  und  $M$  als Funktionen der jeweiligen Molekülstruktur näher zu untersuchen.

### 3. Herleitung des effektiven Potentials

Wie eingangs schon erwähnt, sind bisher die Integrale  $\alpha$  und  $\beta$  in der MO-LCAO-Methode fast ausschließlich empirisch bestimmt worden, indem diese an den Spektren der Moleküle justiert wurden. Bei  $\pi$ -Elektronensystemen mit gleichen C-Atomen wurde so vorgegangen, daß  $\alpha$  und  $\beta$  in allen diesen Verbindungen die gleichen Werte besitzen, so daß in dieser Form der Näherung der Einfluß auf die Integralwerte, der durch die Lage des jeweiligen Atoms im Molekül hervorgerufen wird, vernachlässigt wird. Daneben ist zu beachten, daß das Abschirmfeld  $V'$  in der Umgebung der Endatome einer Kette anders verläuft als innerhalb des Moleküls und der Wert von  $\beta$  auch vom Kernabstand abhängt. Der Wert von  $\alpha$  schließlich wird auch davon beeinflußt werden, wie stark sich das entsprechende  $\pi$ -Elektron am  $\pi$ -Elektronensystem beteiligt.

Bei heteroatomaren Systemen sind bisher als weitere Vereinfachungen die entsprechenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Integrale als Vielfache der Integrale bei Kohlenstoffatomen angesetzt worden,

$$x_\alpha = c_\alpha + A_X^{CC} \beta, \quad (22a)$$

$$x_{\beta} = A_{XX'}^{CC} \beta, \quad (22b)$$

wobei  $A_X$  und  $A_{XX'}$  plausibel begründet wurden,

<sup>8</sup> G. W. WHELAND, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2025 [1941]. — R. S. MULLIKEN u. C. D. RIEKE, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1770 [1941].

oder wieder in grober Näherung den Spektren entnommen waren<sup>9</sup>.

Um auch die chemische Verschiedenheit der Atome in der Bezeichnungsweise von  $\alpha$  und  $\beta$  zu berücksichtigen, schreiben wir in Erweiterung von (21)  ${}^{\alpha}x_{\lambda\lambda'}^{(kk')}$  und  ${}^{\alpha\alpha'}\beta_{\lambda\lambda'}^{(kk')}$  und wollen allgemein unter X, Y, Z bzw. X'... die chemischen Symbole der jeweiligen Atome verstehen.

Eine Schwierigkeit bei der Bestimmung der  $\alpha$  und  $\beta$  von verschiedenatomigen Systemen besteht besonders darin, daß eine gleichmäßige Aufteilung von  $V'$  auf die Zentren nicht mehr möglich ist und wir daher die verschiedenen Beiträge  $V_{\lambda}'$  in (5) nicht mehr ohne eine gewisse Kenntnis über die Elektronenwechselwirkungen diskutieren können.

Um dennoch Aussagen über die effektiven Potentiale in einer Einteilchen-SCHRÖDINGER-Gleichung zu gewinnen, ist es daher notwendig, daß von einer Näherungsform ausgegangen wird, die die Elektronenwechselwirkungen noch explizit enthält. Wir wählen dazu die HARTREE-Gleichungen der MO-Methode, weil sie, ebenso wie das einfache MO-Verfahren, von einem einfachen Produkt der Ein-Elektronenfunktionen ausgehen, und erhalten für jede Molekülfunktion  $\Phi_i$  eine Integro-Differentialgleichung von der Form

$$h(i) \Phi_i(i) = \varepsilon_i \Phi_i(i), \quad (23)$$

wobei

$$h(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{\lambda=1}^N {}^{\alpha}V_{\lambda}(i) + \sum_{t=1}^n \int \frac{\Phi_t^2(s)}{r_{si}} d\tau_s, \quad (23a)$$

und  ${}^{\alpha}V_{\lambda}$  die Bedeutung nach (4) hat.  $n$  sei die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen. Um nun zur einfachen MO-Methode übergehen zu können, fassen wir die Integrodifferentialgleichungen in einem weiteren Näherungsschritt zu einer einzigen Gleichung zusammen, indem wir über alle Wechselwirkungspotentiale miteln. Wir erhalten dann

$$\bar{h}(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{\lambda=1}^N {}^{\alpha}V_{\lambda} + \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sum_{t=1}^n \int \frac{\Phi_t^2(s)}{r_{si}} d\tau_s, \quad (24)$$

und können jetzt (24) mit dem Operator der SCHRÖDINGER-Gleichung (1) identifizieren. Für das effek-

tive Potential  $U(i)$  folgt daraus die Darstellung

$$U(i) = \sum_{\lambda=1}^N {}^{\alpha}V_{\lambda}(i) + \frac{n-1}{n} \sum_{t=1}^n \int \frac{\Phi_t^2(s)}{r_{si}} d\tau_s. \quad (25)$$

Wegen (3) und (4) erhält man daraus weiter für das Abschirmfeld<sup>10</sup>  $V'$

$$V' = \frac{n-1}{n} \sum_{t=1}^n \int \frac{\Phi_t^2(s)}{r_{si}} d\tau_s = \frac{n-1}{n} \bar{V}'. \quad (26)$$

Wir wollen im folgenden das Potential  $\bar{V}'$  weiter behandeln. Mit (16) geht (26) über in

$$\bar{V}' = \sum_{t=1}^n \sum_k^m \sum_{k'}^m \sum_{\lambda}^N \sum_{\lambda'}^N {}^{\alpha}C_{t\lambda}^{(k)} {}^{\alpha'}C_{t\lambda'}^{(k')} \cdot \int \frac{{}^{\alpha}\varphi_{\lambda}^{(k)}(s) {}^{\alpha'}\varphi_{\lambda'}^{(k')}(s)}{r_{si}} d\tau_s. \quad (27)$$

Diese auftretenden Integrale lassen sich nach einer von MULLIKEN<sup>11</sup> angegebenen Abschätzung

$$\int \frac{\varphi(s) \varphi'(s)}{r_{si}} d\tau_s \approx \frac{1}{2} \int \varphi(s) \varphi'(s) d\tau_s \cdot \left[ \int \frac{\varphi^2(s)}{r_{si}} d\tau_s + \int \frac{\varphi'^2(s)}{r_{si}} d\tau_s \right]$$

weiterbehandeln, und man erhält für (27)

$$\bar{V}' \approx \sum_{t=1}^n \sum_k^m \sum_{k'}^m \sum_{\lambda}^N \sum_{\lambda'}^N {}^{\alpha}C_{t\lambda}^{(k)} {}^{\alpha'}C_{t\lambda'}^{(k')} {}^{\alpha\alpha'}M_{\lambda\lambda'}^{(kk')} {}^{\alpha'}W_{\lambda'}^{(k')}(i), \quad (29)$$

wobei  ${}^{\alpha\alpha'}M_{\lambda\lambda'}^{(kk')}$  in (19) erklärt ist und

$${}^{\alpha'}W_{\lambda'}^{(k')}(i) = \int \frac{{}^{\alpha'}\varphi_{\lambda'}^{(k')}(s)^2}{r_{si}} d\tau_s \quad (30)$$

bedeutet.  $W_{\lambda}^k$  stellt das Potential dar, welches von einem  $k p_z$ -Elektron am Atom  $\lambda$  erzeugt wird.

Wir können jetzt die Zerlegung von  $V'$  nach (5) berücksichtigen und erhalten schließlich

$${}^{\alpha}\bar{V}_{\lambda'}(i) \approx \sum_t^n \sum_k^m \sum_{k'}^m \sum_{\lambda}^N {}^{\alpha}C_{t\lambda}^{(k)} {}^{\alpha'}C_{t\lambda'}^{(k')} {}^{\alpha\alpha'}M_{\lambda\lambda'}^{(kk')} {}^{\alpha'}W_{\lambda'}^{(k')}(i). \quad (31)$$

Mit (31) haben wir somit eine analytische Darstellung des Abschirmpotentials gefunden, die noch ganz allgemein ist und auch für verschiedenatomige Systeme gültig bleibt. Da in  $V'$ , wie zu erwarten, die Koeffizienten  ${}^{\alpha}C_{t\lambda}^{(k)}$  auftreten, führt die Darstellung zu einem vereinfachten selbstkonsistenten Verfahren der HH-Methode, indem die Koeffizienten in (31)

<sup>9</sup> Man vgl. z. B. G. W. WHELAND u. L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. 17, 2086 [1935]; M. J. S. DEWAR, Trans. Faraday Soc. 42, 764 [1946]; W. C. LONGUETT-HIGGINS u. C. A. COULSON, Trans. Faraday Soc. 43, 87 [1947]; Proc. Roy. Soc., Lond. A191, 39 [1947]; A192, 16 [1947]; A. PULLMAN, Rev. Sci., Paris 86, 219 [1948]; L. E. ORGEL, T. L. COTRELL, W. DICK u. L. E. SUTTON, Trans. Faraday Soc. 47, 113 [1951] u. a.

<sup>10</sup> Im Falle des Benzols ( $n=6$ ) ist auf eine etwas andere Weise von J. VAN DRANEN und J. KETELAAR (J. Chem. Phys. 17, 1339 [1949]) ebenfalls der Faktor 5/6 hergeleitet worden.

<sup>11</sup> R. S. MULLIKEN, J. Chim. Phys. 46, 497 [1949].



den Einfluß der Potentiale  ${}^XW_{\lambda}^{(k)}(i)$  auf  $V'$  regulieren und somit die Elektronenwechselwirkung erst im einzelnen die Aufteilung des Abschirmpotentials auf die verschiedenen Anteile  $V_{\lambda}'$  vornimmt. Aus (26) und (29) erkennt man ferner, daß  $V'$  auch eine Funktion der Überlappungsintegrale und der  $\pi$ -Elektronenanzahl ist.

Wir werden im Abschn. 5 näher auf die Darstellung (31) von  ${}^XV_{\lambda}'$  eingehen, nachdem wir zuvor den Typ der verwendeten Atomfunktionen festgesetzt haben.

#### 4. Die verwendeten Atomfunktionen

Um weitere Aussagen über das effektive Molekülpotential und somit über die COULOMB- und Resonanzintegrale zu erhalten, müssen die einzelnen Funktionstypen der Atomfunktionen festgelegt werden. Wie schon oben bemerkt, handelt es sich bei den  ${}^X\varphi_{\lambda}^{(k)}$  um  $k p_z$ -Funktionen ( $k = 2, 3, \dots, m$ ). Im Rahmen der Methode der Moleküzzustände ist die Wahl der Radialanteile noch frei und hängt zum Beispiel stark vom Potential  $V_{\lambda}$  ab, wenn die  $\pi$ -Elektronenwechselwirkung als Störung aufgefaßt wird.

Vom Potential eines freien, einfach geladenen Ions wissen wir, daß es für große bzw. kleine Kernabstände  $r_{\lambda i}$  wie

$$V_{\lambda}(r_{\lambda i}) \approx -1/r_{\lambda i}; \quad r_{\lambda i} \gg 1 \quad (32a)$$

$$\text{bzw.} \quad V_{\lambda}(r_{\lambda i}) \approx -Z/r_{\lambda i}; \quad r_{\lambda i} \ll 1 \quad (32b)$$

verläuft ( $Z$  bedeutet die Kernladungszahl).

Es könnte z. B. näherungsweise durch

$$V_{\lambda}(r_{\lambda i}) = -\frac{1}{r_{\lambda i}} (1 - \exp\{-\kappa r_{\lambda i}\}) - \frac{Z}{r_{\lambda i}} \exp\{-\kappa r_{\lambda i}\} \quad (33)$$

dargestellt werden, wobei  $\kappa$  ein noch zu bestimmender Parameter ist<sup>12</sup>. Die Eigenfunktionen eines (33) sehr ähnlichen Potentials sind erst kürzlich bestimmt worden<sup>13</sup>. Sie sind jedoch wegen ihrer Kompliziertheit für unsere Zwecke hier nicht brauchbar.

Das gleiche Verhalten (32) zeigt auch das HARTREE-Potential, welches im Rahmen der MO-LCAO-Methode schon diskutiert worden ist<sup>14</sup>. Für Streuprobleme haben ebenfalls analytische Näherungen des HARTREE-Potentials Verwendung gefunden<sup>15</sup>.

Alle diese Rechnungen führen zu sehr unhandlichen Potential- und Funktionsausdrücken. Für un-

sere Näherung hier wollen wir annehmen, daß es ausreicht, wenn für  ${}^X\varphi_{\lambda}^{(k)}$  SLATER-Funktionen<sup>16</sup> verwendet werden,

$$2p_z: \quad {}^X\varphi_{\lambda}^{(2)} = \left[ \frac{({}^X a_{2p})^5}{\pi} \right]^{1/2} r e^{-{}^X a_{2p} r} \sin \vartheta \cos \varphi, \quad (34)$$

$$3p_z: \quad {}^X\varphi_{\lambda}^{(3)} = \left[ \frac{(2 {}^X a_{3p})^7}{15 \pi} \right]^{1/2} r^2 e^{-{}^X a_{3p} r} \sin \vartheta \cos \varphi,$$

$$4p_z: \quad {}^X\varphi_{\lambda}^{(4)} = \frac{(2 {}^X a_{4p})^{4,2}}{2 \sqrt{\pi} \Gamma(7,4)} \sqrt{3} r^{2,7} e^{-{}^X a_{4p} r} \sin \vartheta \cos \varphi,$$

so daß sich für das Potential  ${}^XV_{\lambda}$  in (13), weil die  $2p_z$ -Funktion wasserstoffähnlich ist, der einfache Ausdruck

$${}^XV_{\lambda}(r_{\lambda i}) = -\frac{2 {}^X a_{2p}}{r_{\lambda i}} \quad (35)$$

ergibt. Da die  $2p_z$ -Funktion für kleine und große  $r$  verschwindet, ist der abweichende Verlauf von (35) gegenüber (32) energetisch belanglos. Die folgende Tab. 1 gibt die  $\alpha$ -Werte in (34) für einige Atome X wieder:

X =	C	N	O
$\alpha$	6	7	8
$a_{2p}$	1,625	1,950	2,275
$a_{3p}$	0,483	0,533	0,583
$a_{4p}$	0,270	0,270	0,270

Tab. 1.

In der Darstellung von  ${}^{XX'}H_{\lambda\lambda'}^{(kk')}$  nach (20) wurde  $\varepsilon_{\lambda}^{(k)}$  abgespalten; wir benötigen daher noch die SCHRÖDINGER-Gleichungen der Funktionen (34), die sich wie folgt ergeben

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta - \frac{\tilde{k} {}^X a_k}{r_{\lambda}} + \frac{1}{2} \frac{\tilde{k}(\tilde{k}-1)-2}{r_{\lambda}^2} \right\} {}^X\varphi_{\lambda}^{(k)} = {}^X\varepsilon_{\lambda}^{(k)} {}^X\varphi_{\lambda}^{(k)};$$

$${}^X\varepsilon_{\lambda}^{(k)} = -\frac{{}^X a_k^2}{2}, \quad (36)$$

wenn für  $k = 2, 3, 4$  die Werte  $\tilde{k} = 2, 3$  und  $3, 7$  eingesetzt werden<sup>16</sup>. Tab. 2 enthält einige  $\tilde{k} \alpha$ -Werte für die Atome C, N und O.

$\tilde{k} \alpha$	6	7	8
$2 a_2$	3,25	3,90	4,55
$3 a_3$	1,45	1,60	1,75
$3,7 a_4$	1,00	1,00	1,00

Tab. 2.

<sup>12</sup> K. G. FOGEL, Acta Akad. Aboensis 19, 1 [1954].

<sup>13</sup> T. TIETZ, Acta Phys. Hung. XI, 391 [1960].

<sup>14</sup> M. GOEPFERT-MAYER u. D. L. SKLAR, J. Chem. Phys. 6, 645 [1938]. — D. L. SKLAR u. R. W. LYDANE, J. Chem. Phys. 7, 374 [1939]. — H. HARTMANN, Z. phys. Chem. 53, 96 [1943].

<sup>15</sup> J. HOLTZMARK, Z. Phys. 55, 437 [1929]; 66, 49 [1930]. — A. E. RUACK, Phys. Rev. 57, 62 [1940]. — W. J. BYATT, Phys. Rev. 104, 1298 [1956].

<sup>16</sup> J. C. SLATER, Phys. Rev. 36, 57 [1930].

Die angegebenen Zahlen sind Näherungswerte, die sich nach einer von SLATER<sup>16</sup> angegebenen Rechenvorschrift ergeben.

Mit diesen Funktionen ergeben sich die Überlappungsintegrale  $M_{kk'}$  nach (19) bei Verwendung von Kohlenstoffatomfunktionen zu etwa

$$M_{22}=0,29, \quad M_{23}=0,14, \quad M_{33}=0,93, \quad (37)$$

wenn der Abstand der beiden C-Atome dem Bindungsabstand im Äthylen entspricht<sup>17</sup>. Für den doppelten  $R_{CC}$ -Abstand ergibt sich z. B.  $M_{22}=0,023$ . Die Überlappungsintegrale sind in der Literatur ausreichend berechnet worden und können auch in ihrer Abstandsabhängigkeit aus Tabellen entnommen werden<sup>18, 19</sup>.

### 5. Die Integrale $\alpha$ und $\beta$ in Abhängigkeit von der Molekülstruktur

Aus den Werten der Überlappungsintegrale läßt sich der Schluß ziehen, daß es eine gute Näherung sein kann, wenn nur die  $\pi$ -Wechselwirkungen der benachbarten Atome im Molekül berücksichtigt werden. Diese Annahme führt zu einer Reihe von Vereinfachungen bei den Integralen und im Abschirmpotential. Für die Überlappungsintegrale darf dann die Formel (29) benutzt werden, wobei die Strukturmatrix angibt, welche Atome im Molekül benachbart sind.

Unter der Annahme der „Nurnachbarwechselwirkung“ nehmen die Integrale  $\alpha$  und  $\beta$  die folgende Form an

$$x_{\alpha_{\lambda\lambda'}}^{(kk')} = \langle x_{\varphi_{\lambda}}^{(k)} | y_{V_{\lambda-1}} + x_{\tilde{V}_{\lambda}}^{(k')} + z_{V_{\lambda+1}} + y_{V'_{\lambda-1}} + x_{V'_{\lambda}} + z_{V'_{\lambda+1}} | x_{\varphi_{\lambda'}}^{(k')} \rangle, \quad (38 a)$$

$$xx'_{\beta_{\lambda\lambda'}}^{(\beta\beta')} = \langle x_{\varphi_{\lambda}}^{(k)} | x_{V_{\lambda}} + x'_{\tilde{V}_{\lambda}}^{(k')} + x_{V'_{\lambda}} + x'_{V_{\lambda'}} | x'_{\varphi_{\lambda'}}^{(k')} \rangle, \quad (38 b)$$

mit  $V_{\lambda}$  nach (35) und  $x_{\tilde{V}_{\lambda}}^{(k)}$  als einem Korrekturpotential nach (36), damit die Zerlegung von  $xx'H_{\lambda\lambda'}^{kk'}$  nach (20) durchgeführt werden kann. Aus (38 a) ersieht man, daß  $x_{\alpha_{\lambda\lambda'}}^{(kk')}$  auch davon abhängt, welche Atome dem Atom X benachbart sind.

Das Abschirmpotential  $x_{V_{\lambda'}}$  vereinfacht sich, wenn nur die Überlappungen der benachbarten Atomfunk-

tionen berücksichtigt werden, wegen (19), (26) und (31) zu

$$x_{V_{\lambda'}}(i) = \frac{n-1}{n} \sum_t \sum_k \sum_{k'} \sum_{\lambda'}^N x_{C_{t\lambda}}^{(k)} x'_{C_{t\lambda'}}^{(k')} x_{W_{\lambda}}^{(k)} \cdot \{x_{S_{kk'}}^{\lambda} \delta_{\lambda\lambda'} + xx' M_{kk'}^{\lambda\lambda'} s_{\lambda\lambda'}\}. \quad (39)$$

Aus (39) folgt weiter

$$x_{V_{\lambda'}}(i) = \frac{n-1}{n} \sum_k \sum_{k'} x_{W_{\lambda}}^{(k)}(i) \{x_{q_{\lambda}}^{(kk')} + x_{r_{\lambda}}^{(kk')}\}, \quad (40)$$

wobei die Abkürzungen

$$x_{q_{\lambda}}^{(kk')} = x_{S_{kk'}}^{\lambda} \sum_t x_{C_{t\lambda}}^{(k)} x'_{C_{t\lambda'}}^{(k')}, \quad (41 a)$$

$$x_{r_{\lambda}}^{(kk')} = \sum_t \sum_{\lambda'}^N x_{C_{t\lambda}}^{(k)} x'_{C_{t\lambda'}}^{(k')} xx' M_{kk'}^{\lambda\lambda'} s_{\lambda\lambda'}, \quad (41 b)$$

eingeführt wurden.

Für  $k=k'=2$  ist (41 a) mit der in der MO-LCAO-Methode definierten  $\pi$ -Elektronendichte am Atom  $\lambda$  identisch, wenn die Überlappung vernachlässigt wird. Eine bei Berücksichtigung der „Nachbarüberlappung“ vorgeschlagene Definition von Elektronendichte  $\hat{q}_{\lambda}$  und  $\pi$ -Bindungsordnung<sup>20</sup>  $\hat{p}_{\lambda\lambda'}$  hängt mit den Größen (41) für  $k=k'=2$  wie folgt zusammen

$$\hat{q}_{\lambda} = q_{\lambda}^{(22)} + r_{\lambda}^{(22)} \quad (42 a)$$

$$\hat{p}_{\lambda\lambda'} = p_{\lambda\lambda'}^{(22)} + \frac{1}{2} \{r_{\lambda}^{(22)} + r_{\lambda'}^{(22)}\}, \quad (42 b)$$

wobei  $p_{\lambda\lambda'}^{(22)} = \sum_t C_{t\lambda}^{(2)} C_{t\lambda'}^{(2)}$  bedeutet. (42 c)

Auf Grund dieser Zusammenhänge liegt es nahe, die Ladungsdichten  $x_{Q_{\lambda}}$  und  $\pi$ -Bindungsordnungen  $xx'P_{\lambda\lambda'}$  im Falle der Berücksichtigung höherer Atomzustände nach (16) und bei Annahme von „Nurnachbarwechselwirkung“ in folgender Weise zu definieren:

$$x_{Q_{\lambda}} = \sum_k \sum_{k'}^m (x_{q_{\lambda}}^{(kk')} + x_{r_{\lambda}}^{(kk')}) = \sum_k \sum_{k'}^m x_{\hat{q}_{\lambda}}^{(kk')}, \quad (43 a)$$

$$xx'P_{\lambda\lambda'} = \sum_k \sum_{k'}^m \{xx'p_{\lambda\lambda'}^{(kk')} + \frac{1}{2} (x_{r_{\lambda}}^{(kk')} + x'_{r_{\lambda'}}^{(kk')})\} = \sum_k \sum_{k'}^m xx' \hat{p}_{\lambda\lambda'}^{(kk')}, \quad (43 b)$$

wenn in Erweiterung von (42)

$$xx' \hat{p}_{\lambda\lambda'}^{(kk')} = xx' p_{\lambda\lambda'}^{(kk')} + \frac{1}{2} \{x_{r_{\lambda}}^{(kk')} + x'_{r_{\lambda'}}^{(kk')}\}, \quad (44 a)$$

$$x_{\hat{q}_{\lambda}}^{(kk')} = x_{q_{\lambda}}^{(kk')} + x_{r_{\lambda}}^{(kk')} \quad (44 b)$$

gesetzt wird, und  $xx'p_{\lambda\lambda'}^{(kk')}$  eine Verallgemeinerung von (42 c) bedeutet.

<sup>17</sup>  $R_{CC}=2,51$  at. E.

<sup>18</sup> R. S. MULLIKEN, C. H. RIEKE, D. ORLOFF u. H. ORLOFF, J. Chem. Phys. 17, 1248 [1949].

<sup>19</sup> H. PREUSS, Integraltafeln zur Quantenchemie, Bd. II, Springer-Verlag 1957.

<sup>20</sup> B. H. CHIRSWIN u. C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A 201, 197 [1950].

Unter Berücksichtigung der Definition (44 b) geht dann (40) über in

$$xV_{\lambda}'(i) = \frac{n-1}{n} \sum_k^m xW_{\lambda}^k(i) \sum_{k'}^m x\hat{q}_{\lambda}^{(kk')}. \quad (45)$$

Ist die  $\pi$ -Elektronendichte an einem Atom gleich Null, so verschwindet erwartungsgemäß das diesbezügliche Abschirmpotential. Das Feld der Atomrümpfe und  $\sigma$ -Elektronen wird proportional  $(n-1)/n$  von den  $n$   $\pi$ -Elektronen abgeschirmt.

Die Darstellung (45) für  $xV_{\lambda}'$  benutzen wir im folgenden zur Berechnung der COULOMB- und Resonanzintegrale nach (38 a, b). Dazu benötigen wir die explizite Form von  $x\hat{V}_{\lambda}^{(k)}$  in (38). Sie ergibt

$$\begin{aligned} x\hat{V}_{\lambda}^{(kk')} = & -2 \alpha_2 [r_{\lambda-1}^{-1} | xk_{\lambda} xk'_{\lambda}] - 2 \alpha_2 [r_{\lambda+1}^{-1} | xk_{\lambda} xk'_{\lambda}] + (\tilde{k} x\alpha_k - 2 x\alpha_2) [r_{\lambda}^{-1} | xk_{\lambda} xk'_{\lambda}] \\ & - \frac{1}{2} [\tilde{k}(\tilde{k}-1) - 2] [r_{\lambda}^{-2} | xk_{\lambda} xk'_{\lambda}] + \left(\frac{n-1}{n}\right) \left[ \sum_l^m \sum_{l'}^m \{ x\hat{q}_{\lambda}^{(ll')} [xI_{\lambda} xI_{\lambda'} | xk_{\lambda} xk'_{\lambda}] \right. \\ & \left. + x\hat{q}_{\lambda+1}^{(ll')} [xI_{\lambda+1} xI_{\lambda+1} | xk_{\lambda} xk'_{\lambda}] + x\hat{q}_{\lambda-1}^{(ll')} [xI_{\lambda-1} xI_{\lambda-1} | xk_{\lambda} xk'_{\lambda}] \} \right], \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} xx'\beta_{\lambda\lambda'}^{(kk')} = & -2 x\alpha_2 [r_{\lambda}^{-1} | xk_{\lambda} x'k'_{\lambda'}] + (\tilde{k} x'\alpha_{k'} - 2 x'\alpha_2) [r_{\lambda}^{-1} | xk_{\lambda} x'k'_{\lambda'}] - \frac{1}{2} [\tilde{k}'(\tilde{k}'-1) - 2] [r_{\lambda}^{-2} | xk_{\lambda} x'k'_{\lambda'}] \\ & + \left(\frac{n-1}{n}\right) \left[ \sum_l^m \sum_{l'}^m \{ x\hat{q}_{\lambda}^{(ll')} [xI_{\lambda} xI_{\lambda'} | xk_{\lambda} x'k'_{\lambda'}] + x'\hat{q}_{\lambda'}^{(ll')} [x'I_{\lambda'} x'I_{\lambda'} | xk_{\lambda} x'k'_{\lambda'}] \} \right]. \end{aligned} \quad (49)$$

Dabei ist zu beachten, daß im COULOMB-Integral (48) eines der Integrale vom Typ (47 a) zu streichen ist, wenn das entsprechende  $(\lambda+1)$ -te oder  $(\lambda-1)$ -te Atom als Nachbar von Atom  $\lambda$  nicht existiert. Das gleiche gilt für die Zweielektronenintegrale in (48) und (49).

## 6. Zusammenfassung und Diskussion

Ausgehend von der HARTREE-Gleichung für Moleküle (23) wurde durch Mittelwertbildung (24) und allein durch Verwendung der Integralabschätzung (27) die Darstellung (33) für das Abschirmpotential der einfachen LCAO-Methode hergeleitet.

Die Entscheidung für die Verwendung von SLATER-Atomfunktionen, die die Elektronenwechselwirkungen der Elektronen teilweise berücksichtigen<sup>16</sup>, führte dann zu einer Fixierung der Rumpfpotentiale in der LCAO-Methode. Die weitere Annahme, daß nur die Elektronen, die benachbarte  $k p_z$ -Funktion besitzen, miteinander wechselwirken, ergab dann

sich wegen (35) und (36) zu

$$x\tilde{V}_{\lambda}^{(k)}(i) = \frac{\tilde{k} x\alpha_k - 2 x\alpha_2}{r_{\lambda i}} - \frac{\frac{1}{2} \tilde{k}(\tilde{k}-1) - 1}{r_{\lambda i}^2}. \quad (46)$$

Führen wir noch für die auftretenden Integrale die folgenden Abkürzungen ein<sup>19</sup>

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{r_{\lambda i}^n} x'\varphi_{\lambda'}^{(k')} (i) x''\varphi_{\lambda''}^{(k'')} d\tau_i &= [r_{\lambda}^{-n} | x'k_{\lambda'} x''k_{\lambda''}], \\ \int \int \frac{1}{r_{li} r_{lj}} x\varphi_{\lambda}^{(k)} (i) x'\varphi_{\lambda'}^{(k')} (i) x''\varphi_{\lambda''}^{(k'')} (l) x''' \varphi_{\lambda'''}^{(k''')} (l) d\tau_i d\tau_l \\ &= [xk_{\lambda} x'k_{\lambda'} | x''k_{\lambda''} x'''k_{\lambda'''}], \end{aligned} \quad (47 a)$$

so erhält man schließlich aus (38) nach Berücksichtigung von (35), (45) und (46) für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Integrale die folgenden Ausdrücke:

schließlich die Ausdrücke (40) und (49) für die Integrale  $\alpha$  und  $\beta$ . Die Werte der auftretenden Integraltypen können zum größten Teil den in der Literatur vorliegenden Tabellen entnommen werden<sup>18, 19, 21</sup>.

Im Rahmen einer selbstkonsistenten Berechnung der Koeffizienten  $x C_{\lambda}^{(k)}$  in (16) mit Hilfe der Säkulargleichungen (8) kann die Darstellung (31), sowie auch (45), für das Abschirmpotential verwendet werden. Ein Vergleich der beiden Rechenwege dürfte Aufschluß darüber geben, inwieweit die Annahme der „Nurnachbarwechselwirkung“ in den Molekülen mit  $\pi$ -Elektronensystemen erfüllt ist.

Die Formeln für die effektiven Potentiale und damit für die Integrale der LCAO-Methode erlauben eine Reihe von Effekten zu berücksichtigen, die in der halbempirischen Form der Methode nicht möglich waren. Insbesondere sind zu nennen:

a) die Abhängigkeit der Integrale  $\alpha$  und  $\beta$  vom Kernabstand,

<sup>21</sup> R. C. SAHNI u. J. W. COOLEY, NASA-Technical Note D-146-II [1960]. — C. C. J. ROOTHAN, Two-center COULOMB Integrals between 1s-, 2s- and 2p-Orbitals, Techn. Report

1955. — M. KOTANI u. Mitarbb., Table of Molecular Integrals, Maruzen, Tokio 1955.

- b) die Änderung von  $\alpha$  und  $\beta$  als Funktion ihrer Position im Molekül,
- c) der Einfluß der jeweiligen Atomart auf  $\alpha$  und  $\beta$ ,
- d) die Änderung von  $\alpha$  und  $\beta$  durch Berücksichtigung höherer Atomzustände.

Die Abhängigkeit der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Integrale von den Kernabständen ist durch die Werte der Integrale (47 a) und (47 b) gegeben. Werden die Kernabstände als freie Parameter aufgefaßt, die so variiert werden, daß die gesamte Elektronenenergie minimal wird, so ist auch die Energie des  $\sigma$ -Gerüsts als Funktion der Kernabstände einzuführen<sup>22</sup>.

Der Einfluß der Lage der  $\pi$ -Funktionen, die in das jeweilige  $\alpha$  und  $\beta$  eingehen, zeigte sich darin, daß bei endständigen Atomen bestimmte Integrale in  $\alpha$  und  $\beta$  wegzustreichen sind.

Die jeweilige Atomart geht dagegen in die Integrale mittels der verwendeten SLATER-Funktion ein. Die Tabellen 1 und 2 geben einige Zahlenbeispiele an für die effektiven Abschirmzahlen bei den  $\pi$ -Funktionen von C, N und O, die als Faktoren in den Integralformeln (48) und (49) erscheinen.

Schließlich ist der Einfluß von höheren Atomzuständen in den Summen über alle Zustände  $ll'$  zu sehen, die in (48) und (49) [noch mit  $(n-1)/n$  multipliziert] auftreten. Wir wollen diesen Einfluß in einer kleinen Rechnung am Äthylen für die Integrale  $\alpha^{(22)}$  und  $\beta^{(22)}$  näher untersuchen.

Aus (48) und (49) folgt mit den Werten der Tab. 2 für  $\alpha^{(22)}$  und  $\beta^{(22)}$

$$\alpha^{(22)} = -3,25 A + \frac{1}{2} \sum_l \sum_{l'}^m \{ \hat{q}_a^{(ll')} [l_b l_b | 2_b 2_b] + \hat{q}_b^{(ll')} [l_a l_a | 2_b 2_b] \} \quad (k=k'=2), \quad (50)$$

$$\beta^{(22)} = -3,25 B + \frac{M_{22}}{2} \sum_l \sum_{l'}^m \{ \hat{q}_a^{(ll')} [l_b l_b | 2_b 2_b] + \hat{q}_b^{(ll')} [l_a l_a | 2_b 2_b] \}, \quad (51)$$

$$\text{wobei } A = [r_a^{-1} | 2_b 2_b], \quad B = [r_a^{-1} | 2_a 2_b] \quad (52)$$

und in  $\beta^{(22)}$  noch von der Abschätzung (28) für Zweielektronenintegrale Gebrauch gemacht wurde.

Die erste Anregungsenergie (Mittelwert aus Singulett und Triplett-Übergang) des Äthylens ergibt sich in der einfachen LCAO-Methode mit Überlappung benachbarter  $2p_z$ -Funktionen zu

$$\Delta E = \frac{\alpha^{(22)} + \beta^{(22)}}{1 + M_{22}} - \frac{\alpha^{(22)} - \beta^{(22)}}{1 - M_{22}} = \frac{2\gamma^{(22)}}{1 - M_{22}^2} \quad (53)$$

$$\gamma^{(22)} = \beta^{(22)} - M_{22} \alpha^{(22)}.$$

mit

Beim Äthylen tritt der besondere Fall auf, daß sich in dieser Näherung bei der Bildung von  $\gamma^{(22)}$  die Summen über alle Atomzustände kompensieren, so daß der Wert von  $\gamma^{(22)}$  von der Anzahl  $m$  der berücksichtigten Atomzustände jedenfalls in dieser Näherung unabhängig ist. Mit den aus Tabellen<sup>19</sup> entnommenen Werten für  $A$ ,  $B$  und  $M_{22}$  ergibt sich ein  $\gamma^{(22)}$  von etwa  $-4,0$  eV, so daß für  $\Delta E$  der Wert  $-8,9$  eV folgt, der mit dem gemessenen Mittelwert von etwa  $-7,25$  eV<sup>1, 23</sup> befriedigend übereinstimmt, wenn man bedenkt, daß die Bestimmung des Triplett-Überganges sehr ungenau ist<sup>23</sup> und (53) für eine LCAO-Methode gilt, die nur  $2p_z$ -Funktionen verwendet.

Bemerkenswert ist nun das Verhalten der Integrale  $\alpha$  und  $\beta$ . Wird in der Summe nur  $l=l'=2$  berücksichtigt, so erhält man die Werte  $\alpha^{(22)} = -14,1$  eV und  $\beta^{(22)} = -8,2$  eV, die von den bisher in der LCAO-Methode gemachten Annahmen<sup>1</sup> über die Integrale, nämlich  $\alpha \approx 0$  und  $-1 \text{ eV} \geq \beta \geq -5 \text{ eV}$  sehr stark abweichen. Summiert man dagegen bis  $m=3$  auf, so werden durch Abschätzungen der Integrale und unter der Annahme, daß die  $3p_z$ -Zustände nur halb so stark wie die von  $2p_z$  an der Linearkombination (18) beteiligt sind, die Näherungswerte  $\alpha^{(22)} \approx -0,1$  eV und  $\beta^{(22)} \approx -4,1$  eV erhalten.

Bei der Berechnung von gleichatomigen  $\pi$ -Elektronensystemen ist bisher in seiner Bedeutung der Wert von  $\alpha$  gegenüber dem von  $\beta$  bei Diskussionen sehr zurückgetreten und wohl kaum empirisch justiert worden. Die vorliegende Methode erlaubt  $\alpha$  und  $\beta$  zu berechnen und es ist zu hoffen, daß eine Weiterführung der Methode zu einem quantitativen Verfahren führt.

Obwohl die Rechnungen wegen der Ungenauigkeit der  $C_k^{(k)}$  ( $k > 2$ ) und der Integralwerte<sup>24</sup> nur sehr grobe Resultate liefern, zeigen sie doch immerhin schon, daß im Falle des Äthylens mit einer reinen  $2p_z$ -Methode keine vernünftigen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte resultieren und daß erst die Mitnahme höherer Atomzustände wie in der HH-Methode eine mit der Erfahrung vergleichbare theoretische Bestimmung der COULOMB- und Resonanzintegrale ermöglicht.

<sup>22</sup> J. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc., Lond. A **158**, 280 [1937].

<sup>23</sup> R. PARISER u. R. G. PARR (J. Chem. Phys. **21**, 768 [1933]) geben eine Anregungsenergie des Triplettzustandes an, die zwischen 3,1 und 5,6 eV liegt.

<sup>24</sup> Zur Bestimmung der  $C_k^{(k)}$  ( $k > 2$ ) wäre die Durchführung einer *self-consistent-field*-Methode erforderlich. Für Zweielektronenintegrale mit  $3p$ -Funktionen liegen bisher noch keine ausreichenden Tabellen vor.