

a_l^* are infinite series in m , μ and λ . (49) we can replace by

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

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

$$\left(\begin{array}{c} 1/2 \\ 1 \end{array}\right) A_2^* = a_1^*,$$

$$\left(\begin{array}{c} 1/3 \\ 1 \end{array}\right) A_3^* = a_2^*,$$

$$\left(\begin{array}{c} 1/4 \\ 1 \end{array}\right) A_4^* + \left(\begin{array}{c} 1/2 \\ 2 \end{array}\right) A_2^* = a_3^*,$$

$$\left(\begin{array}{c} 1/5 \\ 1 \end{array}\right) A_5^* = a_4^*,$$

$$\left(\begin{array}{c} 1/6 \\ 1 \end{array}\right) A_6^* + \left(\begin{array}{c} 1/3 \\ 2 \end{array}\right) A_3^* + \left(\begin{array}{c} 1/2 \\ 3 \end{array}\right) A_2^* = a_5^*, \quad \text{etc.}$$

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

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

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

for β yield

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

The B_{ν}^* are again determined by the b_l^* .

Field Theory

The step from (23) to (24) to avoid ε -dependence and to get real eigenvalues is not applicable in field theory, because there occur only positive powers of ε ^{1, 5}. ε 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 ω -Methode

H. D. FÖRSTERLING und H. KUHN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

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

Electron repulsion and spin properties of π -electrons are explicitly considered in POPLE's SCF-theory; in the ω -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 (ω_{rs} -method), in which π -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 π -Elektronentheorien werden zur angenäherten Beschreibung der Elektronenzustände nur die π -Elektronen explizit behandelt. Die genaueren π -Elektronentheorien (z. B. POPLE-Methode¹) berücksichtigen sowohl die Abstoßung der π -Elektronen als auch die Antisymmetrieeigenschaften der π -Elektronenwellenfunktionen. Die einfachen π -Elektronentheorien (z. B. HÜCKELSche Theorie²) lassen beide Effekte unberücksichtigt und führen daher in vielen Fällen bei der Deutung von Moleküleigenschaften zu Diskrepanzen.

¹ J. A. POPLE, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 [1953].

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 wieweit 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.

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

In der ω -Methode^{3, 4} wird die Abstoßung der π -Elektronen in einfacher Weise berücksichtigt; der Ansatz enthält jedoch Annahmen, die sich nicht rechtfertigen lassen.

In der Elektronengasmethode wurde eine Theorie^{5, 6} beschrieben, die auf der HARTREE-Methode beruht, in der also die Abstoßung der π -Elektronen berücksichtigt, die Antisymmetriebedingung für die Wellenfunktionen aber vernachlässigt wird. Diese Theorie wird im folgenden auf die LCAO-Methode übertragen. Dieses Verfahren (ω_{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 ε_j und die Eigenfunktionen ψ_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, χ_r ist die Atomfunktion am Atom r , und $d\tau$ ist das Volumenelement. Die Eigenwerte ε_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

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

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

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

⁴ A. STREITWIESER, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4123 [1960].

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

⁶ 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.

1. HÜCKELSche Theorie

In der HÜCKELSchen Theorie² werden die Matrixelemente H_{rs} und S_{rs} nicht explizit berechnet, sondern als anpassungsfähige Parameter behandelt. Man setzt

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

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

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

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

α_0 , β_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 Autoren⁷⁻¹¹ 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 GOLEBIOWSKI⁹ verwendete Wert $a = 2,683 \text{ \AA}^{-1}$ zugrunde gelegt werden.

2. ω -Methode

In der HÜCKELSchen Theorie wird die Tatsache vernachlässigt, daß durch die Ansammlung von π -Elektronen an einem bestimmten Atom die Elektronegativität dieses Atoms gegenüber dem ungeladenen Zustand verändert wird. Die Anzahl der π -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 π -Elektronen besetzt.

Nach Vorschlägen von WHELAND, MANN³ und STREITWIESER⁴ wird der verschiedenen Verteilung der π -Elektronen auf die einzelnen Atome dadurch

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

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

⁹ C. A. COULSON u. A. GOLEBIOWSKI, Proc. Physic. Soc. **78**, 1310 [1961].

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

¹¹ 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 π -Elektronen, die das Atom r im neutralen Molekül an das π -Elektronensystem abgibt; ω 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 ω -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 ω -Methode ist die Tatsache vernachlässigt, daß sich nicht nur die π -Elektronendichte am Atom r , an dem sich das herausgegriffene π -Elektron gerade befindet, sondern auch die Dichten an den entfernteren Atomen auf H_{rr} auswirken^{11a}. Ferner ist nicht berücksichtigt, daß das herausgegriffene π -Elektron nicht im Feld seiner eigenen Ladung stehen kann, daß also nicht die Dichte aller π -Elektronen für das effektive Feld eines herausgegriffenen π -Elektrons maßgebend ist, sondern nur die Dichte der übrigen π -Elektronen.

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

3. ω_{rs} -Methode

Nach HARTREE^{14, 15} ist der HAMILTON-Operator H in (1)

^{11a} Von H. KUHN (Tetrahedron **19**, Suppl. 2, **88**, 389, 437 [1963]) wurde angeregt, die ω -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 (ω' -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 (ω'' -Methode); wegen dieser Beschränkung werden die Mängel der ω -Methode in den beiden Arbeiten nur teilweise beseitigt.

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

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

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

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

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 π -Elektrons mit den übrigen π -Elektronen l ; u ist die Abstoßungsenergie zweier π -Elektronen; das Zeichen $*$ am Summenzeichen bedeutet, daß in der Summe der Anteil, der vom betrachteten π -Elektron selbst herröhrt, nicht auftritt. Wegen (12 c) ist zur Berechnung jeder einzelnen Einelektronenwellenfunktion ψ_l ein anderer HAMILTON-Operator H in (1) einzusetzen. Das ist einerseits sehr umständlich, weil (1) so oft gelöst werden muß, wie π -Elektronen vorhanden sind; andererseits ist der erhaltene Satz von Funktionen nicht orthogonal.

Deshalb wird im folgenden anstelle von (12 c) näherungsweise

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

gesetzt^{6, 16}; N ist die Gesamtzahl der π -Elektronen des Systems; b_j hat dieselbe Bedeutung wie in (9). Der Faktor $(N-1)/N$ trägt der Tatsache Rechnung, daß das betrachtete π -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

^{11b} Siehe Abschnitt II, 2 und II, 4.

¹² S. EHRENSON, J. Physic. Chem. **66**, 706 [1962].

¹³ R. ETTINGER, Tetrahedron **20**, 1579 [1964].

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

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

¹⁶ H. PREUSS, Z. Naturforsch. **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:

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

- Alle Integrale in $H_{rs}^{(2)}$, deren Werte von der Überlappung zweier Orbitale abhängen, werden Null gesetzt.
- Alle übrigen Integrale in (13) werden so approximiert, daß man sich die Ladungsverteilungen in den Orbitalen und in den Atomrumpfen durch Punktladungen ersetzt denkt.
- 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 σ -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 sei¹⁷; x_r, y_r sind die Koordinaten vom Kern r , d ist der mittlere Abstand zweier π -Elektronen, die sich im selben Orbital befinden. Man approximiert d durch den doppelten Abstand eines $2p_z$ -Elektrons von der Molekülebene

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

¹⁸ N. S. HUSH u. J. A. POPEL, Trans. Faraday Soc. **51**, 600 [1955].

^{18a} 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 γ_{rs} , die von POPEL¹⁸ zugrunde gelegt wird, vergleichbar; in der nebenstehenden Tabelle sind die Werte e^2/r_{rs} und γ_{rs} in Abhängigkeit vom Abstand R_{rs} der Kerne r und s aufgeführt.

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

$|z|$ = 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 POPEL^{1, 18} zugrunde. Abweichend von dem Vorgehen POPLES wird das Medium der σ -Elektronen als polarisierbar angenommen [Annahme e)]¹⁷. Ferner wird r_{rs} nicht wie bei POPEL¹⁸ für $r = s$ und für die nächsten Nachbarn empirisch angepaßt, sondern im Anschluß an das Vorgehen in der Elektronengasmethode¹⁷ durch die einfache Näherung (15) approximiert; diese Näherung führt praktisch zu denselben Werten für die Elektronenabstoßungsintegrale^{18a}. Für weiter entfernte Atome r und s geht r_{rs} nach (15) wie bei POPEL in den Abstand R_{rs} der Kerne r und s über.

Nach den Annahmen c) und d) ergibt sich somit

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

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

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

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

Mit (9) ergibt sich aus (17 c)

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

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]	γ_{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

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 ω -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 π -Elektron im Feld aller positiven Atomrumpfe 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 ω -Methode. Diese beiden Vernachlässigungen lassen sich aber nicht begründen^{18b}. Zur Berechnung von ω_{rs} nach (20) werden die Werte $D = 2,5$ ¹⁷ und $\beta_0 = -2,4$ eV¹⁸ zugrunde gelegt. Damit erhält man im Fall $r = s$ $\omega_{rr} = 1,6$. Dieser Wert stimmt überraschend gut mit dem in der ω -Methode von STREITWIESER⁴ benutzten Wert $\omega = 1,4$ überein.

4. POPLE-Methode

Nach dem Verfahren von ROOHAAN¹⁹ wurde von POPLE¹ ein LCAO-SCF-Verfahren ausgearbeitet, das sowohl der Abstoßung der π -Elektronen als auch der Antisymmetrieverteilung 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 POPLES ab, erleichtert aber den Vergleich mit der in Abschnitt I.3 beschriebenen ω_{rs} -Methode.

^{18b} Beispielsweise ist im Fall von Azulen für Atom $r=6$ bzw. $r=1$ (Abb. 3) bei Berücksichtigung der Anteile aller Atome H_{rr}/β_0 um 0,4 bzw. 0,8 größer als bei alleiniger Berücksichtigung der Ladung an Atom r .

¹⁹ C. C. J. ROOHAAN, 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

Molekül	Bindung	l_{rs} (exp) [Å]	P_{rs} nach der ω_{rs} -Methode ($D = 2,5$)
Äthylen ^a	1 – 2	1,333	1,000
Butadien ^c	1 – 2	1,337	0,947
	2 – 3	1,483	0,319
Benzol ^d	1 – 2	1,397	0,666
	1 – 2	1,364	0,764
	2 – 3	1,415	0,552
	1 – 9	1,421	0,527
	9 – 10	1,418	0,561
Anthracen ^f	1 – 2	1,368	0,787
	2 – 3	1,419	0,522
	1 – 11	1,436	0,485
	9 – 11	1,399	0,624
	11 – 12	1,428	0,502
Triphenylen ¹	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
Chrysene ^f	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).

²⁰ M. J. S. DEWAR U. G. J. GLEICHER, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 685 [1965].

²¹ 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 ω_{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 GOLEBIIEWSKI⁹ 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 Bindungslängen-abhängigkeit 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 ω_{rs} -Methode mit $D = 2,5$. Führt man die entsprechenden Betrachtungen für die HÜCKEL-Methode, die ω -Methode ($\omega = 1,4$) und die POPPLE-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 σ -Elektronen als polarisierbar oder als nicht polarisierbar angenommen wird, wurden die Rechnungen nach der ω_{rs} -Methode und nach der POPPLE-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 ω_{rs} -Methode um maximal 0,02 von den in Tab. 1 gegebenen Werten ab, bei der POPPLE-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 POPPLE-Methode mit $D = 1,0$) die Beziehung (25) zu benutzen. Im Fall der POPPLE-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 LCAO-Methode benutzten Verfahren, die auf einer linearen $P_{rs} - l_{rs}$ -Abhängigkeit beruhen.

In ähnlicher Weise, wie hier beschrieben, wurde in der zweidimensionalen Elektronengasmethode vorgegangen⁶; dabei wurde zwischen der projizierten π -Elektronendichte P'_{rs} in der Mitte der Bindung $r - s$ und der Bindungslänge l_{rs} der Zusammenhang⁶

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

festgelegt. Um zu dieser Beziehung zu gelangen, wurden die Werte P'_{rs} unter Zugrundeziehung 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 π -Elektronensystem durch die Angabe der Kernkoordinaten und der Anzahl der π -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 ω_{rs} -Methode ($D = 2,5$) sind in Tabelle 2 den experimentellen Werten und den Resultaten anderer Methoden [HÜCKEL-Methode nach COULSON-GOLEBIIEWSKI (s. Anm.⁹); POPPLE-Methode nach DEWAR-GLEICHER

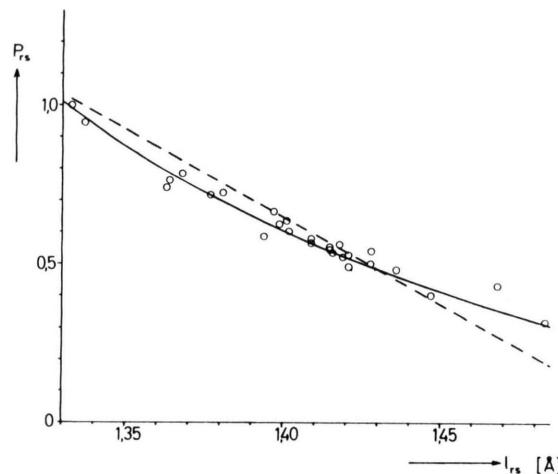


Abb. 1. ω_{rs} -Methode ($D=2,5$). Bindungsordnung P_{rs} als Funktion der Bindungslänge l_{rs} . Ausgezogene Kurve nach (25); gestrichelte Kurve nach COULSON und GOLEBIEWSKI⁹; Kreise: Werte für die Kohlenwasserstoffe in Tab. 1.

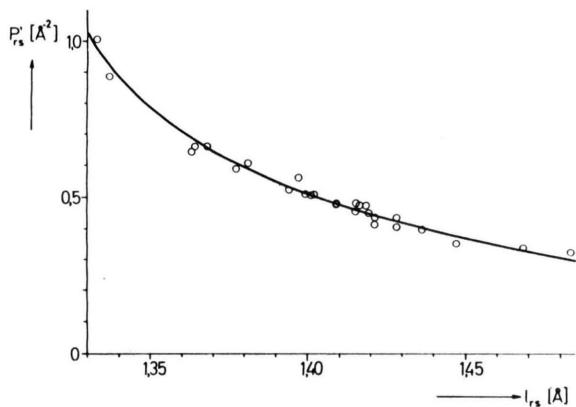
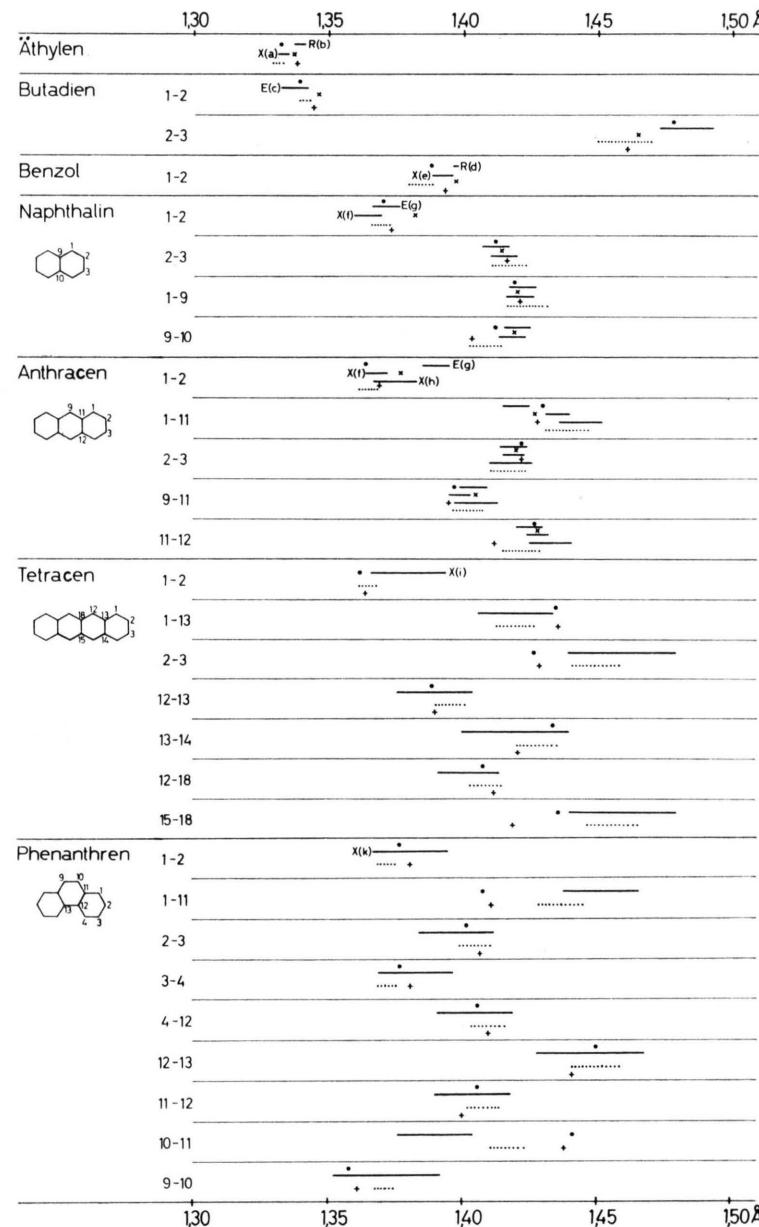
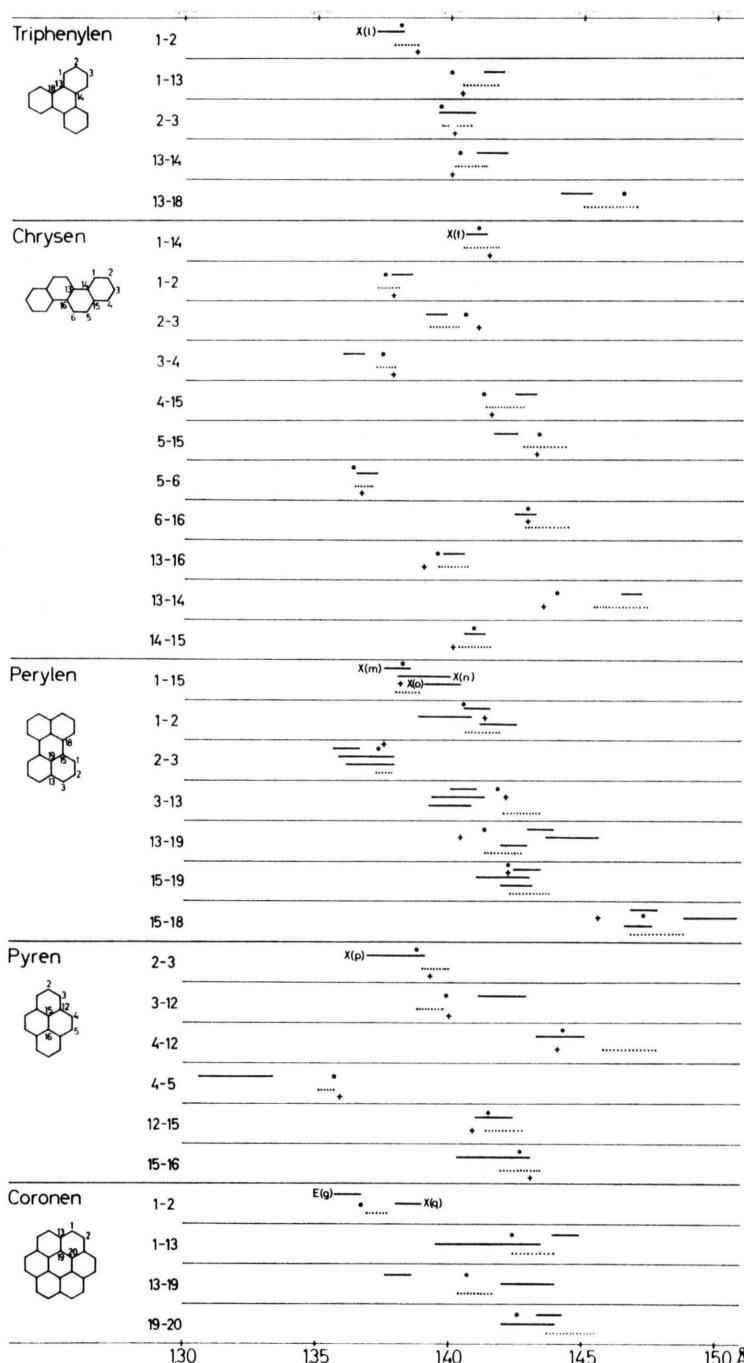
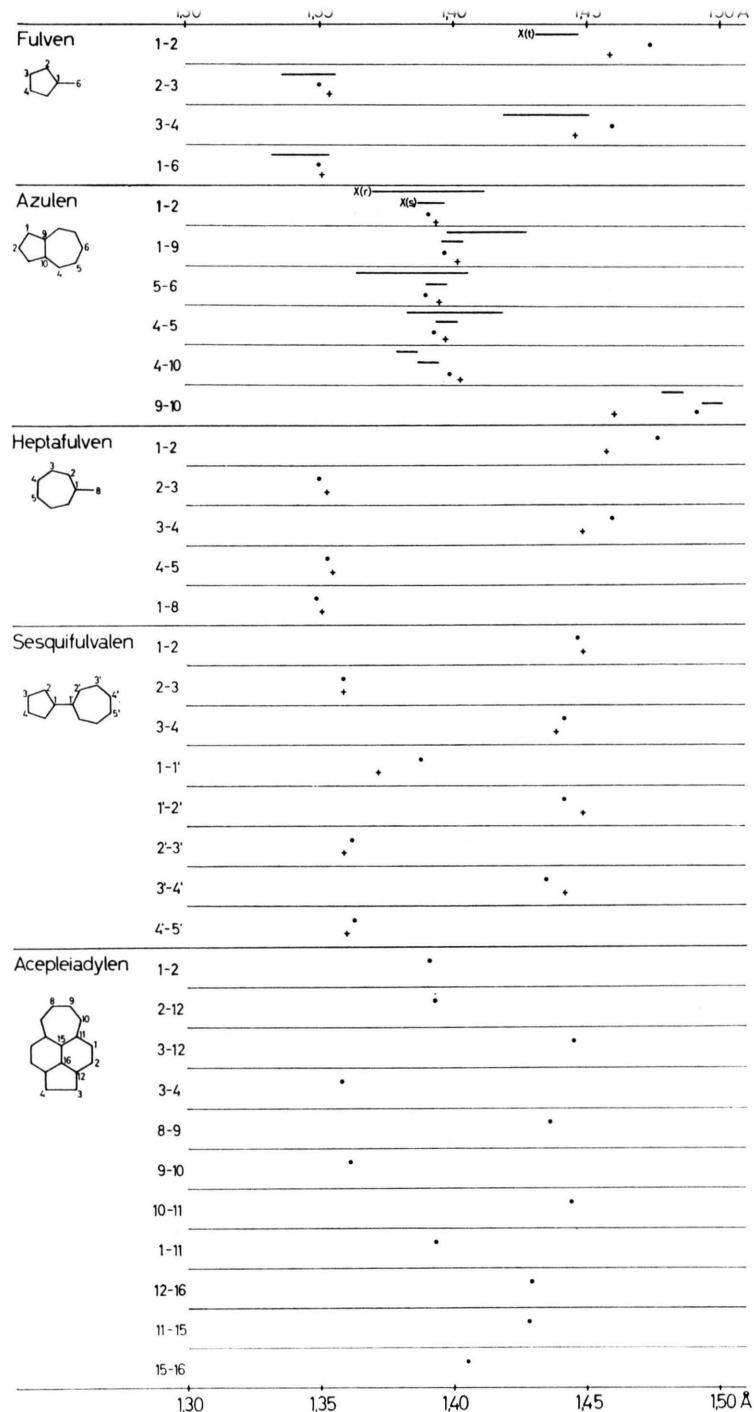


Abb. 2. Zweidimensionale Elektronengasmethode. Projizierte π -Elektronendichte P'_{rs} als Funktion der Bindungslänge l_{rs} . Ausgezogene Kurve nach (27); Kreise: Werte für die Kohlenwasserstoffe in Abb. 1 nach FÖRSTERLING et al.⁶.

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 einklammerten Buchstaben beziehen sich auf die Zitate in Tab. 2. Theoretisch: ● ω_{rs} -Methode ($D=2,5$), × Coulson und GOLEBIEWSKI⁹, + DEWAR^{20, 21}, ····· zweidimensionale Elektronengasmethode⁶. →





1	2 Bindung	3 ω_{rs} -Methode $D = 2,5$	4 COULSON und GOLEBIIEWSKI ⁹	5 DEWAR ^{20, 21}	6 El. Gasmeth. ⁶	7 Experiment
Äthylen	1—2	1,332	1,337	1,338	1,331	1,333 ^a 1,339 ^b
Butadien	1—2	1,339	1,346	1,344	1,341	1,337 ^c
	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 ^d 1,392 ^e
Naphthalin	1—2	1,370	1,382	1,373	1,369	1,364 ^f 1,371 ^g
	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 ^f 1,390 ^g 1,375 ^h
	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 ⁱ
	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 ^k
	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 ^l
	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 ^f
	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 ^m 1,390 ⁿ 1,397 ^o
	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 ^p
	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 ^q 1,362 ^g
	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 ω_{rs} -Methode $D = 2,5$	4 COULSON und GOLE- BIEWSKI ⁹	5 DEWAR ^{20, 21}	6 El. Gasmeth. ^w	7 Experiment
Fulven	1 — 2 2 — 3 3 — 4 1 — 6	1,474 1,350 1,460 1,350		1,459 1,354 1,446 1,351		1,439 ^t 1,346 1,435 1,343
Heptafulven	1 — 2 2 — 3 3 — 4 4 — 5 1 — 8	1,477 1,350 1,460 1,353 1,349		1,458 1,353 1,449 1,355 1,351		
Azulen	1 — 2 1 — 9 4 — 5 5 — 6 4 — 10 9 — 10	1,391 1,397 1,390 1,393 1,399 1,492		1,394 1,402 1,395 1,397 1,403 1,461		1,391 ^r 1,392 ^s 1,413 1,400 1,401 1,398 1,385 1,394 1,383 1,391 1,483 1,498
Sesquifulvalen	1 — 2 2 — 3 3 — 4 1 — 1' 1' — 2' 2' — 3' 3' — 4' 4' — 5'	1,447 1,359 1,442 1,388 1,442 1,362 1,435 1,363		1,449 1,359 1,439 1,372 1,449 1,359 1,442 1,360		
Acepleiadylen	1 — 2 2 — 12 3 — 12 3 — 4 8 — 9 9 — 10 10 — 11 1 — 11 12 — 16 11 — 15 15 — 16	1,391 1,393 1,445 1,358 1,436 1,361 1,444 1,393 1,429 1,428 1,405				
Hexatrien	1 — 2 2 — 3 3 — 4	1,341 1,468 1,349		1,346 ^u 1,458 ^v	1,35 ^u 1,47 ^v	
Oktatetraen	1 — 2 2 — 3 3 — 4 4 — 5	1,342 1,465 1,352 1,457		1,348 ^u 1,457 ^v	1,35 ^u 1,47 ^v	
Dekapentaen	1 — 2 2 — 3 3 — 4 4 — 5 5 — 6	1,342 1,464 1,353 1,453 1,355		1,349 ^u 1,456 ^v		
C ₂₀ -Polyen	1 — 2 2 — 3 3 — 4 4 — 5 5 — 6 6 — 7 7 — 8 8 — 9 9 — 10 10 — 11	1,342 1,463 1,354 1,450 1,357 1,445 1,359 1,444 1,359 1,443		1,351 ^u 1,454 ^v		

Tab. 2. Berechnete und experimentell bestimmte Bindungslängen von Kohlenwasserstoffen in Å.
(Fußnoten a — w auf S. 1214.)

Fußnoten zu Tabelle 2

- ^a L. S. BARTELL u. R. A. BONHAM, J. Chem. Phys. **31**, 400 [1959].
^b J. M. DOWLING u. B. P. STOICHEFF, Canad. J. Phys. **37**, 703 [1959].
^c A. ALMENNINGEN, C. BASTIANSEN u. M. TRÆTTEBERG, Acta Chem. Scand. **12**, 1221 [1959].
^d B. P. STOICHEFF, Canad. J. Phys. **32**, 339 [1954].
^e E. G. COX, D. W. J. CRUICKSHANK u. J. A. S. SMITH, Nature **175**, 766 [1955].
^f D. W. J. CRUICKSHANK u. R. A. SPARKS, Proc. Roy. Soc. London A **258**, 270 [1960].
^g O. BASTIANSEN u. P. N. SKANCKE, Advances in Chem. Phys. Vol. III, Intersc. Publ., New York—London 1961.
^h R. MASON, Acta Cryst. **17**, 547 [1964].
ⁱ R. B. CAMPBELL, J. M. ROBERTSON u. J. TROTTER, Acta Cryst. **15**, 289 [1962].
^k J. TROTTER, Acta Cryst. **16**, 605 [1963].
^l F. R. AHMED u. J. TROTTER, Acta Cryst. **16**, 503 [1963].
^m A. W. HANSON, Acta Cryst. **16**, 1147 [1963].
ⁿ J. C. A. BOYENS u. F. H. HERBSTein, J. Phys. Chem. **69**, 2160 [1965].
^o A. CAMERMAN u. J. TROTTER, Proc. Roy. Soc. London A **279**, 129 [1964].
^p A. CAMERMAN u. J. TROTTER, Acta Cryst. **18**, 636 [1965].
^q J. M. ROBERTSON u. J. G. WHITE, J. Chem. Soc. London **607**, 935 [1945].
^r J. M. ROBERTSON, H. M. M. SHEARER, G. A. SIM u. D. G. WATSON, Acta Cryst. **15**, 1 [1962].
^s A. W. HANSON, Acta Cryst. **19**, 19 [1965].
^t N. NORMAN u. B. POST, Acta Cryst. **14**, 503 [1961].
^u Mittelwert für alle Doppelbindungen.
^v Mittelwert für alle Einfachbindungen.
^w F. BÄR, W. HÜBER, G. HANDSCHIG, H. MARTIN u. H. KUHN, J. Chem. Phys. **32**, 470 [1960].

(s. Anm. 20, 21); zweidimensionale Elektronengasmethode nach FÖRSTERLING—HÜBER—KUHN⁶] gegenübergestellt. In Abb. 3 sind die berechneten und die experimentellen Werte graphisch dargestellt, wobei die Fehler der experimentellen Werte durch ausgezogene Linien, die Fehler der Werte nach der Elektronengasmethode (diese sind durch das numerische Näherungsverfahren zur Lösung der zweidimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung bedingt⁶) durch punktierte Linien angedeutet sind. Die Ergebnisse, die nach den verschiedenen Verfahren erhalten werden, unterscheiden sich in den meisten Fällen nur wenig. Nach der ω_{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 Å, im Fall von Azulen um 0,03 Å); diese Werte stimmen mit den experimentellen Werten und mit den Werten nach der Elektronengasmethode besser überein. Dieses Ergebnis ist auf die Verwendung von (25) anstelle einer linearen P_{rs}/l_{rs} -Abhängigkeit zurückzuführen.

2. Dipolmomente

Bei dem neutralen Molekül eines nicht alternierenden Kohlenwasserstoffs sind die Elektronenzahlen P_{rr} von Z_{rr} verschieden, und es kann daher ein den π -Elektronen zuzuschreibendes Dipolmoment μ_{π} resultieren. 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 μ_{π} wurden nach der HÜCKEL-Methode, der ω -Methode ($\omega = 1,4$), der ω_{rs} -Methode ($D = 2,5$) und der POPPLE-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 μ_{π} unter der Voraussetzung berechnet, daß die π -Elektronen im Medium der σ -Elektronen und des Lösungsmittels eingebettet sind und daß diesen Medien die Dielektrizitätskonstante $D = 2,5$ zugeschrieben wird. Dieses Dipolmoment μ_{π} ist vom Dipolmoment des Moleküls im Vakuum aus zwei Gründen verschieden. Bringt man das Molekül ins Vakuum, so tritt durch die Polarisation des Mediums der σ -Elektronen im Feld des Dipols μ_{π} ein zusätzliches Dipolmoment auf, das μ_{π} entgegengerichtet ist. [Unter der vereinfachenden Annahme, daß die π -Elektronen von einem kugelförmigen σ -Medium umgeben sind, ist dadurch das Gesamtmoment²² $\mu = 3 \mu_{\pi} / (2 + D)$.] Durch das Feld dieses Zusatzdipols wird umgekehrt die π -Elektronenwolke polarisiert und damit μ_{π} um einen Betrag verändert, der durch die π -Elektronenpolarisierbarkeit gegeben ist. Um die dadurch sich ergebenden Komplikationen zu vermeiden, berechnen wir hier nicht das Dipolmoment des Moleküls im Vakuum, sondern vergleichen den berechneten Wert μ_{π} mit einem μ -Wert, der nach folgender Überlegung aus DK-Messungen gewonnen wird.

Man denkt sich das betrachtete Molekül im Lösungsmittel der Dielektrizitätskonstanten D_{LM} gelöst und beschreibt die σ -Elektronen als polarisierbares Medium derselben Dielektrizitätskonstanten. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes E gilt²³

²² H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, University Press, Oxford 1949.

²³ A. SCHWEIG u. C. REICHARDT, Z. Naturforsch. **21a**, 1373 [1966].

r	HÜCKEL-Methode	ω -Methode $\omega = 1,4$	ω_{rs} -Methode $D = 2,5$	POPLE-Methode $D = 2,5$	r	HÜCKEL-Methode	ω -Methode $\omega = 1,4$	ω_{rs} -Methode $D = 2,5$	POPLE-Methode $D = 2,5$					
<i>Azulen</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					
μ_{π}	5,6	3,8	3,3	3,5	4'	-0,108	-0,071	-0,053	-0,034					
<i>Fulven</i>														
1	0,029	-0,013	0,054	0,013	μ_{π}	15,8	10,6	7,3	6,5					
2	0,042	0,033	0,054	0,035	<i>Sesquifulvalen</i>									
3	0,038	0,024	0,017	0,018	1	0,176	0,106	0,102	0,105					
6	-0,190	-0,101	-0,197	-0,119	2	0,150	0,105	0,097	0,070					
μ_{π}	2,4	1,4	2,1	1,5	3	0,160	0,106	0,044	0,061					
<i>Heptafulven</i>														
1	-0,013	0,013	0,049	-0,004	1'	-0,146	-0,094	-0,070	-0,124					
2	-0,020	-0,017	-0,017	-0,019	2'	-0,095	-0,067	-0,045	-0,037					
3	-0,017	-0,009	-0,004	-0,005	3'	-0,120	-0,078	-0,060	-0,051					
4	-0,019	-0,015	-0,014	-0,009	4'	-0,108	-0,071	-0,053	-0,034					
8	0,124	0,069	0,020	0,071	μ_{π}	15,8	10,6	7,3	6,5					
μ_{π}	1,8	1,2	0,7	1,0	<i>Acepleiadylen</i>									

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

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

D_L = Dielektrizitätskonstante der Lösung,
 N_0 = Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit,
 k = BOLTZMANN-Konstante,
 T = absolute Temperatur,
 b_{π} = Polarisierbarkeit der π -Elektronen.

Daraus ergibt sich

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

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

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

Das Dipolmoment μ_{π} ergibt sich, indem man zu kleinen Konzentrationen übergeht, als

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

mit

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

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

γ = Gewichtsbruch der Lösung,

M_G = Molmasse des Gelösten,

ρ_{LM} = Dichte des Lösungsmittels,

N_M = AVOGADROSche Zahl.

Molekül	HÜCKEL-Methode	ω -Methode $\omega = 1,4$	ω_{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. μ_{π} (in DEBYE) für einige Kohlenwasserstoffe.

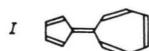
* Experimentelle Werte gemäß (32) nach Meßdaten in der Literatur (Azulen: A. G. ANDERSON, J. R. u. B. M. STECKLER, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4941 [1959]; Fulven: G. W. WHELAND u. D. E. MANN, J. Chem. Phys. 17, 264 [1949]; Acepleiadylen: D. A. PITTS, A. J. PETRO u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5633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

** Wert für 6,6-Dimethylfulven.

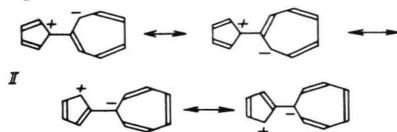
Für Azulen, Fulven, Heptafulven, Sesquifulvalen und Acepleiadulen sind die berechneten Werte für μ_π in Tab. 4 zusammengestellt; für Azulen, 6,6-Dimethylfulven und Acepleiadulen wurden die experimentellen Werte für μ_π gemäß (32) aus Literaturwerten bestimmt; diese Werte sind ebenfalls in Tab. 4 aufgeführt.

Es zeigt sich, daß nach der ω_{rs} -Methode und nach der POPPLE-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 ω -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-Methode²⁴.

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 ω_{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
ω_{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.

²⁴ Im Vorangehenden wurde das Medium der σ -Elektronen als polarisierbar vorausgesetzt; nimmt man nach PARR, PARISER und POPPLE an, daß das Medium der σ -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 π -Elektronen mit dem des Gesamt moleküls identisch, und es können die berechneten Werte μ_π mit den üblicherweise auf das Vakuum bezogenen experimentellen Werte μ verglichen werden. Im Fall des Azulens erhält man nach der ω_{rs} -Methode ($D = 1,0$) $\mu_\pi = 1,9$ DEBYE, nach der POPPLE-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 ω_{rs} -Methode) ist die Ladeverteilung ausgeglichen; 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 zu²

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

wobei ε_z die Energie des obersten besetzten π -Elektronenzustandes ist. Nach dem Theorem von KOOPMAN²⁵ wird in der HARTREE-FOCK- und in der HARTREE-Methode die Energie des obersten besetzten π -Elektronenzustandes der Ionisierungsenergie gleichgesetzt, es gilt also ebenfalls (33).

In der ω -Methode wird I als Differenz der Gesamt- π -Elektronenenergien von neutralem Molekül (E_N) und dem entsprechenden Kation (E_K) berechnet⁴.

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

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

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

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

^{24a} R. PARISER, J. Chem. Phys. **25**, 1112 [1956].

^{24b} A. JULG, J. Chim. Physique **52**, 377 [1955].

^{24c} A. G. ANDERSON u. B. M. STECKLER, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4941 [1959].

^{24d} H. J. TOBLER, A. BANDER u. Hs. H. GÜNTHER, J. Mol. Spectr. **18**, 239 [1965].

²⁵ PER-OLOV 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 Neutralmolekül besitzt. Die erhaltenen Werte für I sind deshalb nur mit experimentellen Werten für die vertikalen Ionisierungsenergien² vergleichbar.

Es sei betont, daß die Annahme (35) nur im Fall der völligen Vernachlässigung der π -Elektronenwechselwirkung gerechtfertigt ist; in der ω -Methode wird aber die Abstoßung der π -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 ω -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 POPEL-Methode erhält man nach (33) die Ionisierungsenergien von Molekülen mit abgeschlossenen π -Elektronenschalen; nach POPEL¹⁸ wird die Ionisierungsenergie eines Radikals der Energie des ersten unbesetzten π -Elektronenzustandes des entsprechenden Kations gleichgesetzt; zur Berechnung dieser Energie werden wie in der ω -Methode die selbstkonsistenten Bindungslängen des Neutralmoleküls zugrunde gelegt; diese wiederum ergeben sich, wenn man in die Grundgleichungen für *open shell*-Systeme die Bindungslängenabhängigkeit in entsprechender Weise einführt wie in (25)^{25a}.

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

nach der HÜCKEL-Methode, der ω -Methode ($\omega = 1,4$), der POPEL- und der ω_{rs} -Methode ($D = 2,5$ und $D = 1,0$) berechnet. Die Resultate sind in Tab. 6 zusammen mit den experimentellen Werten I_{exp} aufgeführt und in den Abb. 4 a – f dargestellt²⁶. 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 ω -Methode ($\omega = 1,4$) bzw. nach der ω_{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).

ω_{rs} -Methode:

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

ω -Methode:

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

In (36), (37) bedeutet $\varepsilon_{z, HÜCKEL}$ die Energie des obersten besetzten π -Elektronenzustandes des Neutralmoleküls, 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 $\omega_{rs} = 1,6$ (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 ω -Methode bei der Beschreibung der Ionisierungsenergien erzielt, beruhen also offenbar darauf, daß die willkürlichen Annahmen (10) und (35) zusammengenommen zufällig den Formalismus der ω_{rs} -Methode

^{25a} Die Grundgleichungen für *open shell*-Systeme werden von POPEL^{25b} angegeben; man führt dort [Gleichungen (2.11) bzw. (2.12)] die Beziehungen (7b), (8) sinngemäß ein.

^{25b} A. BRICKSTOCK u. J. A. POPEL, Trans. Faraday Soc. **50**, 901 [1954].

²⁶ Die experimentellen Werte I_{exp} gelten für die Ionisierung im Vakuum; die nach der ω_{rs} - bzw. POPEL-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_{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

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 ΔI für alle betrachteten Moleküle gleich groß sei. Die Ionisierungsenergie ist also im Vakuum um den konstanten Betrag ΔI 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_{exp} und $(I + \alpha_0)/\beta_0$ besteht.

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

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

1 $1/n$	2 Molekül	3 HÜCKEL-Methode		4 ω -Methode		6 ω_{rs} -Methode		8 POPLE-Methode		11 Experiment ⁺ I	12 ΔE	13 $I - \Delta E$
		I	$I - \Delta E$	I	$I - \Delta E$	I	$I - \Delta E$	I	$I - \Delta E$			
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 ₂₀ -Polyen	7,45	5,21	2,14	7,98	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 ω -Methode ($\omega = 1,4$), der ω_{rs} -Methode ($D = 2,5$) und der POPLE-Methode ($D = 2,5$).* Unter Verwendung der I -Werte nach der ω_{rs} -Methode.+ Literatur siehe Tab. 6 und SCHEIBE^{26a}.

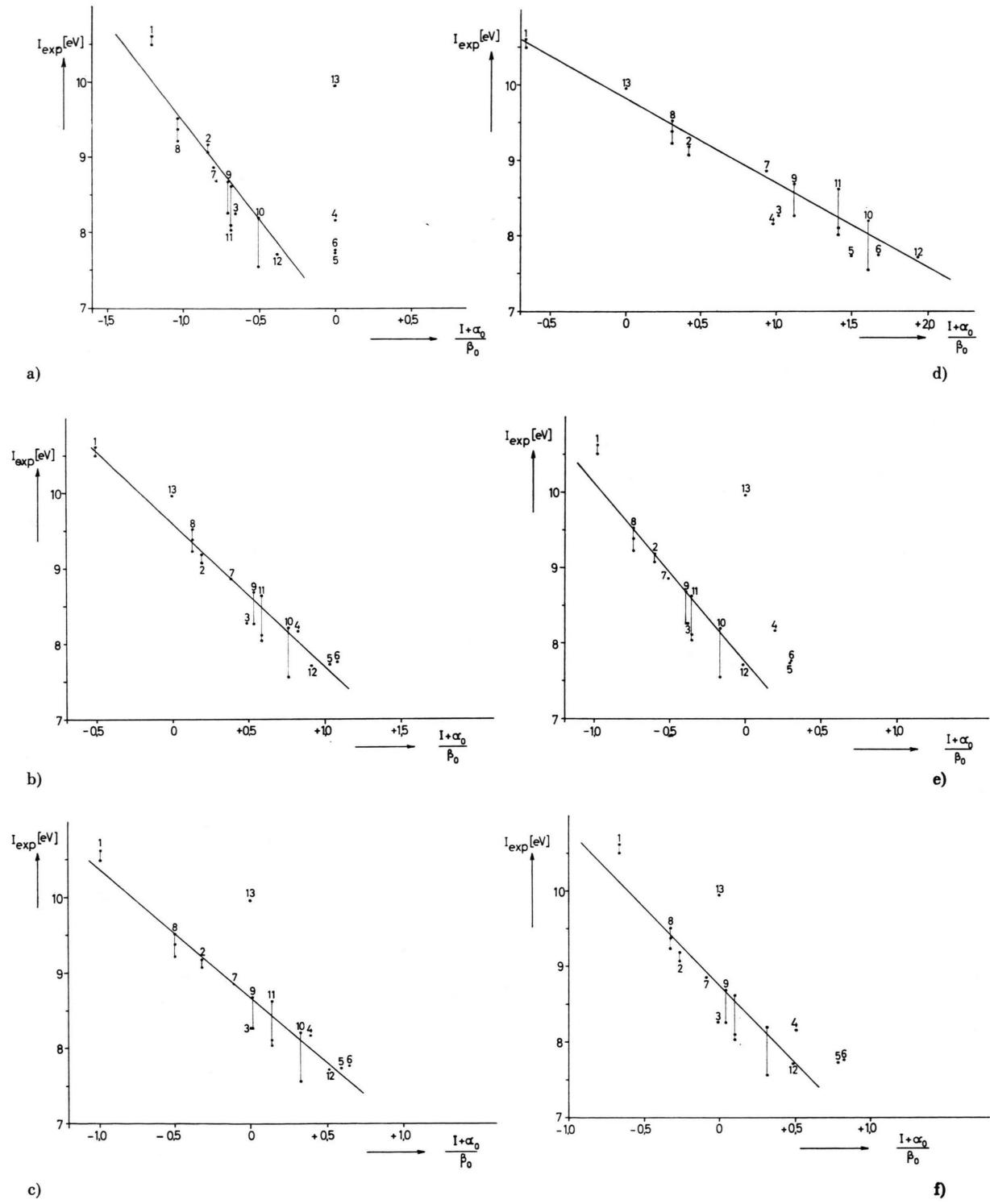


Abb. 4. I_{exp} als Funktion von $(I + \alpha_0) / \beta_0$. a) HÜCKEL-Methode, b) ω -Methode ($\omega = 1,4$, c) ω_{rs} -Methode ($D = 2,5$), d) ω_{rs} -Methode ($D = 1,0$), e) Pople-Methode ($D = 2,5$), f) Pople-Methode ($D = 1,0$). Die Zahlen beziehen sich auf die Kohlenwasserstoffe in Tab. 6.

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

4. SCHEIBESches Phänomen

Nach SCHEIBE^{26a-e} ist bei einer Anzahl von π -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 ΔE 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 ω -Methode ($\omega = 1,4$), ω_{rs} -Methode und der POPLE-Methode (jeweils $D = 2,5$) wurden die Werte I und ($I - \Delta E$) berechnet; die Anregungsenergien ΔE ergeben sich nach der HÜCKEL-Methode und nach der ω -Methode als Differenz der entsprechenden Orbitalenergien; im Fall von Molekülen mit abgeschlossenen Elektronenschalen gilt in der ω_{rs} -Methode für den Übergang eines π -Elektrons vom Orbital i in das Orbital j , falls die Kopplung mit anderen π -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-Methode²⁷ bei Vernachlässigung der Konfigurationswechselwirkung

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

mit

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

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

Die Parameter α_0 und β_0 wurden so angepaßt, daß im Fall von Butadien die experimentellen und berechneten Werte von I und ($I - \Delta E$) übereinstimmten; die erhaltenen Werte für die Reihe der Polyene sind in Tab. 7 zusammengestellt. In Abb. 5 sind die berechneten und die experimentell bestimmten Werte

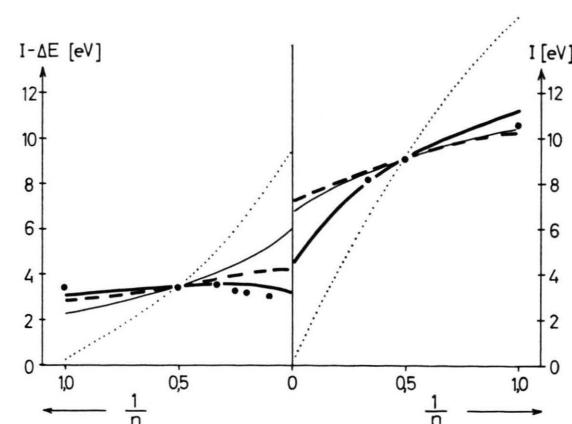


Abb. 5. I und ($I - \Delta E$) als Funktion von $1/n$ für die Reihe der Polyene (n = Anzahl der Doppelbindungen). Experimentell: Kreise. Theoretisch: ω_{rs} -Methode ($D = 2,5$), POPLE-Methode ($D = 2,5$), HÜCKEL-Methode, ω -Methode ($\omega = 1,4$).

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 ω_{rs} -Methode ergeben.

Es zeigt sich, daß die Werte, die nach der ω_{rs} - und nach der POPLE-Methode erhalten werden, in Einklang mit den experimentellen Werten stehen, während die HÜCKEL-Methode und die ω -Methode versagen. Andererseits ist ersichtlich, daß offenbar bereits die Berücksichtigung der Elektronenabstößung 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^{28, 29}, haben zu Widersprüchen geführt (zu der Aussage, daß bei Zugrundelegung der für die Deutung des Phänomens nötigen Parameter die Querausdehnung der π -Elektronenwolke abnimmt, wenn das Molekül vom Grundzustand N in den angeregten Zustand V übergeht³⁰).

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

²⁶ 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].

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

²⁸ H. HARTMANN, Z. Naturforsch. **15 a**, 993 [1960].

²⁹ E. RUCH, Z. Naturforsch. **16 a**, 808 [1961].

³⁰ F. F. SEELIG u. H. KUHN, Z. Naturforsch. **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 ω -Methode ($\omega = 1,4$) und in der ω_{rs} -Methode (hier allerdings nur im Fall $D = 1,0$) konvergieren die in den einzelnen Schritten erhaltenen Werte oft nicht. Im Fall der ω -Methode haben ETTINGER¹³ und COULSON und WILLE³¹ 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 ω_{rs} -Methode vorgegangen; die Zahl der erforderlichen Iterations schritte ließ sich dadurch stark vermindern, und in allen betrachteten Fällen wurden selbstkonsistente Werte erhalten^{31a}. Die Rechnung wurde abgebrochen, wenn sich die Elemente der H_{rs} -Matrix bei zwei aufeinander folgenden Iterationsschritten um weniger als $5 \cdot 10^{-4} \beta_0$ unterschieden. Im Fall der POPLE-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 ω_{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

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

Wie man an Hand von Beispielen zeigen kann, ist der Wert ε_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 ε_z

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

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
Oktatetraen	0,39	Anthracen	0,41
Dekapentaen	0,36	Tetracen	0,38
Allyl-Radikal	0,44	Triphenylen	0,40
Pentadienyl- Radikal	0,44	Chrysene	0,39
Benzyl-Radikal	0,48	Perylen	0,39
		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 π -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

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

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 ω -Methode daher

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

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 $\overline{P_{rr, \text{Kation}}}$

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

Die Summe der Orbitalenergien, die man für die Kationen erhält, wenn man in (10) an Stelle der tatsächlichen Werte 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)

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

^{31a} Im Fall der ω -Methode wird trotz der Mittelung nicht immer Konvergenz beobachtet¹³.

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

zu setzen. Damit ergibt sich

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

und mit (34) erhält man (37).

(37) wurde auf Grund einer Störungsrechnung auch von EHRENSON¹² erhalten.

Anhang D

Im obersten besetzten Zustand i (Energie ε_i , Wellenfunktion ψ_i) befinden sich die Elektronen k und l ; in der HARTREE-Methode³² gilt für die Anregung eines

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

Elektrons aus dem Zustand i in den Zustand j (Energie ε_j , Wellenfunktion ψ_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 ψ und den vereinfachenden Annahmen zur Auswertung der Elektronenabstoßungsintegrale (siehe Abschnitt I, 3) erhält man (41).

Neue VB+CI-Berechnungen am LiH-Molekül*

J. THORHALSSON

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,z-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 VIRAL-Theorems diskutiert. Das Dipolmoment wird unter Berücksichtigung der Kernschwingungen berechnet.

1.1 Ansätze

Den bisher veröffentlichten VB+CI-Berechnungen des LiH-Moleküls bei festgehaltenen Kernen¹ 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):

$$\begin{aligned} \text{H:} \quad 1s &= \sqrt{k^3/\pi} \cdot e^{-kr}, \\ &2s = \sqrt{l^5/3} \cdot \pi \cdot e^{-lr} \cdot r, \\ &x = \sqrt{l^5/\pi} \cdot e^{-lr} \cdot r \sin \vartheta \cos \varphi, \\ &y = \sqrt{l^5/\pi} \cdot e^{-lr} \cdot r \sin \vartheta \sin \varphi, \\ &z = \sqrt{l^5/\pi} \cdot e^{-lr} \cdot r \cos \vartheta, \\ \text{Li:} \quad 1s' &= \sqrt{k'^3/\pi} \cdot e^{-k'r'}, \\ &2s' = \sqrt{l'^5/3} \cdot \pi \cdot e^{-l'r'} \cdot r', \\ &x' = \sqrt{l'^5/\pi} \cdot e^{-l'r'} \cdot r' \sin \vartheta' \cos \varphi', \\ &y' = \sqrt{l'^5/\pi} \cdot e^{-l'r'} \cdot r' \sin \vartheta' \sin \varphi', \\ &z' = \sqrt{l'^5/\pi} \cdot e^{-l'r'} \cdot r' \cos \vartheta'. \end{aligned}$$

Aus diesen wurden nach der VB-Methode alle SLATER-Determinanten der drei Strukturen Li—H, Li⁺H[—], Li[—]H⁺ aufgebaut. Dabei wurde an der geschlossenen

Verfasser	E (at. E.)	μ (at. E.)	Funktionen
MILLER et al. ²	— 7,975	—	1s, 2s, z, 1s'
KARO, OLSON ³	— 7,994	— 2,38	1s, 2s, z, 1s'
PLATAS, MATSEN ⁴	— 7,982	— 2,07	1s, 2s, z, 1s', z'

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

* Auszug aus D 26.

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

² J. MILLER, R. H. FRIEDMAN, R. P. HURST u. F. A. MATSEN,

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

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

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