

ein dichteres Punktnetz darzustellen. Schließlich sollen die linearen Interpolationsformeln durch bessere ersetzt werden, soweit das mit der numerischen Stabilität des Rechenverfahrens verträglich ist. Im weiteren Verlauf sollen schließlich noch weitere Pro-

bleme, wie z. B. die Zweistrominstabilität und die Größe ihrer Amplitude gerechnet werden.

Herrn Dr. K. HAIN und insbesondere Herrn Dr. D. PFIRSCH danke ich für zahlreiche anregende Diskussionen.

## Der Einfluß der Überlappung in der Theorie der $\pi$ -Elektronensysteme von HÜCKEL und HARTMANN

Von W. A. BINGEL, H. PREUSS und H.-H. SCHMIDTKE \*

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München  
(Z. Naturforsch. 16 a, 1328—1333 [1961]; eingegangen am 4. Juli 1961)

*Herrn Professor WERNER HEISENBERG zum 60. Geburtstag gewidmet*

The simple MO—LCAO-method for alternant  $\pi$ -electron systems has been extended recently to include higher  $p$   $\pi$ -orbitals. In this version of the MO-method the pairing property between the energies and wave functions of the bonding and antibonding  $\pi$ -MO's is no longer correct, the level spacing of the antibonding MO's is now smaller than that of the bonding ones. This effect has been used to explain<sup>1</sup> the approximate constancy of the difference: 1<sup>st</sup> excitation energy—1<sup>st</sup> ionisation potential for a great number of molecules, which was observed by SCHEIBE<sup>2</sup>. In the present work the influence of atomic overlap on the extended MO-theory is investigated.

Kürzlich hat HARTMANN<sup>1</sup> eine Erweiterung des sogenannten zweiten HÜCKELschen Näherungsverfahrens (Methode der Molekülzustände)<sup>3</sup> zur Berechnung von  $\pi$ -Elektronensystemen bei Molekülen diskutiert. Die neue Fassung der Methode, die im wesentlichen darin besteht, daß höher angeregte Atomzustände ( $3p_z$ ,  $4p_z$ ...) bei der Aufstellung der Molekülfunktionen mitberücksichtigt werden, erklärt eine grundlegende Eigenschaft von Molekülen mit  $\pi$ -Elektronensystemen, die mit der alten Methode nicht erhalten wurde<sup>1</sup>. Es erscheint uns daher notwendig, näher zu untersuchen, welchen Einfluß eine Reihe von Vernachlässigungen haben, die in dieser Methode enthalten sind, und ob in dem neuen Rahmen ein Verfahren entwickelt werden kann, das bei seiner Anwendung auf solche Moleküle Ergebnisse liefert, die in quantitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung sind.

Eine wesentliche Vernachlässigung, die hier diskutiert werden soll und die schon in der ursprünglichen Form des zweiten Näherungsverfahrens ent-

halten war, ist die Nichtberücksichtigung der Überlappung der Atomfunktionen.

Bekanntlich betrachtet die Methode der Molekülzustände (MO) ein herausgegriffenes  $\pi$ -Elektron des jeweiligen Moleküls wechselwirkungsfrei in einem effektiven Potentialfeld  $U$ , welches vom Molekülgerüst (Atomrümpfe und  $\sigma$ -Elektronen) und von den übrigen  $\pi$ -Elektronen erzeugt wird. Die Ein-elektronenmolekülfunktion  $\Phi$  der entsprechenden SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H \Phi = \left( -\frac{1}{2} \Delta + U \right) \Phi = E \Phi \quad (1)$$

wird näherungsweise durch eine lineare Kombination von Atomfunktionen  $\psi_\mu$  dargestellt (MO—LCAO-Methode)

$$\Phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \psi_{\mu}, \quad (2)$$

wobei die Koeffizienten aus

$$E = \min \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (3)$$

\* Jetzt bei Cyanamid European Research Institute, Cologny, Genf.

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



erhalten werden. Die Forderung  $\delta E = 0$  führt zu dem Säkularproblem

$$\sum_{\mu} c_{\mu} \{ \langle \psi_{\mu} | H | \psi_{\nu} \rangle - E \langle \psi_{\mu} | \psi_{\nu} \rangle \} = 0, \quad (4a)$$

$$| \langle \psi_{\mu} | H | \psi_{\nu} \rangle - E \langle \psi_{\mu} | \psi_{\nu} \rangle | = 0, \quad (4b)$$

aus dem sich die Eigenwerte  $E_i$  und die dazugehörigen Linearkombinationen Gl. (2) als beste Näherungsfunktionen ergeben.

Im folgenden soll nun untersucht werden, inwieweit die Ergebnisse der HÜCKEL-HARTMANN-Methode verändert werden, wenn nicht wie bisher die Überlappung der Atomfunktionen  $\psi_{\mu}$  in der Form

$$\langle \psi_{\mu} | \psi_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (5)$$

vernachlässigt wird<sup>4</sup>.

### Strukturmatrix und Überlappung

Um an die Untersuchungen von HARTMANN<sup>1</sup> anknüpfen zu können, beschränken wir uns ebenfalls auf gleichatomige  $\pi$ -Elektronensysteme mit gleichen Atomabständen und unterscheiden im Funktionsansatz Gl. (2) die verschiedenen Atomfunktionen ( $2p_z, 3p_z, \dots$ ) durch den oberen Index  $k$ :

$$\chi_i^{(k)} = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i}^{(k)} \psi_{\mu}^{(k)} \quad (6a)$$

und

$$\Phi_i = \sum_{k=1}^m a_{ki} \chi_i^{(k)}. \quad (6b)$$

Der Index  $\mu$  numeriert hier die Atome, von denen es  $n$  geben soll. Die Matrixelemente von Gl. (4) sind

$$\langle \psi_{\mu}^{(k)} | H | \psi_{\nu}^{(k')} \rangle = H_{\mu\nu}^{kk'}, \quad (7a)$$

$$\langle \psi_{\mu}^{(k)} | \psi_{\nu}^{(k')} \rangle = M_{\mu\nu}^{kk'}. \quad (7b)$$

Die einzelnen Approximationsstufen der Methode unterscheiden sich dadurch, in welcher Form Vernachlässigungen bei der Berechnung der Integrale Gl. (7) vorgenommen werden. Was die Überlappung  $M_{\mu\nu}^{kk'}$  anbetrifft, so darf es als eine ausreichende Näherung im Rahmen der Methode angesehen werden, wenn nur die Überlappung zwischen *benachbarten* Atomfunktionen berücksichtigt wird, da  $M_{\mu\nu}^{kk'}$  exponentiell für große Atomabstände verschwindet<sup>5</sup>.

Den Einfluß der Überlappung wollen wir in zwei Stufen studieren; einmal indem wir annehmen, daß das Integral  $M_{\mu\nu}^{kk'}$  nur für  $k = k'$  von Null verschieden ist

$$M_{\mu\nu}^{kk'} = \delta_{kk'} (\delta_{\mu\nu} + M_k s_{\mu\nu}); \quad (8)$$

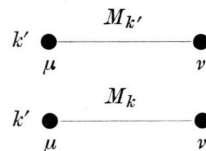


Abb. 1.

im anderen Fall soll die vollständige Berücksichtigung der Überlappung von benachbarten  $\psi_{\mu}^{(k)}$  vorausgesetzt sein:

$$M_{\mu\nu}^{kk'} = S_{kk'} \delta_{\mu\nu} + M_{kk'} s_{\mu\nu}. \quad (9)$$

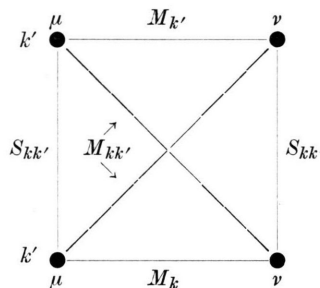


Abb. 2.

Die Voraussetzung in Gl. (8) ist insofern berechtigt, als bei den in Molekülen vorkommenden Kernabständen die Überlappung zwischen verschiedenen Atomfunktionen in der Regel kleiner als die zwischen gleichartigen ist<sup>6</sup>. Die Integrale  $S_{kk'}$ ,  $M_k$  und  $M_{kk'}$  bedeuten

$$S_{kk'} = \langle \psi_{\mu}^{(k)} | \psi_{\mu}^{(k')} \rangle \quad (\mu, \nu \text{ benachbart})$$

$$M_{kk'} = \langle \psi_{\mu}^{(k)} | \psi_{\nu}^{(k')} \rangle; \quad M_{kk} \equiv M_k. \quad (10)$$

Die  $s_{\mu\nu}$  in Gl. (8) und (9) sind in folgender Weise definiert

$$s_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \mu, \nu \text{ benachbart,} \\ 0 & \text{in allen anderen Fällen.} \end{cases} \quad (11)$$

Sie können als Elemente einer Matrix  $\hat{s}$  aufgefaßt

<sup>4</sup> Eine Berücksichtigung der Überlappung von benachbarten  $\psi_{\mu}$  im Molekül ist nur beim zweiten Näherungsverfahren durchgeführt worden: G. W. WHELAND, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2025 [1941], B. H. CHIRGWIN u. C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **201**, 196 [1950].

<sup>5</sup> Für einen Kernabstand der C-Atome von 2,5 atomaren Einheiten (Äthylen) ergibt sich  $\langle 2p | 2p \rangle = 0,287$ , während bei Verdoppelung des Abstandes dieses Überlappungsintegral = 0,023 ist.

<sup>6</sup> Die Überlappung  $\langle 2p | 3p \rangle$  ergibt sich im Äthylen zu 0,14.

werden, die von HAM und RÜDENBERG<sup>7</sup> als topologische Matrix und von HARTMANN<sup>1</sup> als Strukturmatrix bezeichnet wurde. Die Benutzung einer solchen Matrix erleichtert die Rechnung wesentlich und ermöglicht besonders eine einfache Darstellung der durch den Ansatz in Gl. (6) auftretenden hochgradigen Säkulardeterminanten.

Bei der Berechnung von  $H_{\mu\nu}^{kk'}$  ist es üblich anzunehmen, daß die Atomfunktionen Eigenfunktionen eines Teils des Operators  $H$  sind:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{\mu}^{(k)}\right) \psi_{\mu}^{(k)} = \varepsilon_k \psi_{\mu}^{(k)}, \quad (12)$$

so daß  $H_{\mu\nu}^{kk'}$  die folgende Form erhält:

$$H_{\mu\nu}^{kk'} = (\varepsilon_k' M_{\mu\nu}^{kk'} + \alpha_{kk'}) \delta_{\mu\nu} + (\varepsilon_k' M_{\mu\nu}^{kk'} + \beta_{kk'}) s_{\mu\nu},$$

wo von der Voraussetzung Gebrauch gemacht wurde, daß gleichatomige Systeme mit gleichen Abständen vorliegen. Dann werden nämlich die COULOMB-Integrale

$$\alpha_{kk'} = \langle \psi_{\mu}^{(k)} | U - V_{\mu}^{(k')} | \psi_{\mu}^{(k')} \rangle \quad (14a)$$

und die Resonanzintegrale

$$\beta_{kk'} = \langle \psi_{\mu}^{(k)} | U - V_{\nu}^{(k')} | \psi_{\nu}^{(k')} \rangle \quad (14b)$$

( $\mu, \nu$  benachbart)

von  $\mu$  und  $\nu$  unabhängig. Jedoch ist  $\alpha_{kk'} \neq \alpha_{k'k}$  und  $\beta_{kk'} \neq \beta_{k'k}$ .

Für  $M_{\mu\nu}^{kk'}$  in Gl. (13) ist entweder der Ausdruck von Gl. (8) oder (9) einzusetzen. Man erhält dann

$$H_{\mu\nu}^{kk'} = (\varepsilon_k' \delta_{kk'} + \alpha_{kk'}) \delta_{\mu\nu} + (\varepsilon_k' M_k \delta_{kk'} + \beta_{kk'}) s_{\mu\nu}, \quad (15a)$$

bzw.

$$H_{\mu\nu}^{kk'} = (\varepsilon_k' S_{kk'} + \alpha_{kk'}) \delta_{\mu\nu} + (\varepsilon_k' M_{kk'} + \beta_{kk'}) s_{\mu\nu}. \quad (15b)$$

Wir gehen jetzt dazu über, den Zusammenhang der Eigenwerte aus Gl. (4b) mit den Voraussetzungen von Gl. (8) und (9) über die Überlappungsintegrale zu diskutieren, wenn die Integrale  $H_{\mu\nu}^{kk'}$  nach den Gln. (15a) und (15b) eingeführt werden.

### Die charakteristische Funktion

Wir betrachten sogleich den allgemeinen Fall, wo die Energiematrix  $\mathfrak{S}$  durch Gl. (15b) und die Überlappungsmatrix  $\mathfrak{M}$  durch Gl. (9) gegeben ist. Ihre Matrixelemente sind doppelt indiziert, wobei  $\mu$  und  $k$  die Zeilen,  $\nu$  und  $k'$  die Spalten numerieren. Das

heißt,  $\mathfrak{S}$  und  $\mathfrak{M}$  sind Übermatrizen von der Form

$$\mathfrak{S} = \begin{array}{c} \begin{array}{c} \mu \downarrow \\ 1 \\ n \\ 1 \\ n \\ \vdots \end{array} \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} 1 \rightarrow \\ n \end{array} & 1 & n \\ \hline \mathfrak{S}^{11} & \mathfrak{S}^{12} & \dots \\ \hline \mathfrak{S}^{21} & \mathfrak{S}^{22} & \dots \\ \hline \vdots & \vdots & \end{array} \end{array}$$

Jeder Block entspricht einem festen oberen Indexpaar  $k, k'$  und ist selbst wieder eine Matrix, deren Elemente durch die unteren Indizes  $\mu, \nu$  charakterisiert sind.

Die durch Gl. (6a) vermittelte Basistransformation der AO's mit festem Wert von  $k$  soll nun so beschaffen sein, daß sie den Diagonalblock  $\mathfrak{S}^{kk}$  diagonalisiert und  $\mathfrak{M}^{kk}$  in die  $n$ -dimensionale Einheitsmatrix  $\mathfrak{E}$  überführt. Faßt man die Koeffizienten  $c_{\mu i}^{(k)}$  in Gl. (6a) zu einer Transformationsmatrix  $\mathfrak{C}_k$  zusammen, so heißt das

$$\mathfrak{C}_k^\dagger \mathfrak{S}^{kk} \mathfrak{C}_k = \text{diag.}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n), \quad (16a)$$

$$\mathfrak{C}_k^\dagger \mathfrak{M}^{kk} \mathfrak{C}_k = \mathfrak{E}. \quad (16b)$$

Dabei bestimmen sich die Eigenwerte  $\lambda_i$  von  $\mathfrak{S}^{kk}$  aus der Säkulardeterminante

$$|\mathfrak{S}^{kk} - \lambda \mathfrak{M}^{kk}| = 0. \quad (17)$$

Einsetzen von (9) und (15b) in (17) gibt

$$[(\varepsilon_k - \lambda) M_{kk} + \beta_{kk}]^n \cdot \left| s_{\mu\nu} - \frac{\lambda - \varepsilon_k - \alpha_{kk}}{(\varepsilon_k - \lambda) M_{kk} + \beta_{kk}} \delta_{\mu\nu} \right| = 0.$$

Andererseits sind die Eigenwerte  $q_i$  der Strukturmatrix  $\mathfrak{s}$  durch

$$|s_{\mu\nu} - q \delta_{\mu\nu}| = 0$$

festgelegt. Vergleicht man diese beiden Ausdrücke, so ergibt sich

$$q_i = \frac{\lambda_i - \varepsilon_k - \alpha_{kk}}{(\varepsilon_k - \lambda_i) M_{kk} + \beta_{kk}},$$

und nach Auflösen nach  $\lambda_i$  erhält man

$$\lambda_i = \varepsilon_k + \frac{\alpha_{kk} + q_i \beta_{kk}}{1 + q_i M_{kk}}. \quad (18)$$

Nach Gl. (16a, b) folgt schließlich

$$\langle \chi_i^{(k)} | H | \chi_j^{(k)} \rangle = \delta_{ij} \left\{ \varepsilon_k + \frac{\alpha_{kk} + q_i \beta_{kk}}{1 + q_i M_{kk}} \right\}, \quad (19a)$$

$$\langle \chi_i^{(k)} | \chi_j^{(k)} \rangle = \delta_{ij}. \quad (19b)$$

Bei Vernachlässigung jeglicher Überlappung gemäß Gl. (5) ist  $M_{kk} = 0$  und Gl. (19) reduziert sich auf

<sup>7</sup> N. S. HAM u. K. RÜDENBERG, J. Chem. Phys. **29**, 1215 [1958]; K. RÜDENBERG, J. Chem. Phys. **34**, 1884 [1961].

die bekannte Form der MO-Methode ohne Überlappung, bei der sich die Eigenwerte der Energiematrix gemäß

$$E_i = \langle \chi_i^{(k)} | H | \chi_i^{(k)} \rangle = \varepsilon_k + \alpha_{kk} + \varrho_i \beta_{kk} \quad (20)$$

durch die Eigenwerte  $\varrho_i$  der Strukturmatrix ausdrücken lassen.

Der Zusammenhang  $E_i = E(\varrho_i)$  wird von HARTMANN<sup>1</sup> als *charakteristische Funktion* bezeichnet. Bei Vernachlässigung jeglicher Überlappung erhält man so die durch Gl. (20) gegebene lineare Funktion, bei Berücksichtigung der Überlappung nächster Nachbarn den durch Gl. (19 a) für  $i = j$  gegebenen komplizierteren Ausdruck.

Die Matrizen  $\mathfrak{S}^{kk}$  und  $\mathfrak{M}^{kk}$  sind nach Gl. (15 b) und (9) linear durch die Einheitsmatrix  $\mathfrak{E}$  und die Strukturmatrix  $\mathfrak{s}$  ausgedrückt. Auflösung dieser beiden Beziehungen nach  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{s}$  ergibt diese als lineare Ausdrücke in  $\mathfrak{S}^{kk}$  und  $\mathfrak{M}^{kk}$ . Die Ausführung der Transformation  $\mathfrak{C}_k$  ergibt dann unter Benutzung von Gl. (16) und (18)

$$\mathfrak{C}_k^\dagger \mathfrak{E} \mathfrak{C}_k = \mathfrak{C}_k^\dagger \mathfrak{C}_k = \mathfrak{D}_k, \quad (21 a)$$

$$\mathfrak{C}_k^\dagger \mathfrak{s} \mathfrak{C}_k = \mathfrak{D}_k \mathfrak{R}. \quad (21 b)$$

Dabei sind  $\mathfrak{D}_k$  und  $\mathfrak{R}$  Diagonalmatrizen mit den Elementen

$$(\mathfrak{D}_k)_{ij} = \delta_{ij} \frac{1}{1 + M_{kk} \varrho_i}, \quad \mathfrak{R}_{ij} = \delta_{ij} \varrho_i. \quad (22 a, b)$$

Gl. (21 a) läßt sich durch den Ansatz

$$\mathfrak{C}_k = \mathfrak{U} \mathfrak{D}_k^{1/2} \quad (23)$$

befriedigen, wo  $\mathfrak{U}$  eine beliebige unitäre Matrix und  $\mathfrak{D}_k^{1/2}$  wieder eine Diagonalmatrix mit den Elementen

$$(\mathfrak{D}_k^{1/2})_{ij} = \delta_{ij} \frac{1}{\sqrt{1 + M_{kk} \varrho_i}} \quad (24)$$

ist. Mit der so bestimmten Transformationsmatrix  $\mathfrak{C}_k$  folgt aus Gl. (21 b) und der Unitarität von  $\mathfrak{U}$

$$\mathfrak{U}^\dagger \mathfrak{s} \mathfrak{U} = \mathfrak{R}, \quad \mathfrak{U}^\dagger \mathfrak{U} = \mathfrak{E}. \quad (25 a, b)$$

$\mathfrak{U}$  ist also diejenige unitäre Matrix, die die Strukturmatrix auf Diagonalform bringt. Sie ist somit unabhängig von  $k$ . Bei völliger Vernachlässigung der Überlappung ist nach Gl. (22 a) und (23)  $\mathfrak{C}_k = \mathfrak{U}$ , d. h.  $\mathfrak{U}$  ist die Matrix der Koeffizienten in Gl. (6 a) für die MO-Methode ohne Überlappung.

Bisher haben wir nur die verschiedenen AO's  $\psi_\mu^{(k)}$  mit festem  $k$  zu den MO's  $\chi_i^{(k)}$  linear kombiniert, also eine Darstellung der bekannten MO-Theorie mit Nachbarüberlappung gegeben. Die hier gewählte Schreibweise gestattet jedoch unmittelbar,

die Transformation der gesamten Übermatrix  $\mathfrak{S}$  bzw.  $\mathfrak{M}$  vorzunehmen. Wie sich die Diagonalblocks transformieren, ist in den Gln. (16) und (18) angegeben. Ein beliebiger Nichtdiagonalblock  $\mathfrak{S}^{kk'}$  ( $k \neq k'$ ) transformiert sich offenbar in den Ausdruck  $\mathfrak{C}_k^\dagger \mathfrak{S}^{kk'} \mathfrak{C}_{k'}$ . Nach Gl. (15 b) ist aber

$$\mathfrak{S}^{kk'} = (\alpha_{kk'} + \varepsilon_k \mathfrak{S}_{kk'}) \mathfrak{E} + (\beta_{kk'} + \varepsilon_{k'} \mathfrak{M}_{kk'}) \mathfrak{s}, \quad (26)$$

mit Gl. (23) und (25) erhält man

$$\mathfrak{C}_k^\dagger \mathfrak{S}^{kk'} \mathfrak{C}_{k'} = \mathfrak{D}_k^{1/2} \mathfrak{D}_{k'}^{1/2} [\alpha_{kk'} + \varepsilon_{k'} \mathfrak{S}_{kk'}] \mathfrak{E} + (\beta_{kk'} + \varepsilon_{k'} \mathfrak{M}_{kk'}) \mathfrak{R} \quad (27 a)$$

und auf die gleiche Weise

$$\mathfrak{C}_k^\dagger \mathfrak{M}^{kk'} \mathfrak{C}_{k'} = \mathfrak{D}_k^{1/2} \mathfrak{D}_{k'}^{1/2} (\mathfrak{S}_{kk'} \mathfrak{E} + \mathfrak{M}_{kk'} \mathfrak{R}). \quad (27 b)$$

In Komponenten ergibt sich unter Benutzung der Gl. (22 b) schließlich

$$\langle \chi_i^{(k)} | H | \chi_j^{(k')} \rangle = \delta_{ij} \frac{(\alpha_{kk'} + \varepsilon_{k'} (\mathfrak{S}_{kk'} + \varrho_i \mathfrak{M}_{kk'}))}{\sqrt{(1 + \varrho_i \mathfrak{M}_{kk}) (1 + \varrho_i \mathfrak{M}_{k'k'})}}, \quad (28 a)$$

$$\langle \chi_i^{(k)} | \chi_j^{(k')} \rangle = \delta_{ij} \frac{\mathfrak{S}_{kk'} + \varrho_i \mathfrak{M}_{kk'}}{\sqrt{(1 + \varrho_i \mathfrak{M}_{kk}) (1 + \varrho_i \mathfrak{M}_{k'k'})}}. \quad (28 b)$$

Die Gln. (19) und (28) geben an, welche Form die Energie- und Überlappungsmatrix in der neuen Basis der  $\chi_i^{(k)}$  annehmen. Auch hier können  $\mathfrak{S}$  und  $\mathfrak{M}$  als Übermatrizen geschrieben werden:

$$\mathfrak{S}' = \begin{pmatrix} \mathfrak{E}_1^\dagger & \mathfrak{E}_2^\dagger & 0 \\ 0 & \ddots & \end{pmatrix} \mathfrak{S} \begin{pmatrix} \mathfrak{E}_1 & \mathfrak{E}_2 & 0 \\ 0 & \ddots & \end{pmatrix} \quad (30)$$

$$= \begin{array}{c} \begin{array}{c} k \\ \downarrow \\ m \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ \downarrow \\ m \end{array} \begin{array}{c} k' \rightarrow m \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ \downarrow \\ m \end{array} \begin{array}{c} k' \rightarrow m \end{array} \\ \begin{array}{|c|c|c|} \hline \mathfrak{S}'(\varrho_1) & 0 & 0 \\ \hline 0 & \mathfrak{S}'(\varrho_2) & 0 \\ \hline 0 & 0 & \ddots \\ \hline \end{array} \end{array}$$

Die Zeilen  $(i, k)$  und Spalten  $(j, k')$  sind jetzt so angeordnet, daß die einzelnen Blöcke durch das Indexpaar  $(i, j)$  charakterisiert sind. Innerhalb jedes Blocks numeriert dann  $k$  die Zeilen,  $k'$  die Spalten. Die Figur zeigt, wie ja auch schon aus den Formeln (19) und (28) hervorgeht, daß  $\mathfrak{S}'$  – und ebenso  $\mathfrak{M}'$  – in  $(i, j)$  diagonal sind. Ferner haben die Diagonalblöcke  $\mathfrak{S}'(\varrho_i)$  alle die gleiche Form, sie unterscheiden sich nur durch den Wert von  $\varrho_i$ . Die Koeffizienten  $a_{ki}$  der besten Linearkombinationen der  $\chi_i^{(k)}$  zu den endgültigen MO's in Gl. (6 b) bestimmen sich jetzt aus den Säkulargleichungen

$$\sum_{k=1}^m a_{ki} (\mathfrak{S}'(\varrho_i)_{kk'} - E \mathfrak{M}'(\varrho_i)_{kk'}) = 0, \quad (31)$$

deren Grad gleich der Anzahl von angeregten AO's an einem Zentrum ist. Die  $m$  Lösungen von (31) seien — durch den Index  $r$  nach wachsender Größe geordnet — in der Form der charakteristischen Funktion<sup>1</sup>

$$E_r^{(i)} = E_r(q_i) \quad (r = 1 \dots m; i = 1 \dots n) \quad (32)$$

gegeben. Berücksichtigt man neben den 2p-AO's noch 3p-Funktionen, so lautet die der Gl. (31) entsprechende  $2 \times 2$ -Säkular determinante ausführlich geschrieben

$$\begin{vmatrix} \epsilon_2 + \frac{\alpha_{22} + q \beta_{22}}{1 + q M_{22}} - E & \frac{(\alpha_{23} + q \beta_{23}) + (S_{23} + q M_{23})(\epsilon_3 - E)}{\sqrt{(1 + q M_{22})(1 + q M_{33})}} \\ \text{wie 2,3-Element} & \epsilon_3 + \frac{\alpha_{33} + q \beta_{33}}{1 + q M_{33}} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (33 a)$$

Dies ist einmal zu vergleichen mit Gl. (28) der HARTMANN'schen Arbeit<sup>1</sup>

$$\begin{vmatrix} \epsilon_2 + \alpha_{22} + q \beta_{22} - E & \alpha_{23} + q \beta_{23} \\ \text{wie 2,3-Element} & \epsilon_3 + \alpha_{33} + q \beta_{33} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (33 b)$$

zum anderen mit der Säkulargleichung für den speziellen Überlappungsfall [Gl. (8)], die man aus Gl. (33 a) durch Spezialisierung ( $S_{23} = M_{23} = 0$ ) erhält

$$\begin{vmatrix} \epsilon_2 + \frac{\alpha_{22} + q \beta_{22}}{1 + q M_{22}} - E & \frac{\alpha_{23} + q \beta_{23}}{\sqrt{(1 + q M_{22})(1 + q M_{33})}} \\ \text{wie 2,3-Element} & \epsilon_3 + \frac{\alpha_{33} + q \beta_{33}}{1 + q M_{33}} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (33 c)$$

Die Auflösung der quadratischen Gln. (33) nach  $E$  liefert dann den analytischen Ausdruck (32) für die charakteristische Funktion in den drei Überlappungsfällen.

## Diskussion

Um einen Überblick über den allgemeinen Verlauf der charakteristischen Funktion (32) in den drei oben diskutierten Fällen zu gewinnen, wurde diese aus den Bestimmungsgleichungen (33 a–c) berechnet und in Abb. 3 graphisch dargestellt. Zum Vergleich wurde auch die Funktion  $E(q)$  für die HÜCKEL-Methode ohne — Gl. (20) — und mit Nachbarüberlappung (19 a) mit aufgenommen. Alle diese 5 Fälle sind nochmals in Tab. 1, mit den entsprechenden Parameterwerten, zusammengestellt. Dabei

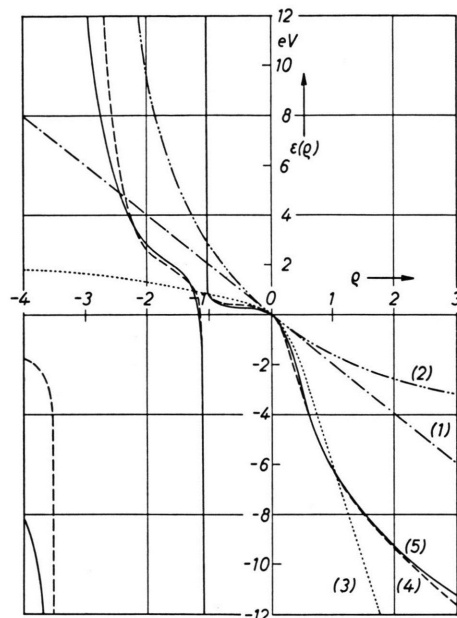


Abb. 3. Die charakteristischen Funktionen  $\epsilon(q)$  für die verschiedenen Fälle von Tab. 1.

Nr.	Methode	$\beta_{22}$	$\beta_{23}$	$\beta_{33}$	$M_{22}$	$M_{33}$	$M_{23}$	$S_{23}$	$E(\infty)$	$E(-\infty)$	$E'(\infty)$	$E'(-\infty)$	Pole
(1)	HÜCKEL <sup>3</sup>	-2	0	0	0	0	0	0	$-\infty$	$+\infty$	-2	-2	keine
(2)	HÜCKEL + Überlappung <sup>2</sup>	-2	0	0	0,29	0	0	0	-6,9	-6,9	0	0	$q = -3,45$
(3)	HARTMANN <sup>1</sup>	-2	-3,17	-6,5	0	0	0	0	$-\infty$	$+\infty$	-8,1	-0,4	keine
(4)	HARTMANN + teilw. Überlappung	-2	-4,48	-13,8	0,29	0,93	0	0	-18,5	-0,5	0	0	$q = \begin{cases} -1,08 \\ -3,45 \end{cases}$
(5)	HARTMANN + Überlappung	-2	-4,83	-16,5	0,29	0,93	0,14	0,17	-16,7	-1,9	0	0	wie (4)

Tab. 1. Werte der Parameter für die verschiedenen Überlappungsfälle,  $E'(\pm\infty)$  ist der Grenzwert der Steigung  $dE/dq$  für  $q = +$  bzw.  $-\infty$ .

<sup>3</sup> Die effektiven Kernladungen wurden nach den SLATERSchen Regeln bestimmt, für den Kernabstand wurde der des Äthylens ( $r_{CC} = 2,5$  at. E.) genommen.



wurden die *Überlappungsintegrale* mit 2p- und 3p-SLATER-Funktionen theoretisch berechnet<sup>8</sup>, während die *Resonanzintegrale*  $\beta_{23}$  und  $\beta_{33}$  empirisch so bestimmt wurden, daß für den plausiblen Wert  $\beta_{22} = -2$  eV die erste Anregung des Äthylenmoleküls richtig erhalten wurde. Die  $\varepsilon_k$  und  $\alpha_{kk'}$  wurden wie bei HARTMANN<sup>1</sup> festgelegt.

Die 5 Kurven von Abb. 3 zeigen die folgenden Sachverhalte auf: Kurve (3) stellt — im Gegensatz zu Kurve (1) — das durch die Mitnahme der höheren p-Zustände verursachte verschiedene Verhalten für positive und negative  $\varrho$ -Werte (bindende und lockernde Zustände) dar, das von HARTMANN<sup>1</sup> zur Erklärung des SCHEIBESCHEN Phänomens herangezogen wurde. Kurve (2) zeigt dagegen, daß die Berücksichtigung der Nachbarüberlappung den Verlauf der  $E(\varrho)$ -Kurve gerade im entgegengesetzten Sinne beeinflußt. Die Kurven (5) und (4), die sich nur wenig unterscheiden, vereinigen die Berücksichtigung höherer Atomzustände mit dem Einfluß der Nachbarüberlappung. Für die theoretische Deutung des SCHEIBESCHEN Phänomens ist die energetische Lage des höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten MO-Zustandes erforderlich. Die  $\varrho$ -Werte dieser Zustände liegen bei fast allen  $\pi$ -Elektronensystemen in dem Bereich  $-1 \leq \varrho \leq +1$ . Für diesen

Bereich stimmt aber der Verlauf der Kurven (4) und (5) mit dem der Kurve (3) überein, so daß auch in diesen Fällen (vgl. Tab. 1) die HARTMANNsche Deutung des SCHEIBESCHEN Phänomens<sup>1</sup> erhalten bleibt. Für  $\varrho < -1$  (höhere unbesetzte Zustände) treten dagegen physikalisch sinnlose Singularitäten in der  $E(\varrho)$ -Kurve auf, was allerdings auch schon bei der HÜCKEL-Methode mit Überlappung (Kurve 2) der Fall ist. Es ist daher notwendig, näher zu untersuchen, welcher Zusammenhang zwischen diesen Singularitäten und der jeweils benutzten Näherungsstufe der MO — LCAO-Methode (zweites Näherungsverfahren von HÜCKEL) besteht, und wie diese beseitigt werden können<sup>9</sup>. In der jetzigen Form sind jedenfalls alle LCAO-MO-Methoden, die nur die „Nachbarüberlappung“ berücksichtigen, mit diesen Singularitäten behaftet und daher für eine allgemeine Diskussion der  $\pi$ -Elektronensysteme ungesättigter Verbindungen nur bedingt zu verwenden.

**Zusatz b. d. Korr.:** Inzwischen hat K. RÜDENBERG in einer Serie von Arbeiten<sup>10</sup> die Ursachen dieser Singularitäten ebenfalls diskutiert und Wege zu ihrer Beseitigung angegeben.

Frau I. FUNKE danken wir für die hierzu durchgeführten Rechnungen.

<sup>9</sup> W. A. BINGEL, L. HOFACKER, H. PREUSS u. H. H. SCHMIDTKE, Z. Naturforschg. **16a**, 1334 [1961], nachstehend.

<sup>10</sup> K. RÜDENBERG, J. Chem. Phys. **34**, 1861, 1878, 1884, 1892, 1897, 1907 [1961].