

$a_l^*$  are infinite series in  $m$ ,  $\mu$  and  $\lambda$ . (49) we can replace by

$$\alpha = a_0^* + \sum_{\nu=2}^{\infty} (i\varepsilon)^{1/2} A_{\nu}^* \cdot [(1 + (i\varepsilon)^{-\nu/2})^{1/\nu} - 1], \quad (50)$$

at which the  $A_{\nu}^*$  are determined by the  $a_l^*$  and the following equations are valid:

$$\begin{aligned} \binom{1/2}{1} A_2^* &= a_1^*, \\ \binom{1/3}{1} A_3^* &= a_2^*, \\ \binom{1/4}{1} A_4^* + \binom{1/2}{2} A_2^* &= a_3^*, \\ \binom{1/5}{1} A_5^* &= a_4^*, \\ \binom{1/6}{1} A_6^* + \binom{1/3}{2} A_3^* + \binom{1/2}{3} A_2^* &= a_5^*, \quad \text{etc.} \end{aligned} \quad (51)$$

The transition  $\varepsilon \rightarrow 0$  yields the real and  $\varepsilon$ -independent expression

$$\alpha = a_0^* + \sum_{\nu=2}^{\infty} A_{\nu}^*. \quad (52)$$

(But now the above left out terms with positive power of  $\varepsilon$  disappear.) Analogous considerations

for  $\beta$  yield

$$\begin{aligned} \beta &= \sum_{j=3}^{\infty} \left( \frac{m^{j-1}}{\lambda^{j/2} (i\varepsilon)^{j/2 + j - 2}} \sum_{n=0}^{\infty} b_n^j (-\mu \sqrt{i\varepsilon/\lambda})^n \right) \\ &= b_0^* + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{b_l^*}{(i\varepsilon)^{l/2}} \\ &= b_0^* + \sum_{\nu=2}^{\infty} (i\varepsilon)^{1/2} B_{\nu}^* [(1 + (i\varepsilon)^{-\nu/2})^{1/\nu} - 1] \\ &\rightarrow b_0^* + \sum_{\nu=2}^{\infty} B_{\nu}^*. \end{aligned} \quad (53)$$

The  $B_{\nu}^*$  are again determined by the  $b_l^*$ .

### Field Theory

The step from (23) to (24) to avoid  $\varepsilon$ -dependence and to get real eigenvalues is not applicable in field theory, because there occur only positive powers of  $\varepsilon^{1,5}$ .  $\varepsilon$  is now the volume of the 4-dimensional elementary cell.

The author is indebted to Prof. G. HEBER, Dr. A. KÜHNEL, and Dr. G. RÖPKE for their interest in this work and valuable discussions.

## Über eine Erweiterung der $\omega$ -Methode

H. D. FÖRSTERLING und H. KUHN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. 22 a, 1204—1222 [1967]; eingegangen am 13. März 1967)

Electron repulsion and spin properties of  $\pi$ -electrons are explicitly considered in POPLE's SCF-theory; in the  $\omega$ -method electron interaction is included in a simple way, but there is no physical justification for this procedure. In this paper we describe an LCAO-method ( $\omega_{rs}$ -method), in which  $\pi$ -electron repulsion is explicitly included and spin properties are neglected. Bond lengths, dipole moments, ionisation energies are calculated, and an explanation of the SCHEIBE phenomenon is given.

In den  $\pi$ -Elektronentheorien werden zur angeneherten Beschreibung der Elektronenzustände nur die  $\pi$ -Elektronen explizit behandelt. Die genaueren  $\pi$ -Elektronentheorien (z. B. POPLE-Methode<sup>1</sup>) berücksichtigen sowohl die Abstoßung der  $\pi$ -Elektronen als auch die Antisymmetrieeigenschaften der  $\pi$ -Elektronenwellenfunktionen. Die einfachen  $\pi$ -Elektronentheorien (z. B. HÜCKELSCHE Theorie<sup>2</sup>) lassen beide Effekte unberücksichtigt und führen daher in vielen Fällen bei der Deutung von Moleküleigenschaften zu Diskrepanzen.

Da die genaueren Theorien kompliziert und dadurch schwer überschaubar sind, ist es unklar, wie weit die Diskrepanzen der einfachen Theorien auf der Nichtberücksichtigung der Antisymmetrie und wie weit sie auf der Vernachlässigung der Elektronenabstoßung beruhen. Man möchte wissen, wie weit von einer Theorie, in der die Elektronenabstoßung berücksichtigt, die Antisymmetriebedingung aber vernachlässigt wird, das physikalisch Wesentliche erfaßt wird.

<sup>1</sup> J. A. POPLE, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 [1953].

<sup>2</sup> A. STREITWIESER, Mol. Orb. Theor. for Org. Chemists, New York—London 1961.



In der  $\omega$ -Methode<sup>3,4</sup> wird die Abstoßung der  $\pi$ -Elektronen in einfacher Weise berücksichtigt; der Ansatz enthält jedoch Annahmen, die sich nicht rechtfertigen lassen.

In der Elektronengasmethode wurde eine Theorie<sup>5,6</sup> beschrieben, die auf der HARTREE-Methode beruht, in der also die Abstoßung der  $\pi$ -Elektronen berücksichtigt, die Antisymmetriebedingung für die Wellenfunktionen aber vernachlässigt wird. Diese Theorie wird im folgenden auf die LCAO-Methode übertragen. Dieses Verfahren ( $\omega_{rs}$ -Methode) stellt sicherlich eine schlechtere Näherung dar als ein entsprechendes, auf der HARTREE-FOCK-Methode beruhendes Verfahren; bei der Diskussion wird sich jedoch zeigen, daß bereits in dieser Näherung wesentliche Eigenschaften des Grundzustandes erfaßt werden.

## I. Theoretische Ansätze

In der LCAO-Methode werden die Eigenwerte  $\varepsilon_j$  und die Eigenfunktionen  $\psi_j$  des Einelektronenzustandes  $j$  erhalten, indem man die Minimalwerte des Ausdrucks

$$\int \psi_j H \psi_j d\tau / \int \psi_j \psi_j d\tau \quad (1)$$

unter Zugrundelegung des Ansatzes

$$\psi_j = \sum_{r=1}^{r=M} c_{jr} \chi_r \quad (2)$$

bestimmt.  $H$  ist der HAMILTON-Operator,  $M$  ist die Anzahl der betrachteten Atome,  $\chi_r$  ist die Atomfunktion am Atom  $r$ , und  $d\tau$  ist das Volumenelement. Die Eigenwerte  $\varepsilon_j$  und die Koeffizienten  $c_{jr}$  ergeben sich als Lösungen des Gleichungssystems ( $s = 1, 2, \dots, M$ )

$$\sum_{r=1}^{r=M} c_{jr} (H_{rs} - S_{rs} \cdot \varepsilon_j) = 0 \quad (3)$$

mit 
$$H_{rs} = \int \chi_r H \chi_s d\tau, \quad (4)$$

$$S_{rs} = \int \chi_r \chi_s d\tau. \quad (5)$$

## 1. HÜCKELSche Theorie

In der HÜCKELSchen Theorie<sup>2</sup> werden die Matrixelemente  $H_{rs}$  und  $S_{rs}$  nicht explizit berechnet, sondern als anpassungsfähige Parameter behandelt. Man setzt

$$S_{rs} = \begin{cases} 1 & \text{für } r = s, \\ 0 & \text{für } r \neq s, \end{cases} \quad (6)$$

$$H_{rr} = \alpha_0 + h_r \beta_0, \quad (7a)$$

$$H_{rs} = k_{rs} \beta_0. \quad (7b)$$

$$k_{rs} \begin{cases} = 0, & \text{wenn Atome } r \text{ und } s \text{ keine Nachbarn,} \\ \neq 0, & \text{wenn Atome } r \text{ und } s \text{ Nachbarn.} \end{cases}$$

$\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $h_r$  und  $k_{rs}$  sind empirisch anzupassende Parameter;  $h_r$  wird für ein C-Atom 0 gesetzt;  $k_{rs}$  hängt von der Länge der Bindung zwischen den Atomen  $r$  und  $s$  ab; von verschiedenen Autoren<sup>7-11</sup> wurde vorgeschlagen,  $k_{rs}$  durch die Beziehung

$$k_{rs} = \exp\{-a(l_{rs} - 1,40 \text{ \AA})\} \quad (8)$$

mit der Bindungslänge  $l_{rs}$  zu verknüpfen. Im folgenden soll der von COULSON und GOLEBIEWSKI<sup>9</sup> verwendete Wert  $a = 2,683 \text{ \AA}^{-1}$  zugrunde gelegt werden.

## 2. $\omega$ -Methode

In der HÜCKELSchen Theorie wird die Tatsache vernachlässigt, daß durch die Ansammlung von  $\pi$ -Elektronen an einem bestimmten Atom die Elektronegativität dieses Atoms gegenüber dem ungeladenen Zustand verändert wird. Die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen am Atom  $r$  ist

$$P_{rr} = \sum_{j=1}^M b_j c_{jr}^2, \quad (9)$$

$b_j$  = Besetzungszahl im Zustand  $j$ .

Zur Festlegung von  $b_j$  denkt man sich die Einelektronenzustände  $j$  nacheinander mit je 2  $\pi$ -Elektronen besetzt.

Nach Vorschlägen von WHELAND, MANN<sup>3</sup> und STREITWIESER<sup>4</sup> wird der verschiedenen Verteilung der  $\pi$ -Elektronen auf die einzelnen Atome dadurch

<sup>3</sup> G. W. WHELAND u. D. E. MANN, J. Chem. Phys. **17**, 264 [1949].

<sup>4</sup> A. STREITWIESER, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4123 [1960].

<sup>5</sup> W. HUBER, G. SIMON u. H. KUHN, Z. Naturforsch. **17a**, 99 [1962].

<sup>6</sup> H. D. FÖRSTERLING, W. HUBER u. H. KUHN, Intern. J. Quantum Chem. **1**, 225 [1967]. In Gl. (19) dieser Arbeit ist der Zahlenwert 0.8 durch 1.6 zu ersetzen.

<sup>7</sup> H. C. LONGUETT-HIGGINS, F.R.S. u. L. SALEM, Proc. Roy. Soc. London A **251**, 172 [1959].

<sup>8</sup> L. SALEM u. H. C. LONGUETT-HIGGINS, F.R.S., Proc. Roy. Soc. London A **255**, 435 [1960].

<sup>9</sup> C. A. COULSON u. A. GOLEBIEWSKI, Proc. Phys. Soc. **78**, 1310 [1961].

<sup>10</sup> P. C. DEN BOER-VEENENDAAL u. D. H. W. DEN BOER, Mol. Phys. **4**, 33 [1961].

<sup>11</sup> T. NAKAJIMA u. S. KATAGIRI, Mol. Phys. **7**, 149 [1963].

Rechnung getragen, daß für  $H_{rr}$  in (7 a)

$$H_{rr} = \alpha_0 + h_r \beta_0 - (P_{rr} - Z_r) \omega \beta_0 \quad (10)$$

gesetzt wird. Dabei ist  $Z_r$  die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen, die das Atom  $r$  im neutralen Molekül an das  $\pi$ -Elektronensystem abgibt;  $\omega$  ist ein Parameter, dem Werte zwischen 1 und 2 zugeschrieben werden; mit dem Wert  $\omega = 1,4$  wird eine gute Beschreibung der Ionisierungsenergien von Kohlenwasserstoffen erreicht. Zum besseren Vergleich mit der in Abschnitt I.1 dargestellten HÜCKEL-Methode und den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Methoden wird die  $\omega$ -Methode dahingehend erweitert, daß die Nichtdiagonalelemente  $H_{rs}$  wie in der HÜCKEL-Methode durch (7 b), (8) gegeben sind. In einem SCF-Verfahren werden die  $H_{rr}$  solange abgeändert, bis die der Rechnung zugrunde gelegten Werte  $H_{rr}$  mit den nach (10) berechneten übereinstimmen.

In dem Ansatz der  $\omega$ -Methode ist die Tatsache vernachlässigt, daß sich nicht nur die  $\pi$ -Elektronendichte am Atom  $r$ , an dem sich das herausgegriffene  $\pi$ -Elektron gerade befindet, sondern auch die Dichten an den entfernteren Atomen auf  $H_{rr}$  auswirken<sup>11a</sup>. Ferner ist nicht berücksichtigt, daß das herausgegriffene  $\pi$ -Elektron nicht im Feld seiner eigenen Ladung stehen kann, daß also nicht die Dichte aller  $\pi$ -Elektronen für das effektive Feld eines herausgegriffenen  $\pi$ -Elektrons maßgebend ist, sondern nur die Dichte der übrigen  $\pi$ -Elektronen.

Diese Vernachlässigungen haben nicht nur zur Folge, daß zum Teil Diskrepanzen zwischen berechneten und beobachteten Werten auftreten<sup>11b</sup>, sondern wirken sich auch so aus, daß in gewissen Fällen die sukzessive Approximation zu keiner Konvergenz, also zu keiner selbstkonsistenten Beschreibung<sup>12, 13</sup> führt.

### 3. $\omega_{rs}$ -Methode

Nach HARTREE<sup>14, 15</sup> ist der HAMILTON-Operator  $H$  in (1)

$$H = T + V + U, \quad (11)$$

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right), \quad (12 a)$$

$$V = \sum_r v_r, \quad (12 b)$$

$$U = \sum_l^* \int u \psi_l^2 d\tau. \quad (12 c)$$

$T$  ist der Operator der kinetischen Energie,  $V$  der Operator der Rumpfanziehungsenergie ( $v_r$  ist der Anteil vom Atom  $r$  zu  $V$ ).  $U$  ist der Operator der Abstoßungsenergie des betrachteten  $\pi$ -Elektrons mit den übrigen  $\pi$ -Elektronen  $l$ ;  $u$  ist die Abstoßungsenergie zweier  $\pi$ -Elektronen; das Zeichen \* am Summenzeichen bedeutet, daß in der Summe der Anteil, der vom betrachteten  $\pi$ -Elektron selbst herrührt, nicht auftritt. Wegen (12 c) ist zur Berechnung jeder einzelnen Einelektronenwellenfunktion  $\psi_j$  ein anderer HAMILTON-Operator  $H$  in (1) einzusetzen. Das ist einerseits sehr umständlich, weil (1) so oft gelöst werden muß, wie  $\pi$ -Elektronen vorhanden sind; andererseits ist der erhaltene Satz von Funktionen nicht orthogonal.

Deshalb wird im folgenden anstelle von (12 c) näherungsweise

$$U = \frac{N-1}{N} \sum_l \int u \psi_l^2 d\tau = \frac{N-1}{N} \sum_{j=1}^M b_j \int u \psi_j^2 d\tau \quad (12 d)$$

gesetzt<sup>6, 16</sup>;  $N$  ist die Gesamtzahl der  $\pi$ -Elektronen des Systems;  $b_j$  hat dieselbe Bedeutung wie in (9). Der Faktor  $(N-1)/N$  trägt der Tatsache Rechnung, daß das betrachtete  $\pi$ -Elektron zu  $U$  nichts beiträgt.

Zur Berechnung der Matrixelemente in (3) werden wie in der HÜCKEL-Methode die Überlappungsintegrale  $S_{rs}$  für  $r \neq s$  vernachlässigt, und den Integralen  $S_{rr}$  wird der Wert 1 zugeschrieben. Die Matrixelemente  $H_{rs}$  ergeben sich nach (2), (4), (11), (12 a, b, d) zu

<sup>11a</sup> Von H. KUHN (Tetrahedron **19**, Suppl. 2, **88**, 389, 437 [1963]) wurde angeregt, die  $\omega$ -Methode durch Berücksichtigung der Dichten an den entfernteren Atomen zu erweitern. Von A. STREITWIESER JR., A. HELLER, M. FELDMANN (J. Physic. Chem. **68**, 1224 [1964]) wurden Rechnungen durchgeführt, bei denen die Beiträge der nächsten Nachbarn berücksichtigt wurden ( $\omega$ -Methode; die Ergebnisse sind leider durch zahlreiche Fehler in den angegebenen Zahlenwerten entstellt), und von C. A. COULSON, F. WILLE (Tetrahedron **22**, 3549 [1966]) wurden die übernächsten Nachbarn mit einbezogen ( $\omega'$ -Methode); wegen dieser Beschränkung werden die Mängel der  $\omega$ -Methode in den beiden Arbeiten nur teilweise beseitigt.

<sup>11b</sup> Siehe Abschnitt II, 2 und II, 4.

<sup>12</sup> S. EHRENSON, J. Physic. Chem. **66**, 706 [1962].

<sup>13</sup> R. ETTINGER, Tetrahedron **20**, 1579 [1964].

<sup>14</sup> D. R. HARTREE, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 11, 89 [1928].

<sup>15</sup> P. GOMBAS, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Birkhäuser, Basel 1950, p. 225.

<sup>16</sup> H. PREUSS, Z. Naturforschg. **16 a**, 800 [1961].

$$\begin{aligned}
 H_{rs} &= H_{rs}^{(1)} + H_{rs}^{(2)}, \\
 H_{rs}^{(1)} &= \int \chi_r \left[ T + \sum_{t=1}^M v_t \right] \chi_s \, d\tau, \\
 H_{rr}^{(1)} &= H_{rr}^{(0)} + \sum_{t \neq r} \int \chi_r v_t \chi_r \, d\tau, \\
 H_{rr}^{(0)} &= \int \chi_r [T + v_r] \chi_r \, d\tau, \\
 H_{rs}^{(2)} &= \frac{N-1}{N} \int \chi_r \left[ \sum_{j=1}^M b_j \int u \left\{ \sum_{t=1}^M (c_{jt} \cdot \chi_t) \right\}^2 \, d\tau \right] \chi_s \, d\tau.
 \end{aligned} \tag{13}$$

Zur Auswertung dieser Integrale werden die folgenden Annahmen gemacht:

a)  $H_{rr}^{(0)}$  wird für eine bestimmte Atomsorte als konstant angesehen und wie ein anpassungsfähiger Parameter behandelt.

b) Man setzt für  $r \neq s$

$$H_{rs}^{(1)} = k_{rs} \beta_0, \tag{14}$$

und legt  $k_{rs}$  wie in Abschnitt I.1 fest.

c) Alle Integrale in  $H_{rs}^{(2)}$ , deren Werte von der Überlappung zweier Orbitale abhängen, werden Null gesetzt.

d) Alle übrigen Integrale in (13) werden so approximiert, daß man sich die Ladungsverteilungen in den Orbitalen und in den Atomrümpfen durch Punktladungen ersetzt denkt.

e) Zur Berechnung der COULOMBSchen Energie dieser Punktladungen denkt man sich das betrachtete Molekül in einem Lösungsmittel der Dielektrizitätskonstanten  $D=2,5$  eingebettet; dem Medium der  $\sigma$ -Elektronen schreibt man dieselbe Dielektrizitätskonstante zu. Ferner nimmt man an, daß der Abstand  $r_{rs}$  zwischen den Punktladungen an den Atomen  $r$  und  $s$  durch

$$r_{rs} = \sqrt{d^2 + (x_r - x_s)^2 + (y_r - y_s)^2} \tag{15}$$

gegeben sei<sup>17</sup>;  $x_r, y_r$  sind die Koordinaten vom Kern  $r$ ,  $d$  ist der mittlere Abstand zweier  $\pi$ -Elektronen, die sich im selben Orbital befinden. Man approximiert  $d$  durch den doppelten Abstand eines  $2p_z$ -Elektrons von der Molekülebene

$$d = 2 \int \chi_r |z| \chi_r \, d\tau, \tag{16}$$

$|z|$  = Absolutwert der Koordinate senkrecht zur Molekülebene,  $d$  ergibt sich aus HARTREE-Atomfunktionen zu 1,5 Å.

Die Annahmen a) bis d) liegen auch der Methode von POPLE<sup>1, 18</sup> zugrunde. Abweichend von dem Vorgehen POPLES wird das Medium der  $\sigma$ -Elektronen als polarisierbar angenommen [Annahme e)]<sup>17</sup>. Ferner wird  $r_{rs}$  nicht wie bei POPLE<sup>18</sup> für  $r=s$  und für die nächsten Nachbarn empirisch angepaßt, sondern im Anschluß an das Vorgehen in der Elektronengas-<sup>17</sup>methode durch die einfache Näherung (15) approximiert; diese Näherung führt praktisch zu denselben Werten für die Elektronenabstoßungsintegrale<sup>18a</sup>. Für weiter entfernte Atome  $r$  und  $s$  geht  $r_{rs}$  nach (15) wie bei POPLE in den Abstand  $R_{rs}$  der Kerne  $r$  und  $s$  über.

Nach den Annahmen c) und d) ergibt sich somit

$$H_{rr}^{(1)} = H_{rr}^{(0)} - \frac{e^2}{D} \sum_{s \neq r} Z_s \frac{1}{r_{rs}} \tag{17a}$$

$e \cdot Z_s$  = Ladung des Atomrümpfes  $s$ ,

$$H_{rs}^{(2)} = 0 \quad \text{für } r \neq s. \tag{17b}$$

$$H_{rr}^{(2)} = \frac{N-1}{N} \int \chi_r \left[ \sum_{j=1}^M b_j \int u \left\{ \sum_{s=1}^M c_{js}^2 \chi_s^2 \right\} \, d\tau \right] \chi_r \, d\tau. \tag{17c}$$

Mit (9) ergibt sich aus (17c)

$$\begin{aligned}
 H_{rr}^{(2)} &= \frac{N-1}{N} \int \chi_r \left[ \sum_{s=1}^M P_{ss} \int u \chi_s^2 \, d\tau \right] \chi_r \, d\tau \\
 &= \frac{N-1}{N} \sum_{s=1}^M P_{ss} \frac{e^2}{D r_{rs}}.
 \end{aligned} \tag{18}$$

Zusammenfassend erhält man

$$\begin{aligned}
 H_{rr} &= H_{rr}^{(0)} + \frac{e^2}{D} \left[ \frac{N-1}{N} P_{rr} \frac{1}{d} \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{s \neq r} \left( \frac{N-1}{N} P_{ss} - Z_s \right) \frac{1}{r_{rs}} \right]
 \end{aligned} \tag{19}$$

oder nach Einführen der dimensionslosen Größe

$$\omega_{rs} = - \frac{e^2}{D r_{rs} \beta_0} \tag{20}$$

$R_{rs}$ [Å]	$r_{rs}$ [Å]	$e^2/r_{rs}$ [eV]	$\gamma_{rs}$ [eV]
0	1,50	9,61	10,53
1,39	2,04	7,06	7,30
2,41	2,84	5,07	5,46
2,78	3,16	4,56	4,90
10,00	10,10	1,43	1,44

<sup>17</sup> H. MARTIN, H. D. FÖRSTERLING u. H. KUHN, *Tetrahedron* **19** (Suppl. 2), 243 [1963].

<sup>18</sup> N. S. HUSH u. J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 600 [1955].

<sup>18a</sup> Die Abstoßungsenergie zweier Elektronen (Ladung  $-e$ ) in den Orbitalen  $r$  und  $s$  ist nach dem Vorhergehenden  $e^2/(D r_{rs})$ . Setzt man  $D=1$ , so ist diese Energie direkt mit der Abstoßungsenergie  $\gamma_{rs}$ , die von POPLE<sup>18</sup> zugrunde gelegt wird, vergleichbar; in der nebenstehenden Tabelle sind die Werte  $e^2/r_{rs}$  und  $\gamma_{rs}$  in Abhängigkeit vom Abstand  $R_{rs}$  der Kerne  $r$  und  $s$  aufgeführt.

und Darstellung von  $H_{rr}^{(0)}$  als

$$H_{rr}^{(0)} = \alpha_0 + h_r \beta_0 \quad (21)$$

$$H_{rr} = \alpha_0 + h_r \beta_0 - \left[ \omega_{rr} \frac{N-1}{N} P_{rr} + \sum_{s \neq r} \left( \frac{N-1}{N} P_{ss} - Z_s \right) \omega_{rs} \right] \beta_0, \\ H_{rs} = k_{rs} \beta_0 \quad (r \neq s). \quad (22)$$

Wie bei der  $\omega$ -Methode wird (3) in einem SCF-Verfahren so oft gelöst, bis die eingesetzten Matrixelemente mit den neu berechneten praktisch übereinstimmen.

(22) bedeutet anschaulich, daß sich das betrachtete  $\pi$ -Elektron im Feld aller positiven Atomrümpfe und im Feld von  $(N-1)$  Elektronen befindet. Vernachlässigt man die Summe in (22) und setzt man anstelle von  $(N-1)/N$  den Faktor 1, dann erhält man den Formalismus der  $\omega$ -Methode. Diese beiden Vernachlässigungen lassen sich aber nicht begründen<sup>18b</sup>. Zur Berechnung von  $\omega_{rs}$  nach (20) werden die Werte  $D = 2,5$ <sup>17</sup> und  $\beta_0 = -2,4$  eV<sup>18</sup> zugrunde gelegt. Damit erhält man im Fall  $r = s$   $\omega_{rr} = 1,6$ . Dieser Wert stimmt überraschend gut mit dem in der  $\omega$ -Methode von STREITWIESER<sup>4</sup> benutzten Wert  $\omega = 1,4$  überein.

#### 4. POPLE-Methode

Nach dem Verfahren von Roothaan<sup>19</sup> wurde von Pople<sup>1</sup> ein LCAO-SCF-Verfahren ausgearbeitet, das sowohl der Abstoßung der  $\pi$ -Elektronen als auch der Antisymmetriebedingung für die Wellenfunktionen Rechnung trägt. Für den Fall der voll besetzten Elektronenschale (*closed shell*) ergeben sich die Matrixelemente  $H_{rs}$  in folgender Weise, wenn die Integrale wie in Abschnitt I.3 ausgewertet werden:

$$H_{rr} = \alpha_0 + h_r \beta_0 - \left[ \omega_{rr} \frac{1}{2} P_{rr} + \sum_{s \neq r} (P_{ss} - Z_s) \omega_{rs} \right] \beta_0, \\ H_{rs} = k_{rs} \beta_0 + \frac{1}{2} P_{rs} \omega_{rs} \beta_0. \quad (23)$$

Darin ist  $P_{rs}$  die Bindungsordnung

$$P_{rs} = \sum_j b_j c_{jr} c_{js}. \quad (24)$$

Diese Darstellung weicht von derjenigen Poles ab, erleichtert aber den Vergleich mit der in Abschnitt I.3 beschriebenen  $\omega_{rs}$ -Methode.

<sup>18b</sup> Beispielsweise ist im Fall von Azulen für Atom  $r=6$  bzw.  $r=1$  (Abb. 3) bei Berücksichtigung der Anteile aller Atome  $H_{rr}/\beta_0$  um 0,4 bzw. 0,8 größer als bei alleiniger Berücksichtigung der Ladung an Atom  $r$ .

<sup>19</sup> C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 61 [1951].

#### 5. Festlegung der Bindungslängen

In den Methoden nach den Abschnitten I.1–I.4 sind die Nichtdiagonalelemente  $H_{rs}$  gemäß (8) zur Bindungslänge  $l_{rs}$  der aneinander gebundenen Atome  $r$  und  $s$  in Beziehung gesetzt; zur Festlegung der  $H_{rs}$  ist also die Kenntnis der Bindungslängen erforderlich. Da nur von wenigen Verbindungen genügend genaue experimentelle Daten über Bindungslängen vorliegen, ist es wünschenswert, die beschriebenen Verfahren so zu erweitern, daß sie Vorhersagen über Bindungslängen gestatten.

LCAO-Verfahren zur Ermittlung von Bindungslängen sind bereits beschrieben worden (s. Anm. 7, 8, 9, 10, 11, 20, 21). In diesen Verfahren wird ein linearer Zusammenhang von Bindungslänge  $l_{rs}$  und Bindungsordnung  $P_{rs}$  postuliert; die Konstanten der entsprechenden Geradengleichung werden ermittelt, indem

1 Molekül	2 Bindung	3 $l_{rs}$ (exp) [Å]	4 $P_{rs}$ nach der $\omega_{rs}$ -Methode ( $D = 2,5$ )
Äthylen <sup>a</sup>	1–2	1,333	1,000
	2–3	1,483	0,319
Butadien <sup>c</sup>	1–2	1,397	0,666
	1–2	1,364	0,764
Benzol <sup>d</sup>	2–3	1,415	0,552
	1–9	1,421	0,527
Naphthalin <sup>f</sup>	9–10	1,418	0,561
	1–2	1,368	0,787
Anthracen <sup>f</sup>	2–3	1,419	0,522
	1–11	1,436	0,485
Triphenylen <sup>1</sup>	9–11	1,399	0,624
	11–12	1,428	0,502
Chrysen <sup>f</sup>	1–2	1,377	0,718
	2–3	1,402	0,605
	1–13	1,416	0,585
	13–14	1,415	0,594
	13–18	1,447	0,404
	1–2	1,381	0,726
	2–3	1,394	0,589
	3–4	1,363	0,742
	4–15	1,428	0,543
	14–15	1,409	0,580
	1–14	1,409	0,576
	5–15	1,421	0,491
	5–6	1,368	0,788
	6–16	1,428	0,502
	13–16	1,401	0,637
	13–14	1,468	0,433

Tab. 1. Experimentelle Werte der Bindungslängen  $l_{rs}$  und berechnete Bindungsordnungen  $P_{rs}$  (Literaturzitate s. Tab. 2).

<sup>20</sup> M. J. S. DEWAR u. G. J. GLEICHER, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 685 [1965].

<sup>21</sup> M. J. S. DEWAR u. G. J. GLEICHER, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 692 [1965].

für 2 Moleküle, deren Bindungsordnungen allein durch die Molekülsymmetrie gegeben sind (Äthylen, Benzol), die Bindungsordnungen und die experimentell bestimmten Bindungslängen zugrunde gelegt werden. Die Voraussetzung, daß zwischen  $l_{rs}$  und  $P_{rs}$  ein linearer Zusammenhang besteht, ist jedoch, wie man leicht zeigen kann, eine sehr grobe Näherung. Für die in Tab. 1 aufgeführten Kohlenwasserstoffe sind die Bindungslängen experimentell sehr genau bestimmt worden; für diese Verbindungen wurden die Bindungsordnungen  $P_{rs}$  nach der  $\omega_{rs}$ -Methode ( $D=2,5$ ) berechnet, wobei zur Festlegung von  $k_{rs}$  (8) die experimentell bestimmten Bindungslängen  $l_{rs}$  eingesetzt wurden. Trägt man die so erhaltenen Bindungsordnungen  $P_{rs}$  (Tab. 1, Spalte 4) gegen die experimentellen Bindungslängen  $l_{rs}$  (Tab. 1, Spalte 3) auf, so zeigt sich, daß die erhaltenen Punkte nicht auf einer Geraden liegen (Abb. 1). In Abb. 1 ist die von COULSON und GOLEBIEWSKI<sup>9</sup> vorgeschlagene Gerade eingezeichnet; sie verläuft nur in dem Bereich  $1,40 \text{ \AA} \leq l_{rs} \leq 1,45 \text{ \AA}$  innerhalb des Streubereichs der Punkte in der Darstellung.

Eine bessere Beschreibung der Bindungslängenabhängigkeit von  $P_{rs}$  wird erreicht, wenn man die Beziehung

$$P_{rs} = \frac{0,230 \text{ \AA}}{l_{rs} - 1,142 \text{ \AA}} - \frac{l_{rs}}{\text{ \AA}} + 1,119 \quad (25)$$

verwendet. Die Kurve, die sich nach (25) ergibt, ist ebenfalls in Abb. 1 eingezeichnet; sie liegt innerhalb der Streubreite sämtlicher Punkte.

Dieses Resultat gilt zunächst nur bei Anwendung der  $\omega_{rs}$ -Methode mit  $D=2,5$ . Führt man die entsprechenden Betrachtungen für die HÜCKEL-Methode, die  $\omega$ -Methode ( $\omega=1,4$ ) und die POPLÉ-Methode ( $D=2,5$ ) durch, so erhält man praktisch die gleichen Werte für  $P_{rs}$  wie in Tab. 1. Um festzustellen, inwieweit das Resultat davon abhängt, ob das Medium der  $\sigma$ -Elektronen als polarisierbar oder als nicht polarisierbar angenommen wird, wurden die Rechnungen nach der  $\omega_{rs}$ -Methode und nach der POPLÉ-Methode mit  $D=1,0$  und somit nach (20) mit  $\omega_{rr}=4,0$  wiederholt. Die dabei erhaltenen Werte für  $P_{rs}$  wichen im Fall der  $\omega_{rs}$ -Methode um maximal 0,02 von den in Tab. 1 gegebenen Werten ab, bei der POPLÉ-Methode traten dagegen größere Abweichungen auf (z. B. Butadien: lange Bindung  $P_{rs}$  um 0,02 größer, kurze Bindung  $P_{rs}$  um 0,07 kleiner). Es ist somit gerechtfertigt, bei allen nachfolgenden Rechnungen (außer im Fall der POPLÉ-Methode mit  $D=1,0$ ) die Beziehung (25) zu benutzen. Im Fall der POPLÉ-Methode mit  $D=1,0$  wird die etwas modifizierte Beziehung

$$P_{rs} = \frac{3,692 \text{ \AA}}{l_{rs} - 0,4405 \text{ \AA}} - \frac{l_{rs}}{\text{ \AA}} - 1,8178 \quad (26)$$

zugrunde gelegt, die sich entsprechend wie (25) ergibt.

Zur Bestimmung der selbstkonsistenten Bindungslängen eines beliebigen Moleküls geht man so vor, daß man zunächst zur Festlegung von  $k_{rs}$  geschätzte Bindungslängen (z. B.  $l_{rs}=1,40 \text{ \AA}$  für sämtliche Bindungen) zugrunde legt und das Säkularproblem (3) löst; mit den erhaltenen Werten für die Bindungslängen berechnet man gemäß (25) neue Bindungslängen und erhält damit neue Werte für  $k_{rs}$ ; das Verfahren wird so lange wiederholt, bis bei zwei aufeinanderfolgenden Schritten die erhaltenen Bindungslängen praktisch gleich groß sind. Es ist nach Abb. 1 zu erwarten, daß die theoretische Bestimmung von Bindungslängen nach (25) bzw. (26) zuverlässiger ist als die bisher in der LCA-Methode benutzten Verfahren, die auf einer linearen  $P_{rs} - l_{rs}$ -Abhängigkeit beruhen.

In ähnlicher Weise, wie hier beschrieben, wurde in der zweidimensionalen Elektronengasmethode vorgegangen<sup>6</sup>; dabei wurde zwischen der projizierten  $\pi$ -Elektronendichte  $P'_{rs}$  in der Mitte der Bindung  $r-s$  und der Bindungslänge  $l_{rs}$  der Zusammenhang<sup>6</sup>

$$P'_{rs} = \left[ \frac{0,0368 \text{ \AA}}{l_{rs} - 1,2813 \text{ \AA}} - \frac{l_{rs}}{\text{ \AA}} + 1,6 \right] \text{ \AA}^{-2} \quad (27)$$

festgelegt. Um zu dieser Beziehung zu gelangen, wurden die Werte  $P'_{rs}$  unter Zugrundelegung der experimentellen Werte der Bindungslängen  $l_{rs}$  berechnet und gegen die Werte  $l_{rs}$  aufgetragen (Abb. 2); im Gegensatz zum Vorgehen in den LCAO-Methoden ist man nicht darauf angewiesen, ein der Beziehung (8) entsprechendes willkürliches Postulat einzuführen, da das  $\pi$ -Elektronensystem durch die Angabe der Kernkoordinaten und der Anzahl der  $\pi$ -Elektronen bereits eindeutig festgelegt ist. Ein Vergleich der Abb. 1 und 2 zeigt, daß die Streuung der Werte  $P'_{rs}$  viel geringer ist als die der  $P_{rs}$ -Werte. Der Aussagewert der nach der zweidimensionalen Elektronengasmethode bestimmten Bindungslängen dürfte daher höher zu bewerten sein als im Fall der LCAO-Methoden.

## II. Vergleich mit dem Experiment

### 1. Bindungslängen von Kohlenwasserstoffen

Für eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen wurden die Bindungslängen berechnet; die Resultate für die  $\omega_{rs}$ -Methode ( $D=2,5$ ) sind in Tabelle 2 den experimentellen Werten und den Resultaten anderer Methoden [HÜCKEL-Methode nach COULSON-GOLEBIEWSKI (s. Anm. <sup>9</sup>); POPLÉ-Methode nach DEWAR-GLEICHER

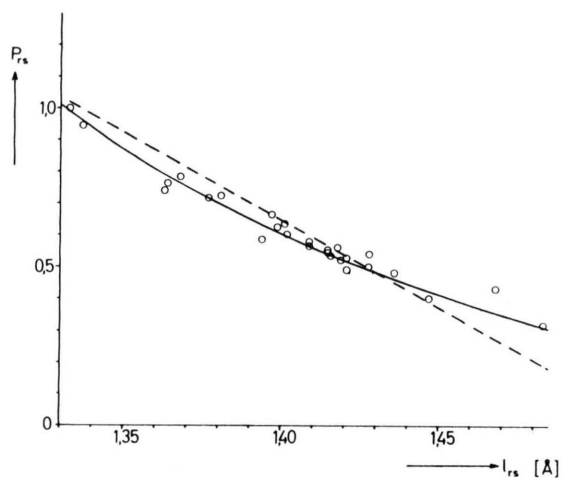


Abb. 1.  $\omega_{rs}$ -Methode ( $D=2,5$ ). Bindungsordnung  $P_{rs}$  als Funktion der Bindungslänge  $l_{rs}$ . Ausgezogene Kurve nach (25); gestrichelte Kurve nach COULSON und GOLEBIEWSKI<sup>9</sup>; Kreise: Werte für die Kohlenwasserstoffe in Tab. 1.

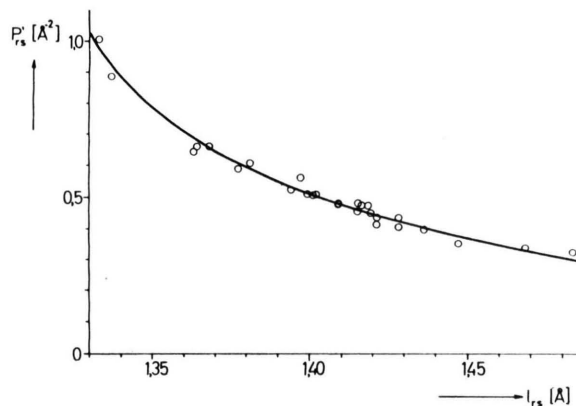
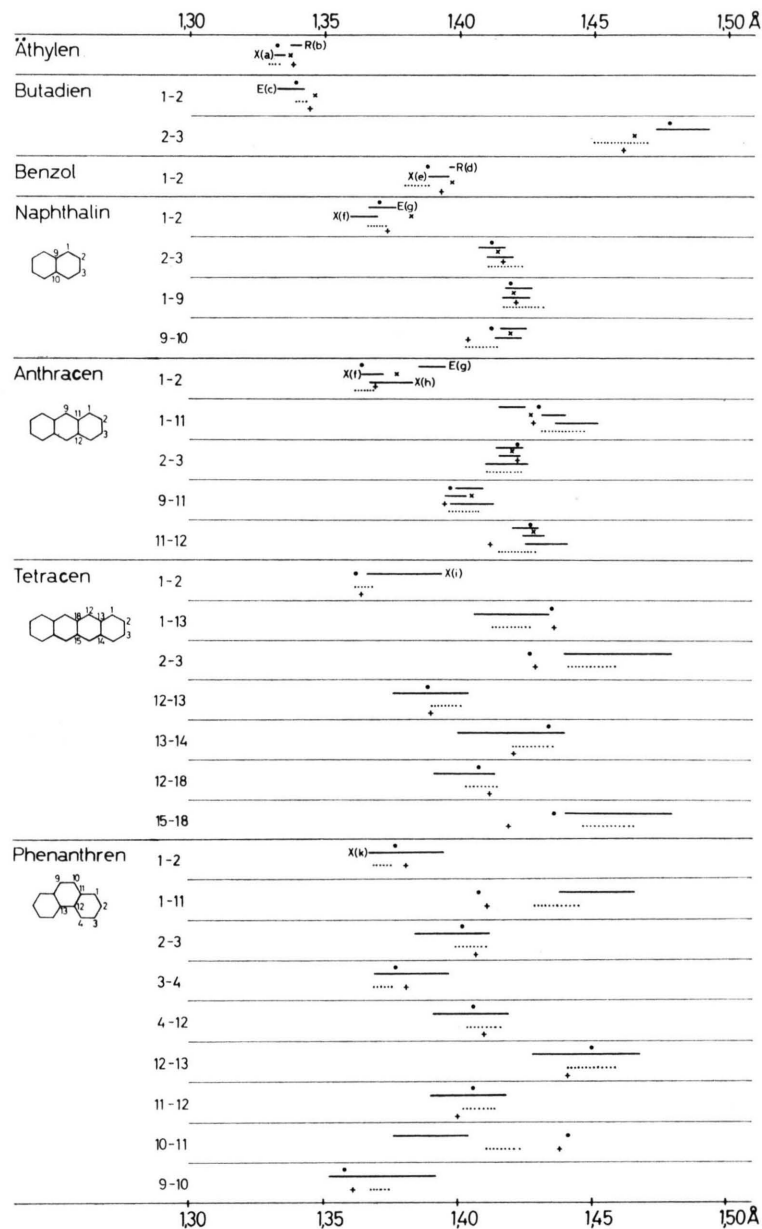
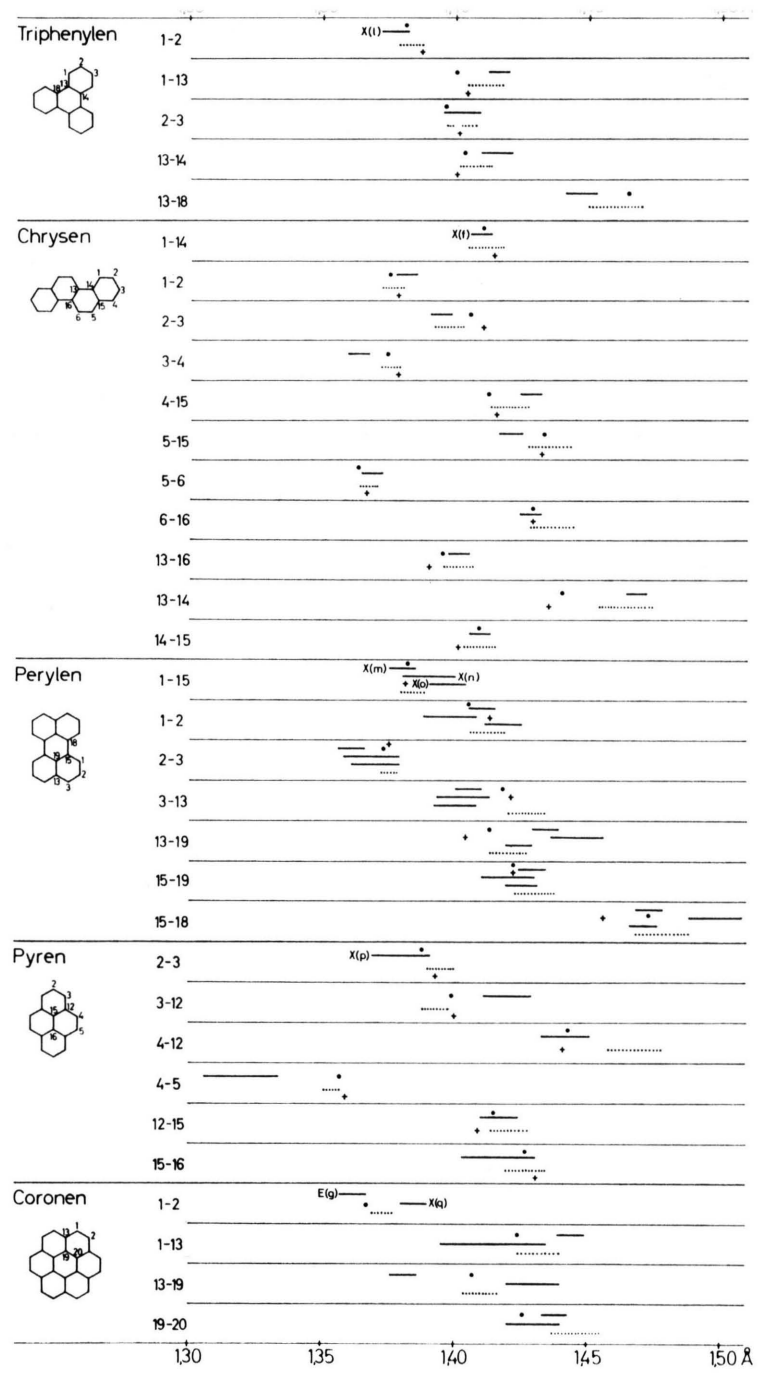
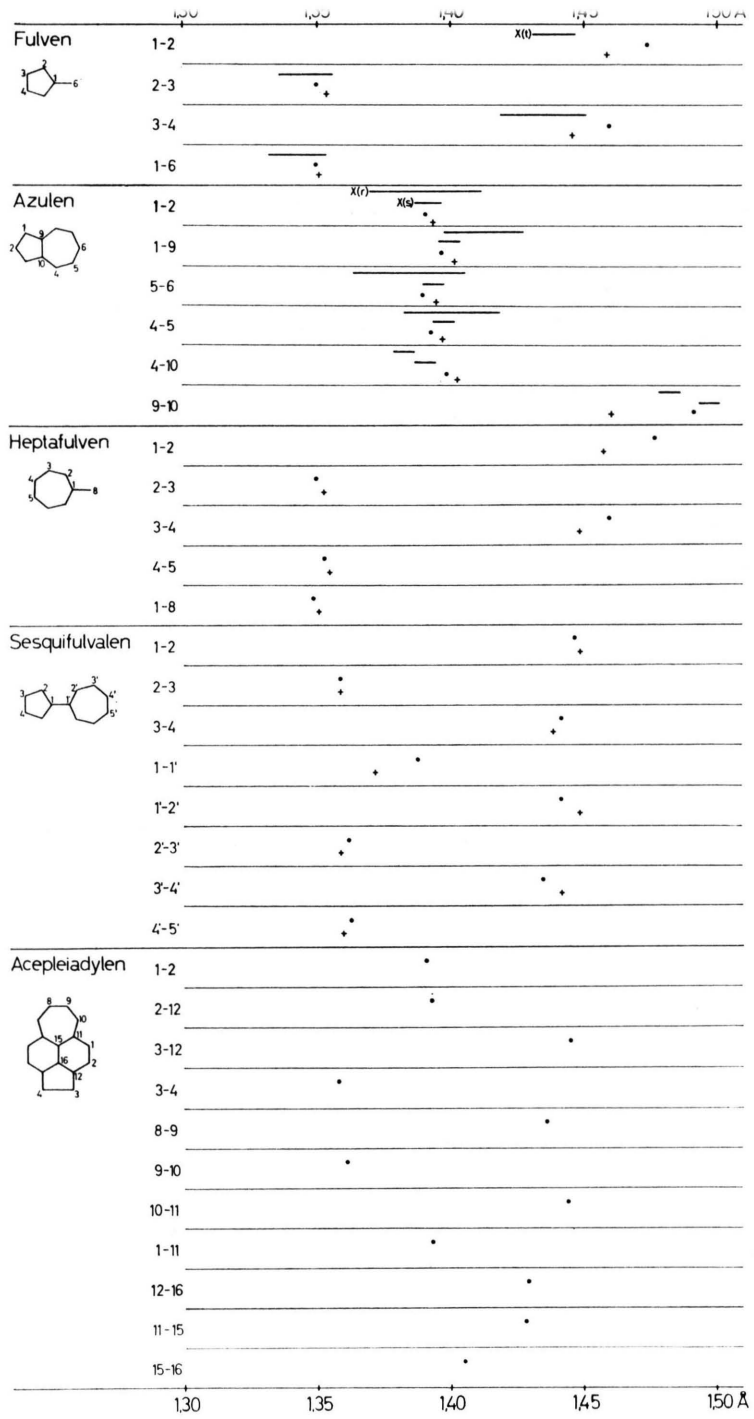


Abb. 2. Zweidimensionale Elektronengasmethode. Projizierte  $\pi$ -Elektronendichte  $P'_{rs}$  als Funktion der Bindungslänge  $l_{rs}$ . Ausgezogene Kurve nach (27); Kreise: Werte für die Kohlenwasserstoffe in Abb. 1 nach FÖRSTERLING et al.<sup>6</sup>.

Abb. 3. Bindungslängen einiger Kohlenwasserstoffe. *Experimentell*: ausgezogene Striche, X RÖNTGEN-Strukturanalyse, E Elektronenstreuung, R RAMAN-Streuung. Die Länge jedes Striches entspricht dem mittleren Fehler der Messung; die eingeklammerten Buchstaben beziehen sich auf die Zitate in Tab. 2. *Theoretisch*: ●  $\omega_{rs}$ -Methode ( $D=2,5$ ), × COULSON und GOLEBIEWSKI<sup>9</sup>, + DEWAR<sup>20,21</sup>, ..... zweidimensionale Elektronengasmethode<sup>6</sup>. →







1	2 Bindung	3 $\omega_{rs}$ -Methode $D=2,5$	4 COULSON und GOLEBIEWSKI <sup>9</sup>	5 DEWAR <sup>20, 21</sup>	6 El. Gasmeth. <sup>6</sup>	7 Experiment		
Äthylen	1— 2	1,332	1,337	1,338	1,331	1,333 <sup>a</sup>	1,339 <sup>b</sup>	
Butadien	1— 2	1,339	1,346	1,344	1,341	1,337 <sup>c</sup>		
	2— 3	1,478	1,465	1,461	1,460	1,483		
Benzol	1— 2	1,388	1,397	1,393	1,384	1,397 <sup>d</sup>	1,392 <sup>e</sup>	
Naphthalin	1— 2	1,370	1,382	1,373	1,369	1,364 <sup>f</sup>	1,371 <sup>g</sup>	
	2— 3	1,412	1,414	1,416	1,417	1,415	1,412	
	1— 9	1,419	1,420	1,421	1,424	1,421	1,422	
	9—10	1,412	1,419	1,403	1,408	1,418	1,420	
Anthracen	1— 2	1,364	1,377	1,369	1,365	1,368 <sup>f</sup>	1,390 <sup>g</sup>	1,375 <sup>h</sup>
	1—11	1,430	1,427	1,428	1,439	1,436	1,420	1,444
	2— 3	1,422	1,420	1,422	1,417	1,419	1,419	1,418
	9—11	1,397	1,405	1,395	1,402	1,399	1,404	1,405
	11—12	1,427	1,428	1,412	1,422	1,428	1,425	1,433
Tetracen	1— 2	1,362		1,364	1,365	1,38 <sup>i</sup>		
	1—13	1,435		1,436	1,420	1,42		
	2— 3	1,427		1,429	1,450	1,46		
	12—13	1,389		1,390	1,396	1,39		
	13—14	1,434		1,421	1,428	1,42		
	12—18	1,408		1,412	1,409	1,40		
	15—18	1,436		1,419	1,456	1,46		
Phenanthren	1— 2	1,377		1,381	1,372	1,381 <sup>k</sup>		
	1—11	1,408		1,411	1,442	1,457		
	2— 3	1,402		1,407	1,405	1,398		
	3— 4	1,377		1,381	1,372	1,383		
	4—12	1,406		1,410	1,410	1,405		
	12—13	1,450		1,441	1,450	1,448		
	11—12	1,406		1,400	1,408	1,404		
	10—11	1,441		1,438	1,417	1,390		
	9—10	1,358		1,361	1,371	1,372		
Triphenylen	1— 2	1,381		1,387	1,383	1,377 <sup>l</sup>		
	1—13	1,400		1,404	1,411	1,416		
	2— 3	1,396		1,401	1,402	1,402		
	13—14	1,403		1,400	1,407	1,415		
	13—18	1,465		1,450	1,460	1,447		
Chrysen	1—14	1,410		1,414	1,411	1,409 <sup>f</sup>		
	1— 2	1,375		1,378	1,376	1,381		
	2— 3	1,405		1,410	1,397	1,394		
	3— 4	1,374		1,378	1,375	1,363		
	4—15	1,412		1,415	1,420	1,428		
	5—15	1,433		1,432	1,435	1,421		
	5— 6	1,363		1,366	1,367	1,368		
	6—16	1,429		1,429	1,436	1,428		
	13—16	1,395		1,390	1,401	1,401		
	13—14	1,440		1,435	1,464	1,468		
14—15	1,408		1,401	1,409	1,409			
Perylen	1—15	1,382		1,381	1,384	1,380 <sup>m</sup>	1,390 <sup>n</sup>	1,397 <sup>o</sup>
	1— 2	1,405		1,413	1,412	1,410	1,398	1,418
	2— 3	1,373		1,375	1,375	1,361	1,368	1,370
	3—13	1,418		1,421	1,427	1,410	1,408	1,400
	13—19	1,413		1,404	1,420	1,434	1,446	1,424
	15—19	1,422		1,422	1,430	1,429	1,420	1,425
	15—18	1,473		1,456	1,478	1,473	1,498	1,471
Pyren	2— 3	1,388		1,393	1,395	1,380 <sup>p</sup>		
	3—12	1,399		1,400	1,393	1,420		
	4—12	1,443		1,441	1,468	1,442		
	4— 5	1,357		1,359	1,354	1,320		
	12—15	1,415		1,409	1,421	1,417		
	15—16	1,428		1,431	1,427	1,417		
Coronen	1— 2	1,367			1,373	1,385 <sup>q</sup>	1,362 <sup>r</sup>	
	1—13	1,424			1,432	1,415	1,444	
	13—19	1,407			1,410	1,430	1,381	
	19—20	1,426			1,446	1,430	1,438	

1	2 Bindung	3 $\omega_{rs}$ -Methode $D = 2,5$	4 COULSON und GOLE- BIEWSKI <sup>9</sup>	5 DEWAR <sup>20, 21</sup>	6 El. Gasmeth. <sup>w</sup>	7 Experiment	
Fulven	1 - 2	1,474		1,459		1,439 <sup>t</sup>	
	2 - 3	1,350		1,354		1,346	
	3 - 4	1,460		1,446		1,435	
	1 - 6	1,350		1,351		1,343	
Heptafulven	1 - 2	1,477		1,458			
	2 - 3	1,350		1,353			
	3 - 4	1,460		1,449			
	4 - 5	1,353		1,355			
	1 - 8	1,349		1,351			
Azulen	1 - 2	1,391		1,394		1,391 <sup>r</sup>	1,392 <sup>s</sup>
	1 - 9	1,397		1,402		1,413	1,400
	4 - 5	1,390		1,395		1,401	1,398
	5 - 6	1,393		1,397		1,385	1,394
	4 - 10	1,399		1,403		1,383	1,391
	9 - 10	1,492		1,461		1,483	1,498
Sesquifulvalen	1 - 2	1,447		1,449			
	2 - 3	1,359		1,359			
	3 - 4	1,442		1,439			
	1 - 1'	1,388		1,372			
	1' - 2'	1,442		1,449			
	2' - 3'	1,362		1,359			
	3' - 4'	1,435		1,442			
	4' - 5'	1,363		1,360			
Aceptiadylen	1 - 2	1,391					
	2 - 12	1,393					
	3 - 12	1,445					
	3 - 4	1,358					
	8 - 9	1,436					
	9 - 10	1,361					
	10 - 11	1,444					
	1 - 11	1,393					
	12 - 16	1,429					
	11 - 15	1,428					
	15 - 16	1,405					
	Hexatrien	1 - 2	1,341		1,346 <sup>u</sup>	1,35 <sup>u</sup>	
2 - 3		1,468		1,458 <sup>v</sup>	1,47 <sup>v</sup>		
3 - 4		1,349					
Oktatetraen	1 - 2	1,342		1,348 <sup>u</sup>	1,35 <sup>u</sup>		
	2 - 3	1,465		1,457 <sup>v</sup>	1,47 <sup>v</sup>		
	3 - 4	1,352					
	4 - 5	1,457					
Dekapentaen	1 - 2	1,342		1,349 <sup>u</sup>			
	2 - 3	1,464		1,456 <sup>v</sup>			
	3 - 4	1,353					
	4 - 5	1,453					
	5 - 6	1,355					
C <sub>20</sub> -Polyen	1 - 2	1,342		1,351 <sup>u</sup>			
	2 - 3	1,463		1,454 <sup>v</sup>			
	3 - 4	1,354					
	4 - 5	1,450					
	5 - 6	1,357					
	6 - 7	1,445					
	7 - 8	1,359					
	8 - 9	1,444					
	9 - 10	1,359					
	10 - 11	1,443					

Tab. 2. Berechnete und experimentell bestimmte Bindungslängen von Kohlenwasserstoffen in Å.  
(Fußnoten <sup>a-w</sup> auf S. 1214.)

## Fußnoten zu Tabelle 2

- <sup>a</sup> L. S. BARTELL u. R. A. BONHAM, J. Chem. Phys. **31**, 400 [1959].  
<sup>b</sup> J. M. DOWLING u. B. P. STOICHEFF, Canad. J. Phys. **37**, 703 [1959].  
<sup>c</sup> A. ALMENNINGEN, C. BASTIANSEN u. M. TRÆTTEBERG, Acta Chem. Scand. **12**, 1221 [1959].  
<sup>d</sup> B. P. STOICHEFF, Canad. J. Phys. **32**, 339 [1954].  
<sup>e</sup> E. G. COX, D. W. J. CRUICKSHANK u. J. A. S. SMITH, Nature **175**, 766 [1955].  
<sup>f</sup> D. W. J. CRUICKSHANK u. R. A. SPARKS, Proc. Roy. Soc. London A **258**, 270 [1960].  
<sup>g</sup> O. BASTIANSEN u. P. N. SKANCKE, Advances in Chem. Phys. Vol. III, Intersc. Publ., New York—London 1961.  
<sup>h</sup> R. MASON, Acta Cryst. **17**, 547 [1964].  
<sup>i</sup> R. B. CAMPBELL, J. M. ROBERTSON u. J. TROTTER, Acta Cryst. **15**, 289 [1962].  
<sup>k</sup> J. TROTTER, Acta Cryst. **16**, 605 [1963].

- <sup>l</sup> F. R. AHMED u. J. TROTTER, Acta Cryst. **16**, 503 [1963].  
<sup>m</sup> A. W. HANSON, Acta Cryst. **16**, 1147 [1963].  
<sup>n</sup> J. C. A. BOYENS u. F. H. HERBSTEN, J. Phys. Chem. **69**, 2160 [1965].  
<sup>o</sup> A. CAMERMAN u. J. TROTTER, Proc. Roy. Soc. London A **279**, 129 [1964].  
<sup>p</sup> A. CAMERMAN u. J. TROTTER, Acta Cryst. **18**, 636 [1965].  
<sup>q</sup> J. M. ROBERTSON u. J. G. WHITE, J. Chem. Soc. London **607**, 935 [1945].  
<sup>r</sup> J. M. ROBERTSON, H. M. M. SHEARER, G. A. SIM u. D. G. WATSON, Acta Cryst. **15**, 1 [1962].  
<sup>s</sup> A. W. HANSON, Acta Cryst. **19**, 19 [1965].  
<sup>t</sup> N. NORMAN u. B. POST, Acta Cryst. **14**, 503 [1961].  
<sup>u</sup> Mittelwert für alle Doppelbindungen.  
<sup>v</sup> Mittelwert für alle Einfachbindungen.  
<sup>w</sup> F. BAR, W. HUBER, G. HANDSCHIG, H. MARTIN u. H. KUHN, J. Chem. Phys. **32**, 470 [1960].

(s. Anm. <sup>20, 21</sup>); zweidimensionale Elektronengas-  
 methode nach FÖRSTERLING—HUBER—KUHN <sup>6</sup>] gegenüber-  
 gestellt. In Abb. 3 sind die berechneten und die experi-  
 mentellen Werte graphisch dargestellt, wobei die  
 Fehler der experimentellen Werte durch ausgezogene  
 Linien, die Fehler der Werte nach der Elektronen-  
 gasmethode (diese sind durch das numerische Nähe-  
 rungsverfahren zur Lösung der zweidimensionalen  
 SCHRÖDINGER-Gleichung bedingt <sup>6</sup>) durch punktierte  
 Linien angedeutet sind. Die Ergebnisse, die nach den  
 verschiedenen Verfahren erhalten werden, unterschei-  
 den sich in den meisten Fällen nur wenig. Nach  
 der  $\omega_{rs}$ -Methode werden jedoch die Bindungen mit  
 $l_{rs} > 1,43 \text{ \AA}$  länger erhalten als nach den anderen  
 LCAO-Verfahren (im Fall von Butadien, Perylen,  
 Tetracen, Fulven, Heptafulven um etwa  $0,02 \text{ \AA}$ , im  
 Fall von Azulen um  $0,03 \text{ \AA}$ ); diese Werte stimmen  
 mit den experimentellen Werten und mit den Werten  
 nach der Elektronengasmethode besser überein. Dies-  
 ses Ergebnis ist auf die Verwendung von (25) an-  
 stelle einer linearen  $P_{rs}/l_{rs}$ -Abhängigkeit zurückzu-  
 führen.

## 2. Dipolmomente

Bei dem neutralen Molekül eines nicht alternieren-  
 den Kohlenwasserstoffs sind die Elektronenzahlen  
 $P_{rr}$  von  $Z_{rr}$  verschieden, und es kann daher ein den  
 $\pi$ -Elektronen zuzuschreibendes Dipolmoment  $\mu_{\pi}$  re-  
 sultieren. Befindet sich das Molekülgerüst in der  
 $xy$ -Ebene, so gilt

$$\mu_{\pi} = \sqrt{\mu_{\pi,x}^2 + \mu_{\pi,y}^2}, \quad (28)$$

$$\mu_{\pi,x} = -e \sum_{r=1}^M (P_{rr} - Z_r) x_r, \quad (29)$$

$$\mu_{\pi,y} = -e \sum_{r=1}^M (P_{rr} - Z_r) y_r. \quad (30)$$

Die Werte von  $(Z_r - P_{rr})$  und die damit nach (28)  
 sich ergebenden Werte von  $\mu_{\pi}$  wurden nach der  
 HÜCKEL-Methode, der  $\omega$ -Methode ( $\omega = 1,4$ ), der  $\omega_{rs}$ -  
 Methode ( $D = 2,5$ ) und der POPLE-Methode ( $D = 2,5$ )  
 für Azulen, Fulven, Heptafulven, Sesquifulvalen und  
 Acepleiadylen berechnet; die Ergebnisse sind in  
 Tab. 3 zusammengestellt. Nach den Abschnitten I.3  
 bis I.4 wird  $\mu_{\pi}$  unter der Voraussetzung berechnet,  
 daß die  $\pi$ -Elektronen im Medium der  $\sigma$ -Elektronen  
 und des Lösungsmittels eingebettet sind und daß die-  
 sen Medien die Dielektrizitätskonstante  $D = 2,5$  zu-  
 geschrieben wird. Dieses Dipolmoment  $\mu_{\pi}$  ist vom  
 Dipolmoment des Moleküls im Vakuum aus zwei  
 Gründen verschieden. Bringen wir das Molekül ins  
 Vakuum, so tritt durch die Polarisation des Mediums  
 der  $\sigma$ -Elektronen im Feld des Dipols  $\mu_{\pi}$  ein zusätz-  
 liches Dipolmoment auf, das  $\mu_{\pi}$  entgegengerichtet  
 ist. [Unter der vereinfachenden Annahme, daß die  
 $\pi$ -Elektronen von einem kugelförmigen  $\sigma$ -Medium  
 umgeben sind, ist dadurch das Gesamtmoment <sup>22</sup>  
 $\mu = 3 \mu_{\pi} / (2 + D)$ .] Durch das Feld dieses Zusatz-  
 dipols wird umgekehrt die  $\pi$ -Elektronenwolke pola-  
 risiert und damit  $\mu_{\pi}$  um einen Betrag verändert, der  
 durch die  $\pi$ -Elektronenpolarisierbarkeit gegeben ist.  
 Um die dadurch sich ergebenden Komplikationen zu  
 vermeiden, berechnen wir hier nicht das Dipol-  
 moment des Moleküls im Vakuum, sondern verglei-  
 chen den berechneten Wert  $\mu_{\pi}$  mit einem  $\mu$ -Wert,  
 der nach folgender Überlegung aus DK-Messungen  
 gewonnen wird.

Man denkt sich das betrachtete Molekül im Lö-  
 sungsmittel der Dielektrizitätskonstanten  $D_{LM}$  gelöst  
 und beschreibt die  $\sigma$ -Elektronen als polarisierbares  
 Medium derselben Dielektrizitätskonstanten. Bei An-  
 legen eines elektrischen Feldes  $E$  gilt <sup>23</sup>

<sup>22</sup> H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, University Press, Ox-  
 ford 1949.

<sup>23</sup> A. SCHWEIG u. C. REICHARDT, Z. Naturforschg. **21 a**, 1373  
 [1966].

$r$	HÜCKEL- Methode	$\omega$ -Methode $\omega = 1,4$	$\omega_{rs}$ -Methode $D = 2,5$	POPLE- Methode $D = 2,5$	$r$	HÜCKEL- Methode	$\omega$ -Methode $\omega = 1,4$	$\omega_{rs}$ -Methode $D = 2,5$	POPLE- Methode $D = 2,5$
<i>Azulen</i>					<i>Sesquifulvalen</i>				
1	0,148	0,092	0,090	0,115	1	0,176	0,106	0,102	0,105
2	0,041	0,036	-0,006	0,005	2	0,150	0,105	0,097	0,070
10	0,026	0,016	0,048	0,021	3	0,160	0,106	0,044	0,061
4	-0,125	-0,075	-0,099	-0,117	1'	-0,146	-0,094	-0,070	-0,124
5	-0,011	-0,019	0,008	0,024	2'	-0,095	-0,067	-0,045	-0,037
6	-0,115	-0,066	-0,087	-0,091	3'	-0,120	-0,078	-0,060	-0,051
$\mu_\pi$	5,6	3,8	3,3	3,5	4'	-0,108	-0,071	-0,053	-0,034
<i>Fulven</i>					<i>Acepleiadylen</i>				
1	0,029	-0,013	0,054	0,013	1	+0,048	+0,022	+0,032	+0,053
2	0,042	0,033	0,054	0,035	2	-0,056	-0,027	-0,062	-0,063
3	0,038	0,024	0,017	0,018	3	+0,071	+0,050	+0,033	+0,039
6	-0,190	-0,101	-0,197	-0,119	9	-0,049	-0,033	-0,038	-0,022
$\mu_\pi$	2,4	1,4	2,1	1,5	10	-0,043	-0,033	-0,026	-0,023
<i>Heptafulven</i>					<i>Acepleiadylen</i>				
1	-0,013	0,013	0,049	-0,004	11	-0,060	-0,032	-0,013	-0,041
2	-0,020	-0,017	-0,017	-0,019	12	+0,077	+0,042	+0,045	+0,047
3	-0,017	-0,009	-0,004	-0,005	15	-0,052	-0,034	-0,017	-0,031
4	-0,019	-0,015	-0,014	-0,009	16	+0,077	+0,053	+0,073	+0,051
8	0,124	0,069	0,020	0,071	$\mu_\pi$	6,4	4,3	3,4	3,1
$\mu_\pi$	1,8	1,2	0,7	1,0					

Tab. 3. Berechnete Ladungsverteilung  $P_{rr}-1$  am Atom  $r$  und Dipolmoment  $\mu_\pi$  (in DEBYE) von Azulen, Fulven, Heptafulven, Sesquifulvalen und Acepleiadylen. Bezeichnungen der Atome siehe Abb. 3.

$$\frac{D_L-1}{4\pi} E = \frac{D_{LM}-1}{4\pi} E + N_0 \left( b_\pi + \frac{\mu_\pi^2}{3kT} \right) E, \quad (31 a)$$

$D_L$  = Dielektrizitätskonstante der Lösung,  
 $N_0$  = Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit,  
 $k$  = BOLTZMANN-Konstante,  
 $T$  = absolute Temperatur,  
 $b_\pi$  = Polarisierbarkeit der  $\pi$ -Elektronen.

Daraus ergibt sich

$$D_L - D_{LM} = 4\pi N_0 \left( b_\pi + \frac{\mu_\pi^2}{3kT} \right). \quad (31 b)$$

Entsprechend erhält man mit den Brechzahlen  $n_L$  und  $n_{LM}$

$$n_L^2 - n_{LM}^2 = 4\pi N_0 b_\pi. \quad (31 c)$$

Das Dipolmoment  $\mu_\pi$  ergibt sich, indem man zu kleinen Konzentrationen übergeht, als

$$\mu_\pi = \left( \frac{3k}{4\pi N_M} \right)^{1/2} \left( (P_{\pi,\infty} - R_{\pi,\infty}) T \right)^{1/2} \quad (32)$$

mit

$$P_{\pi,\infty} = \frac{M_G}{\varrho_{LM}} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left[ \frac{D_{LS} - D_{LM}}{\gamma} \right],$$

$$R_{\pi,\infty} = \frac{M_G}{\varrho_{LM}} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left[ \frac{n_{LS}^2 - n_{LM}^2}{\gamma} \right],$$

$\gamma$  = Gewichtsbruch der Lösung,  
 $M_G$  = Molmasse des Gelösten,  
 $\varrho_{LM}$  = Dichte des Lösungsmittels,  
 $N_M$  = AVOGADROSCHESCHE Zahl.

Molekül	HÜCKEL- Methode	$\omega$ -Methode $\omega = 1,4$	$\omega_{rs}$ -Methode $D = 2,5$	POPLE-Methode $D = 2,5$	Experiment *
Azulen	5,6	3,8	3,3	3,5	1,6
Fulven	2,4	1,4	2,1	1,5	2,1**
Heptafulven	1,8	1,2	0,7	1,0	—
Sesquifulvalen	15,8	10,6	7,3	6,5	—
Acepleiadylen	6,4	4,3	3,4	3,1	0,7

Tab. 4.  $\mu_\pi$  (in DEBYE) für einige Kohlenwasserstoffe.

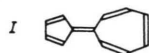
\* Experimentelle Werte gemäß (32) nach Meßdaten in der Literatur (Azulen: A. G. ANDERSON, J. R. u. B. M. STECKLER, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4941 [1959]; Fulven: G. W. WHELAND u. D. E. MANN, J. Chem. Phys. 17, 264 [1949]; Acepleiadylen: D. A. PITT, A. J. PETRO u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5633 [1957]).

\*\* Wert für 6,6-Dimethylfulven.

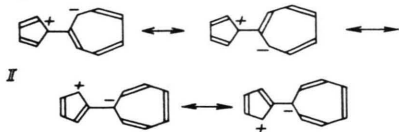
Für Azulen, Fulven, Heptafulven, Sesquifulvalen und Acepleiadylen sind die berechneten Werte für  $\mu_\pi$  in Tab. 4 zusammengestellt; für Azulen, 6,6-Dimethylfulven und Acepleiadylen wurden die experimentellen Werte für  $\mu_\pi$  gemäß (32) aus Literaturwerten bestimmt; diese Werte sind ebenfalls in Tab. 4 aufgeführt.

Es zeigt sich, daß nach der  $\omega_{rs}$ -Methode und nach der POPLE-Methode ähnliche Werte für die Dipolmomente erhalten werden; diese Werte weichen stark von den Werten ab, die man nach der HÜCKEL-Methode errechnet; die Werte nach der  $\omega$ -Methode nehmen, wie zu erwarten, eine Zwischenstellung ein. Die experimentellen Werte werden außer beim Fulven von keiner der Theorien quantitativ gedeutet, bei den verfeinerten Theorien sind die Diskrepanzen jedoch wesentlich kleiner als bei der HÜCKEL-Methode<sup>24</sup>.

Im Fall von Sesquifulvalen zeigt es sich, daß die nach der HÜCKEL-Methode erhaltenen selbstkonsistenten Bindungslängen stark von den Bindungslängen abweichen, die man nach den übrigen Methoden erhält. Dieser Unterschied wirkt sich auf das berechnete Dipolmoment aus. Aus Tab. 5 geht hervor, daß die Bindungslängen nach der  $\omega_{rs}$ -Methode ( $D=2,5$ ) vorwiegend der unpolaren Struktur I



und diejenigen nach der HÜCKEL-Methode vorwiegend den polaren Grenzstrukturen II



Bindung	1-1'	1-2	2-3	3-4	1'-2'	2'-3'	3'-4'	4'-5'
HÜCKEL-Methode	1,44	1,41	1,38	1,41	1,41	1,38	1,40	1,36
$\omega_{rs}$ -Methode, $D=2,5$	1,39	1,45	1,36	1,44	1,44	1,36	1,44	1,36

Tab. 5. Bindungslängen (in Å) von Sesquifulvalen.

<sup>24</sup> Im Vorangehenden wurde das Medium der  $\sigma$ -Elektronen als polarisierbar vorausgesetzt; nimmt man nach PARR, PARISER und POPLE an, daß das Medium der  $\sigma$ -Elektronen nicht polarisierbar ist, dann ist bei den Rechnungen nach Abschnitt I, 3,4  $D=1,0$  zu setzen; andererseits ist in diesem Fall das Dipolmoment der  $\pi$ -Elektronen mit dem des Gesamtmoleküls identisch, und es können die berechneten Werte  $\mu_\pi$  mit den üblicherweise auf das Vakuum bezogenen experimentellen Werte  $\mu$  verglichen werden. Im Fall des Azulens erhält man nach der  $\omega_{rs}$ -Methode ( $D=1,0$ )  $\mu_\pi=1,9$  DEBYE, nach der POPLE-Methode ( $D=1,0$ )  $\mu_\pi=2,4$  DEBYE. Diese Werte stimmen gut überein mit den Werten, die unter Zugrundelegung von anderen Parametern

entsprechen. Dies ist leicht zu verstehen. Bei Berücksichtigung der Elektronenabstoßung (Übergang von der HÜCKEL-Methode zur  $\omega_{rs}$ -Methode) ist die Ladungsverteilung ausgeglichener; der Anteil der polaren Struktur II am Grundzustand nimmt ab, die der unpolaren Struktur I zu. Bei den übrigen Molekülen, die in diesem Abschnitt betrachtet werden, sind die auftretenden Ladungen auch nach der HÜCKEL-Methode so klein, daß sich nach allen Rechenverfahren die gleichen Bindungsabstände ergeben.

### 3. Ionisierungsenergien von ungesättigten Kohlenwasserstoffen

In der HÜCKEL-Methode ergibt sich die Ionisierungsenergie  $I$  eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes zu<sup>2</sup>

$$I = -\varepsilon_z, \quad (33)$$

wobei  $\varepsilon_z$  die Energie des obersten besetzten  $\pi$ -Elektronenzustandes ist. Nach dem Theorem von KOOPMAN<sup>25</sup> wird in der HARTREE-FOCK- und in der HARTREE-Methode die Energie des obersten besetzten  $\pi$ -Elektronenzustandes der Ionisierungsenergie gleichgesetzt, es gilt also ebenfalls (33).

In der  $\omega$ -Methode wird  $I$  als Differenz der Gesamt- $\pi$ -Elektronenenergien von neutralem Molekül ( $E_N$ ) und dem entsprechenden Kation ( $E_K$ ) berechnet<sup>4</sup>.

$$I = E_K - E_N. \quad (34)$$

$E_N$  bzw.  $E_K$  werden dabei als Summe der Orbitalenergien von neutralem Molekül bzw. Kation angenommen.

$$I = \left( \sum_{j=1}^M b_j \varepsilon_j \right)_{\text{Kation}} - \left( \sum_{j=1}^M b_j \varepsilon_j \right)_{\text{Neutramolekül}}. \quad (35)$$

von PARISER<sup>24a</sup> ( $\mu_\pi=1,9$  DEBYE) und von JULG<sup>24b</sup> ( $\mu_\pi=1,7$  DEBYE) erhalten wurden; diesen Werten stehen die experimentellen Werte  $\mu=1,1$  DEBYE<sup>24c</sup> bzw.  $\mu=0,8$  DEBYE<sup>24d</sup> gegenüber.

<sup>24a</sup> R. PARISER, J. Chem. Phys. **25**, 1112 [1956].

<sup>24b</sup> A. JULG, J. Chim. Physique **52**, 377 [1955].

<sup>24c</sup> A. G. ANDERSON u. B. M. STECKLER, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4941 [1959].

<sup>24d</sup> H. J. TOBLER, A. BANDER u. Hs. H. GÜNTARD, J. Mol. Spectr. **18**, 239 [1965].

<sup>25</sup> PER-OLV LÖWDIN, Advances in Quantum Chemistry I, Acad. Press, New York-London 1964.

Der Berechnung von  $I$  liegt in allen Fällen zugrunde, daß das bei der Ionisierung entstehende Kation dieselbe Geometrie wie das Neutrale Molekül besitzt. Die erhaltenen Werte für  $I$  sind deshalb nur mit experimentellen Werten für die vertikalen Ionisierungsenergien<sup>2</sup> vergleichbar.

Es sei betont, daß die Annahme (35) nur im Fall der völligen Vernachlässigung der  $\pi$ -Elektronenwechselwirkung gerechtfertigt ist; in der  $\omega$ -Methode wird aber die Abstoßung der  $\pi$ -Elektronen in gewisser Weise berücksichtigt, so daß (35) eine willkürliche Festlegung ist, die sich physikalisch nicht begründen läßt.

Zur Berechnung der Ionisierungsenergien  $I$  geht man praktisch so vor, daß man zunächst für das neutrale Molekül nach den in den Abschnitten I.1–5 beschriebenen Verfahren die selbstkonsistenten Funktionen und Energien berechnet. In der  $\omega$ -Methode werden außerdem die Energien des entsprechenden Kations benötigt (34); diese Energien erhält man, indem man das SCF-Verfahren auf das Kation anwendet, jedoch mit dem Unterschied, daß die Bindungslängen nicht variiert werden; für die Bindungslängen werden diejenigen Werte eingesetzt, die man beim neutralen Molekül im Fall der Selbstkonsistenz erhält. In der Pople-Methode erhält man nach (33) die Ionisierungsenergien von Molekülen mit abgeschlossenen  $\pi$ -Elektronenschalen; nach Pople<sup>18</sup> wird die Ionisierungsenergie eines Radikals der Energie des ersten unbesetzten  $\pi$ -Elektronenzustandes des entsprechenden Kations gleichgesetzt; zur Berechnung dieser Energie werden wie in der  $\omega$ -Methode die selbstkonsistenten Bindungslängen des Neutrale Moleküls zugrunde gelegt; diese wiederum ergeben sich, wenn man in die Grundgleichungen für *open shell*-Systeme die Bindungslängenabhängigkeit in entsprechender Weise einführt wie in (25)<sup>25a</sup>.

In dieser Weise wurden die Werte  $(I + \alpha_0)/\beta_0$  für eine Anzahl von Kohlenwasserstoffverbindungen

nach der Hückel-Methode, der  $\omega$ -Methode ( $\omega = 1,4$ ), der Pople- und der  $\omega_{rs}$ -Methode ( $D = 2,5$  und  $D = 1,0$ ) berechnet. Die Resultate sind in Tab. 6 zusammen mit den experimentellen Werten  $I_{\text{exp}}$  aufgeführt und in den Abb. 4 a–f dargestellt<sup>26</sup>. Die nach der Hückel-Methode sich ergebende Diskrepanz, daß alle Radikale die gleichen Ionisierungsenergien besitzen sollten, verschwindet in den verfeinerten Theorien; dabei zeigt es sich, daß die verfeinerten Methoden untereinander zu ähnlichen Resultaten führen.

Abgesehen vom Methylradikal, das offenbar eine Sonderstellung einnimmt, überrascht die Ähnlichkeit der Ergebnisse, die man nach der  $\omega$ -Methode ( $\omega = 1,4$ ) bzw. nach der  $\omega_{rs}$ -Methode ( $D = 2,5$ ) erhält. Unter vereinfachenden Annahmen lassen sich die Ionisierungsenergien nach beiden Methoden in geschlossener Form angeben, und man erhält tatsächlich ähnliche Ausdrücke (Anhang B und C).

$\omega_{rs}$ -Methode:

$$I = [ + 0,93 \beta_0 ] - \frac{1}{M} \omega_{rr} \beta_0 - \varepsilon_{z, \text{HÜCKEL}}, \quad (36)$$

$\omega$ -Methode:

$$I = [ + \omega \beta_0 ] - \frac{1}{M} \omega \beta_0 - \varepsilon_{z, \text{HÜCKEL}}. \quad (37)$$

In (36), (37) bedeutet  $\varepsilon_{z, \text{HÜCKEL}}$  die Energie des obersten besetzten  $\pi$ -Elektronenzustandes des Neutrale Moleküls, die man nach der Hückel-Methode erhält; die Werte  $(I + \alpha_0)/\beta_0$ , die man nach den vereinfachten Beziehungen (36) und (37) mit  $\omega = 1,4$  und  $\omega_{rr} = 1,6$  (wegen  $D = 2,5$ ) erhält, sind in Tab. 6 in den Spalten 5 und 7 aufgeführt. Diese Werte unterscheiden sich praktisch nur um einen konstanten Betrag. Die guten Resultate, die man nach der  $\omega$ -Methode bei der Beschreibung der Ionisierungsenergien erzielt, beruhen also offenbar darauf, daß die willkürlichen Annahmen (10) und (35) zusammengekommen zufällig den Formalismus der  $\omega_{rs}$ -Methode

$P$  am Rand des Moleküls ins Unendliche zu bringen, im ersten Fall (Molekül im Vakuum) um den Betrag

$$\Delta I = e^2/d(1-1/D)$$

größer ist als im zweiten Fall (Molekül im Medium der Dielektrizitätskonstanten  $D$ ); dabei ist  $d$  der Abstand des Punktes  $P$  vom Schwerpunkt der Gegenladung im Restmolekül. Es sei vereinfachend angenommen, daß  $d$  und damit  $\Delta I$  für alle betrachteten Moleküle gleich groß sei. Die Ionisierungsenergie ist also im Vakuum um den konstanten Betrag  $\Delta I$  größer als im Medium, und es ist daher einzusehen, daß nicht nur im Fall  $D=1$ , sondern auch im betrachteten Fall  $D=2,5$  ein linearer Zusammenhang zwischen  $I_{\text{exp}}$  und  $(I + \alpha_0)/\beta_0$  besteht.

<sup>25a</sup> Die Grundgleichungen für *open shell*-Systeme werden von Pople<sup>25b</sup> angegeben; man führt dort [Gleichungen (2.11) bzw. (2.12)] die Beziehungen (7b), (8) sinngemäß ein.

<sup>25b</sup> A. BRICKSTOCK u. J. A. POPLER, Trans. Faraday Soc. **50**, 901 [1954].

<sup>26</sup> Die experimentellen Werte  $I_{\text{exp}}$  gelten für die Ionisierung im Vakuum; die nach der  $\omega_{rs}$ - bzw. Pople-Methode mit  $D=2,5$  berechneten Werte  $I$  beziehen sich jedoch auf die Ionisierung in einem Medium der Dielektrizitätskonstanten  $D$ . Es ist daher nicht ohne weiteres einzusehen, daß ein linearer Zusammenhang zwischen  $I_{\text{exp}}$  und  $(I + \alpha_0)/\beta_0$  besteht. Es läßt sich jedoch abschätzen, daß die Arbeit, die nötig ist, um das abzutrennende Elektron von einem Punkt

1 Nr. in Abb. 4	2 Molekül	3 HÜCKEL- Methode	4 $\omega$ -Methode $\omega = 1,4$		6 nach (33)	7 $\omega_{rs}$ -Methode $D = 2,5$		8 $D = 1,0$ nach (33)	10 POPLE-Methode $D = 2,5$ $D = 1,0$		11 Experiment [eV]	
			nach (35)	nach (37)		nach (33)	nach (36)					
1	Äthylen	-1,201	-0,501	-0,50	-0,986	-1,07	-0,663	-0,986	-0,667	10,62 <sup>a</sup>	10,50 <sup>b</sup>	
2	Butadien	-0,839	+0,194	+0,21	-0,339	-0,31	0,420	-0,604	-0,234	9,18 <sup>c</sup>	9,07 <sup>b</sup>	
3	Hexatrien	-0,659	0,490	+0,51	0,008	+0,00	1,030	-0,386	-0,043	8,26 <sup>d</sup>	8,23 <sup>e</sup>	
4	Allyl-Rad.	0,000	0,822	+0,93	0,395	+0,41	0,984	0,195	0,508	8,16 <sup>f</sup>		
5	Pentadienyl-Rad.	0,000	1,033	+1,12	0,594	+0,61	1,500	0,299	0,788	7,73 <sup>g</sup>		
6	Benzyl-Rad.	0,000	1,081	+1,20	0,645	+0,70	1,607	0,306	0,820	7,76 <sup>h</sup>		
7	Styrol	-0,800	0,387	+0,43	-0,115	-0,07	0,934	-0,511	-0,052	8,86 <sup>j</sup>		
8	Benzol	-1,033	0,134	+0,13	-0,496	-0,37	0,309	-0,749	-0,309	9,52 <sup>k</sup>	9,38 <sup>l</sup>	
9	Naphthalin	-0,704	0,523	+0,56	0,022	-0,07	1,121	-0,394	0,063	8,68 <sup>g</sup>	8,26 <sup>l</sup>	
10	Anthracen	-0,506	0,764	+0,79	0,333	+0,31	1,610	-0,167	0,295	8,20 <sup>g</sup>	7,55 <sup>l</sup>	
11	Phenanthren	-0,685	0,587	+0,62	0,146	+0,13	1,414	-0,358	0,136	8,62 <sup>g</sup>	8,03 <sup>l</sup>	
12	Tetracen	-0,380	0,914	+0,94	0,537	+0,46	1,937	-0,013	0,526	7,71 <sup>g</sup>	8,10 <sup>m</sup>	
13	Methyl-Rad.	0,000	0,000	0,00	0,000	-0,67	0,000	0,000	0,000	9,95 <sup>f</sup>		

Tab. 6. Werte  $(I + \alpha_0)/\beta_0$  und experimentelle Werte  $I_{\text{exp}}$  der Ionisierungsenergie.<sup>a</sup> R. E. HONIG, J. Chem. Phys. 16, 105 [1948].<sup>b</sup> P. NAYLER u. M. L. WHITING, J. Chem. Soc. London 3037 [1955].<sup>c</sup> J. COLLIN u. F. P. LOSSING, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5848 [1957].<sup>d</sup> H. A. STAAB, Einf. in die theor. org. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) 1959, S. 317.<sup>e</sup> W. C. PRICE u. A. D. WALSH, Proc. Roy. Chem. Soc. London A 185, 182 [1946].<sup>f</sup> F. P. LOSSING, K. U. INGOLD u. I. H. S. HENDERSON, J. Chem. Phys. 22, 621 [1954].<sup>g</sup> A. STREITWIESER JR. u. P. M. NAIR, Tetrahedron 5, 149 [1959].<sup>h</sup> J. B. FARMER, H. S. HENDERSON, C. A. McDOWELL u. F. P. LOSSING, J. Chem. Phys. 22, 1948 [1954].<sup>j</sup> J. D. MORRISON u. A. J. C. NICHOLSON, J. Chem. Phys. 20, 1021 [1952].<sup>k</sup> F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, J. Chem. Phys. 22, 1895 [1954].<sup>l</sup> M. E. WACKS u. V. H. DIBELER, J. Chem. Phys. 31, 1557 [1959].<sup>m</sup> P. NATALIS u. J. C. FRANKLIN, J. Phys. Chem. 69, 2935 [1965].

1 1/n	2 Molekül	3 HÜCKEL-Methode		4 $\omega$ -Methode $\omega = 1,4$		5 $\omega_{rs}$ -Methode $D = 2,5$		6 POPLE-Methode $D = 2,5$		11 $I$	12 Experiment <sup>+</sup>		13 $I - \Delta E$
		$I$	$I - \Delta E$	$I$	$I - \Delta E$	$I$	$I - \Delta E$	$I$	$I - \Delta E$		$\Delta E$	$I - \Delta E$	
1,0	Äthylen	10,41	2,24	15,33	0,27	11,19	3,09	10,26	2,84	10,62	7,12	3,50	
0,5	Butadien	9,18	3,47	9,18	3,47	9,18	3,47	9,18	3,47	9,18	5,71	3,47	
0,33	Hexatrien	8,57	4,08	6,56	5,06	8,10	3,57	8,56	3,79	8,26	4,65	3,61	
0,25	Oktatetraen	8,21	4,44	5,09	6,00	7,41	3,61	8,28	3,94	—	4,11	(3,30)*	
0,20	Dekapentaen	7,97	4,68	4,15	6,62	6,92	3,60	8,06	4,05	—	3,72	(3,21)*	
0,10	C <sub>20</sub> -Polyen	7,45	5,21	2,14	7,93	5,71	3,47	7,63	4,15	—	2,61	(3,10)*	

Tab. 7.  $I$  und  $I - \Delta E$  (in eV) nach der HÜCKEL-Methode, der  $\omega$ -Methode ( $\omega = 1,4$ ), der  $\omega_{rs}$ -Methode ( $D = 2,5$ ) und der POPPLE-Methode ( $D = 2,5$ ).\* Unter Verwendung der  $I$ -Werte nach der  $\omega_{rs}$ -Methode.+ Literatur siehe Tab. 6 und SCHEIBE<sup>26a</sup>.

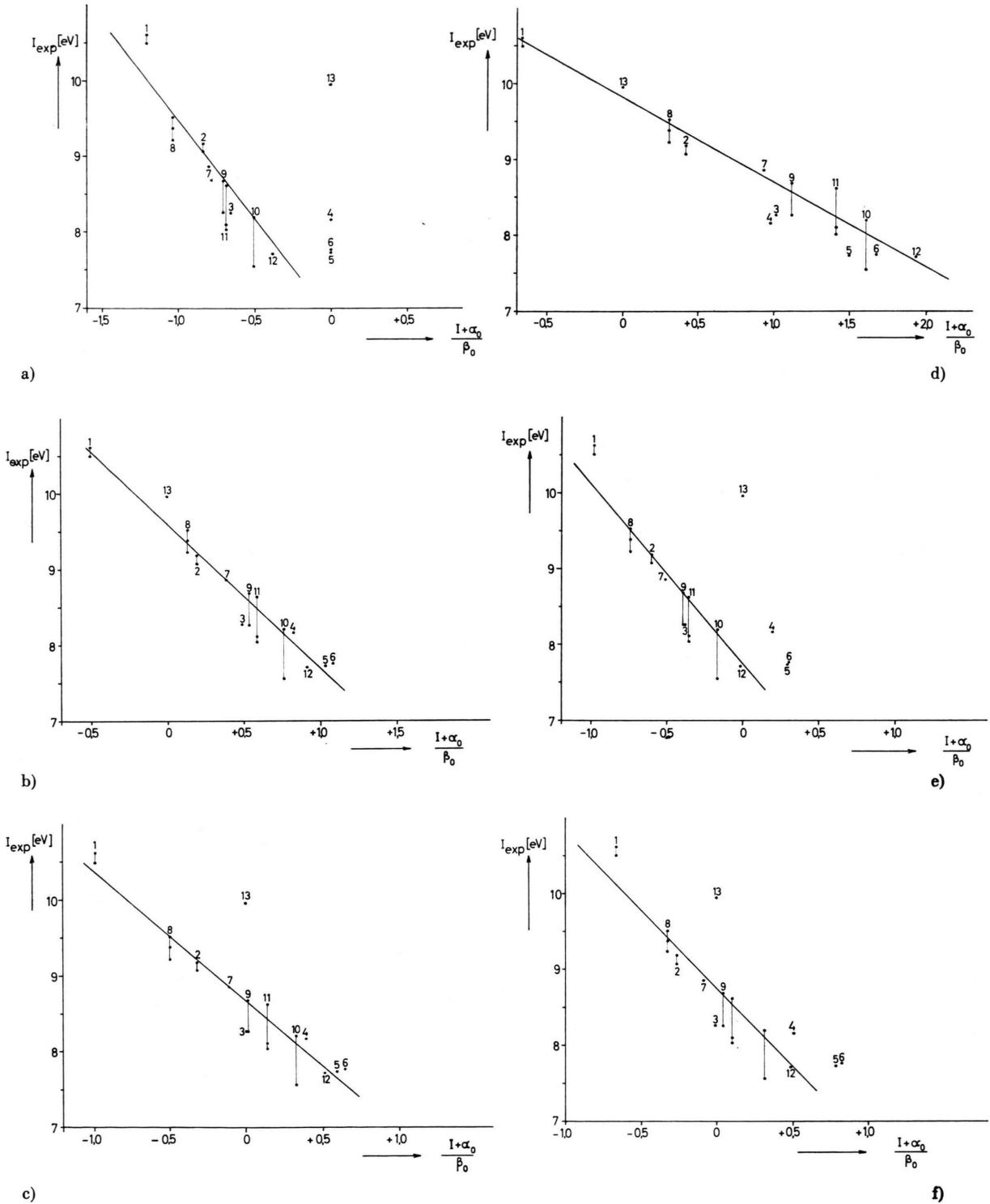


Abb. 4.  $I_{exp}$  als Funktion von  $(I+\alpha_0)/\beta_0$ . a) HÜCKEL-Methode, b)  $\omega$ -Methode ( $\omega=1,4$ ), c)  $\omega_{rs}$ -Methode ( $D=2,5$ ), d)  $\omega_{rs}$ -Methode ( $D=1,0$ ), e) POPLE-Methode ( $D=2,5$ ), f) POPLE-Methode ( $D=1,0$ ). Die Zahlen beziehen sich auf die Kohlenwasserstoffe in Tab. 6.



liefern; da (36) und (37) nur für alternierende Kohlenwasserstoffe gelten, ist bei der Übertragung der  $\omega$ -Methode auf andere Fälle Vorsicht geboten.

#### 4. SCHEIBESCHES Phänomen

Nach SCHEIBE<sup>26a-e</sup> ist bei einer Anzahl von  $\pi$ -Elektronensystemen der Abstand der Energie des ersten angeregten Zustandes von der Ionisierungsgrenze nahezu konstant. Im Fall der Polyene werden die in Tab. 7 in den Spalten 11 und 12 aufgeführten Werte der Ionisierungsenergien  $I$  und der Anregungsenergien  $\Delta E$  vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand experimentell erhalten; die in Spalte 13 enthaltenen Werte  $(I - \Delta E)$  unterscheiden sich untereinander nur wenig, während die Ionisierungsenergien  $I$  mit wachsender Kettenlänge beträchtlich kleiner werden.

Nach der HÜCKEL-Methode, der  $\omega$ -Methode ( $\omega = 1,4$ ),  $\omega_{rs}$ -Methode und der POPLE-Methode (jeweils  $D=2,5$ ) wurden die Werte  $I$  und  $(I - \Delta E)$  berechnet; die Anregungsenergien  $\Delta E$  ergeben sich nach der HÜCKEL-Methode und nach der  $\omega$ -Methode als Differenz der entsprechenden Orbitalenergien; im Fall von Molekülen mit abgeschlossenen Elektronenschalen gilt in der  $\omega_{rs}$ -Methode für den Übergang eines  $\pi$ -Elektrons vom Orbital  $i$  in das Orbital  $j$ , falls die Kopplung mit anderen  $\pi$ -Elektronenübergängen vernachlässigt wird (s. Anhang D),

$$\Delta E_{i \rightarrow j} = \sqrt{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)^2 + 2(\varepsilon_j - \varepsilon_i) K_{ij}} \quad (38)$$

und in der POPLE-Methode<sup>27</sup> bei Vernachlässigung der Konfigurationswechselwirkung

$$\Delta E_{i \rightarrow j} = \varepsilon_j - \varepsilon_i - J_{ij} + 2 K_{ij} \quad (39)$$

mit

$$J_{ij} = - \sum_r \sum_s c_{ir}^2 c_{is}^2 \omega_{rs} \beta_0, \quad (40)$$

$$K_{ij} = - \sum_r \sum_s c_{ir} c_{jr} c_{is} c_{js} \omega_{rs} \beta_0. \quad (41)$$

Die Parameter  $\alpha_0$  und  $\beta_0$  wurden so angepaßt, daß im Fall von Butadien die experimentellen und berechneten Werte von  $I$  und  $(I - \Delta E)$  übereinstimmen; die erhaltenen Werte für die Reihe der Polyene sind in Tab. 7 zusammengestellt. In Abb. 5 sind die berechneten und die experimentell bestimmten Werte

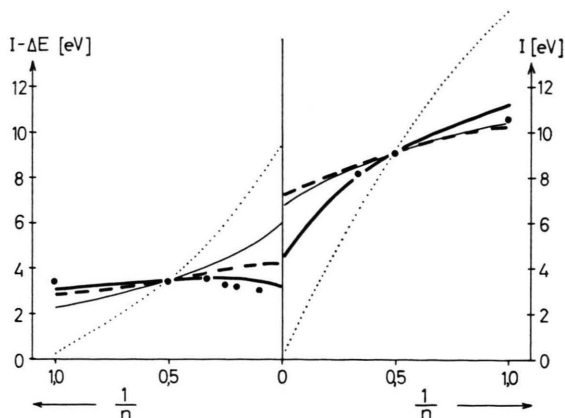


Abb. 5.  $I$  und  $(I - \Delta E)$  als Funktion von  $1/n$  für die Reihe der Polyene ( $n$  = Anzahl der Doppelbindungen). Experimentell: Kreise. Theoretisch: —  $\omega_{rs}$ -Methode ( $D=2,5$ ), - - - - POPLE-Methode ( $D=2,5$ ), — HÜCKEL-Methode, ·····  $\omega$ -Methode ( $\omega=1,4$ ).

in Abhängigkeit von  $1/n$  ( $n$  = Anzahl der Doppelbindungen der betrachteten Polyene) dargestellt. Die eingeklammerten Werte für  $(I - \Delta E)$  in Spalte 13 von Tab. 7 wurden erhalten, indem die experimentell bestimmten Anregungsenergien von den Ionisierungsenergien abgezogen wurden, die sich nach der  $\omega_{rs}$ -Methode ergeben.

Es zeigt sich, daß die Werte, die nach der  $\omega_{rs}$ - und nach der POPLE-Methode erhalten werden, in Einklang mit den experimentellen Werten stehen, während die HÜCKEL-Methode und die  $\omega$ -Methode versagen. Andererseits ist ersichtlich, daß offenbar bereits die Berücksichtigung der Elektronenabstoßung im HARTREE-Feld völlig ausreicht und es nicht erforderlich ist, zusätzliche Elemente in die LCAO-Theorie aufzunehmen; Versuche, das SCHEIBESCHE Phänomen durch Hinzunahme von  $3 p_z$ -Orbitalen zu deuten<sup>28, 29</sup>, haben zu Widersprüchen geführt (zu der Aussage, daß bei Zugrundelegung der für die Deutung des Phänomens nötigen Parameter die Querausdehnung der  $\pi$ -Elektronenwolke abnimmt, wenn das Molekül vom Grundzustand  $N$  in den angeregten Zustand  $V$  übergeht<sup>30</sup>).

Die Rechnungen wurden am Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt (IBM 7094), ausgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>26</sup> a) G. HOHLNEICHER u. G. SCHEIBE, Tetrahedron **19** (Suppl. 2), 189 [1963]. — b) G. SCHEIBE u. D. BRÜCK, Z. Elektrochem. **54**, 403 [1950]. — c) G. SCHEIBE, D. BRÜCK u. F. DÖRR, Chem. Ber. **85**, 867 [1952]. — d) G. SCHEIBE, J. KERN u. F. DÖRR, Z. Elektrochem. **63**, 117 [1959]. — e) G. SCHEIBE, Chimia **15**, 10 [1961].

<sup>27</sup> J. A. POPLE, Proc. Phys. Soc. London A **68**, 81 [1955].

<sup>28</sup> H. HARTMANN, Z. Naturforschg. **15 a**, 993 [1960].

<sup>29</sup> E. RUCH, Z. Naturforschg. **16 a**, 808 [1961].

<sup>30</sup> F. F. SEELIG u. H. KUHN, Z. Naturforschg. **18 a**, 1191 [1963].

## Anhang A

## Numerische Rechnungen

Für die in den Abschnitten I und II behandelten Probleme wurden Fortran II-Programme erstellt; die Lösung der Säkulargleichungen (3) erfolgte nach der JACOBI-Methode, und zwar wurde das Unterprogramm HDIAG der IBM-Share-Bibliothek (Share-Nr. F2 MIFHD 13-705) benutzt. Bei den SCF-Rechnungen wurde von der HÜCKEL-Näherung (alle Bindungslängen gleich) ausgegangen; mit den dabei erhaltenen  $P_{rs}$ -Werten wurde die neue  $H_{rs}$ -Matrix berechnet. Es zeigte sich, daß es nicht immer zweckmäßig ist, beim folgenden Iterationsschritt diese neu berechnete  $H_{rs}$ -Matrix zugrunde zu legen; in der  $\omega$ -Methode ( $\omega=1,4$ ) und in der  $\omega_{rs}$ -Methode (hier allerdings nur im Fall  $D=1,0$ ) konvergieren die in den einzelnen Schritten erhaltenen Werte oft nicht. Im Fall der  $\omega$ -Methode haben ETTINGER<sup>13</sup> und COULSON und WILLE<sup>31</sup> diese Schwierigkeit dadurch umgangen, daß sie im  $i$ -ten Iterationsschritt eine  $H_{rs}$ -Matrix einsetzen, die durch Mittelung der in den Schritten ( $i-1$ ) und ( $i-2$ ) erhaltenen  $P_{rs}$ -Werte entsteht. In gleicher Weise wurde in der  $\omega_{rs}$ -Methode vorgegangen; die Zahl der erforderlichen Iterationsschritte ließ sich dadurch stark vermindern, und in allen betrachteten Fällen wurden selbstkonsistente Werte erhalten<sup>31a</sup>. Die Rechnung wurde abgebrochen, wenn sich die Elemente der  $H_{rs}$ -Matrix bei zwei aufeinanderfolgenden Iterationsschritten um weniger als  $5 \cdot 10^{-4} \beta_0$  unterschieden. Im Fall der POPLÉ-Methode wurde umgekehrt dann eine schnellere Konvergenz beobachtet, wenn die  $H_{rs}$ -Werte nicht gemittelt wurden.

## Anhang B

## Begründung von (36)

Für alternierende Kohlenwasserstoffe ( $M=N$ ;  $Z_r=1$ ;  $h_r=0$ ) ist nach der HÜCKEL-Methode  $P_{rr}=1$ ; die sich nach der  $\omega_{rs}$ -Methode ergebenden selbstkonsistenten Werte von  $P_{rr}$  weichen nur wenig (2%–3%) von 1 ab, so daß man in erster Näherung  $P_{rr}=1$  setzen darf. Nach (15), (22), (24) gilt somit

$$H_{rr} \approx \alpha_0 - \omega_{rr} \frac{M-1}{M} \beta_0 + \omega_{rr} \sum_{s \neq r} \frac{1}{r_{rs}} \frac{d}{M} \beta_0. \quad (\text{B } 1)$$

Wie man an Hand von Beispielen zeigen kann, ist der Wert  $\varepsilon_z$ , den man nach (3) erhält, praktisch unabhängig davon, ob für ein betrachtetes Molekül die nach (B 1) berechneten Werte  $H_{rr}$  oder der Mittelwert  $\overline{H_{rr}}$  dieser Werte eingeführt werden; die Differenz

$$|(\varepsilon_z, H_{rr} \text{ nach (B1)} - \varepsilon_z, H_{rr} \text{ gemittelt}) \beta_0^{-1}|$$

ist bei den in Tab. B 1 aufgeführten Molekülen (mit  $D=2,5$ ) kleiner als 0,02. Mit dem Mittelwert  $\overline{H_{rr}}$

erhält man für die Orbitalenergie  $\varepsilon_z$

$$\varepsilon_z = \varepsilon_z, \text{HÜCKEL} - \alpha_0 + \overline{H_{rr}}. \quad (\text{B } 2)$$

Molekül	$\sum_{s \neq r} \frac{1}{r_{rs}} \frac{d}{M}$	Molekül	$\sum_{s \neq r} \frac{1}{r_{rs}} \frac{d}{M}$
Äthylen	0,37	Styrol	0,46
Butadien	0,45	Benzol	0,50
Hexatrien	0,43	Naphthalin	0,46
Oktetraen	0,39	Anthracen	0,41
Dekapentaen	0,36	Tetracen	0,38
		Triphenylen	0,40
Allyl-Radikal	0,44	Chrysen	0,39
Pentadienyl-Radikal	0,44	Perylen	0,39
Benzyl-Radikal	0,48	Coronen	0,37
		Pyren	0,42
		Phenanthren	0,42

Tab. B 1.

$\varepsilon_z, \text{HÜCKEL}$  ist diejenige Energie, die man nach Abschnitt I, 1 für den obersten besetzten  $\pi$ -Elektronenzustand erhält. Bei den in Tab. B 1 aufgeführten Molekülen besitzt der Mittelwert der Summe in (B 1) den praktisch konstanten Wert  $0,42 \beta_0 \pm 0,05 \beta_0$ . Damit folgt

$$\overline{H_{rr}} \approx \alpha_0 + \omega_{rr} \left[ \frac{1}{M} - 1 + 0,42 \right] \beta_0, \quad (\text{B } 3)$$

und durch Einsetzen in (B 2), (33) ergibt sich (36).

## Anhang C

## Begründung von (37)

Für alternierende Kohlenwasserstoffe ( $M=N$ ;  $Z_r=1$ ;  $h_r=0$ ) gilt nach der HÜCKEL-Methode  $P_{rr}=1$ , und nach (10) ist in der  $\omega$ -Methode daher

$$E_N = \left( \sum_{j=1}^N b_j \varepsilon_j, \text{HÜCKEL} \right)_{\text{Neutrale Molekül}}, \quad (\text{C } 1)$$

wobei sich die Energie  $\varepsilon_j, \text{HÜCKEL}$  nach der HÜCKEL-Methode ergibt.

Bei den entsprechenden Kationen ist  $P_{rr}$  kleiner als 1, und zwar gilt für den Mittelwert  $\overline{P_{rr, \text{Kation}}}$

$$\overline{P_{rr, \text{Kation}}} = \frac{M-1}{M}. \quad (\text{C } 2)$$

Die Summe der Orbitalenergien, die man für die Kationen erhält, wenn man in (10) an Stelle der tatsächlichen Werte  $\overline{P_{rr}}$  die Werte  $P_{rr}$  einsetzt, unterscheiden sich bei den in Tab. B 1 aufgeführten Molekülen um nur  $0,1 \beta_0$  bis  $0,2 \beta_0$ . Es ist daher gerechtfertigt, an Stelle von (10)

$$H_{rr, \text{Kation}} \approx \overline{H_{rr, \text{Kation}}} = \alpha_0 + \frac{1}{M} \omega \beta_0 \quad (\text{C } 3)$$

<sup>31</sup> C. A. COULSON u. F. WILLE, Tetrahedron **22**, 3549 [1966].

<sup>31a</sup> Im Fall der  $\omega$ -Methode wird trotz der Mittelung nicht immer Konvergenz beobachtet<sup>13</sup>.

zu setzen. Damit ergibt sich

$$E_K = \left( \sum_j b_j \varepsilon_j \right)_{\text{Neutralmolekül}}^{\text{HÜCKEL}} + (M-1) \frac{1}{M} \omega \beta_0, \quad (\text{C } 4)$$

und mit (34) erhält man (37).

(37) wurde auf Grund einer Störungsrechnung auch von EHRENSON<sup>12</sup> erhalten.

## Anhang D

Im obersten besetzten Zustand  $i$  (Energie  $\varepsilon_i$ , Wellenfunktion  $\psi_i$ ) befinden sich die Elektronen  $k$  und  $l$ ; in der HARTREE-Methode<sup>32</sup> gilt für die Anregung eines

<sup>32</sup> W. HUBER, G. SIMON u. H. KUHN, Z. Naturforschg. **17 a**, 99 [1962].

Elektrons aus dem Zustand  $i$  in den Zustand  $j$  (Energie  $\varepsilon_j$ , Wellenfunktion  $\psi_j$ )

$$\Delta E_{i \rightarrow j} = \sqrt{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)^2 + 2(\varepsilon_j - \varepsilon_i) K_{ij}} \quad (\text{D } 1)$$

$$\text{mit } K_{ij} = \int \psi_i(k) \psi_j(k) u \psi_i(l) \psi_j(l) d\tau_k d\tau_l. \quad (\text{D } 2)$$

Die Indizes  $k$  bzw.  $l$  gelten für Elektron  $k$  bzw.  $l$ .

(D 1) gilt für den Fall, daß der Zustand  $i$  von 2 Elektronen besetzt und der Zustand  $j$  unbesetzt ist; ferner wird vorausgesetzt, daß der betrachtete Elektronenübergang nicht mit anderen Elektronenübergängen gekoppelt ist.

Mit der LCAO-Approximation für  $\psi$  und den vereinfachenden Annahmen zur Auswertung der Elektronenabstoßungsintegrale (siehe Abschnitt I, 3) erhält man (41).

# Neue VB+CI-Berechnungen am LiH-Molekül\*

J. THORHALLSSON

Institut für Theoretische Physik der Universität Gießen

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1222—1228 [1967]; eingegangen am 23. März 1967)

Der Grundzustand des Moleküls wird mit einem aus 13 bzw. 7 Konfigurationen bestehenden Satz berechnet. Die Konfigurationen sind aus SLATER-Funktionen der vollen K- und L-Schale beider Atome aufgebaut. Die Abschirmzahlen werden variiert, und die Potentialkurve wird berechnet. Es wird festgestellt, daß, wie zu erwarten ist, ein 2s<sub>z</sub>-Hybrid an der Bindung maßgeblich beteiligt ist. Die Potentialkurve wird mit einer Funktion vom MORSE-Typ approximiert und daraus die spektroskopischen Daten gewonnen. Die Ergebnisse werden an Hand des HELLMANN-FEYNMAN- und des VIRIAL-Theorems diskutiert. Das Dipolmoment wird unter Berücksichtigung der Kernschwingungen berechnet.

## 1.1 Ansätze

Den bisher veröffentlichten VB+CI-Berechnungen des LiH-Moleküls bei festgehaltenen Kernen<sup>1</sup> ist allen gemeinsam, daß nur ein Teil der Einelektronenfunktionen der L-Schalen verwendet wurde. In Tab. 1 sind einige solche Berechnungen zusammengestellt, und zwar in zeitlicher Reihenfolge. Außer der Gesamtenergie und dem Dipolmoment sind auch die verwendeten Einelektronenfunktionen angegeben. Im Gegensatz zu den früheren Arbeiten wurden hier die Einelektronenfunktionen von SLA-

TER-Typ der vollen K- und L-Schale beider Atome verwendet, und zwar (siehe hierzu Abb. 1):

$$1s = \sqrt{k^3/\pi} \cdot e^{-kr},$$

$$2s = \sqrt{l^5/3} \pi \cdot e^{-lr} \cdot r,$$

$$\text{H: } x = \sqrt{l^5/\pi} \cdot e^{-lr} \cdot r \sin \vartheta \cos \varphi,$$

$$y = \sqrt{l^5/\pi} \cdot e^{-lr} \cdot r \sin \vartheta \sin \varphi,$$

$$z = \sqrt{l^5/\pi} \cdot e^{-lr} \cdot r \cos \vartheta,$$

$$1s' = \sqrt{k'^3/\pi} \cdot e^{-k'r'},$$

$$2s' = \sqrt{l'^5/3} \pi \cdot e^{-l'r'} \cdot r',$$

$$\text{Li: } x' = \sqrt{l'^5/\pi} \cdot e^{-l'r'} \cdot r' \sin \vartheta' \cos \varphi',$$

$$y' = \sqrt{l'^5/\pi} \cdot e^{-l'r'} \cdot r' \sin \vartheta' \sin \varphi',$$

$$z' = \sqrt{l'^5/\pi} \cdot e^{-l'r'} \cdot r' \cos \vartheta'.$$

Aus diesen wurden nach der VB-Methode alle SLATER-Determinanten der drei Strukturen Li-H, Li<sup>+</sup>H<sup>-</sup>, Li<sup>-</sup>H<sup>+</sup> aufgebaut. Dabei wurde an der geschlossenen

Verfasser	$E$ (at. E.)	$\mu$ (at. E.)	Funktionen
MILLER et al. <sup>2</sup>	- 7,975	—	1s, 2s, z, 1s'
KARO, OLSON <sup>3</sup>	- 7,994	- 2,38	1s, 2s, z, 1s'
PLATAS, MATSEN <sup>4</sup>	- 7,982	- 2,07	1s, 2s, z, 1s', z'

Tab. 1. Einige VB+CI-Berechnungen des LiH-Moleküls.

\* Auszug aus D 26.

<sup>1</sup> M. BORN u. J. R. OPPENHEIMER, Ann. Phys. Leipzig **84**, 457 [1927].

<sup>2</sup> J. MILLER, R. H. FRIEDMAN, R. P. HURST u. F. A. MATSEN,

J. Chem. Phys. **27**, 1385 [1957].

<sup>3</sup> A. M. KARO u. A. R. OLSON, J. Chem. Phys. **30**, 1232 [1959].

<sup>4</sup> O. PLATAS u. F. A. MATSEN, J. Chem. Phys. **29**, 965 [1958].