

Konsequenzen einer abbildungstheoretischen Deutung von Hückel-Parametern für die Diskussion von Charge-Transfer-Effekten in Dreizentrensystemen

R. Brüggemann und J. Voitländer

Institut für Physikalische Chemie der Universität München

Z. Naturforsch. **34a**, 13–21 (1979); eingegangen am 20. Juli 1978

Herrn Prof. G.-M. Schwab zum 80. Geburtstag gewidmet

Interpretation of Hückel-Parameters by Means of a Mapping Concept: Consequences in the Discussion of Charge Transfer Effects in Three Centre Systems

The charge-transfer effects of systems of the general type A-B-B are investigated, A being the donor. The importance of a one-to-one correspondence between Hückel-parameters and parameters such as effective nuclear charges and bond distances is pointed out. By using charge-transfer effects as an example it is shown that non-uniqueness leads to difficulties in interpreting charge-transfer effects.

1. Einleitung

Nach Mulliken [1] können Molekülkomplexe im einfachsten Fall durch die Überlagerung von zwei Grenzstrukturen formuliert werden:

$$\psi = c_1 \psi(D, A) + c_2 \psi(D^+ - A^-). \quad (1)$$

Nach Murrell [2, 3] sollte die durch (1) nahegelegte Bezeichnung „Charge-Transfer (CT)“ weniger der Kennzeichnung von Molekülsystemen, als vielmehr der Charakterisierung von optischen Übergängen vorbehalten sein. Während nämlich die Bezeichnung „CT-Komplex“ auf das quantenmechanische Modell hinweist, gibt die Bezeichnung „CT-Übergang“ einen modellunabhängigen physikalischen Sachverhalt wieder.

Systeme, die sich sinnvoll durch (1) beschreiben lassen, sollten also durch den experimentell nachprüfbaren Sachverhalt, d.h. einen optischen Übergang mit Ladungsübertragung vom Donormolekül zum Akzeptormolekül, gekennzeichnet sein.

In einfachster Näherung sollten sie bereits durch

$$\begin{aligned} \psi_N &\approx \psi(D, A) && \text{Grundzustand,} \\ \psi_V &\approx \psi(D^+ - A^-) && \text{angeregter Zustand,} \end{aligned}$$

erfaßt werden können.

Die Wellenfunktion

$$\psi(D^+ - A^-)$$

weist neben der Ladungsübertragung auch eine Heitler-London-Struktur [1] (d.h. eine VB-Beschreibung der kovalenten Bindung) auf. Der

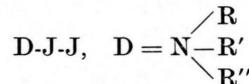
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Voitländer,
Institut für Physikalische Chemie der Universität München,
Sophienstraße 11, D-8000 München 2.

optische Übergang eines Charge-Transfer-Komplexes sollte also nicht nur durch eine Ladungsübertragung, sondern auch durch den Aufbau einer „Bindung“, zumindest aber von einer Bindungsverstärkung begleitet sein.

2. CT-Komplexe in einem einfachen HMO-Formalismus

Verwendet man zur Berechnung von Molekülkomplexen im Grundzustand einen MO-Ansatz, so wird die Bezeichnung „CT-Komplex“ anfechtbar [3]. Der physikalische Sachverhalt einer Ladungsübertragung bei optischer Anregung muß sich aber auch in einem MO-Bild wiederfinden lassen.

In einer MO-Rechnung an $n\sigma$ -Systemen des Typs



wurde untersucht, ob eine Definition von CT-Komplexen als Spezialfall von Molekülkomplexen sinnvoll ist [4]. (Untersuchungen an σ -Systemen im Rahmen des HMO-Formalismus sind erfolgreich durchgeführt worden, vgl. etwa [5–9].)

In [4] wurde die Auffassung von Murrell dahingehend erweitert, daß die CT-Absorption sowohl von einer

Ladungsübertragung Abk.: NL (Nur
Ladungsübertragung),

als auch von einer

Bindungsverstärkung Abk.: NB (Nur
Bindungsverstärkung)

begleitet sein sollte.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Dementsprechend wird ein Molekülkomplex D-J-J dann als CT-Komplex angesehen, wenn die als CT-Übergang identifizierte optische Anregung [5] nicht nur von einer Ladungsübertragung, sondern auch von einer Bindungsverstärkung begleitet wird. Im Rahmen der HMO-Rechnung wurden diese beiden Merkmale mit Hilfe der Elemente der Bindungsordnungsmatrix

$$P_{ij} = \sum_r c_{ir} c_{jr} L_r; \quad (2)$$

c_{ir} : Koeffizient des i -ten AOs im r -ten MO,

L_r : Besetzungszahl

in verschiedenen elektronischen Zuständen erfaßt. (Einzelheiten siehe [4].)

Entscheidend in diesem Vorgehen ist dabei die Behandlung der „Kenngrößen“ P_{ij} gemäß (2) als Funktion der Matrixelemente H_{11} und H_{12} :

$$P_{ij} = P_{ij}(H_{11}, H_{12}). \quad (3)$$

Das Donormolekül D wird als ein fiktives Zentrum angesehen, dem das Coulomb-Potential H_{11} zugeordnet ist. H_{12} ist das Resonanzintegral zwischen dem Zentrum D und dem benachbarten Jod-Atom.

Die H_{11} - und H_{12} -Matrixelemente werden wie unabhängige Variable verwendet. Die spezielle Natur des $n\sigma$ -Systems D-J-J wird im Rahmen des HMO-Formalismus nur durch die Zuordnung spezieller Werte für die H_{ij} erfaßt. In einem solchen Vorgehen ist D-J $_{\alpha}$ -J $_{\beta}$ eher als ein Dreizentrensystem aufzufassen, in welchem die mehr oder weniger starke Wechselwirkung zwischen D und J $_{\alpha}$ und damit letztlich zwischen D und J-J durch Variation von H_{11} und H_{12} simuliert wird.

In der aus (3) resultierenden zweidimensionalen Darstellung wird ein Gebiet gefunden, in welchem sowohl eine Ladungsübertragung vom Donor zum Akzeptor, als auch eine Bindungsverstärkung auftritt, wenn der elektronische Übergang

$$\begin{aligned} \psi_1^2 \psi_2^2 &\xrightarrow{\hbar\nu} \psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^1, \\ \psi_r &= c_{1r} \varphi_1 + c_{2r} \varphi_2 + c_{3r} \varphi_3, \end{aligned} \quad (4)$$

φ_i : Atomorbitale

stattfindet. Dieses Gebiet soll als „CT-Gebiet“ bezeichnet werden (vgl. [4]). Entsprechend findet man auch Gebiete, in denen nur Bindungsverstärkung („NB Gebiet“), nur Ladungsübertragung („NL Gebiet“) oder keines von beiden vorliegt („R (Rest-)Gebiet“). Dies zeigt die folgende Skizze.

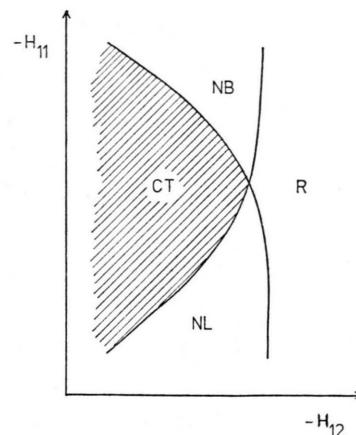


Abb. 1. Skizze der möglichen Effekte bei optischer Anregung in Molekülkomplexen des Typs D-J-J.

Man beachte dabei, daß hier ein Koordinatensystem verwendet wird, das der vorliegenden Fragestellung besser angepaßt ist als das in [4] benutzte, von dem es aber nicht wesentlich abweicht. Die Begrenzungskurven der einzelnen Gebiete folgen aus den entsprechenden Diagrammen in [4].

Obiges Ergebnis kann in zweifacher Weise interpretiert werden:

1. Daß ein CT Gebiet (sowohl NB als auch NL) *endlicher* Ausdehnung aus einer HMO Rechnung resultiert (ungeachtet der bekannten Schwierigkeiten bei Beschreibung angeregter Zustände in der HMO-Theorie) heißt zunächst, daß die beiden als Kriterien behandelten Spezifikationen

Ladungsübertragung,
Bindungsverstärkung

logisch sinnvoll sind; weil sich Dreizentrensysteme finden lassen (gegeben durch spez. H_{11} und H_{12} -Werte), die beide Kriterien gleichzeitig erfüllen.

2. Die „Karte“ (Abb. 1) kann man als eine Rechnung „auf Vorrat“ ansehen, aus der bei konkreter Festlegung von H_{11} und H_{12} als Zahlen (z.B. durch Justierung an Meßergebnissen) entschieden werden kann, wann der entsprechende elektronische Übergang (4) beide Kriterien erfüllt und somit Anlaß gibt, das vorliegende System als „CT-Komplex“ zu bezeichnen.

Diese Auffassung lag einer MO-Rechnung an Paracyclophan-Chinhydronen von Vogler et al. [10] zugrunde.

3. Zusammenhang mit der abbildungstheoretischen Deutung der HMO-Parameter

Ein Vorgehen, das zu „Eigenschaftskarten“ (Abb. 1) führt, ist dann sinnvoll, wenn die Koordinaten H_{11} und H_{12} anschaulich genug sind, um mit ihrer Änderung das Fortschreiten innerhalb einer Molekülklasse widerzuspiegeln.

Durchläuft man eine solche Molekülklasse, so kann man dies anstatt durch Variation der Parameter H_{11} und/oder H_{12} auch durch Variation der effektiven Kernladungszahl Z_1^{eff} des fiktiven Zentrums D^1 und des Bindungsabstands R_{12} (diese Art von Größen wird von uns mit „*a priori* Parameter“ bezeichnet) beschreiben. Beachtet man weiterhin, daß sich prinzipiell die Matrixelemente H_{11} und H_{12} der HMO-Theorie als Funktionen der effektiven Kernladungszahlen und von Bindungsabständen berechnen lassen sollten (abgesehen von den dabei auftretenden Schwierigkeiten [11–14]), so stellt die Verwendung der H_{ij} als unabhängige Variable einige Anforderungen an die Art der Beziehungen zwischen den HMO-Parametern und den „*a priori* Parametern“, die genauer in [15] und [16] dargestellt sind.

Eine Methode, diese Anforderungen zu formulieren und zu diskutieren, ohne den ungeheuren Aufwand einer rigorosen quantenmechanischen Berechnung der HMO-Parameter betreiben zu müssen, ergibt sich aus der Verwendung des *Abbildungsbegriffs*.

Geht man von der Definitionsgleichung für die Hückel-Parameter aus

$$H_{ij} = \int \varphi_i H^{\text{eff(Hückel)}} \varphi_j d\tau; \quad (5)$$

φ_i, φ_j : Atomorbitale,

so vermittelt (5) eine Beziehung zwischen den „*a priori* Parametern“ und den Hückel-Parametern.

Im mathematischen Sinn sind beide Variablen-Systeme gleichberechtigt, wenn die Relation zwischen „*a priori* Parametern“ und Hückel-Parametern nicht nur eindeutig, sondern auch *umkehrbar* ist. Die Relation²

¹ Z_1^{eff} des fiktiven Zentrums D wird als variabel gedacht in Abhängigkeit von den verschiedenen Resten R, R', R'' ; numerische Festlegung ist für die vorliegende Arbeit nicht nötig und von uns nicht versucht worden.

² Unter Zugrundelegung eines linearen Dreizentren-Systems.

$$\begin{pmatrix} Z_1^{\text{eff}} \\ R_{12} \\ Z_2^{\text{eff}} \\ R_{23} \\ Z_3^{\text{eff}} \end{pmatrix} \xrightarrow{\varphi} \begin{pmatrix} H_{11} \\ H_{12} \\ H_{22} \\ H_{23} \\ H_{33} \end{pmatrix} \quad (6)$$

kann als eindeutig angesehen und damit (im üblichen mathematischen Sprachgebrauch) als *Abbildung* bezeichnet werden [16].

Im Rahmen dieser Arbeit ist das wesentliche am Abbildungskonzept, daß die Abbildung φ nur diejenigen Merkmale aufweist, die nötig sind, um die folgenden Forderungen nachzuprüfen:

1. Da man in der HMO-Praxis von den Matrixelementen H_{ij} ausgeht, sollte es zu jedem in der Praxis relevanten Wert für H_{ij} einen physikalisch vernünftigen Zahlenwert (nicht negativ oder imaginär) für die „*a priori* Parameter“ geben. Denn dann kann man, wenigstens im Prinzip von Hückel-Parametern auf die „*a priori* Parameter“ schließen.

Diese erste Forderung heißt, daß die Abbildung φ surjektiv sein sollte.

2. Im Sinne einer qualitativen Deutung der HMO-Parameter vermittels der „*a priori* Parameter“ genügt die Surjektivität allein nicht. Vielmehr muß auch gefordert werden, daß der Bezug zu den „*a priori* Parametern“ eindeutig und die Abbildung φ (6) demnach eineindeutig (*injektiv*) ist.

3. Schließlich sollten die Matrixelemente von einander unabhängige Funktionen der „*a priori* Parameter“ sein, was eine keineswegs triviale Forderung ist [15] und Vorgehensweisen wie in der HMO-Störungstheorie ermöglicht. Ebenso ist dieses Kriterium wichtig für die Anwendung der Greens-Funktionen in der HMO-Theorie [17].

Die Forderungen 1 und 2 zusammen gewährleisten, daß φ umkehrbar ist und daß somit beide Variablen-Systeme verwendet werden können. Es wird die Umkehrbarkeit der Abbildung als ein theoretisches Kriterium dafür angesehen, daß zur Berechnung von Moleküleigenschaften vom einfacheren Variablen-System der Hückel-Parameter ausgegangen werden darf. Die Erfüllung dieses Kriteriums stellt eine notwendige Bedingung zur theoretischen Begründung der HMO-Parameter dar. Als hinreichende Bedingung für den erfolgreichen Einsatz der HMO-Parameter zur Berechnung von Moleküleigenschaften kann es nicht angesehen werden.

4. Zur Konstruktion einer Abbildung

Statt des D-J-J-Systems wird als ein Modell ein Dreizentrensystem A-B-B betrachtet, dem durchwegs entweder $2p_\sigma$ oder $2p_\pi$ (Slater-)Atomorbitale zugrundegelegt werden.

Für die Coulomb-Integrale H_{ii} wird davon ausgängen, daß diese hauptsächlich von der effektiven Kernladungszahl Z_i^{eff} desjenigen Zentrums i abhängen, dem sie durch die Integraldefinition (5) zugeordnet sind (man beachte außerdem die Voraussetzung: ein AO pro Zentrum im Basissatz). Es ist außerdem plausibel [18], daß das Coulomb-Integral eine *monotone* Funktion der effektiven Kernladungszahl ist. In einfachster Näherung wird also gesetzt:

$$H_{ii} = f_i(Z_i^{\text{eff}}), \quad f_i \text{ monoton.} \quad (7)$$

Für die Konstruktion des Resonanzintegrals in Abhängigkeit von den „*a priori* Parametern“ werden die Ergebnisse einer Berechnung in Abschirmfeldnäherung [18] verwendet; sie stehen in qualitativ gutem Einklang mit der Beziehung:

$$H_{ij} = k S_{ij}, \quad i \neq j; \quad (8)$$

k : Proportionalitätsfaktor.

In H_{ij} ($i \neq j$) spiegeln sich demnach die Orbitalform und -orientierung wider. Außerdem hängt H_{ij} nicht nur vom Bindungsabstand, sondern auch von beiden effektiven Kernladungszahlen ab.

$$H_{ij} = f_{ij}(Z_i^{\text{eff}}, R_{ij}, Z_j^{\text{eff}}). \quad (9)$$

Eine Diskussion von (7) bzw. (8) wird in [18] vorgenommen. Hier soll der Hinweis genügen, daß z. B. die Verwendung der Linderberg-Beziehung [19, 20] keine wesentlichen Änderungen in den Folgerungen bringt.

Es kann weiterhin leicht gezeigt werden, daß für die Rücktransformation einer Karte wie in Abb. 1 die einfachere Abbildung (weil niedrigerer Dimension)

$$\begin{pmatrix} Z_1^{\text{eff}} \\ R_{12} \end{pmatrix} \xrightarrow{\varphi'} \begin{pmatrix} H_{11} \\ H_{12} \end{pmatrix} \quad (10)$$

genügt [21].

Je nachdem, welcher Orbitaltyp zugrundegelegt wird, erhält man verschiedene Abbildungen, was in Anbetracht von (8) einsichtig ist.

Da es im folgenden nicht auf die Zahlenwerte selbst, sondern nur auf ihre Anordnung ankommt, werden die Linien konstanten Wertes für H_{11} bzw.

H_{12} (Höhenlinien HL) mit kleinen bzw. großen Buchstaben indiziert (HL(a) z. B. für eine Höhenlinie von H_{11} mit dem Betrag a, entspr. HL(A) z. B. für eine Höhenlinie von H_{12} mit dem Betrag A). Dabei gelte die folgende Notation:

$$|a| < |b| < \dots H_{11}, \\ |A| < |B| < \dots H_{12}.$$

Die Indizierung der HL durch kleine und große Buchstaben wird nach Bedarf geändert; es ist dabei lediglich obige Notation bindend.

Stellt man sich $2p_\pi$ -Atomorbitale als Basisorbitale für das Dreizentrensystem vor, so erhält man folgendes Höhenliniendiagramm („Höhenliniennetzkarte“):

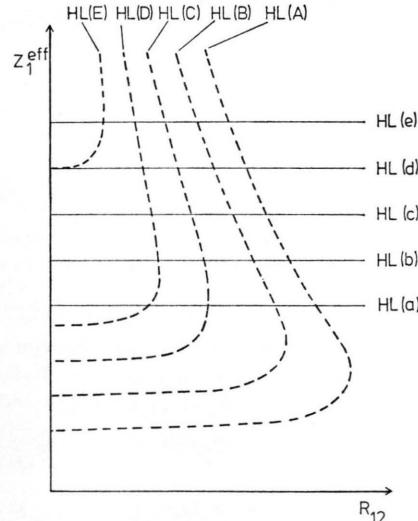


Abb. 2. Höhenlinien für H_{11} und H_{12} für $2p_\pi$ -Orbitale, schematisiert dargestellt nach expliziten Rechnungen [18].

Die Parallelen sind die zu

$$H_{11}(Z_1^{\text{eff}}) \equiv c_1$$

gehörenden Höhenlinien (durchgezogen gezeichnet); die gestrichelt gezeichneten Kurven sind die Höhenlinien des Resonanzintegrals:

$$H_{12}(Z_1^{\text{eff}}, R_{12}) \equiv c_2.$$

Man beachte, daß die H_{11} -Höhenlinien entsprechend der vorausgesetzten Monotonie (siehe (7)) nach steigendem Betrag von H_{11} angeordnet sind.

Stellt man sich dagegen $2p_\sigma$ -Orbitale als Basisorbitale für das Dreizentrensystem vor, so erhält man folgendes Höhenliniendiagramm („Höhenliniennetzkarte“):

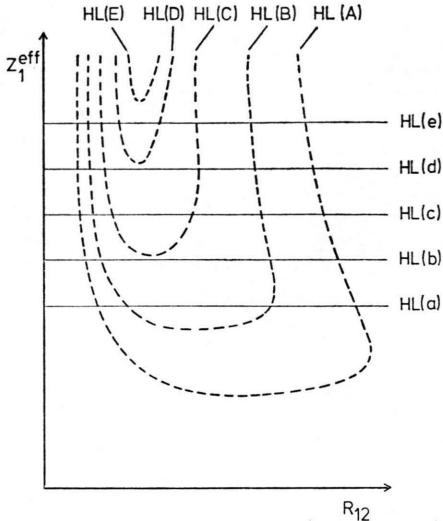


Abb. 3. Höhenlinien für H_{11} und H_{12} für $2p_\sigma$ -Orbitale, schematisiert dargestellt nach expliziten Rechnungen [18].

Die Gestalt der H_{12} -Höhenlinien in Abb. 2 und 3 läßt sich entsprechend dem Verhalten des Überlappungsintegrals S_{12}

$$S_{12}(R_{12}) \begin{cases} 2p_\pi: \text{monoton} \\ 2p_\sigma: \text{nichtmonoton} \end{cases}$$

erklären. Auf die Eigenschaft von S_{12} , bei einer $2p_\sigma$ -Basis nicht monoton zu sein und auf die Auswirkung auf MO-Rechnungen für closed-shell-Moleküle hat bereits Salem [22, 23] hingewiesen. Mit den beiden Höhenliniennetzen (Abb. 2 und 3) kann die Transformation des CT-Gebiets, bzw. der Karte (Abb. 1) von einer Darstellung im Variablen-System der Hückel-Parameter in eine Darstellung im Variablen-System der „a priori Parameter“ vorgenommen werden. Es wird sich dabei zeigen, daß diese Transformation dann Schwierigkeiten bereitet, wenn die Abbildung φ' die angeführten Forderungen nicht voll erfüllt.

5. Die Rücktransformation

In [15, 16, 18] wird gezeigt, daß es bei der Prüfung auf Surjektivität und Injektivität vor allem auf die Bestimmung der Zahl und der Art der Kreuzungspunkte pro HL-Paar ankommt. Aus beiden Typen von Diagrammen (Abb. 2 und 3) geht beispielsweise hervor, daß die Abbildung φ' nur mit Einschränkung surjektiv ist. Falls die Abbildung φ' injektiv ist, kann eine Umkehrung also nur

innerhalb eines eingeschränkten Bereichs für Zahlenwerte von H_{11} und H_{12} vorgenommen werden.

Im ersten Schritt wird die „Eigenschaftskarte“ (Abb. 1) wie folgt stilisiert:

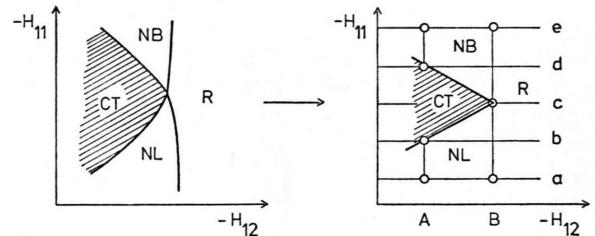


Abb. 4. Stilisierung der „Eigenschaftskarte“ für D-J-J (bzw. A-B-B).

Es kommt dabei nur auf die relativen Lagen der vier verschiedenen Gebiete zueinander an. Mit Hilfe der Markierungspunkte (o), die entsprechend der vorangegangenen Notationsübereinkunft mit Buchstabenpaaren wie (c, B) , (d, A) , usw. gekennzeichnet werden, soll die Identifikation der verschiedenen Gebiete erleichtert werden. Zu diesem Zweck wurde außerdem eine Hilfslinie von Punkt (e, A) bis Punkt (a, A) eingezeichnet^{2a}. Je nachdem, ob sich die Höhenlinien $HL(a)$ bis $HL(e)$ mit $HL(A)$ bzw. $HL(B)$ kreuzen oder nicht, sind zwei Fallunterscheidungen vorzunehmen:

- Alle ausgezeichneten Punkte in Abb. 4 liegen in der Bildmenge der Abbildung φ' . Das heißt jeder Zahlenwert für die Koordination der Markierungspunkte soll Zahlenwerten jeweils für Z_1^{eff} und R_{12} zugeordnet werden können. Das heißt alle fünf Höhenlinien für H_{11} sollen alle relevanten Höhenlinien für H_{12} kreuzen.
- Nicht alle dieser ausgezeichneten Punkte in Abb. 4 sind Bildpunkte der Abbildung φ' . Hier kommt somit die Einschränkung in bezug auf die Surjektivität der Abbildung zur Geltung. Das heißt nicht alle Markierungspunkte in Abb. 4 zeichnen Höhenlinienpaare aus, die wenigstens einen gemeinsamen Kreuzungspunkt haben.

6. Diskussion des CT-Effekts an π - und σ -Systemen

Je nachdem, welche Orbitale dem Dreizentren-System A-B-B zugrundegelegt werden, erhält man

^{2a} Die Hilfslinie $(e, A) - (a, A)$ in Abb. 4 ist durchgezogen zu denken.

verschiedene Ergebnisse: Für A-B-B werden $2p_{\pi}$ -Slater-Atomorbitale an jedem Zentrum verwendet. Das heißt es wird für oben genannte Fälle a) und b) ein intramolekularer CT-Effekt innerhalb des π -Systems diskutiert.

Fall a)

Es ergibt sich unter Verwendung der Höhenliniennetzkarte (Abb. 2) das folgende Bild:

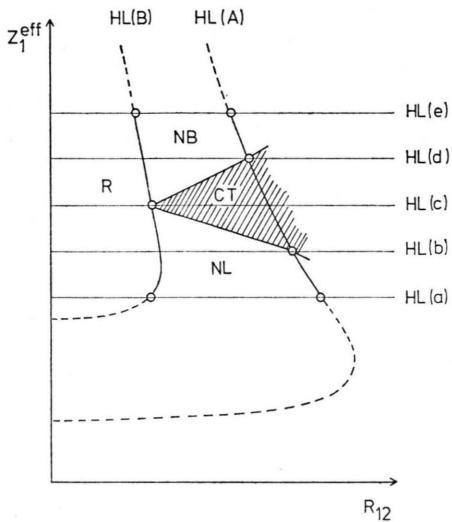


Abb. 5. Die Eigenschaftskarte für A-B-B im Variablen-System der „a priori Parameter“ unter Zugrundelegung von $2p_{\pi}$ -(Slater)-Atomorbitalen; Fall a).

Bis auf die Orientierung der Gebiete, die aus

$$\frac{\partial S_{12}}{\partial R_{12}} < 0 \stackrel{(8)}{\Rightarrow} \frac{\partial H_{12}}{\partial R_{12}} > 0 \quad \text{mit} \quad H_{12} < 0 \quad (11)$$

verständlich wird, erkennt man das ursprüngliche Bild (Abb. 4) wieder.

Fall b)

Nun kreuzt beispielsweise $HL(B)$ nur noch $HL(e)$ und berührt $HL(d)$ in $R_{12} = 0$. Es ist dann z. B. der Punkt (c, B) nicht mehr Bildpunkt.

Es ergibt sich im Fall b) des π -Systems ein Bild, in welchem wichtige Teile des R -Gebietes und charakteristische Grenzlinien fehlen. Der direkte Übergang aus einem CT- oder NL-Gebiet in das R -Gebiet entfällt:

Der Abb. 6 entnimmt man, daß (bei bestimmten Z_1^{eff}) auch bei kleinstem Bindungsabstand ein CT-Effekt stattfindet. Dies steht in einem Widerspruch zur Interpretation der Abbildung 1.

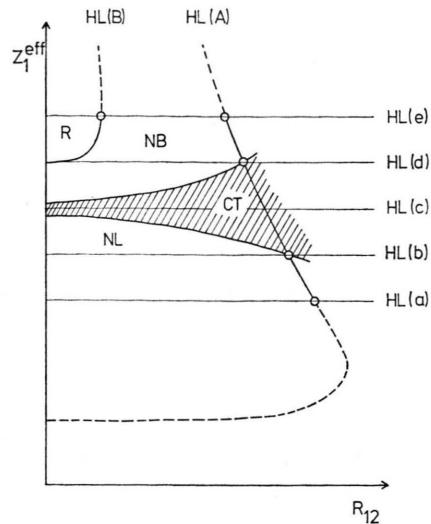


Abb. 6. Die Eigenschaftskarte für A-B-B im Variablen-System der „a priori Parameter“ unter Zugrundelegung von $2p_{\pi}$ -(Slater)-Atomorbitalen; Fall b).

Im folgenden wird das durch $2p_{\sigma}$ -(Slater)-Atomorbitale gegebene Dreizentrensystem A-B-B für die Fälle a) und b) diskutiert.

Während die bisherigen ($2p_{\pi}$)-Diagramme (Abb. 5 und 6) noch die Eigenschaftskarte (Abb. 1) mehr oder weniger erkennen ließen, weil Einzelheiten wie die Abgrenzung von CT nach NB und NL vorhanden sind und vor allem nur *ein* Gebiet „CT“ auftritt, ist dies bei folgenden ($2p_{\sigma}$)-Diagrammen nicht mehr der Fall.

Fall a)

Alle Punkte in Abb. 4 sind Bildpunkte.

Unter Verwendung der Höhenliniennetzkarte (Abb. 3) ergibt sich das Diagramm Abbildung 7.

Es stehen also einem CT-Gebiet im Variablen-System der Hückel-Parameter H_{11} und H_{12} zwei CT-Gebiete im Variablen-System der „a priori Parameter“ Z_1^{eff} und R_{12} gegenüber. Dies entspricht einer beträchtlichen Informationsänderung, die sich zwar auf die Eigenschaften der Abbildung φ' (10) zurückführen und somit erklären läßt, aber im Vergleich mit dem $2p_{\pi}$ -Fall zusätzliche Schritte zur Interpretation erfordert (vgl. 7. Diskussion).

Fall b)

Die Einschränkung bezüglich der Surjektivität bewirkt, daß das ursprüngliche Bild (Abb. 1) noch mehr deformiert wird. Als Beispiel dazu nehme man

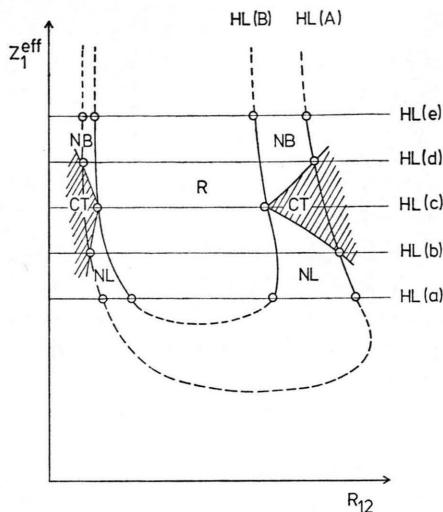


Abb. 7. Die Eigenschaftskarte für A-B-B im Variablen- system der „a priori Parameter“ unter Zugrundelegung von $2p_{\sigma}$ -(Slater)-Atomorbitalen; Fall a.

an, die Höhenlinie $HL(B)$ kreuzt nur noch die Höhenlinie $HL(e)$. Die Punkte (c, B) und (a, B) sind dann nicht mehr Bildpunkte, lassen sich also vermittels der Abbildung φ' nicht aus physikalisch sinnvollen Werten für Z_1^{eff} und R_{12} erzeugen. Diese Punkte treten daher im Variablen- system der „a priori Parameter“ und daher im folgenden Diagramm nicht mehr auf. Somit fehlen auch einige in Abb. 4 charakteristische Abgrenzungen zum R -Gebiet:

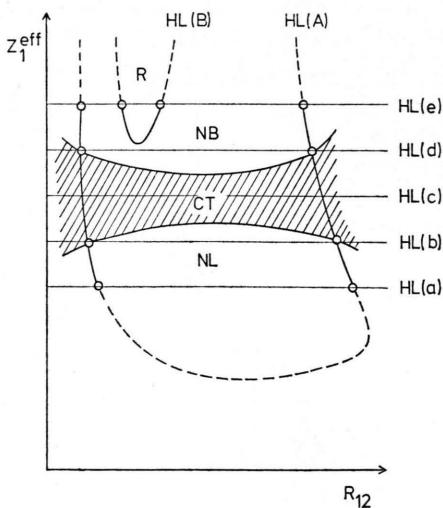


Abb. 8. Die Eigenschaftskarte für A-B-B im Variablen- system der „a priori Parameter“ unter Zugrundelegung von $2p_{\sigma}$ -(Slater)-Atomorbitalen; Fall b.

Vergleicht man weiter Abb. 8 mit Abb. 4, so sind die in Abb. 4 ersichtlichen Eigenschaften von Molekülklassen

D-J-J (verschiedene D) bzw.
A-B-B (verschiedene A)

in Abb. 8 nicht mehr oder nur unvollständig erkennbar. So ist beispielsweise die Grenzlinie, die das NL-Gebiet vom R-Gebiet trennt, nicht mehr vorhanden. Ohne genaue Kenntnis der analytischen Gestalt der verwendeten Abbildung φ' , charakterisiert durch (10), (8) und (7), ist es nicht mehr möglich, die Einzelheiten in Abb. 8 zu deuten, dagegen genügte in der fast idealen (injektiven) Abbildung im $2p_{\pi}$ -Fall lediglich die Kenntnis von (11).

7. Diskussion

Am auffälligsten tritt der Unterschied zwischen $2p_{\pi}$ und $2p_{\sigma}$ in den Diagrammen Abb. 5 und Abb. 7 zutage und man wird danach fragen, ob sich eines der beiden CT-Gebiete in Abb. 7 mit Hilfe physikalischer Argumente ausschließen lässt. Ein solches Argument lässt sich angeben:

Für das CT-Gebiet, das sich bei den kleineren Bindungsabständen befindet, gilt: Bei Zunahme des Bindungsabstands (bei Fortschreiten innerhalb einer Molekülreihe) wird der Betrag des (negativen) Resonanzintegrals größer. Das heißt man befindet sich gemäß (8) in dem folgenden Diagramm (Abb. 9) auf derjenigen Seite, wo sich die positiven und negativen Bereiche der $2p_{\sigma}$ -Orbitale bereits zu überlappen beginnen. Eine entsprechende weitgehende Durchdringung der Elektronenhüllen ist

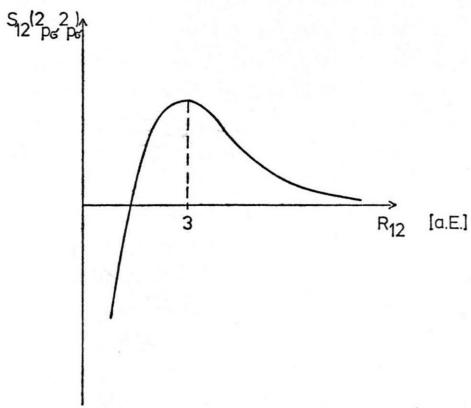


Abb. 9. Das Überlappungsintegral $S_{12}(2p_{\sigma}, 2p_{\sigma})$ (Slater- Atomorbitale) als Funktion von R_{12} .

unwahrscheinlich [22], so daß dieses eine CT-Gebiet ausgeschlossen werden kann.

Das Auftreten zweier CT-Gebiete erklärt sich mathematisch aus der Nichtumkehrbarkeit der Abbildung φ' im Fall der $2p_\sigma$ -Orbitale bzw. durch die Mehrdeutigkeit der Umkehrrelation

$$\varphi'^{-1}(H_{11}, H_{12}) = (Z_1^{\text{eff}}, R_{12})_{1,2}$$

also durch ein Schema wie in Abb. 10:

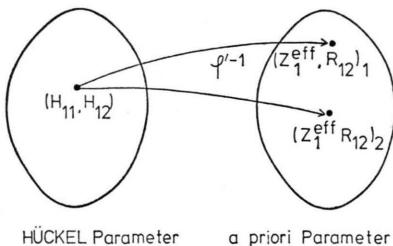


Abb. 10. Die Relation $(\varphi')^{-1}$ ordnet einem Paar (H_{11}, H_{12}) zwei Paare $(Z_1^{\text{eff}}, R_{12})$ zu, wenn φ' nicht injektiv ist ($2p_\sigma$ -Fall).

Eine analytische Zusatzbedingung zu formulieren, die Mehrdeutigkeiten ausschließt (etwa durch Angabe desjenigen Bereichs der „a priori Parameter“, in welchem die Abbildung eineindeutig ist), bedarf der Kenntnis der analytischen Gestalt der Abbildung (letztlich sogar der exakten [18]) und geht damit weit darüberhinaus, was ursprünglich an Kenntnis zur theoretischen Fundierung der HMO-Parameter via Abbildungseigenschaften verlangt wurde. Außerdem ist es im Fall $2p_\sigma$ nötig, zusätzliche physikalische Argumente zu finden, um die Interpretation der Eigenschaftskarten im Variablenystem der „a priori Parameter“ zu erleichtern.

Wir halten daher eine semiempirische Theorie nur dann für in sich geschlossen, wenn sie zur Interpretation ihrer Ergebnisse weder zusätzliche Argumente, noch die genaue Kenntnis der analytischen Gestalt der Abbildung φ erfordert. In diesem Sinne erscheint uns die $2p_\pi$ -HMO-Theorie als eine (fast) ideale semiempirische Theorie.

Schließt man im Fall der weniger idealen $2p_\sigma$ -Theorie (eingeschränkte Bildmenge *und* nicht injektiv) wie geschildert eines der CT-Gebiete aus, so kann die Interpretation des verbleibenden CT-Gebietes wie in [4] vorgenommen werden.

Man hat dazu anstelle des

zunehmenden Betrags von H_{11}
zunehmende Werte für Z_1^{eff}

und anstelle des

zunehmenden Betrags für H_{12}
abnehmende Werte für R_{12}

zu setzen. Das wesentliche Ergebnis lautet dann sowohl für $2p_\pi$ als auch für $2p_\sigma$ in der Sprache der „a priori Parameter“ wie folgt:

Diejenigen Dreizentrensysteme zeigen CT-Absorption, für die der Bindungsabstand nicht zu klein ist; denn sonst erfolgt weder Bindungsverstärkung noch Ladungsübertragung. Außerdem darf die effektive Kernladungszahl weder zu groß (dann erhält man nur Bindungsverstärkung, aber keine Ladungsübertragung) noch zu klein sein (denn dann liegt lediglich Ladungsübertragung ohne Bindungsverstärkung vor). Solche Dreizentrensysteme können somit auch innerhalb von MO-Rechnungen mit Recht als „Charge-Transfer-Komplexe“ angesehen werden.

8. Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit sollte gezeigt werden, daß die Forderung nach Umkehrbarkeit einer Abbildung φ nicht nur ein Kriterium ist, das aus Erfordernissen eindeutigen Definierens resultiert, sondern daß die Eineindeutigkeit der Abbildung auch eine nachträgliche Deutung durch effektive Kernladungszahlen und Bindungsabstände erleichtert. Legt man den Hückel-Parametern $2p_\sigma$ -Orbitale zugrunde, so kann ein nachträglicher Bezug zu den „a priori Parametern“ nicht ohne Einschränkungen vorgenommen werden. Ein $2p_\sigma$ -HMO-Formalismus ist daher im Rahmen unserer abbildungstheoretischen Betrachtung weniger geschlossen als die $2p_\pi$ -HMO-Theorie.

Konsequenz davon wäre, daß umgekehrt als Kriterien für „gute“ semiempirische Theorien gefordert werden sollte:

Die Parameter haben unabhängig voneinander zu sein,
der Bildbereich muß möglichst groß sein,
die Abbildung φ muß eineindeutig sein.

Danksagung

Der eine von uns (R.B.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften wird für die am Leibniz-Rechenzentrum gewährte Rechenzeit gedankt.

- [1] R. S. Mulliken u. W. B. Person, *Molecular Complexes*, John Wiley Interscience, New York 1969.
- [2] J. N. Murrell, *Quart. Rev. London* (1961) 191.
- [3] J. N. Murrell, *Elektronenspektren organischer Moleküle*, Bibliographisches Institut, Mannheim 1967.
- [4] R. Brüggemann u. J. Voitländer, *Theor. Chim. Acta* **34**, 301 (1974).
- [5] S. G. W. Ginn u. J. L. Wood, *Trans. Farad. Soc.* **62**, 777 (1966).
- [6] G. A. Bowmaker u. S. Hacobian, *Aust. J. Chem.* **21**, 551 (1968).
- [7] G. A. Bowmaker u. S. Hacobian, *Aust. J. Chem.* **22**, 2047 (1969).
- [8] G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **19**, 446 (1952).
- [9] R. Brüggemann, F. Reiter u. J. Voitländer, *Z. Naturforsch.* **27a**, 1525 (1972).
- [10] H. Vogler et al., *Tetrahedron* **31**, 2441 (1975).
- [11] K. F. Freed, *Mod. Theor. Chem.* **7**, 201 (1977) und darin zitierte Literatur.
- [12] P. Westhaus et al., *J. Chem. Phys.* **62**, 1607 (1975).
- [13] R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* **47**, 3967 (1967).
- [14] W. Kutzelnigg u. F. Driessler, *Theor. Chim. Acta* **43**, 307 (1977).
- [15] R. Brüggemann u. J. Voitländer, *Z. Naturforsch.* **32a**, 1323 (1977).
- [16] R. Brüggemann u. J. Voitländer, *Match* **3**, 133 (1977).
- [17] J. Linderberg u. Y. Öhrn, *Propagators in Quantum Chemistry*, Academic Press, London 1973.
- [18] R. Brüggemann u. J. Voitländer, Dissertation R. Brüggemann 1977 Universität München; Veröffentlichung in teilweise erweiterter Form vorgesehen.
- [19] J. Linderberg, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 39 (1967).
- [20] D. Kracht u. W. C. Nieuwpoort, *Chem. Phys. Lett.* **9**, 48 (1971).
- [21] R. Brüggemann u. J. Voitländer, *Z. Phys. Chem. N.F.* **90**, 205 (1974).
- [22] L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 543 (1968).
- [23] L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 553 (1968).