

Beiträge zur Erweiterung der Hückel'schen Theorie der  
 $\pi$ -Elektronensysteme.

Inaugural - Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der

Johann Wolfgang Goethe - Universität zu Frankfurt am Main  
vorgelegt von

Dipl. Chem. Geerd Diercksen

1963

Herrn

Priv. Doz. Dr. H. Preuß

danke ich für die Anregung zu dieser  
Arbeit und die Anleitung zum selbst-  
ständigen wissenschaftlichen Arbeiten.

Herrn

Prof. Dr. H. Hartmann

danke ich für die freundliche Aufnahme  
im Institut für Physikalische Chemie  
der J. W. Goethe Universität  
zu Frankfurt am Main.

## 1. Inhaltsverzeichnis.

1.	Inhaltsverzeichnis.	5
2.	Literaturverzeichnis.	7
3.	Vorwort.	9
4.	Einleitung.	10
41.	Einteilchennäherung.	11
42.	Methode der Molekülzustände.	12
A. Die Hückel'sche Theorie der $\pi$ -Elektronensysteme.		
51.	Die Hückel'sche Theorie.	14
511.	Grundgedanken und Näherungen.	14
5111.	Das Potential.	15
5112.	MO-LCAO Näherung.	17
5113.	Die Atomfunktionen.	20
5114.	Variationsverfahren.	21
5115.	Bloch-Hückel'sche Näherungen.	24
512.	Die Theorie für gleichatomige Systeme.	26
513.	Die Theorie für heteroatomare Systeme.	29
52.	Anwendungsgebiete der Hückel'schen Theorie.	30
521.	Resonanzenergie.	30
522.	Reaktivität.	33
523.	Spektren.	35
B. Die Hückel-Hartmann'sche Theorie der $\pi$ -Elektronensysteme		
61.	Die Hartmann'sche Erweiterung der Hückel'schen Theorie.	38
611.	Grundgedanken und Näherungen.	38
612.	Das Variationsverfahren und die Übermatrizenformulierung.	39
62.	Das Hartmann'sche Verfahren.	43
621.	Bloch-Hückel-Hartmann'sche Näherungen für gleichatomige Systeme.	43
622.	Die charakteristische Funktion.	44
C. Die Generalisierung der Hückel-Hartmann'schen Theorie der $\pi$ -Elektronensysteme.		
71.	Das Generalisierte Verfahren.	49
72.	Störungsrechnung zum Generalisierten Verfahren.	55
7211.	Einleitung.	55

7212.	Allgemeine Störungsrechnung.	56
7213.	Die Energiestörung.	58
7214.	Die Eigenvektorstörung.	61
73.	Das Generalisierte Verfahren für gleichatomige $\pi$ -Elektronensysteme.	62
731.	Einleitung.	62
732.	Formulierung des Generalisierten Verfahrens zur Deutung des Scheibe'schen Phänomens.	65
733.	Formulierung des Generalisierten Verfahrens zur Deutung der " wasserstoffähnlichen " Anordnung der höheren Molekülzustände aller $\pi$ -Elektronensysteme.	68
8.	Ein halbtheoretisches Verfahren zur Behandlung heteroatomarer $\pi$ -Elektronensysteme im Rahmen der Hückel-Hartmann'schen Theorie.	73
D. Anhang.		
A1.	Der Aufbau der Gaußfunktionenpärchen und die auftretenden Integrale.	78
A2.	Eigenwerttabellen.	81

## 2. Literaturverzeichnis.

- [1] Berthier, G.; Coulson, C. A.; Greenwood, H. H.; Pullmann, A.; *Compt. rend.* 226, 1906 (1948)
- [2] Bingel, W. A.; Preuß, H.; Schmidtke, H.-H.; *Z. Naturf.* 16a, 1328 (1961)
- [3] Bingel, W. A.; Preuß, H.; Hofacker, L.; Schmidtke, H.-H.; *Z. Naturf.* 16a, 1334 (1961)
- [4] Bloch, F.; *Z. Phys.* 52, 555 (1929)
- [5] Boys, S. F.; *Proc. Roy. Soc. A* 200, 452 (1949)
- [6] Brooker, L. G. S.; Sprague, R. H.; Smith, C. P.; Lewis, G. L.; *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1116 (1940)
- [7] Brooker, L. G. S.; Keyes, G. H.; Williams, W. W.; *J. Am. Chem. Soc.* 64, 199 (1942)
- [8] Chirgwin, B. H.; Coulson, C. A.; *Proc. Roy. Soc. A* 201, 196 (1950).
- [9] Coulson, C. A.; Daudel, R.; *Dictionary of Values of Molecular Constants (Wave Mechanical Methods)*
- [10] Coulson, C. A.; Rushbrooke, S.; *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 36, 193 (1940)
- [11] Coulson, C. A.; Longuet-Higgins, H. C.; *Proc. Roy. Soc. A* 191, 39 (1947)
- [12] Draanen, J. v.; Ketelaar, J. D. D.; *J. Chem. Phys.* 17, 1338 (1949)
- [13] Fukui, K.; Yonezawa, T.; Shingu, H.; *J. Chem. Phys.* 20, 722 (1952)
- [14] Fukui, K.; Yonezawa, T.; Nagata, C.; Shingu, H.; *J. Chem. Phys.* 22, 1433 (1954)
- [15] Ham, N. S.; Ruedenberg, K.; *J. Chem. Phys.* 25, 1 (1956)
- [16] Ham, N. S.; Ruedenberg, K.; *J. Chem. Phys.* 29, 1215 (1958)
- [17] Hartmann, H.; *Z. Naturf.* 3a, 29 (1948)
- [18] Hartmann, H.; *Z. Naturf.* 15a, 993 (1960)
- [19] Hohlneicher, G.; Scheibe, G.; *Tetrahedron* (1963) (im Druck)
- [20] Hückel, E.; *Z. Phys.* 70, 204 (1931)
- [21] Hückel, E.; *Z. Phys.* 72, 310 (1931)
- [22] Hückel, E.; *Z. Phys.* 76, 628 (1932)
- [23] Hückel, E.; *Z. Phys.* 83, 632 (1933)
- [24] Hückel, E.; *Z. Elektrochem.* 43, 752, 827 (1937)

- [25] Fückel, E.; Grundzüge der Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen, Berlin, Springer-Verlag, 1938.
- [26] Klages, F.; Chem. Ber. 82, 358 (1949)
- [27] Kuhn, H.; Helv. chim. Acta 21, 1441 (1948)
- [28] Magnus, A.; Hartmann, H.; Becher, F.; Z. phys. Chem. 197, 75 (1951)
- [29] Mulliken, R. S.; Rieke, C. A.; Orloff, D.; Orloff, H.; J. Chem. Phys. 17, 1248 (1949)
- [30] Mulliken, R. S.; J. chim. phys. 46, 497 (1949)
- [31] Pauling, L.; Wilson, E. B.; Introduction to Quantum Mechanics with Application to Chemistry, New York + London, Mc. Graw Hill Book Company, Inc.; 1935.
- [32] Preuß, H.; Z. Naturf. 11a, 823 (1956)
- [33] Preuß, H.; Z. Naturf. 16a, 800 (1961)
- [34] Ritz, W.; J. reine und angew. Math. 135, 1 (1909)
- [35] Ruch, E.; Z. Naturf. 16a, 808 (1961)
- [36] Ruedenberg, K.; J. Chem. Phys. 34, 1861 (1961)
- [37] Ruedenberg, K.; J. Chem. Phys. 34, 1878 (1961)
- [38] Schneeweiß, Ch.; Diplomarbeit, Frankfurt, Apr. 1962.
- [39] Scheibe, G.; Brück, D.; Z. Elektrochem. 54, 403 (1950)
- [40] Scheibe, G.; Brück, D.; Dörr, F.; Chem. Ber. 85, 867 (1952)
- [41] Scheibe, G.; Kern, J.; Dörr, F.; Z. Elektrochem. 63, 117 (1959)
- [42] Schmidtke, H.-H.; Z. Naturf. 17a, 1050 (1962)
- [43] Seel, F.; Z. Naturf. 3a, 35 (1948)
- [44] Slater, J. C.; Phys. Rev. 36, 57 (1930)
- [45] Streitwieser, A. jr.; Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, New York + London, John Wiley + Sons, Inc., 1961, p. V ( Preface ).
- [46] Tsuji, M.; Huzinaga, S.; Hasino, T.; Rev. Mod. Phys. 32, 425 (1960)
- [47] Weiß, J.; Diplomarbeit, Frankfurt, Dez. 1961.
- [48] Wheland, G. W.; J. Chem. Phys. 2, 474 (1934)
- [49] Wheland, G. W.; Pauling, L.; J. Am. Chem. Soc. 57, 2086 (1935)
- [50] Wheland, G. W.; J. Am. Chem. Soc. 64, 900 (1942)
- [51] Wheland, G. W.; Resonance in Organic Chemistry, New York, John Wiley + Sons, Inc., 1955, p. 98.

### 3. Vorwort.

Hückel [20], [21], [22], [23], [24], [25] entwickelte 1931 ein Verfahren zur quantenmechanischen Berechnung zahlreicher Eigenschaften von  $\pi$ -Elektronensystemen. Obwohl die Theorie halbtheoretisch ist, hat sie einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis solcher Eigenschaften von ungesättigten und aromatischen Verbindungen geliefert, die dem Grundzustand der Moleküle zugeschrieben werden können, so z. B. der Resonanzstabilität und der Reaktivität. Doch ist sie nur in der Lage, die Eigenschaften dieser Verbindungen richtig zu beschreiben, die durch angeregte Zustände der Moleküle mitbestimmt werden, wie z. B. die Spektren, wenn man für das Resonanzintegral einen entsprechenden Wert verwendet, der von dem für den Grundzustand benutzten bedeutend abweichen kann. Im ersten Abschnitt der vorliegenden Arbeit wird die Hückel'sche Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme diskutiert. Einen nur annähernd vollständigen Überblick über die Beiträge zu dieser Theorie zu geben, würde den Rahmen der Arbeit überschreiten. Daher wurde sich im Wesentlichen darauf beschränkt, die Grundgedanken und die Näherungen des Verfahrens klar darzustellen und kritisch zu betrachten, sowie die Anwendungsmöglichkeiten zu beschreiben.

Hartmann [18] hat 1960 eine Erweiterung der Hückel'schen Theorie vorgeschlagen, die auch solche Eigenschaften ungesättigter und aromatischer Verbindungen richtig erfaßt, die auf der Beteiligung angeregter Zustände beruhen, wie am Beispiel der Spektren gezeigt wurde. Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Hückel-Hartmann'sche Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme dargestellt und die Ergebnisse mit denen der Hückel'schen Theorie verglichen.

Hartmann selbst hat die Erweiterung nur für gleichatomige  $\pi$ -Elektronensysteme und unter zahlreichen

Vernachlässigungen durchgeführt. Dieser Umstand und die wenigen zu der Theorie erst vorliegenden Arbeiten [42], [35], [33], [2], [3], [19], [47], [38] ließen es wünschenswert erscheinen, die Hückel-Hartmann'sche Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme systematisch und in möglichst allgemeiner Form zu diskutieren. Im dritten Abschnitt der Arbeit wird daher eine Generalisierung der Hückel-Hartmann'schen Theorie durchgeführt. Mit Hilfe des entwickelten Verfahrens wird anschließend der Einfluß der Überlappungen auf die Ergebnisse untersucht und eine Erweiterung der Hückel-Hartmann'schen Theorie auf heteroatomare  $\pi$ -Elektronensysteme angegeben.

#### 4. Einleitung.

Um Informationen über den Zustand eines quantenmechanischen Systems zu erhalten, muß die Schrödingergleichung

$$(4,1) \quad H\Phi = E\Phi$$

gelöst werden, in welcher  $H$  der dem betrachteten System zugeordnete Hamiltonoperator ist. Nur für wenige, sehr einfache Probleme läßt sich diese Gleichung exakt behandeln. Bei der überwiegenden Anzahl von Untersuchungen ist man auf Approximationen und Näherungsverfahren angewiesen.

Bei den Approximationen kann eine Unterscheidung des Vorgehens vorgenommen werden, die darauf beruht, in wie weit bei der Behandlung der Schrödingergleichung (4,1) mathematische Vernachlässigungen im Hamiltonoperator  $H$  oder in der Gesamtwellenfunktion  $\Phi$  vorgenommen werden.



41. Einteilchennäherung.

Betrachtet man zuerst bei exaktem Hamiltonoperator  $\bar{H}$  die Näherungsfunktionen, so können diese durch Funktionen dargestellt werden, die von einer kleineren Anzahl von Elektronenkoordinaten  $n'$  abhängen, als im Hamiltonoperator auftreten. Offen bleibt dabei noch, wie die Gesamtwellenfunktion  $\bar{\Psi}$  im einzelnen aus diesen Teilfunktionen zusammengesetzt wird. Hauptsächlich haben bisher Funktionen Verwendung gefunden, die nur von den Koordinaten eines Elektrons abhängen, sog. Einelektronenfunktionen  $\phi(n')$ . Die Gesamtwellenfunktion  $\bar{\Psi}$  kann dann in der Form

$$(4,2a) \bar{\Psi}(1,2, \dots, n) = \sum_m (-1)^{P_m} P_m \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n)$$

bzw. als Determinante dargestellt werden

$$(4,2b) \bar{\Psi}(1,2, \dots, n) = \begin{vmatrix} \phi_1(1) \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_n(1) \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

Dabei ist  $P_m$  der Permutationsoperator und  $n$  die Anzahl der Elektronen. Verzichtet man auf die Antisymmetrieforderung an die Gesamtwellenfunktion  $\bar{\Psi}$ , so läßt sich diese als einfaches Produkt aller Einelektronenfunktionen  $\phi(n')$  aufschreiben

$$(4,3) \bar{\Psi}(1,2, \dots, n) = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n)$$

Um dem Pauliprinzip teilweise zu genügen, wird an die Ortsanteile der Einelektronenfunktionen die Forderung gestellt, daß höchstens zwei gleich sein dürfen und verschiedene Funktionen orthogonal aufeinander sein sollen. Man bezeichnet dies Vorgehen als Einelektronennäherung.

## 42. Methode der Molekülzustände.

Fast immer kann die Behandlung der Schrödingergleichung (4,1) beträchtlich vereinfacht werden, wenn auch im Hamiltonoperator  $\hat{H}$  Approximationen zugelassen werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Elektronenwechselwirkung zu vernachlässigen. Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  nimmt dann die Form einer Summe von gleichen Einelektronenoperatoren  $H$  an. Damit ist die Schrödingergleichung separierbar geworden. Man geht weiter so vor, daß die Gleichung gelöst wird und die einzelnen Energiezustände entsprechend dem Pauliprinzip mit Elektronen besetzt werden. Die Gesamtenergie ergibt sich in dieser Form der Näherung als Summe der Einzelenergien und die Gesamtwellenfunktion als Determinante oder unter Verzicht auf die explizite Berücksichtigung der Antisymmetrieforderung als einfaches Produkt aller Einelektronenfunktionen. Die Elektronenwechselwirkung läßt sich bei diesem Vorgehen insofern noch teilweise berücksichtigen, indem man im Einelektronenoperator ein durch die Wechselwirkung der Elektronen modifiziertes Einteilchenpotential verwendet.

Betrachtet man in dieser Näherung Atome, so sind die Einelektronenfunktionen um das Zentrum des jeweiligen Atoms definiert. Solche Einelektronenfunktionen werden als Atomfunktionen bezeichnet (angels.: atomic orbital, AO).

Bei Molekülen ist dagegen zu erwarten, daß die Einelektronenfunktionen nicht mehr ausschließlich um die Atome zentriert sind, sondern daß auch Funktionen vorliegen, die der Tatsache der chemischen Vereinigung von Atomen zu einem Molekül Rechnung tragen. Solche Funktionen nennt man Moleküleinelektronenfunktionen (angels.: molecular orbital, MO). In diesem Fall "gehören" die Elektronen nicht mehr den einzelnen Atomen, sondern dem Molekül als ganzem oder Teilen davon. Man spricht dementsprechend von Molekülzuständen und bezeichnet diese Darstellungsweise als Methode der Molekülzustände (angels.:

molecular orbital method, MO-method).

Eine weitere Möglichkeit der Approximation im Hamiltonoperator  $H$  besteht darin, die Wirkung besonders stark lokalisierter Elektronen auf die anderen durch ein effektives Potential zu ersetzen. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß sehr kernnahe Elektronen weggelassen werden und die Kernladungszahl des entsprechenden Atoms um die Anzahl dieser Elektronen vermindert wird. Man kann dieses Verfahren noch weiter treiben und nur die äußersten Elektronen, die Valenzelektronen, von jedem Atom berücksichtigen, die sich in einem sogn. effektiven Potential befinden, das entweder aus der statistischen Theorie erhalten, oder, analytisch angesetzt, an experimentell zugänglichen Größen des betrachteten Systems justiert wird. Bei Molekülen mit  $\pi$ -Elektronen ist es üblich, diese im effektiven Potential aller Atomrümpfe und  $\sigma$ -Elektronen befindlich aufzufassen.

A. Die Hückel'sche Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme.

51. Die Hückel'sche Theorie.

511. Grundgedanken und Näherungen.

1929 verwendete Bloch[4] die Methode der Molekülzustände als erster zur Untersuchung des Verhaltens von Elektronen in den periodischen Kraftfeldern von Kristallen. Hückel[20],[21],[22],[23] diskutierte dann 1931 im Rahmen des Bloch'schen Verfahrens die Eigenschaften von ungesättigten und aromatischen Verbindungen. Wegen ihrer Bedeutung für die organische Chemie, sowie um das Verständnis der nachfolgenden Überlegungen zu erleichtern, soll die Hückel'sche Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme hier soweit wie notwendig dargestellt werden.

Das Hückel'sche Verfahren betrachtet ein herausgegriffenes  $\pi$ -Elektron des Moleküls wechselwirkungsfrei in einem effektiven Potentialfeld  $U$ . Es werden also die Wellenfunktionen  $\phi_i$  und die Eigenwerte  $E_i$  als Lösungen einer Einteilchenschrodingergleichung

$$(5,1) \quad H \phi_i = E_i \phi_i$$

gesucht, mit dem Hamiltonoperator

$$(5,2) \quad H = -\frac{1}{2} \Delta + U$$

In dieser Näherung ergibt sich die Gesamtenergie  $E$  der  $\pi$ -Elektronen als Summe der Einelektronenenergien  $E_i$ ,

$$(5,3) \quad E = \sum_i n_i E_i$$

wenn diese Zustände, mit dem energetisch tiefsten beginnend, entsprechend dem Pauliprinzip besetzt werden. Dabei bedeutet  $n_i$  die Besetzungszahl und kann die Werte 0,1

oder 2 annehmen. Die Gesamtwellenfunktion läßt sich ihrerseits als Determinante bzw. unter Verzicht auf die Antisymmetrieforderung als einfaches Produkt aller Wellenfunktionen  $\phi_i$  in der Form

$$(5,4) \quad \Phi = \prod_i \phi_i^{n_i}$$

darstellen.

### 5111. Das Potential.

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

$$(5,5) \quad U = V + V'$$

wobei die Unterscheidung der beiden Potentiale, in denen sich ein herausgegriffenes  $\pi$ -Elektron befindet, danach getroffen wird, ob das Potential von den Atomrümpfen und dem  $\sigma$ -Elektronengerüst herrührt ( $V$ ) oder von den übrigen  $\pi$ -Elektronen erzeugt wird ( $V'$ ).

Besteht das Molekül aus  $N$  Atomen, so kann  $V$  näherungsweise als auf die einzelnen Atome verteilt gedacht werden und man erhält

$$(5,6) \quad V = \sum_{\lambda=1}^N V_{\lambda}$$

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

Es ist üblich, auch für  $V'$  einen nach (5,6) entsprechenden Ansatz zu machen. Wenn man sich auf den Fall beschränkt, daß jedes der  $N$ -Atome ein  $\pi$ -Elektron liefert, so erhält man näherungsweise

$$(5,7) \quad V' = \sum_{\lambda=1}^N V_{\lambda}'$$

Der sich auf das Atom  $\lambda$  beziehende Teil  $V_{\lambda}'$  des effektiven Abschirmpotentials  $V'$  kann als ein Feld aufgefaßt werden, welches die übrigen  $\pi$ -Elektronen am Atom  $\lambda$  erzeugen. Mit Hilfe einfacher Überlegungen läßt sich die Größe dieses Potentials  $V_{\lambda}'$  nur für die " unmittelbare Umgebung " eines Atoms  $\lambda$  sowie für " große Entfernungen " vom Molekül abschätzen.

Befindet sich das herausgegriffene  $\pi$ -Elektron in unmittelbarer Umgebung des Atoms  $\lambda$ , so folgt auf Grund der Interpretation des effektiven Abschirmpotentials und unter Berücksichtigung der elektrostatischen Abstoßung der  $\pi$ -Elektronen untereinander, daß das Potential in diesem Gebiet sehr klein sein muß. Es scheint daher in guter Näherung gerechtfertigt, für das am einzelnen Atomzentrum  $\lambda$  wirksame effektive Potential  $U_{\lambda}$

$$(5,8) \quad U_{\lambda} = V_{\lambda} + V_{\lambda}'$$

in diesem Fall das des Atomrumpfes und der  $\pi$ -Elektronen zusetzen [4].

$$(5,9) \quad U_{\lambda}^{(0)} = V_{\lambda}$$

Hält sich das herausgegriffene  $\pi$ -Elektron dagegen in " großer Entfernung " vom Molekül auf, so darf man mit Sicherheit annehmen, daß sich die übrigen  $\pi$ -Elektronen so über das Molekül verteilen, daß sie die einzelnen Potentiale im Wesentlichen gleichmäßig abschirmen. Beschränkt man sich auf gleichatomige Systeme, so heißt das, daß die Verteilung der übrigen  $\pi$ -Elektronen auf die einzelnen Atome des Moleküls näherungsweise gleich sein muß. Daraus folgt für das Abschirmpotential  $V_{\lambda}'$

$$(5,10) \quad V_{\lambda}^{(1)(\infty)} \cong \frac{N-1}{N} V_{\lambda}$$

und man erhält für das am einzelnen Atomzentrum  $\lambda$  wirk-  
same effektive Potential  $U_{\lambda}$  in diesem Fall

$$(5,11) \quad U_{\lambda}^{(\infty)} \cong \frac{1}{N} V_{\lambda}$$

Diese Ergebnisse decken sich mit den für das Äthylen von  
Ruch[35] und für das Benzol von v. Draanen und Ketelaar[12]  
angegebenen. Für heteroatomare Systeme lassen sich aus-  
sagen für die Größe des effektiven Abschirmpotentials nur  
mit Hilfe der von Preuß[33] bereits in allgemeiner Form  
durchgeführten Self-consistent-field Rechnungen gewin-  
nen und sind nicht mehr so einfach angebbar.

Die Präzisierung der verwendeten Begriffe " unmit-  
telbare Umgebung " und " große Entfernung ", sowie die  
Bestimmung des effektiven Potentials für den Übergangs-  
bereich erweist sich als sehr schwierig. Diese Fragen  
lassen sich nur durch eine entsprechende Modellrechnung  
mit einiger Sicherheit klären bzw. mit Hilfe der SCF Rech-  
nung, bei der Potentiale dieser Art erhalten werden.

#### 5112. MO-LCAO Näherung.

Die exakte Behandlung der Schrödingergleichung

$$(5,1) \quad H\phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

mit dem Hamiltonoperator

$$(5,2) \quad H = -\frac{1}{2} \Delta + U$$

ist nur für Probleme möglich, deren effektive Potentiale von sehr einfacher Form sind. Dies ist bei Molekülen nicht der Fall und man ist daher auf weitere Näherungen angewiesen.

Betrachtet man ungesättigte und aromatische Verbindungen, so müssen wegen der freien Beweglichkeit der  $\pi$ -Elektronen im Molekül bzw. Teilen davon die Wellenfunktionen  $\phi$  dieser Elektronen Molekülfunktionen sein, die sich über die entsprechenden Teile erstrecken. Eine Möglichkeit, diese Funktion  $\phi$  zu approximieren, besteht darin, sie als Linearkombinationen von Atomfunktionen  $\psi_{\lambda}^k$  darzustellen, die am Atom  $\lambda$  zentriert sind und zum Energiezustand  $k$  gehören (angels.: linear combination of atomic orbitals, LCAO)

$$(5,12) \quad \tilde{\phi}_i = \sum_{k=2}^m a_{ki} \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda i}^k \psi_{\lambda}^k$$

Führt man noch die Abkürzung

$$(5,13) \quad \chi_i^k = \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda i}^k \psi_{\lambda}^k$$

ein, so läßt sich der Ansatz (5,12) etwas vereinfachen und man erhält

$$(5,14) \quad \tilde{\phi}_i = \sum_{k=2}^m a_{ki} \chi_i^k$$

Dieser Näherung liegen sehr einfache Überlegungen zu Grunde. Man beschränkt sich dazu auf an den einzelnen Atomen  $\lambda$  wirksame effektive Potentiale, die in unmittelbarer Umgebung der Atome sehr stark negativ sind, mit dem Abstand vom Zentrum aber rasch ansteigen und schon in Entfernungen von der Größenordnung des halben Bindungsabstandes klein sind. Diese Bedingungen dürften erfüllt sein, wenn man nur die "unmittelbare Umgebung" der Atome betrachtet. Dann darf man in guter Näherung annehmen, daß das Verhalten eines freien Elektrons im effektiven Molekülfeld  $\mathcal{U}$  in dieser "unmittelbaren Umgebung" des Atoms  $\lambda$  im Wesentlichen durch das



Potential  $U_{\lambda}^{(0)}$  bestimmt wird. Dies Potential  $U_{\lambda}^{(0)}$  konnte durch das effektive Potential  $V_{\lambda}$  approximiert werden

$$(5,4) \quad U_{\lambda}^{(0)} \cong V_{\lambda}$$

das als das Potential interpretiert wurde, in welchem sich ein  $\pi$ -Elektron befindet, während die übrigen Atome und  $\pi$ -Elektronen unendlich weit entfernt sind und der Valenzzustand des entsprechenden Atoms künstlich aufrechterhalten wird. Die Eigenfunktionen  $\psi_{\lambda}^k$  und die Eigenwerte  $\varepsilon^k$  dieses Systems berechnen sich aus der Schrödingergleichung

$$(5,15) \quad \left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{\lambda}\right) \psi_{\lambda}^k = \varepsilon^k \psi_{\lambda}^k$$

Unter den angegebenen Einschränkungen darf man daher erwarten, daß sich die Einelektronenmolekülfunktionen  $\phi_i$  der freien Elektronen in guter Näherung als Linearkombinationen der Einelektronenatomfunktionen  $\psi_{\lambda}^k$  darstellen lassen [4].

In der Hückel'schen Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme beschränkt man sich darauf, die Molekülfunktionen nur durch die Linearkombinationen je einer Atomfunktion pro Zentrum darzustellen. Dadurch vereinfacht sich der Ansatz (5,12) zu [4], [20].

$$(5,16) \quad \tilde{\phi}_i = \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda i} \psi_{\lambda}$$

5113. Die Atomfunktionen.

In der Hückel'schen Theorie ist bisher im Allgemeinen keine explizite Angabe und Benutzung der Atomfunktionen erfolgt. Man hat sich vielmehr damit begnügt, sie als dem  $p_z$ -Typ zugehörig zu betrachten, wobei das Koordinatensystem so ausgerichtet sein soll, daß die  $Z$ -Achse senkrecht auf der Molekülebene steht. Auf die Verwendung dieser Funktionen als Atomfunktionen wird man schon durch einfache Überlegungen geführt. Beschränkt man sich wiederum auf die " unmittelbare Umgebung " der Atome, so wird das Verhalten der  $\pi$ -Elektronen durch die Schrödingergleichung

$$(5,15) \quad \left(-\frac{1}{2}\Delta + V_\lambda\right) \psi_\lambda^k = \epsilon^k \psi_\lambda^k$$

beschrieben. Daraus berechnen sich die zugehörigen Eigenfunktionen  $\psi_\lambda^k$  und Eigenwerte  $\epsilon^k$ . Man darf nun erwarten, daß die Eigenfunktionen  $\psi_\lambda$  zum energetisch tiefsten, freien Zustand  $\epsilon$  die geeignetste Atomfunktion zur Bildung der Linearkombination (5,16) ist. Betrachtet man z. B. ein Kohlenstoffatom im tetragonalen Valenzzustand, so ist dies die  $2p_z$ -Eigenfunktion. Da im Fall der  $2p$ -Funktionen die " wasserstoffähnlichen " Eigenfunktionen der Schrödingergleichung (5,15) mit den entsprechenden Slaterfunktionen [44] identisch sind, kann man weiterhin die Ladung des effektiven Potentials  $V_\lambda$  nach den Slater'schen Regeln [44] berechnen. Dabei betrachtet man die Elektronen, die sich in  $\sigma$ -Bindungen befinden, als dem Zustand zugehörig, aus dem diese Bindungen aufgebaut sind. Da aber über die Abschirmzahlen von Elektronen in Bindungen keine Informationen vorliegen, erhält man nur näherungsweise gültige Ergebnisse.

Ähnlich liegen die Verhältnisse in der Hückel-Hartmann'schen Theorie. Hartmann [18] spricht von höheren atomaren Eigenfunktionen, Ruch [35] dagegen nur von höheren Atomfunktionen und lediglich Preuß [33] verwendet explizit

Slaterfunktionen. Dabei kommen neben den  $2p_2$ -Funktionen in allen Fällen natürlich nur solche höhere Atomfunktionen in Frage, die dieselben Symmetrieeigenschaften wie diese haben und daher mit ihr kombinieren. In der hier vorliegenden Arbeit werden für einige Überlegungen Gaussfunktionenpärchen [32] als Atomfunktionen benutzt [732], an anderer Stelle jedoch "wasserstoffähnliche" Atomfunktionen verwendet [733].

#### 5114. Variationsverfahren.

Wir kommen zurück auf die Behandlung der Schrödingergleichung

$$(5,1) \quad H \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

und führen für die Wellenfunktion  $\phi_i$  den Näherungsansatz

$$(5,16) \quad \tilde{\phi}_i = \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda i} \psi_{\lambda}$$

ein. Wir erhalten dann

$$(5,17) \quad H \left( \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda i} \psi_{\lambda} \right) = \epsilon_i \left( \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda i} \psi_{\lambda} \right)$$

Aus dieser Gleichung sind die Energiewerte und die zugehörigen Linearkombinationen zu bestimmen. Von den in der Quantenchemie Anwendung findenden Näherungsansätzen erweist sich hier das Variationsverfahren am geeignetsten.

Es gilt, daß der mit einer beliebigen Vergleichfunktion  $\tilde{\phi}$  gebildete sog. Rayleigh'sche Quotient  $R(\tilde{\phi})$  zum Operator  $H$

$$(5,18) \quad R(\tilde{\phi}) = \frac{\int \tilde{\phi} H \tilde{\phi} dt}{\int \tilde{\phi} \tilde{\phi} dt}$$

unter Bedingungen, die für den Hamiltonoperator erfüllt sind, stets größer oder gleich dem kleinsten Eigenwert der Schrödingergleichung (5,1) ist

$$(5,19) \quad R(\tilde{\phi}) \geq \epsilon_0$$

Unter Vergleichsfunktionen  $\tilde{\phi}$  versteht man dabei solche Funktionen, die den Randbedingungen genügen und ausreichend oft differenzierbar sind. Betrachtet man die Vergleichsfunktionen  $\tilde{\phi}$  als normiert, so bedeutet (5,18), daß der Erwartungswert  $\bar{H}$  der Energie, mit  $\tilde{\phi}$  berechnet,

$$(5,20) \quad \bar{H} = \int \tilde{\phi} H \tilde{\phi} dt$$

zu minimisieren ist. Man spricht deshalb von Energievariation, und die Frage ist,  $\tilde{\phi}$  in geschickter Weise so zu wählen, daß der Ausdruck (5,18) sehr nahe an  $\epsilon_0$  liegt. Meistens kennt man den allgemeinen Verlauf der exakten Lösung, sodaß unter den zulässigen  $\tilde{\phi}$  Funktionen schon eine Auswahl getroffen werden kann. Es läßt sich beweisen, daß die exakte Übereinstimmung der Werte in Gleichung (5,19) nur dann erreicht wird, wenn  $\tilde{\phi}$  die Eigenfunktionen zum Eigenwert  $\epsilon_0$  darstellen.

Bezüglich der höheren Eigenwerte gilt in der Regel, aber nicht streng, daß, wenn von einem orthonormierten Satz von Vergleichsfunktionen  $\tilde{\phi}_i$  ausgegangen wird, für die mit diesen Funktionen gebildeten Ausdrücke (5,18) die folgenden Ungleichungen zu erwarten sind

$$(5,21) \quad \bar{H}(\tilde{\phi}_i) \geq \epsilon_i$$

Ein Ansatz  $\tilde{\phi}$  für die Variation (5,21) läßt sich auf verschiedene Weise aufbauen. Ganz allgemein kann man  $\tilde{\phi}$  als Funktion von freien Parametern  $c_1, c_2, \dots, c_g$

ansetzen, sodat auch  $\bar{H}(\tilde{\phi})$  eine Funktion dieser  $c_i$  wird. Diese zunächst unbestimmten Parameter werden dann durch die Forderung festgelegt, daß  $\bar{H}(\tilde{\phi})$  minimal sein soll. Dies liefert  $f$  Gleichungen

$$(5,22) \quad \frac{\partial \bar{H}(c_1, c_2, \dots, c_f)}{\partial c_i} = 0$$

zur Bestimmung der  $c_i$  und damit auch der tiefsten Energien. Eine sehr häufig verwendete Form von Variationsfunktionen stellen die linearen Ansätze

$$(5,16) \quad \tilde{\phi}_i = \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda i} \psi_{\lambda}$$

dar, für die das Variationsverfahren von Ritz [34] in der Mathematik eingeführt wurde. al,

Wendet man die Extremforderung (5,22) auf die Gleichung (5,16) an und betrachtet die Linearkombinationskoeffizienten  $c_{\lambda i}$  als freie Parameter im Sinne der Energievariation, so erhält man ein System von  $N$ -Gleichungen

$$(5,23) \quad \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda} [H_{\lambda\mu} - \tilde{E} M_{\lambda\mu}] = 0$$

$$\mu = 1, 2, 3, \dots, N$$

zur Bestimmung der Energiewerte  $\tilde{E}_i$  und der zugehörigen Linearkombinationskoeffizienten  $c_{\lambda i}$ . Dabei sind die folgenden Abkürzungen verwendet worden,

$$(5,24) \quad M_{\lambda\mu} = \int \psi_{\lambda} \psi_{\mu} dt$$

$$(5,25) \quad H_{\lambda\mu} = \int \psi_{\lambda} H \psi_{\mu} dt$$

wobei  $M_{\lambda\mu}$  allgemein als Überlappungs- und  $H_{\lambda\mu}$  als Energieintegral bezeichnet werden. Diese sog. Säkulargleichungen (5,23) besitzen nur dann eine nichttriviale Lösung, wenn die Determinante des Gleichungssystems verschwindet. Diese Säkulardeterminante hat die Form

$$(5,26) \quad \left| \begin{array}{ccc} H_{11} - \tilde{E} M_{11} & H_{12} - \tilde{E} M_{12} & \dots H_{1N} - \tilde{E} M_{1N} \\ H_{21} - \tilde{E} M_{21} & H_{22} - \tilde{E} M_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{N1} - \tilde{E} M_{N1} & \dots & \dots \end{array} \right| = 0$$

Dies ist eine Gleichung  $N$ . Grades in  $\tilde{E}$  und besitzt daher  $N$  Nullstellen  $\tilde{E}_i$ , die wegen der Hermitizität des Hamiltonoperators  $H$  reell sind. Für die Wurzeln  $\tilde{E}_i$  der Determinante (5,26) gilt immer

$$(5,27) \quad \tilde{E}_i \geq E_i$$

wobei  $E_i$  die exakten Eigenwerte der Schrödingergleichung sind. Die Lösungen von (5,16) mit den  $C_{\lambda i}$  aus (5,23), wenn dort nacheinander die  $\tilde{E}_i$  eingesetzt werden, sind orthogonal. Es erweist sich nun als zweckmäßig, die Überlappungsmatrix  $M$  und die Energiematrix  $\mathcal{H}$  einzuführen, deren Elemente die Integrale  $M_{\lambda\mu}$  und  $H_{\lambda\mu}$  sind. Damit nimmt die Säkulardeterminante (5,26) die einfache Gestalt an

$$(5,28) \quad | \mathcal{H} - \tilde{E} M | = 0$$

#### 5115. Bloch-Hückel'sche Näherungen.

Zur Vereinfachung der Säkulardeterminanten (5,26) macht man von folgenden Näherungen Gebrauch, die von Bloch[4] eingeführt und anschließend von Hückel[20] bei

der Beschreibung des Verhaltens von  $\pi$ -Elektronen in ungesättigten und aromatischen Verbindungen verwendet wurden.

- 1.) Die Atomfunktionen  $\psi_\lambda$  werden als normiert angenommen und alle Überlappungsintegrale  $M_{\lambda\mu}$  zwischen Funktionen, die nicht an demselben Atom zentriert sind, vernachlässigt. - Vernachlässigung aller Überlappungen.

$$(5,29) \quad M_{\lambda\mu} = \delta_{\lambda\mu}$$

- 2.) Von den Energieintegralen  $H_{\lambda\mu}$  werden nur solche berücksichtigt, bei denen die zur Berechnung verwendeten Atomfunktionen  $\psi_\lambda$  an gleichen oder benachbarten Atomen zentriert sind. - Berücksichtigung von Kernachbarwechselwirkung.

$$(5,30) \quad H_{\lambda\mu} = \begin{cases} H_{\lambda\lambda} & , \text{ für } \mu = \lambda \\ H_{\lambda\lambda'} & , \text{ für } \mu \text{ benachbart } \lambda \\ 0 & , \text{ in allen and. Fällen} \end{cases}$$

Diese Näherungen lassen sich rechtfertigen, wenn man sich wiederum auf die unmittelbare Umgebung der Atome beschränkt. Dann läßt sich nämlich das effektive Potential  $U_\lambda^{(0)}$  durch das Potential  $V_\lambda$  approximieren

$$(5,9) \quad U_\lambda^{(0)} = V_\lambda$$

von dem angenommen werden kann, daß es in der Nähe der Kerne stark negativ ist und mit wachsendem Abstand vom Zentrum schnell zunimmt. Dementsprechend darf man erwarten, daß auch die Atomfunktionen  $\psi_\lambda$  des Grundzustandes der Schrödingergleichung (5,15) nur in der Nähe des betreffenden Atoms  $\lambda$  wesentlich von Null verschieden sind und mit dem Abstand vom Zentrum schnell vernachlässigbar klein werden. Dies führt auf die oben eingeführten Vernachlässigungen.

512. Die Theorie für gleichatomige Systeme.

Für gleichatomige Systeme lassen sich einige allgemeine Aussagen über die Energiewerte  $\tilde{E}_i$  und die zugehörigen Molekülfunktionen  $\tilde{\phi}_i$  gewinnen, wenn man annimmt, daß die Integrale  $H_{\lambda\lambda}$  und  $H_{\lambda\lambda}'$  untereinander jeweils gleich sind

$$(5,31) \quad H_{11} = H_{22} = \dots = H_k$$

$$(5,32) \quad H_{12} = H_{21} = \dots = H_p$$

Diese Gleichungen können nur näherungsweise stimmen, da das Einelektronenpotential in  $H$  noch eine Funktion der Position des jeweils betrachteten Atoms im Molekül ist. So dürfte die Anzahl der Nachbarn eines  $C$ -Atoms den Wert von  $H_{\lambda\lambda}$  und  $H_{\lambda\lambda}'$  beeinflussen. Unter Verwendung der Näherungen (5,31) und (5,32) sowie der Approximation (5,29) und (5,30) nehmen die Überlappungsmatrix  $\mathcal{M}$  und die Energiematrix  $\mathcal{E}$  die Form an

$$(5,33) \quad \mathcal{M} = \mathcal{E}$$

$$(5,34) \quad \mathcal{E} = H_k \mathcal{E} + H_p \delta$$

Darin ist  $\delta$  eine Matrix mit den Elementen

$$(5,35) \quad \{\delta\}_{\lambda\mu} = \begin{cases} 1, & \text{für } \mu \text{ benachbart } \lambda \\ 0, & \text{in allen anderen Fällen} \end{cases}$$

Diese Matrix  $\delta$  hängt nur von der Struktur des betrachteten Systems ab. Sie wurde deshalb von Ham und Ruedenberg [16] als topologische Matrix und von Hartmann [18] als Strukturmatrix bezeichnet. Die Eigenwerte  $\delta$  dieser topologischen Matrix bestimmen sich aus der Determinanten



$$(5,36) \quad \left| \delta - \delta \mathcal{E} \right| = 0$$

Unter Verwendung der Gleichung (5,35) und (5,34) nimmt die Säkulardeterminante (5,28) die Form an

$$(5,37) \quad \left| H_p \delta + (H_d - \tilde{\mathcal{E}}) \mathcal{E} \right| = 0$$

oder nach Umformung

$$(5,38) \quad \left| \delta + \frac{H_d - \tilde{\mathcal{E}}}{H_p} \mathcal{E} \right| = 0$$

Vergleicht man die Determinanten (5,36) und (5,38) miteinander, so erhält man die folgende Beziehung

$$(5,39) \quad \delta_i = - \frac{H_d - \tilde{\mathcal{E}}_i}{H_p}$$

und durch Auflösen nach  $\tilde{\mathcal{E}}_i$

$$(5,40) \quad \tilde{\mathcal{E}}_i = H_d + H_p \delta_i$$

Nach dieser Gleichung ist die Energie  $\tilde{\mathcal{E}}_i$  eine Funktion der Eigenwerte  $\delta_i$  der Strukturmatrix  $\delta$

$$(5,41) \quad \tilde{\mathcal{E}}_i = \tilde{\mathcal{E}}(\delta_i)$$

Der Zusammenhang (5,41) wurde von Hartmann [18] als charakteristische Funktion bezeichnet.

Im Variationsverfahren wird die durch Gleichung (5,16) vermittelte Basistransformation so bestimmt, daß sie die Überlappungsmatrix  $\mathcal{M}$  in die  $N$ -dimensionale Einheitsmatrix überführt und die Energiematrix  $\mathcal{H}$  diagonalisiert. Führt man die Koeffizienten  $C_N$  in der Gleichung (5,16) zu einer Transformationsmatrix  $\tilde{C}$  zusammen, so heißt das

$$(5,42) \quad C^T M C = E$$

$$(5,43) \quad C^T Y C = L$$

mit

$$(5,44) \quad L = \text{diag.} (\tilde{E}_1, \tilde{E}_2, \dots, \tilde{E}_N)$$

Setzt man in die Gleichung (5,42) und (5,43) für die Matrizen  $M$  und  $Y$  die Beziehungen (5,33) und (5,34) ein, so erhält man

$$(5,45) \quad C^T E C = E$$

$$(5,46) \quad H_A C^T E C + H_B C^T Y C = L$$

Aus diesen Gleichungen folgt unter Beachtung von (5,44) direkt, daß  $C$  diejenige unitäre Matrix ist, die die Strukturmatrix  $\delta$  diagonalisiert

$$(5,47) \quad C^T \delta C = \mathcal{D}$$

wobei sich die Diagonalmatrix  $\mathcal{D}$  unter Verwendung von (5,40) und ~~(5,41)~~ zu

$$(5,48) \quad \mathcal{D} = \text{diag.} (\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_N)$$

bestimmt.

Die durch Gleichung (5,16) definierten Molekülfunktionen, deren Linearkombinationskoeffizienten  $C_N$  sich aus Gleichung (5,47) berechnen, wurden erstmals von Hückel [20] zur Beschreibung des Verhaltens von  $\pi$ -Elektronen in ungesättigten und aromatischen Verbindungen verwendet und werden daher als Hückel'sche Molekülfunktionen (angels. Hückel molecular orbital, HMO) bezeichnet [45]. Ihre charakteristische Eigenschaft besteht darin, daß sie auf Grund der Beziehung (5,47) im Wesentlichen allein durch die Struktur des untersuchten Systems

bestimmt werden [36].

### 513. Die Theorie für heteroatomare Systeme.

Bei der Behandlung heteroatomarer Systeme ist es nicht mehr gestattet, die Integrale  $H_{\lambda\lambda}$  und  $H_{\lambda\lambda'}$  weiterhin untereinander gleichzusetzen. Das Problem besteht vielmehr gerade darin, diese Integrale für Heteroatome abzuändern. Es existieren hierfür eine ganze Reihe von Vorschlägen, von denen aber nur einer diskutiert werden soll. Die meisten der verwendeten Approximationen sind theoretisch wenig fundiert, aber zu größeren Diskussionen brauchbar, wie an Beispielen gezeigt wurde.

Im Rahmen der Hückel'schen Theorie haben Wheland und Pauling [4] als erste heteroatomare  $\pi$ -Elektronensysteme behandelt. Sie machten für die Integrale  $H_{\lambda\lambda}$  und  $H_{\lambda\lambda'}$  die Ansätze

$$(5,49) \quad {}^{AA}H_{\lambda\lambda} = {}^{CC}H_{\lambda\lambda} + {}^{A/h} {}^{CC}H_{\lambda\lambda'}$$

$$(5,50) \quad {}^{AB}H_{\lambda\lambda'} = {}^{AB/k} {}^{CC}H_{\lambda\lambda'}$$

Dabei hat  ${}^{AB}H_{\lambda\mu}$  die Bedeutung

$$(5,51) \quad {}^{AB}H_{\lambda\mu} = \int {}^A\psi_\lambda H {}^B\psi_\mu d\tau$$

In dem die oberen vorgestellten Indizes die Atomarten unterscheiden, zu deren Bezeichnung die chem. Symbole verwendet werden (z. B.: C = Kohlenstoff, N = Stickstoff, usw.). Die Autoren sind dann weiter so vorgegangen, dass sie den Proportionalitätsfaktor  ${}^{A/h}$  empirisch aus experimentell zugänglichen Eigenschaften der betrachteten Systeme bestimmen, während sie den Proportionalitätsfaktor  ${}^{AB/k}$  gleich 1 setzen. Für  ${}^{A/h}$  sind die Werte 2 bzw. 1/4

vorgeschlagen worden, je nachdem ob es sich um ein Stickstoffatom handelt bzw. um ein Kohlenstoffatom, dem ein Stickstoffatom benachbart ist. Die in der Literatur angegebenen Werte für  $A/\hbar$  schranken in weiten Grenzen, z. B. verwenden Fukui et al. [14] die Werte 1 bzw. 0.

## 52. Anwendungsgebiete der Hückel'schen Theorie.

### 521. Resonanzenergie.

Die Energie zur Trennung eines beliebigen Moleküls mit lokalisierten Bindungen in seine atomaren Bestandteile läßt sich in guter Näherung als Summe von Energiebeträgen  $E_{\lambda\lambda'}$  darstellen

$$(5,52) \quad E_m \cong \sum_{\lambda\lambda'} E_{\lambda\lambda'}$$

die jeder Bindung zwischen zwei Atomen zugeordnet werden können und in allen Molekülen ungefähr den gleichen Wert haben. Man bezeichnet diese Energiebeträge  $E_{\lambda\lambda'}$  deshalb allgemein als mittlere Bindungsenergien. Die Aussage (5,52) entspricht dem Wesen der kovalenten Bindung, der eindeutig Elektronenpaare zugeordnet werden, die ihre Spins abgesättigt haben. Sie enthält darüber hinaus die Annahme, daß die Wechselwirkungen zwischen den Bindungen vernachlässigbar klein sind und eine Änderung der Elektronenkonfiguration oder des Atomabstandes in einer Bindung keinen nennenswerten Einfluß auf die übrigen ausübt, was natürlich nur näherungsweise zutreffen kann.

Bei ungesättigten und aromatischen Verbindungen gilt die Aussage (5,52) nicht mehr und ist durch folgende Beziehungen zu ersetzen

$$(5,53) \quad E_H \cong \sum_{\lambda\lambda'} E_{\lambda\lambda'} + E_R$$

Der zuzügliche Energiegewinn  $E_R$  wird Resonanzenergie genannt. Die Gesamtenergie solcher Systeme ist also tiefer, als sie sich nach einem additiven Schema ergibt.

Die Berechnung der Resonanzenergie ist in der Methode der Molekülzustände mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da der Begriff der lokalisierten Valenz in dieser Methode nicht vorkommt. Der Grund liegt darin, daß man von vornherein mit nichtlokalisierten Molekülfunktionen rechnet. Es ist daher bisher üblich gewesen, den Energiegewinn auf eine Struktur mit lokalisierten Bindungen zu beziehen, wobei die Doppelbindungen als ungestörte Äthylenbindungen betrachtet wurden. Die auf diese Weise gewonnene Energiedifferenz ist als " Resonanzenergie " bezeichnet worden. Wie Hartmann [18] zeigte, ist diese " Resonanzenergie " nicht ohne weiteres mit dem entsprechenden Ausdruck in der Methode der Valenzstrukturen zu vergleichen, denn zwischen den Energien der Valenzstruktur auf die in der Valenzstrukturmethode die Resonanzenergie entsprechend der Definition (5,53) bezogen wird und derjenigen der MO-Methode besteht eine Differenz, die der Zahl der Konjugationsstellen proportional ist. Um diesen Betrag ist die sog. " Resonanzenergie " der MO-Methode zu korrigieren, wenn in beiden Verfahren der Energiegewinn durch Resonanz auf die gleiche Valenzstruktur bezogen sein soll. Die Korrektur rührt daher, daß eine Reihe lokalisierter Doppelbindungen in einem Molekül nicht als eine Summe ungestörter Äthylenbindungen aufgefaßt werden <sup>können</sup> können. - Da diese Korrektur bisher in der Literatur noch nicht ausreichend diskutiert worden ist und man sich noch öfter auf " Resonanzenergien " zu beziehen haben wird, die nach der alten Definition in der MO-Methode bestimmt worden sind, werden diese, wie bisher schon geschehen, in Anführungsstriche gesetzt.

Um einen Eindruck von der Leistungsfähigkeit der Hückel'schen Theorie zu geben und zu späteren Vergleichszwecken, soll trotz der obigen Kritik die " Resonanzenergie " einer Anzahl kondensierter Kohlenwasserstoffe mitgeteilt und zusätzlich die experimentell bestimmten Werte angegeben werden.

TABELLE : 1

Verbindung	" Resonanzenergie "	
	gem. [kcal] [a]	ber. [- ${}^{cc}H_{\beta}$ ]
1 Benzol	35.9	2.00 [22]
2 Naphthalin	61.0	3.68 [22]
3 Anthracen	83.5	5.32 [22]
4 Phenanthren	91.3	5.45 [48]
5 Tetracen	110.0	6.94 [1]
6 Chrysen	116.5	7.20 [1]

[a] Die Werte wurden berechnet nach Formel (5,53) unter Verwendung der Verbrennungsenergien  $E_M$  nach Klages [26] ( Benzol, Naphthalin ) und Magnus et al. [28] ( Anthracen, Phenanthren, Tetracen, Chrysen ) sowie der mittleren Bindungsenergien  $E_{\lambda\lambda'}$  nach Klages [26] teilweise korrigiert von Wheland [51].

Wie man sich leicht überzeugt, läßt sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten " Resonanzenergien " erreichen, wenn man für das Integral  ${}^{cc}H_{\beta}$  den Wert - 16,2 kcal verwendet. Da die Integrale  ${}^{cc}H_{\beta}$  von den Atomabständen abhängig sind, die in verschiedenen ungesättigten und aromatischen Molekülen stark unterschiedlich sein können, ist der hier angegebene  ${}^{cc}H_{\beta}$  Wert nur für kondensierte Kohlenwasserstoffe verwendbar und besitzt für andere Gruppen lediglich orientierenden Charakter.

522. Reaktivität.

Man kann einerseits versuchen, aus energetischen Betrachtungen die Reaktionen von ungesättigten und aromatischen Systemen zu diskutieren.

Die elektrophile Substitution an  $\pi$ -Elektronensystemen läßt sich danach behandeln, wenn man die Hypothese zu Grunde legt, daß der reaktionsbestimmende Schritt die Bildung einer Zwischenverbindung ist, die durch Anhaftung eines Kations  $X^+$  an das Ausgangssystem beschrieben werden kann. In diesem Fall nämlich werden zwei  $\pi$ -Elektronen zu einer  $\sigma$ -Bindung mit  $X$  verbraucht und die Resonanzenergie wird geringer. Die Aktivierungsenergien für diese Substitution sollten daher durch die Energiedifferenzen von Ausgangs- und Zwischenverbindung im Wesentlichen bestimmt sein. Die Erfahrung bestätigt diese Vermutung in bester Weise. Auf ähnliche Art lassen sich auch nukleophile und radikalische Substitutionsreaktionen diskutieren. [50], [43].

Bei den Additions- und Spaltungsreaktionen ist so vorgegangen worden, daß die Resonanzenergiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endverbindung bestimmt wurde. Legt man die Annahme zu Grunde, daß die Umwandlungsgeschwindigkeiten zwischen einmal gebildeten Isomeren groß ist, so darf man erwarten, daß im Wesentlichen nur dasjenige mit der geringsten Energiedifferenz zur Ausgangsverbindung gebildet wird. Ferner sollte in ähnlichen Reaktionsreihen der Bildungsgrad proportional dieser Resonanzenergiedifferenzen sein. Die Untersuchungen bestätigen diese Annahme wiederum ausgezeichnet. [17]

Neben der energetischen Betrachtungsweise ist auch versucht worden, weiterhin einen Zusammenhang zwischen der berechneten Dichteverteilung der  $\pi$ -Elektronen im Molekül und den reaktionskinetischen Erfahrungen herzustellen. Als theoretische Größen sind in diesem Zusammenhang die Ladungsdichte  $\rho_\lambda$  und die Bindungsordnung  $P_{\lambda\lambda'}$

von Bedeutung. Sie werden definiert durch die Gleichungen

$$(5,54) [49] \quad q_{\lambda} = \sum_i n_i c_{i\lambda}^2$$

$$(5,55) [11] \quad p_{\lambda\lambda'} = \sum_i n_i c_{i\lambda} c_{i\lambda'}$$

Folgende Hypothesen sind aufgestellt und stehen, soweit mit der Erfahrung verglichen werden kann, mit den Ergebnissen der energetischen Betrachtungsweise in gutem Einklang.

- 1.) Für Additionsreaktionen ist die Bindungsordnung maßgebend und zwar in der Weise, daß bevorzugt an den Bindungen mit der höchsten Ordnung die Bindungen erfolgen [11].
  - 2.) Für den ersten Schritt einer Addition eines elektropositiven ( elektrophilen ) oder elektronegativen ( nukleophilen ) Addenden ist die Ladungsdichte maßgebend und zwar so, daß sich die <sup>elektro</sup>nukleophile Komponente bevorzugt an Stellen großer Ladungsdichte, die andere an Stellen geringer Dichte addiert [21], [49].
- Nach diesen Hypothesen können auch Substitutionsreaktionen behandelt werden, wenn man wieder die Bildung einer Zwischenverbindung durch Addition annimmt, wie vorhergehend beschrieben.

Als weiteren Versuch, den Ort von Reaktionen an Molekülen zu bestimmen, kann das Verfahren des Außenelektrons ( angels.: frontier electron ) [13] genannt werden. Diese Betrachtung geht von der Annahme aus, daß bei Reaktionen von aromatischen und ungesättigten Verbindungen mit irgend einem Reagenten, in den ersteren besonders die Elektronen die größte Rolle spielen, welche die energetisch höchsten Zustände besetzen. Es lassen sich wieder drei Postulate aufstellen.

- 1.) Bei elektrophilen Reaktionen sind diejenigen Positionen im Molekül besonders dafür geeignet, die ein Maximum der Ladungsverteilung der Elektronen aufweisen, welche den höchsten Molekülenergieterm des Grundzustandes besetzen.



### Erratum.

Zwischen Seite 34 und Seite 35 ist folgender Text einzufügen:

- 2.) Im Falle nukleophiler Reaktionen sind es die Stellen im Molekül, die sich durch ein Maximum der Dichteverteilung des tiefsten unbesetzten Zustandes auszeichnen.

3.) Bei radikalem Reagent werden die Positionen besonders angegriffen, welche ein Maximum der Dichteverteilung von besetztem höchsten und unbesetztem tiefsten Zustand aufweisen.

Mit diesen Postulaten lassen sich erstaunlicherweise bei einer großen Anzahl von Reaktionen die entsprechenden Positionen vorhersagen [13], [14].

### 523. Spektren.

Systeme, in welchen die energetischen Zustände in der Reihenfolge wachsender Energie, mit dem tiefsten beginnend, entsprechend dem Pauliprinzip besetzt sind, befinden sich im Grundzustand. Bisher wurden nur die Eigenschaften von Molekülen in ihrem Grundzustand betrachtet. Systeme in denen dagegen einer oder mehrerer Zustände höherer Energie besetzt sind, während Zustände tieferer Energie teilweise unbesetzt bleiben, befinden sich im angeregten Zustand. Prinzipiell kann ein Übergang zwischen den einzelnen Zuständen unter Absorption oder Emission von Strahlung vor sich gehen.

An dieser Stelle soll sich auf Übergänge zwischen Zuständen beschränkt werden, die durch Anregung von  $\pi$ -Elektronen entstehen. Scheibe et al. [39], [40], [41] fanden für diese sog.  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge bei vielen ungesättigten und aromatischen Verbindungen Elektronenbandenfolgen, die sich in Rydbergserie ohne Rydbergkorrektur einordnen lassen, d. h. " wasserstoffähnlich " sind. Dabei ist der Grundterm kein Glied dieser Rydbergserie. Im Grundzustand spiegelt sich vielmehr die Wirkung der Resonanz des gesamten gekoppelten  $\pi$ -Elektronensystems wider. Dagegen ist bei vielen Molekülen bereits im 1. angeregten Zustand und ebenso in bestimmten höheren Zuständen die Wirkung der Resonanz verschwunden. Der Abstand

der entsprechenden Terme von der Ionisierungsgrenze ist wie beim  $H$ -Atom 3.4, 1.54, 0.89, ... [eV]. Rechnet man also von der Ionisierungsgrenze aus, so liegt der 1. angeregte Zustand für die verschiedensten Molekeln, ebenso wie für manche Atome, überraschenderweise in gleicher Höhe.

In der folgenden Tabelle sind wieder für eine Anzahl kondensierter Kohlenwasserstoffe die " gemessenen " 1. Anregungsenergien und die nach der Hückel'schen Theorie berechneten Werte zusammengestellt. Da die verwendete Kinelektronentheorie nur den Schwerpunkt von Singulett- und Triplet Zustand liefert, ist hier als " gemessene " 1. Anregungsenergie das arithmetische Mittel von beiden verwendet worden. Teilweise geht man auch von der Annahme aus, daß der Einfluß des Triplet Zustandes auf diesen Schwerpunkt in homologen Reihen lediglich in einer gleichmäßigen Verschiebung besteht und zieht die leichter zu bestimmende Energie des Singulett Zustandes allein zum Vergleich heran.

TABELLE : 2

	Verbindung	1. Anregungsenergie	
		gem. [eV] [18]	ber. [ $^{cc}H/\beta$ ] [1]
1	Benzol	4.98	2.000 [24]
2	Naphthalin	3.70	1.236 [24]
3	Anthracen	2.75	0.828 [24]
4	Phenanthren	3.69	1.210 [24]
5	Tetracen	2.13	0.590 [1]
6	Chrysen	3.32	1.040 [1]

Man sieht, daß sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte ergibt, wenn man für das Integral  $^{cc}H/\beta$  den Wert -53,9 kcal verwendet. Vergleicht man diesen Wert mit dem für dieselben Verbindungen zur richtigen Beschreibung der Resonanzenergie zu verwenden von -16,2 kcal, so stellt man einen deutlichen Unterschied fest. Es ist ein Mangel der Hückel'schen Theorie, daß sie für die Darstellung zweier Eigenschaften ein

und derselben Verbindung zwei Parameter verwenden muß, die sich fast um den Faktor 4 unterscheiden. Ein weit stärkerer Einwand gegen die Theorie in ihrer bisherigen Form besteht aber darin, daß sie nicht in der Lage ist, den für alle Moleküle konstanten Abstand des 1. angeregten Zustandes von der Ionisationsgrenze, im folgenden als "Scheibe'sches Phänomen" bezeichnet, richtig zu beschreiben. Der Grund hierfür mag im Wesentlichen darin liegen, daß die verschiedenen <sup>en</sup> Molekülzustände in der Hückel'schen Theorie sich nur durch ihre transversale Form unterscheiden, während die radiale Form immer gleich bleibt ("bond-path excitation") [15].

## B. Die Hückel-Hartmann'sche Theorie der $\bar{\pi}$ -Elektronensysteme.

### 61. Die Hartmann'sche Erweiterung der Hückel'schen Theorie.

#### 611. Grundgedanken und Näherungen.

Hartmann[18] hat 1960 eine Erweiterung der Hückel'schen Theorie[20],[21],[22],[23],[24],[25] diskutiert. Er konnte zeigen, daß das Verfahren in seiner neuen Fassung in der Lage ist, das "Scheibe'sche Phänomen"[39],[40],[41] richtig zu erfassen. Ruch[35] wies anschließend darauf hin, daß es im Rahmen dieser Methode auch möglich ist, das Auftreten der Rydbergserien ohne Rydbergkorrektur in den Spektren der  $\bar{\pi}$ -Elektronensysteme zu beschreiben.

Das Hückel'sche Näherungsverfahren betrachtet ein herausgegriffenes  $\bar{\pi}$ -Elektron des Moleküls wechselwirkungsfrei in einem effektiven Potentialfeld  $U$ . Es werden also die Lösungen der Einteilchenschrödingergleichung

$$(5,1) \quad H\phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

gesucht, mit dem Hamiltonoperator

$$(5,2) \quad H = -\frac{1}{2}\Delta + U$$

Die Wellenfunktionen  $\phi_i$  zu den verschiedenen energetischen Zuständen  $\epsilon_i$  werden dazu als Linearkombinationen von Atomfunktionen  $\psi_\lambda^k$  angesetzt (MO-LCAO Näherung [5112]).

$$(5,12) \quad \tilde{\phi}_i = \sum_{k=1}^m a_{ki} \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda k} \psi_\lambda^k$$

Die Gleichung nimmt unter Verwendung der Abkürzung

$$(5,13) \quad \chi^k = \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda k} \psi_\lambda^k$$

die einfache Form an

$$(5,14) \quad \tilde{\phi}_i = \sum_{k=2}^M a_{ki} X_i^k$$

In der Mückel'schen Theorie beschränkte man sich darauf, die Molekülfunktionen  $\tilde{\phi}_i$  nur durch die Linearkombination je einer Atomfunktion  $\psi_\lambda$  pro Zentrum anzunähern.

$$(5,16) \quad \tilde{\phi}_i = \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda i} \psi_\lambda$$

Die Hartmann'sche Erweiterung besteht nun im Wesentlichen darin, daß sie von dieser Näherung keinen Gebrauch macht, sondern direkt den Ansatz (5,12) bzw. (5,14) verwendet. Dadurch wird den Molekülfunktionen  $\tilde{\phi}_i$  die Möglichkeit gegeben, auch ihr Radialprofil zu ändern und damit der Tatsache Rechnung zu tragen, daß sich die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen mit wachsender Energie der von ihnen besetzten Zustände nach außen verschiebt.

## 612. Das Variationsverfahren und die Übermatrizenformulierung.

Die energetisch besten Linearkombinationen (5,12) und die zugehörigen besten Energiewerte  $\tilde{E}_i$  bestimmt man aus der Forderung

$$(6,1) \quad \tilde{E}_i = \min. \frac{\int \tilde{\phi}_i H \tilde{\phi}_i d\tau}{\int \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_i d\tau}$$

Die Variation der Energie  $\tilde{E}_i$  nach den Koeffizienten  $a_k$  führt unter Verwendung von Gleichung (5,1) und (5,14) führt auf das Säkularproblem

$$(6,2) \quad \sum_{k=2}^m a_{ki} [H_{ij}^{ikk'} - \tilde{E} M_{ij}^{ikk'}] = 0$$

wobei  $M_{ij}^{ikk'}$  und  $H_{ij}^{ikk'}$  definiert sind durch die Beziehungen  
 $k' = 2, 3, \dots, m$   
 $i, j = 1, 2, 3, \dots, N$

$$(6,3) \quad M_{ij}^{ikk'} = \int X_i^k X_j^{k'} dt$$

$$(6,4) \quad H_{ij}^{ikk'} = \int X_i^k H X_j^{k'} dt$$

Dieses Säkularproblem läßt sich in der Form schreiben,

$$(6,5) \quad \sum_{k=2}^m a_k [Y^{ikk'} - \tilde{E} \partial \partial^{ikk'}] = 0$$

wenn man die Überlappungsmatrix  $\partial \partial^{ikk'}$  und die Energiematrix  $Y^{ikk'}$  einführt, mit den Elementen  $M_{ij}^{ikk'}$  bzw.  $H_{ij}^{ikk'}$ . Die zugehörige Säkulardeterminante lautet dann

$$(6,6) \quad |Y' - \tilde{E} \partial \partial'| = 0$$

Darin sind  $\partial \partial'$  und  $Y'$  Übermatrizen mit den Elementen bzw.  $H_{ij}^{ikk'}$ . Die Matrixelemente sind Doppelt indiziert. Man ordnet man sie so an, daß i und k die Zeilen j und k' die Spalten nummerieren, so nehmen die Übermatrizen  $\partial \partial'$  und  $Y'$  die Form an

$$(6,7) \quad \partial \partial' =$$

	→ k'		
	→ j	→ j	→ j
↓ i	$\partial \partial'^{11}$	$\partial \partial'^{12}$	...
↓ i	$\partial \partial'^{21}$	$\partial \partial'^{22}$	...
↓ i	⋮	⋮	
↓ i			

\* sowie die Diagonalmatrizen  $\partial \partial'$  und  $\tilde{E}$  mit den Elementen bzw.  $\partial \partial'$   $\tilde{E}_i$

(6,8) 
$$Y' = \begin{array}{c} \downarrow \lambda \\ \downarrow \lambda \\ \downarrow \lambda \\ \downarrow k \end{array} \begin{array}{c} \xrightarrow{j} \xrightarrow{j} \xrightarrow{j} \\ \xrightarrow{k'} \end{array} \begin{array}{|c|c|c|} \hline Y'^{11} & Y'^{12} & \dots \\ \hline Y'^{21} & Y'^{22} & \dots \\ \hline \vdots & \vdots & \vdots \\ \hline \end{array}$$

Jeder Block  $\mathcal{M}^{kk'}$  bzw.  $Y^{kk'}$  entspricht einem festen oberen Indexpaar  $kk'$  und ist selbst wieder eine Matrix, deren Elemente durch die unteren Indizes  $ij$  unterschieden werden.

Die Übermatrizen  $\mathcal{M}'$  und  $Y'$  werden durch folgende Transformation bestimmt

(6,9) 
$$\mathcal{M}' = C^T \mathcal{M} C$$

(6,10) 
$$Y' = C^T Y C$$

Dabei haben die Übermatrizen  $\mathcal{M}$  und  $Y$  die Elemente  $M_{\lambda\mu}^{kk'}$  bzw.  $H_{\lambda\mu}^{kk'}$ , die durch die Beziehungen

(6,11) 
$$M_{\lambda\mu}^{kk'} = \int \psi_{\lambda}^k \psi_{\mu}^{k'} dt$$

(6,12) 
$$H_{\lambda\mu}^{kk'} = \int \psi_{\lambda}^k H \psi_{\mu}^{k'} dt$$

definiert werden und in der folgenden Weise angeordnet sind.

(6,13) 
$$\mathcal{M} = \begin{array}{c} \downarrow \lambda \\ \downarrow \lambda \\ \downarrow \lambda \\ \downarrow k \end{array} \begin{array}{c} \xrightarrow{\mu} \xrightarrow{\mu} \xrightarrow{\mu} \\ \xrightarrow{k'} \end{array} \begin{array}{|c|c|c|} \hline \mathcal{M}^{11} & \mathcal{M}^{12} & \dots \\ \hline \mathcal{M}^{21} & \mathcal{M}^{22} & \dots \\ \hline \vdots & \vdots & \vdots \\ \hline \end{array}$$



$$(6,14) \quad \mathcal{F} = \begin{array}{c} \begin{array}{c} \downarrow \lambda \\ \downarrow \lambda \\ \downarrow \lambda \\ k \end{array} \begin{array}{|c|c|c|} \hline & \xrightarrow{\mu} & \xrightarrow{\mu} & \xrightarrow{\mu} & \xrightarrow{k'} \\ \hline & \mathcal{F}^{11} & \mathcal{F}^{12} & \dots & \\ \hline & \mathcal{F}^{21} & \mathcal{F}^{22} & \dots & \\ \hline & \vdots & \vdots & & \\ \hline \end{array} \end{array}$$

Die Transformationsmatrix  $\tilde{C}$  hat die Elemente  $\tilde{C}_{\lambda i}^k$ , die in gleicher Weise angeordnet sind, wie vorhergehend beschrieben.

$$(6,15) \quad \tilde{C} = \begin{array}{c} \begin{array}{c} \downarrow \lambda \\ \downarrow \lambda \\ \downarrow \lambda \\ k \end{array} \begin{array}{|c|c|c|} \hline & \xrightarrow{i} & \xrightarrow{i} & \xrightarrow{i} & \xrightarrow{k'} \\ \hline & \tilde{C}^1 & 0 & \dots & \\ \hline & 0 & \tilde{C}^2 & & \\ \hline & \vdots & & & \\ \hline \end{array} \end{array}$$

Durch die Variation der Energie  $\tilde{E}_i$  nach den Konstanten  $C$  bestimmt man die Transformationsmatrizen  $\tilde{C}^k$ . Dies führt auf  $N$  Säkularprobleme der Form

$$(6,16) \quad \sum_{\lambda=1}^N C_{\lambda}^k [H_{\lambda\mu}^{kk} - \tilde{E} M_{\lambda\mu}^{kk}] = 0$$

$$\mu = 1, 2, 3, \dots, N$$

mit den zugehörigen Säkulardeterminanten

$$(6,17) \quad \left| \mathcal{F}^{kk} - \tilde{E} M^{kk} \right| = 0$$

62. Das Hartmann'sche Verfahren.

621. Bloch-Hückel-Hartmann'sche Näherungen für gleichatomige Systeme.

Für gleichatomige Systeme lassen sich wieder einige allgemeine Aussagen über die Energiewerte  $E_k$  und die zugehörigen Molekülelektronenfunktionen  $\phi_k$  gewinnen, wenn man, wie schon in der Hückel'schen Theorie, die folgenden, in ihrer Bedeutung entsprechend erweiterten Näherungen einführt [18].

- 1.) Verwendung normierter Atomfunktionen  $\psi_\lambda^k$  und Vernachlässigung aller Überlappungen.

$$(6,18) \quad M_{\lambda\mu}^{kk'} = \delta_{\lambda\mu} \delta_{kk'}$$

- 2.) Berücksichtigung von Nurnachbarwechselwirkungen.

$$(6,19) \quad H_{\lambda\mu}^{kk'} = \begin{cases} H_{\lambda\lambda}^{kk'} & , \text{für } \mu = \lambda \\ H_{\lambda\lambda'}^{kk'} & , \text{für } \mu \text{ benachb. } \lambda \\ 0 & , \text{in allen and. Fällen} \end{cases}$$

- 3.) Gleichsetzung aller zu gleichen Indexpaaren  $kk'$  gehörigen Integrale  $H_{\lambda\lambda}^{kk}$  und  $H_{\lambda\lambda'}^{kk'}$  untereinander.

$$(6,20) \quad H_{11}^{kk'} = H_{22}^{kk'} = \dots = H_{\alpha}^{kk'}$$

$$(6,21) \quad H_{12}^{kk'} = H_{21}^{kk'} = \dots = H_{\beta}^{kk'}$$

622. Die charakteristische Funktion.

Unter Verwendung dieser Näherungen nehmen die Überlappungsmatrix  $\mathcal{O}^{kk}$  und die Energiematrix  $\mathcal{E}^{kk}$  die Form an

$$(6,22) \quad \mathcal{O}^{kk'} = \delta_{kk'} \mathcal{E}$$

$$(6,23) \quad \mathcal{E}^{kk'} = H_{\alpha}^{kk'} \mathcal{E} + H_{\beta}^{kk'} \mathcal{J}$$

Damit werden die Säkularprobleme

$$(6,2) \quad \sum_{\lambda=1}^N C_{\lambda}^k [H_{\lambda\mu}^{kk} - \tilde{\mathcal{E}} M_{\lambda\mu}^{kk}] = 0$$

$\mu = 1, 2, 3, \dots, N$

für jedes Indexpaar  $kk$  formal gleich dem Säkularproblem

$$(5,23) \quad \sum_{\lambda=1}^N C_{\lambda} [H_{\lambda\mu} - \tilde{\mathcal{E}} M_{\lambda\mu}] = 0$$

$\mu = 1, 2, 3, \dots, N$

das im Hückel'schen Näherungsverfahren zu lösen war. In Analogie zu dort [512] bestimmen sich die Transformationsmatrizen  $C^k$ , deren Elemente die Linearkombinationskoeffizienten  $C_{\lambda}^k$  sind, aus den Gleichungen

$$(5,24) \quad C^{k\dagger} \mathcal{E} C^k = \mathcal{E}$$

$$(5,25) \quad C^{k\dagger} \mathcal{J} C^k = \mathcal{J}$$

mit

$$(5,25a) \quad \mathcal{J} = \text{diagm.} (\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_N)$$

$C^k$  ist danach diejenige unitäre Matrix, die die Strukturmatrix  $\mathcal{J}$  in die Diagonalmatrix  $\mathcal{J}$  überführt und damit von  $k$  unabhängig.

$$(6,26) \quad C^{-k} = C$$

In der Hückel'schen Theorie und in der Hartmann'schen Erweiterung des Verfahrens berechnen sich demnach für gleiche Moleküle gleiche Transformationsmatrizen  $C$ . Daraus folgt sofort, daß auch die Ladungsdichten  $q_\lambda$  (5,54) und die Bindungsordnungen  $\rho_{\lambda\mu}$  (5,55) für ein und dieselbe Verbindung in beiden Verfahren gleich sind [47]. Damit ist aber auch die Selbstkonsistenz der Hartmann'schen Erweiterung für die Fälle nachgewiesen, für die sie in der einfachen Hückel'schen Theorie bewiesen ist [10], [47]. Es läßt sich auf Grund der Beziehung (6,26) nun sofort die Transformation der Matrix  $\mathcal{Y}^{kk'}$  angeben. Unter Verwendung der Gleichung (6,23) erhält man

$$(6,27) \quad C^t \mathcal{Y}^{kk'} C = \mathcal{L}^{kk'}$$

mit

$$(6,27a) \quad \mathcal{L}^{kk'} = \text{diag.} (\tilde{E}_1^{kk'}, \tilde{E}_2^{kk'}, \dots, \tilde{E}_N^{kk'})$$

wobei sich die Eigenwerte  $\tilde{E}_i^{kk'}$  aus der Gleichung

$$(6,28) \quad \tilde{E}_i^{kk'} = H_\alpha^{kk'} + H_\beta^{kk'} \delta_i$$

berechnen. Daraus folgt für die Elemente der Übermatrizen  $\mathcal{M}'$  und  $\mathcal{H}'$

$$(6,29) \quad M_{ij}^{kk'} = \delta_{kk'} \delta_{ij}$$

$$(6,30) \quad H_{ij}^{kk'} = (H_\alpha^{kk'} + H_\beta^{kk'} \delta_i) \delta_{ij}$$

Wie man den Gleichungen (6,29) und (6,30) entnimmt, sind die Matrixelemente  $M_{ij}^{kk'}$  und  $H_{ij}^{kk'}$  nur für  $j = i$  von Null verschieden. Weiterhin sind alle Matrixelemente untereinander jeweils gleich und unterscheiden sich nur durch

die Eigenwerte  $\delta_i$ :

$$(6,31) \quad H''_{ii}{}^{kk'} = H''^{kk'}(\delta_i)$$

Dies hat zur Folge, daß das Säkularproblem (6,2) in  $N$  Probleme der Form

$$(6,32) \quad \sum_{k=2}^m a_{ki} [H''^{kk'}(\delta_i) - \tilde{E}_i M''^{kk'}(\delta_i)] = 0$$

$k' = 2, 3, \dots, m$

zerfällt mit den zugehörigen Säkulardeterminanten

$$(6,33) \quad \left| \mathcal{Y}''(\delta_i) - \tilde{E} \mathcal{X}''(\delta_i) \right| = 0$$

Dabei haben die Überlappungsmatrix  $\mathcal{X}''(\delta_i)$  und die Energiematrix  $\mathcal{Y}''(\delta_i)$  die Elemente  $M''^{kk'}(\delta_i)$  bzw.  $H''^{kk'}(\delta_i)$ . Dies ist eine Gleichung  $m$ . Grades in  $\tilde{E}$  und besitzt daher  $m$  Nullstellen  $\tilde{E}_i^{\tau'}$ , die wegen der Hermitizität des Hamiltonoperators  $H$  reell sind. Für die Wurzeln  $\tilde{E}_i^{\tau'}$  der Determinante (6,32) gilt immer

$$(6,33) \quad E_i \leq \tilde{E}_i^{\tau'}$$

wobei  $E_i$  die exakten Eigenwerte der Schrödingergleichung (5,1) sind. Die Lösungen (5,12) mit den  $a_{ki}$  aus (6,32), wenn dort nacheinander die  $\tilde{E}_i^{\tau'}$  eingesetzt werden, sind orthogonal.

Die Wurzeln  $\tilde{E}_i^{\tau'}$  des zu  $i$  gehörigen Problems seien nach steigender Größe geordnet und in dieser Reihenfolge durch den Index  $\tau$  nummeriert.  $\tilde{E}_i^{\tau}$  ist bei konstantem  $\tau$  eine Funktion von  $\delta_i$ .

$$(6,34) \quad \tilde{E}_i^{\tau} = \tilde{E}^{\tau}(\delta_i)$$

Die Gesamtheit dieser  $N$  Werte  $\tilde{E}^{\tau}(\delta_i)$  wird das  $r$ . Band genannt. Die aus dem  $N \cdot m$  dimensionalen Gesamtsäkularproblem hervorgehenden Einelektronenterme lassen sich also sinnvoll in Bänder zusammenfassen. Wenn man für jedes Band die charakteristische Funktion (6,34) hat, kann man

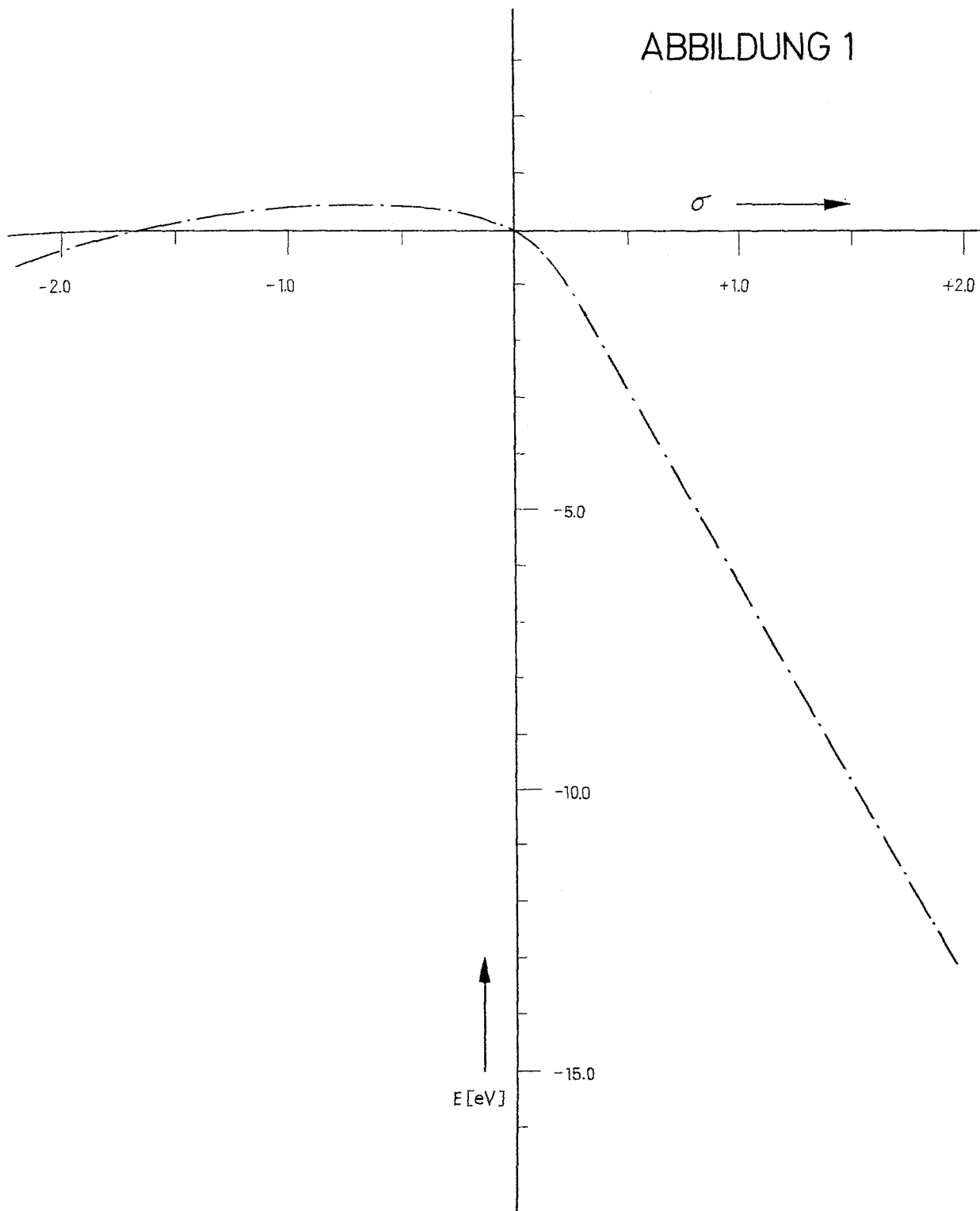
bei Kenntnis der Eigenwerte  $\epsilon_r$  der Strukturmatrix  $\delta$  sofort die Energien der Terme angeben, die den verschiedenen Werten in jedem Band entsprechen. Die charakteristischen Funktionen selbst sind nach (6,31) bzw. (6,34) von der speziellen Art des Moleküls unabhängig. Das Band zu  $r = 1$  wird das Valenzband genannt [18].

Hartmann [18] ist weiter so vorgegangen, daß er im Ansatz (5,12) neben den 2p-Atomfunktionen repräsentativ für alle "höheren" Funktionen die 3p-Atomfunktionen berücksichtigte. Die in dem Verfahren auftretenden Integrale wurden am Äthylen justiert. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Schmidtke [42] zur Wahl dieser Integrale erhält man die in Abbildung 1 dargestellte charakteristische Funktion (Hartmann [18], Abb. 12). Ihr wesentlicher Unterschied gegenüber der charakteristischen Funktion wie sie die Hückel'sche Theorie ergibt (5,30) besteht darin, daß die obere Hälfte im Gegensatz zur unteren auf einen sehr kleinen Bereich der Energieskala zusammenschrumpft. Aus dem Verlauf dieser charakteristischen Funktion folgt das Scheibe'sche Phänomen nun zwanglos. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß Schmidtke [42] dieses Abknicken des oberen Teils der charakteristischen Funktion bereits durch Streckung des Grundgebietes (angels.: scaling) in der einfachen Hückel'schen Theorie erzielen konnte.

Zur Prüfung der Ergebnisse wurden von Hartmann [18] die Acene und verwandte aromatische Kohlenwasserstoffe sowie von Hohlneicher und Scheibe [19] die Polyene verwendet. Man ist dabei so vorgegangen, daß man die Ionisationsenergie gegen den Eigenwert  $\epsilon$  des jeweils höchsten besetzten Zustandes und die Energiedifferenz zwischen 1. angeregten Zustand und Ionisationsgrenze gegen den Eigenwert  $\epsilon$  des jeweils tiefsten unbesetzten Zustandes der einzelnen Moleküle aufgetragen hat. Man erhält so einen Kurvenzug, den man als experimentelle charakteristische Funktion bezeichnen kann und der für die Acene in Abbildung 2 (Hartmann [18], Abb. 14 (a)) und für die

(a) Eine Prüfung der Angaben mit Hilfe der Literaturzitate zeigte, daß der 1. angeregte Zustand des Benzols tiefer liegt, als von Hartmann [18], Abb. 14 angegeben.

ABBILDUNG 1



# ABBILDUNG 2

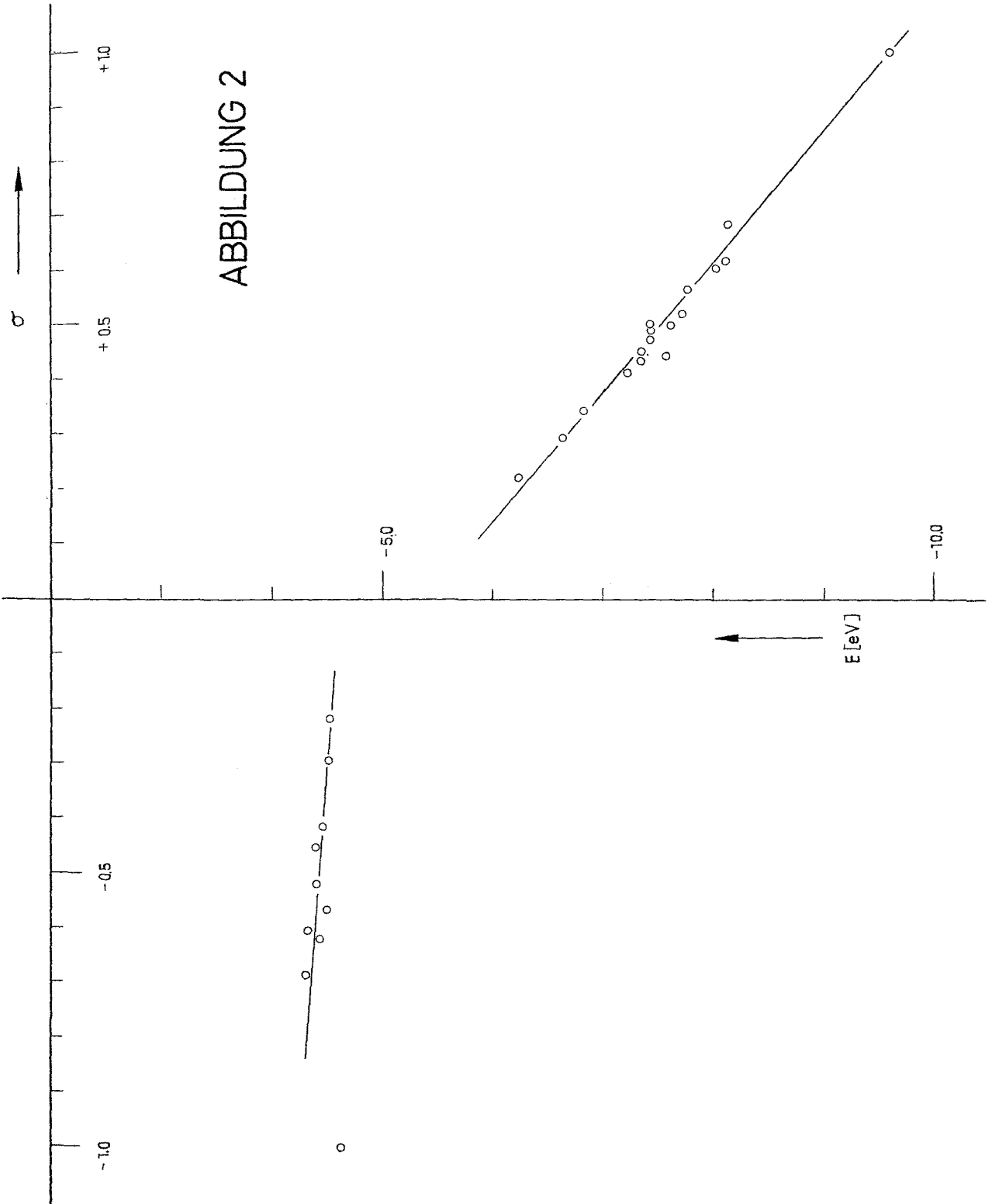
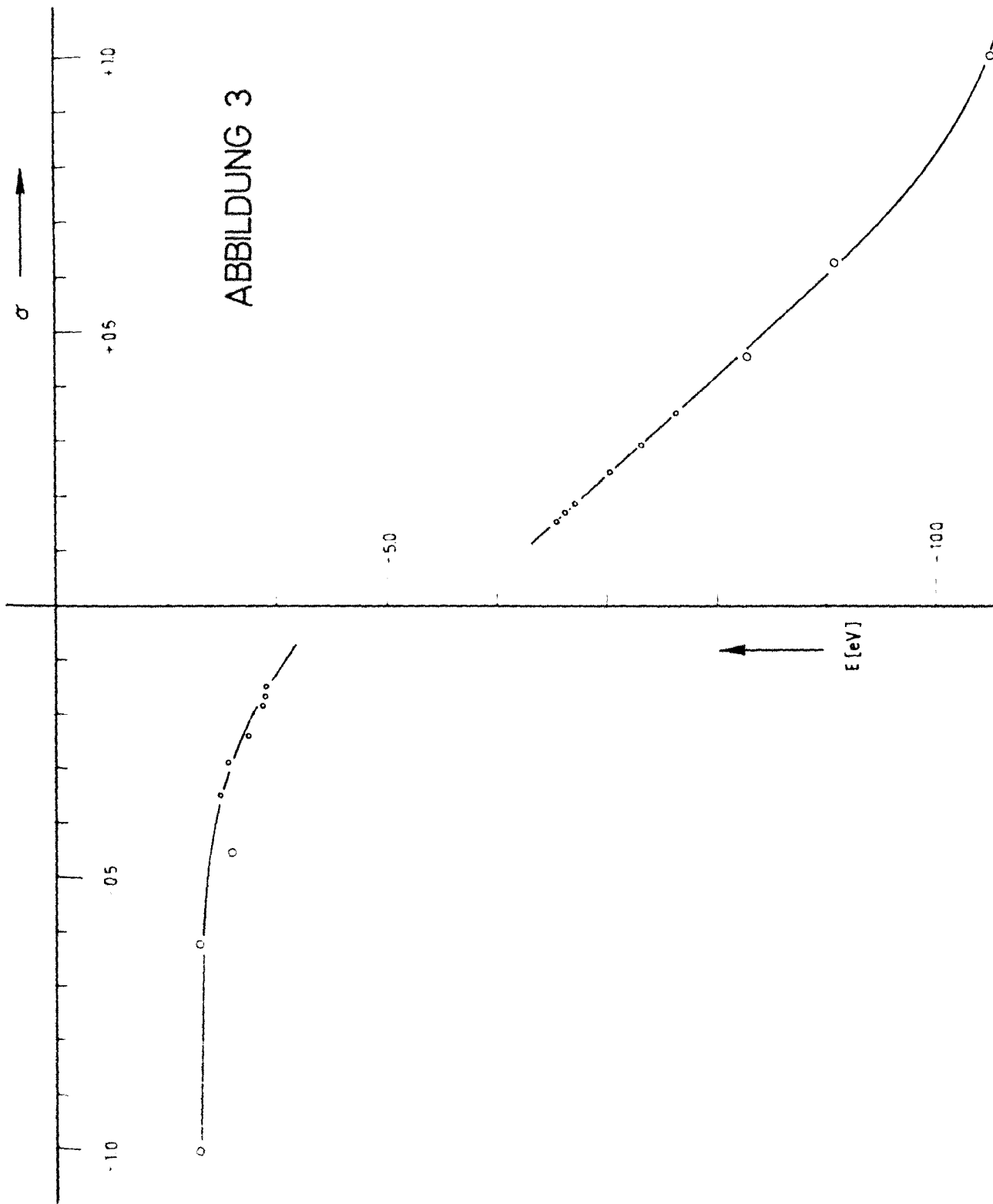




ABBILDUNG 3



Polyene in Abbildung 3 ( Fohlneicher und Scheibe [19], Abb. 2 ) dargestellt ist. Dabei sind die Ergebnisse der letzteren Arbeit insofern mit Vorsicht zu betrachten, als das Alternieren der Bindungsabstände in den Polyenen bei der Berechnung der Eigenwerte  $\delta$  außer acht gelassen wurde. In der Literatur wird dagegen gerade darauf hingewiesen, daß die Spektren dieser Verbindungsklasse nur unter Berücksichtigung dieses Alternierens des Bindungsabstandes richtig gedeutet werden können [46].

Wie man sich leicht überzeugt, stimmen die experimentellen charakteristischen Funktionen in ihrem Verlauf im Wesentlichen mit dem der theoretischen Kurve überein. Lediglich der Sprung an der Stelle  $\delta = 0$  wird von der Theorie noch nicht erfaßt. Hierauf ist in der Literatur bereits hingewiesen worden [18], [35] und es herrscht die übereinstimmende Auffassung, daß es sich dabei um ein Phänomen handelt, das erst mit einer Mehrelektronentheorie erfaßt werden kann. Es ist sowohl auf das vernachlässigte Coulombintegral  $1/2$  [18], wie auch auf die Konfigurationswechselwirkung [35] als den wesentlichen Grund hingewiesen worden. Diese ist allgemein groß, wenn energetische Zustände ähnlich liegen. Sie würde deshalb in diesem Modell vor allem bei den Energiezuständen wesentlich werden, die zu kleinen Eigenwerten der Strukturmatrix gehören, während die zu großen Eigenwerten gehörigen Zustände auf Grund ihres großen energetischen Abstandes nur wenig davon betroffen werden. Offensichtlich setzt dieser Effekt bei kettenförmigen  $\pi$ -Elektronensystemen schon früh ein und bedingt das Abknicken der charakteristischen Funktion für Eigenwerte  $-0.5 \leq \delta \leq 0$  zu niederen Energiewerten, während dieser Effekt bei Acenen nicht in dieser ausgeprägten Form beobachtet wird.

C. Die Generalisierung der Hückel-Hartmann'schen Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme.

71. Das Generalisierte Verfahren.

Wie schon eingangs erwähnt, ist es wünschenswert, die Hückel-Hartmann'sche Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme systematisch und möglichst allgemein zu diskutieren. Als Grundlage hierfür wird im folgenden Abschnitt eine Generalisierung des bisherigen Verfahrens durchgeführt unter der Voraussetzung, daß sich die Energie  $\tilde{E}$  weiterhin als charakteristische Funktion

$$(6,37) \quad \tilde{E}_i^r = \tilde{E}^r(\delta_i')$$

darstellen läßt.

Eine sehr allgemeine Form, die Matrizen  $\mathcal{M}^{kk'}$  und  $\mathcal{Y}^{kk'}$  als lineare Funktionen zweier, von den Indizes  $kk'$  unabhängiger Matrizen zu schreiben, ist der folgende Ansatz

$$(7,1) \quad \mathcal{M}^{kk'} = M_{nn}^{kk'} \mathcal{E} + m^{kk'} \mathcal{J}'$$

$$(7,2) \quad \mathcal{Y}^{kk'} = H_{nn}^{kk'} \mathcal{E} + h^{kk'} \mathcal{J}'$$

Die in diesen Gleichungen auftretende Matrix  $\mathcal{J}'$  geht unter Beschränkung auf gleichatomige Systeme sowie der Vernachlässigung aller Überlappungen und der Annahme von Nurnachbarwechselwirkung in die Strukturmatrix  $\mathcal{J}$  über. Deshalb wird für die Matrix  $\mathcal{J}'$  die Bezeichnung verallgemeinerte Strukturmatrix eingeführt. Ihre Eigenwerte  $\delta'$  bestimmen sich aus der Determinanten

$$(7,3) \quad \left| \mathcal{J}' - \delta' \mathcal{E} \right| = 0$$

Im Variationsverfahren wird die durch Gleichung (5,13) vermittelte Basistransformation der Atomfunktionen mit

festen Werten von  $k$  so bestimmt, daß sie die Matrix  $\mathcal{H}^{kk}$  in die  $N$ -dimensionale Einheitsmatrix  $\mathcal{E}$  überführt und die Matrix  $\mathcal{Y}^{kk}$  diagonalisiert. Das heißt

$$(7,4) \quad C^{k+} \mathcal{H}^{kk} C^k = \mathcal{E}$$

$$(7,5) \quad C^{k+} \mathcal{Y}^{kk} C^k = \mathcal{L}^k$$

mit

$$(7,5a) \quad \mathcal{L}^k = \text{diag.} (\tilde{\mathcal{E}}_1^k, \tilde{\mathcal{E}}_2^k, \dots, \tilde{\mathcal{E}}_N^k)$$

Dabei bestimmen sich die Eigenwerte  $\tilde{\mathcal{E}}_i^k$  der Energiematrix  $\mathcal{Y}^{kk}$  aus der Säkulardeterminanten

$$(7,6) \quad \left| \mathcal{Y}^{kk} - \tilde{\mathcal{E}}^k \mathcal{H}^{kk} \right| = 0$$

Setzt man die durch die Gleichung (7,1) und (7,2) gegebene Zerlegung der Überlappungsmatrix  $\mathcal{H}^{kk}$  und der Energiematrix  $\mathcal{Y}^{kk}$  ein und formt gleichzeitig um, so erhält man

$$(7,7) \quad \left| \mathcal{Y}^i + \frac{H_{mn}^{kk} - \tilde{\mathcal{E}}^k M_{mn}^{kk}}{h^{kk} - \tilde{\mathcal{E}}^k m^{kk}} \mathcal{E} \right| = 0$$

Der Vergleich mit der Säkulardeterminanten (7,3) liefert den folgenden Zusammenhang zwischen den Eigenwerten  $\tilde{\mathcal{E}}_i^k$  der Energiematrix  $\mathcal{Y}^{kk}$  und den Eigenwerten  $\delta_i^i$  der verallgemeinerten Strukturmatrix  $\mathcal{Y}^i$

$$(7,8) \quad \delta_i^i = - \frac{H_{mn}^{kk} - \tilde{\mathcal{E}}_i^k M_{mn}^{kk}}{h^{kk} - \tilde{\mathcal{E}}_i^k m^{kk}}$$

Die Auflösung nach den Eigenwerten  $\tilde{\mathcal{E}}_i^k$  ergibt

$$(7,9) \quad \tilde{\mathcal{E}}_i^k = \frac{M_{mn}^{kk} + \delta_i^i h^{kk}}{M_{mn}^{kk} + \delta_i^i m^{kk}}$$

Nach den Gleichungen (7,4) und (7,5) erhält man damit schließlich

$$(7,10) \quad M_{ij}^{ikk} = S_{ij}$$

$$(7,11) \quad H_{ij}^{ikk} = \frac{H_{nn}^{ikk} + \delta_{ij}^1 M_{nn}^{kk}}{M_{nn}^{kk} + \delta_{ij}^1 m_{nn}^{kk}} S_{ij}$$

Die Überlappungsmatrix  $\mathcal{O}^{kk}$  und die Energiematrix  $\mathcal{Y}^{kk}$  sind nach Gleichung (7,1) und (7,2) linear durch die Einheitsmatrix  $\mathcal{E}$  und die Verallgemeinerte Strukturmatrix  $\mathcal{H}'$  ausgedrückt. Die Auflösung dieser beiden Beziehungen nach  $\mathcal{E}$  und  $\mathcal{H}'$  liefert daher diese als lineare Ausdrücke in  $\mathcal{O}^{kk}$  und  $\mathcal{Y}^{kk}$

$$(7,12) \quad \mathcal{E} = \frac{h^{kk} \mathcal{O}^{kk} - m^{kk} \mathcal{Y}^{kk}}{h^{kk} M_{nn}^{kk} - m^{kk} H_{nn}^{kk}}$$

$$(7,13) \quad \mathcal{H}' = - \frac{H_{nn}^{kk} \mathcal{O}^{kk} - M_{nn}^{kk} \mathcal{Y}^{kk}}{h^{kk} M_{nn}^{kk} - m^{kk} H_{nn}^{kk}}$$

Die Ausführung der Transformation  $\mathcal{C}^k$  ergibt dann unter Benutzung der Gleichungen (7,4), (7,5) und (7,9)

$$(7,14) \quad \mathcal{C}^{k^T} \mathcal{E} \mathcal{C}^k = \mathcal{D}^k$$

dabei hat die Diagonalmatrix  $\mathcal{D}^k$  die Elemente

$$(7,15) \quad D_{ij}^k = S_{ij} \frac{1}{M_{nn}^{kk} + \delta_{ij}^1 m_{nn}^{kk}}$$

sowie

$$(7,16) \quad \mathcal{C}^{k^T} \mathcal{H}' \mathcal{C}^k = \mathcal{G}^k$$

wobei die Diagonalmatrix  $\mathcal{G}^k$  die folgenden Elemente besitzt

$$(7,17) \quad G_{ij}^k = \delta_{ij} \frac{\delta_i^k}{M_{nn}^{kk} + \delta_i^k m^{kk}}$$

Ein Vergleich der Matrizen  $D^k$  und  $G^k$  führt auf den folgenden Zusammenhang

$$(7,18) \quad G^k = D^k R$$

$R$  ist eine Diagonalmatrix, deren Elemente sich zu

$$(7,19) \quad R_{ij}^k = \delta_{ij} \delta_i^k$$

ergeben.

Die Gleichung (7,14) läßt sich durch den Ansatz befriedigen

$$(7,20) \quad C^k = U^k D^{k \frac{1}{2}}$$

wobei  $U^k$  eine unitäre Matrix und  $D^{k \frac{1}{2}}$  eine Diagonalmatrix ist mit den Elementen

$$(7,21) \quad D_{ij}^{k \frac{1}{2}} = \delta_{ij} \frac{1}{\sqrt{M_{nn}^{kk} + \delta_i^k m^{kk}}}$$

Mit der so bestimmten Transformationsmatrix  $C^k$  folgt aus den Gleichungen (7,16) und (7,18) unter Verwendung der Unitarität von  $U^k$  die Beziehung

$$(7,22) \quad U^{k \dagger} \delta^k U^k = R$$

$U^k$  ist also diejenige Matrix, die die Strukturmatrix auf Diagonalform bringt. Wie Gleichung (7,21) zeigt, ist sie unabhängig von  $k$

$$(7,23) \quad \mathcal{L}^k = \mathcal{L}$$

Diese Gleichung ist eine direkte Folge der Darstellung der Matrizen  $\mathcal{M}^{kk}$  und  $\mathcal{Y}^{kk}$  in Form einer linearen Funktion zweier vom Index  $k$  unabhängiger Matrizen. Der Ansatz gestattet unmittelbar, auch die Matrizen  $\mathcal{M}^{kk'}$  und  $\mathcal{Y}^{kk'}$  zu transformieren.

$$(7,24) \quad C^{k+} \mathcal{M}^{kk'} C^{k'} = \mathcal{M}'^{kk'}$$

$$(7,25) \quad C^{k+} \mathcal{Y}^{kk'} C^{k'} = \mathcal{Y}'^{kk'}$$

wobei die Matrizen  $\mathcal{M}'^{kk'}$  und  $\mathcal{Y}'^{kk'}$  durch die Gleichungen (7,1) und (7,2) bestimmt werden. Mit den Beziehungen (7,20), (7,22) und (7,23) erhält man daraus weiter

$$(7,26) \quad \mathcal{M}'^{ikk'} = D^{k+\frac{1}{2}} D^{k\frac{1}{2}} (M_{nn}^{kk'} E + m^{kk'} R)$$

$$(7,27) \quad \mathcal{Y}'^{ikk'} = D^{k+\frac{1}{2}} D^{k\frac{1}{2}} (H_{nn}^{kk'} E + h^{kk'} R)$$

Für die Elemente der Matrizen  $\mathcal{M}'^{ikk'}$  und  $\mathcal{Y}'^{ikk'}$  ergibt sich unter Verwendung der Gleichungen (7,19) und (7,21) schließlich

$$(7,28) \quad M'_{ij}{}^{ikk'} = \frac{M_{nn}^{kk'} + \delta_i^1 m^{kk'}}{\sqrt{(M_{nn}^{kk} + \delta_i^1 m^{kk})(M_{nn}^{kk'} + \delta_i^1 m^{kk'})}} \delta_{ij}$$

$$(7,29) \quad H'_{ij}{}^{ikk'} = \frac{H_{nn}^{kk'} + \delta_i^1 h^{kk'}}{\sqrt{(M_{nn}^{kk} + \delta_i^1 m^{kk})(M_{nn}^{kk'} + \delta_i^1 m^{kk'})}} \delta_{ij}$$

Wie man den Gleichungen (7,10), (7,11) und (7,28) (7,29) entnimmt, sind die Matrixelemente  $M'_{ij}{}^{ikk'}$  und  $H'_{ij}{}^{ikk'}$  wiederum nur für  $j = i$  von Null verschieden. Weiterhin sind desgl. alle Matrixelemente untereinander gleich und

unterscheiden sich nur durch die Eigenwerte  $\delta_i'$

$$(7,30) \quad H'_{ii}{}^{kk'} = H''_{ii}{}^{kk'}(\delta_i')$$

Dies hat wieder zur Folge, daß das Säkularproblem (6,2) in  $i$  Problem der Form

$$(7,31) \quad \sum_{k=2}^m a_{ki} [H''_{ii}{}^{kk'}(\delta_i') - \tilde{E}_i M''_{ii}{}^{kk'}(\delta_i')] = 0$$

$k' = 2, 3, \dots, m$   
 $i = 1, 2, 3, \dots, N$

zerfällt, mit den zugehörigen Säkular determinanten

$$(7,31a) \quad \left| \mathcal{F}''(\delta_i) - \tilde{E} \mathcal{M}''(\delta_i) \right| = 0$$

Dabei haben die Überlappungsmatrix  $\mathcal{M}''(\delta_i)$  und die Energiematrix  $\mathcal{F}''(\delta_i)$  die Elemente  $M''_{ii}{}^{kk'}(\delta_i)$  bzw.  $H''_{ii}{}^{kk'}(\delta_i)$ . Die Lösungen der zu  $i$  gehörigen Säkular determinanten ordnet man nach wachsender Größe und unterscheidet sie durch den Index  $r$ . Die Gesamtheit aller Lösungen läßt sich dann in Form der charakteristischen Funktion

$$(7,32) \quad \tilde{E}_i^r = \tilde{E}^r(\delta_i')$$

angeben. Die Koeffizienten  $a_{ki}$  der im Hinblick auf die Energie besten Linearkombinationen (5,14) der Molekülfunktion  $\chi_i^k$  zu den Molekülelektroneneigenfunktionen  $\tilde{\phi}_i$  bestimmen sich aus den Gleichungen (7,30), wenn man dort nacheinander die  $\tilde{E}_i^r$  einsetzt.



72. Störungsrechnung zum Generalisierten Verfahren.

7211. Einleitung.

Das Generalisierte Verfahren läßt sich nur formulieren unter der Voraussetzung, daß sich die Matrizen  $\mathcal{M}^{kk'}$  und  $\mathcal{Y}^{kk'}$  durch die Ansätze

$$(7,1) \quad \mathcal{M}^{kk'} = M_{nn}^{kk'} \mathcal{E} + m^{kk'} \mathcal{Y}^1$$

$$(7,2) \quad \mathcal{Y}^{kk'} = H_{nn}^{kk'} \mathcal{E} + h^{kk'} \mathcal{Y}^1$$

darstellen lassen. Diese Bedingungen schränken die Verwendbarkeit des Verfahrens weitgehend ein, da es meistens nur schwer möglich ist, die Zusammenhänge (7,1) und (7,2) physikalisch zu rechtfertigen. Es besteht daher das Bedürfnis, zum Generalisierten Verfahren eine Näherungsmethode zu entwickeln.

Wie aus dem vorhergehenden Abschnitt folgt, muß eine im Rahmen des Generalisierten Verfahrens verwendbare Näherungsmethode die Transformationen

$$(7,4) \quad C^{k+} \mathcal{M}^{kk} C^k = \mathcal{E}$$

$$(7,5) \quad C^{k+} \mathcal{Y}^{kk} C^k = \mathcal{L}^k$$

$$(7,24) \quad C^{k+} \mathcal{M}^{kk'} C^{k'} = \mathcal{M}'^{kk'}$$

$$(7,25) \quad C^{k+} \mathcal{Y}^{kk'} C^{k'} = \mathcal{Y}'^{kk'}$$

diagonal lassen, da es anderenfalls nicht möglich ist, das Verfahren allgemein durchzuführen. Dies läßt sich erreichen, wenn man eine Näherungsrechnung einführt, die im Wesentlichen der Störungsrechnung 1. Ordnung entspricht.

7212. Allgemeine Störrechnung.

Zu untersuchen sei die Schrödingergleichung,

$$(7,33) \quad H \psi_n = E_n \psi_n$$

in der sich der Hamiltonoperator in folgender Form darstellen läßt

$$(7,34) \quad H = H^{(0)} + H^{(1)}$$

wobei das Problem 0. Näherung

$$(7,35) \quad H^{(0)} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$$

bereits gelöst und der Störparameter  $H^{(1)}$  klein gegenüber dem Operator  $H^{(0)}$  ist.

Man entwickelt dann die Eigenfunktionen  $\psi_n$  des gestörten Problems nach den Eigenfunktionen  $\psi_n^{(0)}$  des ungestörten Problems

$$(7,36) \quad \psi_n = \sum_m C_{mn} \psi_n^{(0)}$$

und macht die Ansätze

$$(7,37) \quad \int \psi_k^{(0)} H^{(1)} \psi_n^{(0)} dt = \varepsilon \Omega_{kn}$$

$$(7,38) \quad E_n = E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)} + \varepsilon^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$(7,39) \quad C_{mn} = \delta_{mn} + \varepsilon C_{mn}^{(1)} + \varepsilon^2 C_{mn}^{(2)} + \dots$$

Das heißt, man entwickelt die Größen  $H_{kn}^{(1)}$ ,  $E_n$  und  $C_{mn}$  nach einem Parameter  $\varepsilon$ . Setzt man Gleichung (7,36) in (7,33) ein und beachtet die Beziehungen (7,34) und (7,35), so erhält man unter Verwendung der Ansätze (7,37), (7,38) und (7,39)

$$(7,40) \quad \sum_m (E_m^{(0)} S_{km} + \varepsilon \Omega_{km}) (S_{mn} + \varepsilon C_{mn}^{(1)} + \varepsilon^2 C_{mn}^{(2)} + \dots) \\ = (E_n^{(0)} + \varepsilon E_n^{(1)} + \varepsilon^2 E_n^{(2)} + \dots) (S_{kn} + \varepsilon C_{kn}^{(1)} + \varepsilon^2 C_{kn}^{(2)} + \dots)$$

Multipliziert man aus und ordnet nach Potenzen des Parameters  $\varepsilon$ , so erhält man:

0. Näherung,

Berücksichtigung aller Glieder der Ordnung  $\varepsilon^0$

$$(7,41) \quad E_n^{(0)} S_{kn} = E_n^{(0)} S_{kn}$$

daraus folgt

$$(7,42) \quad E_n^{(0)} = E_n^{(0)}$$

1. Näherung,

Berücksichtigung aller Glieder der Ordnung  $\varepsilon^1$

$$(7,43) \quad \sum_m (E_m^{(0)} C_{mn}^{(1)} S_{km} + \Omega_{km} S_{mn}) = E_n^{(1)} S_{kn} + C_{kn}^{(1)} E_n^{(0)}$$

für  $k = n$  ergibt sich daraus

$$(7,44) \quad E_n^{(1)} = \Omega_{nn}$$

Das heißt:

Die Störenergie 1. Näherung ist gleich dem Integral

$$(7,45) \quad H_{nn}^{(1)} = \int \psi_n^{(0)} H^{(1)} \psi_n^{(0)} dt$$

und man erhält für die Gesamtenergie in dieser Näherung

$$(7,46) \quad E_n = E_n^{(0)} + H_{nn}^{(1)}$$

Im folgenden wird eine Störungsrechnung zum Generalisierten Verfahren formuliert, die es gestattet, auch solche Probleme näherungsweise mitzuerfassen, deren

Überlappungsmatrizen  $\overline{\delta\mathcal{L}}^{kk'}$  und Energiematrizen  $\overline{\mathcal{E}}^{kk'}$  sich in der Form schreiben lassen

$$(7,47) \quad \overline{\delta\mathcal{L}}^{kk'} = M_{mm}^{kk'} \mathcal{E} + m^{kk'} (\mathcal{J}' + M \mathcal{J}'^{kk'})$$

$$(7,48) \quad \overline{\mathcal{E}}^{kk'} = H_{nn}^{kk'} \mathcal{E} + h^{kk'} (\mathcal{J}' + H \mathcal{J}'^{kk'})$$

wobei die Matrizen  $M \mathcal{J}'^{kk'}$  und  $H \mathcal{J}'^{kk'}$  Störungen der verallgemeinerten Strukturmatrix  $\mathcal{J}'$  darstellen, die klein im Sinne der Störungsrechnung gegenüber dieser sind.

Unter Verwendung der Beziehungen (7,1) und (7,2) erhält man aus den Ansätzen (7,47) und (7,48) die Gleichungen

$$(7,49) \quad \overline{\delta\mathcal{L}}^{kk'} = \delta\mathcal{L}^{kk'} + m^{kk'} M \mathcal{J}'^{kk'}$$

$$(7,50) \quad \overline{\mathcal{E}}^{kk'} = \mathcal{E}^{kk'} + h^{kk'} H \mathcal{J}'^{kk'}$$

### 7213. Die Energiestörung.

In Analogie zur allgemeinen Störungsrechnung betrachtet man nun das generalisierte Verfahren mit den Ansätzen (7,1) und (7,2) als ungestörtes Problem und dasjenige mit den Ansätzen (7,49) und (7,50) als gestörtes. Im Rahmen des im vorhergehenden Abschnitt entwickelten Formalismus des generalisierten Verfahrens läßt sich der Einfluß der Störungen in  $m^{kk'} M \mathcal{J}'^{kk'}$  und  $h^{kk'} H \mathcal{J}'^{kk'}$  auf die Gesamtenergie dann näherungsweise untersuchen, indem man das gestörte Problem mit den Transformationsmatrizen des ungestörten formuliert und von den Störmatrizen  $m^{kk'} \mathcal{C}^{kk'} + M \mathcal{J}'^{kk'} \mathcal{C}^{kk'}$  und  $h^{kk'} \mathcal{C}^{kk'} + H \mathcal{J}'^{kk'} \mathcal{C}^{kk'}$  lediglich die Diagonalelemente berücksichtigt. Hierzu erweist

es sich an dieser Stelle nur noch als notwendig, die Eigenschaften der Matrizen  $\overline{M}^{kk'}$  und  $\overline{Y}^{kk'}$  unter dem Einfluß der Transformationsmatrizen  $C^k$  zu betrachten.

Für die Transformation der Matrix  $\overline{M}^{kk'}$  mit den Matrizen  $C^k$  bzw.  $C^{k'}$  gilt wieder

$$(7,51) \quad C^k{}^+ \overline{M}^{kk'} C^{k'} = \overline{M}^{kk'}$$

Daraus erhält man unter Verwendung der Gleichung (7,47)

$$(7,52) \quad \overline{M}^{kk'} = C^k{}^+ \{ M_{nn}^{kk'} \mathcal{E} + m^{kk'} (\mathcal{Y}^i + M \mathcal{Y}^i{}^{kk'}) \} C^{k'}$$

und weiter unter Beachtung der Beziehung (7,26)

$$(7,53) \quad \overline{M}^{kk'} = D^k{}^{\frac{1}{2}+} D^{k'}{}^{\frac{1}{2}} (M_{nn}^{kk'} \mathcal{E} + m^{kk'} \mathcal{R}) + m^{kk'} C^k{}^+ M \mathcal{Y}^i{}^{kk'} C^{k'}$$

Werden von der Störmatrix  $m^{kk'} C^k{}^+ M \mathcal{Y}^i{}^{kk'} C^{k'}$  nur die Diagonalglieder berücksichtigt, so läßt sich die Gleichung (7,53) noch folgendermaßen umformen

$$(7,54) \quad \overline{M}^{kk'} = D^k{}^{\frac{1}{2}+} D^{k'}{}^{\frac{1}{2}} (M_{nn}^{kk'} \mathcal{E} + m^{kk'} (\mathcal{R} + M \mathcal{R}^{kk'}))$$

Dabei steht die Diagonalmatrix  $M \mathcal{R}^{kk'}$  als Kürzung für

$$(7,55) \quad M \mathcal{R}^{kk'} = \mathcal{U}{}^+ M \mathcal{Y}^i{}^{kk'} \mathcal{U}$$

und hat die Elemente

$$(7,56) \quad M \mathcal{R}_{ij}^{kk'} = M \mathcal{O}_i{}^{kk'} \mathcal{S}_{ij}^{kk'}$$

Für die Transformation der Matrix  $\overline{Y}^{kk'}$  mit den Matrizen  $C^k$  bzw.  $C^{k'}$  gilt

$$(7,57) \quad C^k{}^+ \overline{Y}^{kk'} C^{k'} = \overline{Y}^{kk'}$$

und man erhält in analoger Weise

$$(7,58) \quad \bar{Y}^{kk'} = D^{k \frac{1}{2}} D^{k' \frac{1}{2}} (H_{nn}^{kk'} \ell + h^{kk'} (R + {}^H R^{kk'}))$$

wobei die Diagonalmatrix  ${}^H R^{kk'}$  die Abkürzung ist für

$$(7,59) \quad {}^H R^{kk'} = U^{+} {}^H \mathcal{R}^{kk'} U$$

und deren Elemente gegeben sind durch

$$(7,60) \quad {}^H R_{ij}^{kk'} = H_{\mathcal{O}_i}^{kk'} \delta_{ij}$$

Aus den Gleichungen (7,54) und (7,58) erhält man unter Beachtung der Beziehungen (7,19), (7,21) und (7,57) schließlich

$$(7,61) \quad \bar{M}_{ij}^{kk'} = \frac{M_{nn}^{kk'} + m^{kk'} (\delta_i^1 + H_{\mathcal{O}_i}^{kk'})}{\sqrt{(M_{nn}^{kk} + \delta_i^1 m^{kk}) (M_{nn}^{kk'} + \delta_i^1 m^{kk'})}} \delta_{ij}$$

$$(7,62) \quad \bar{H}_{ij}^{kk'} = \frac{H_{nn}^{kk'} + h^{kk'} (\delta_i^1 + H_{\mathcal{O}_i}^{kk'})}{\sqrt{(M_{nn}^{kk} + \delta_i^1 m^{kk}) (M_{nn}^{kk'} + \delta_i^1 m^{kk'})}} \delta_{ij}$$

Aufgrund dieser Gleichungen folgt nun sofort, daß wieder nur die Diagonalmatrizen  $\bar{M}'_{ii}$  und  $\bar{Y}'_{ii}$  der Übermatrizen  $\bar{M}'$  bzw.  $\bar{Y}'$  von Null verschieden sind. Diese Diagonalmatrizen haben gleichzeitig unter sich alle dieselbe Form, wobei sie sich nun aber durch die Eigenwerte  $\delta_i^1$  sowie  $H_{\mathcal{O}_i}^{kk'}$  und  $h_{\mathcal{O}_i}^{kk'}$  unterscheiden. Das Säkularproblem (6,12) nimmt damit die Gestalt an

$$(7,63) \quad \sum_{k=1}^m \bar{\sigma}_{ki} \left[ \bar{Y}'_{ii} - \sum_{i'} \bar{M}'_{ii'}^{kk'} \right] = 0$$

mit der Säkulardeterminanten

$$(7,64) \quad \left| \bar{Y}'_{ii} - \sum_{i'} \bar{M}'_{ii'} \right| = 0$$

$i = 1, 2, \dots, N$

Die Gesamtheit der Lösungen dieser Determinante läßt sich wieder als charakteristische Funktion darstellen

$$(7,65) \quad \tilde{\Sigma}_i^{(n)} = \tilde{\Sigma}^r (\delta_i^i, H \delta_i^i, H \delta_i^i)$$

#### 7214. Die Eigenvektorstörung.

Nach der Behandlung der Energiestörung ergibt sich nun noch die Aufgabe, die zum gestörten Problem gehörigen Transformationsmatrizen  $\tilde{C}^k$  zu bestimmen. Ein sinnvolles Verfahren besteht darin, sie in Analogie zu den Matrizen  $C^k$ , die sich aus den Gleichungen (6,2) ergeben, aus den folgenden Beziehungen zu errechnen

$$(7,66) \quad \tilde{C}^{k+} \tilde{M}^{kk} \tilde{C}^k = \mathcal{E}$$

$$(7,67) \quad \tilde{C}^{k+} \tilde{Y}^{kk} \tilde{C}^k = \mathcal{D}^k$$

wobei  $\mathcal{D}^k$  eine Diagonalmatrix ist.

73. Das Generalisierte Verfahren für gleichatomige  $\pi$ -Elektronensysteme.

731. Einleitung.

Im Abschnitt 71. der vorliegenden Arbeit wurde die Hückel-Hartmann'sche Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme generalisiert. Voraussetzung dafür war, daß sich die Überlappungsmatrix  $\mathcal{S}^{kk'}$  und Energiematrix  $\mathcal{E}^{kk'}$  in der Form darstellen ließen

$$(7,1) \quad \mathcal{S}^{kk'} = M_{nn}^{kk'} \mathcal{E} + m^{kk'} \gamma^i$$

$$(7,2) \quad \mathcal{E}^{kk'} = H_{nn}^{kk'} \mathcal{E} + h^{kk'} \gamma^i$$

In diesem Abschnitt soll nun gezeigt werden, unter welchen Einschränkungen und Approximationen es möglich ist, die Gleichungen (7,1) und (7,2) zu erfüllen und das Generalisierte Verfahren anzuwenden. Dabei werden nur gleichatomige  $\pi$ -Elektronensysteme betrachtet.

Die Untersuchungen sind in zwei Schritte unterteilt. Im ersten wird die Möglichkeit diskutiert, die Matrizen  $\mathcal{S}^{kk'}$  und  $\mathcal{E}^{kk'}$  folgendermaßen zu zerlegen

$$(7,68) \quad \mathcal{S}^{kk'} = M_{nn}^{kk'} \mathcal{E} + m^{*kk'} \gamma^i \gamma^i \gamma^i$$

$$(7,69) \quad \mathcal{E}^{kk'} = H_{nn}^{kk'} \mathcal{E} + h^{*kk'} \gamma^i \gamma^i \gamma^i$$

Diese Gleichungen unterscheiden sich von den Ansätzen (7,1) und (7,2) im Wesentlichen lediglich dadurch, daß die von den Indizes  $k$  und  $k'$  abhängige Matrix  $\gamma^i \gamma^i \gamma^i$  an Stelle der verallgemeinerten Strukturmatrix  $\gamma^i$  steht. Es ist leicht zu zeigen, daß sich jede Überlappungsmatrix  $\mathcal{S}^{kk'}$  wie in Gleichung (7,68) gefordert, schreiben läßt. Dazu betrachtet man die Atomfunktionen  $\psi^k$  als normiert, welches keine Einschränkung darstellt und im folgenden immer vorausgesetzt werden soll. Gibt man der Konstanten  $m^{*kk'}$



dann beispielsweise den Wert

$$(7,70) \quad m^{*kk'} = 1$$

und wählt für die Matrix  $\gamma^{i kk'}$  die Form

$$(7,71) \quad \gamma^{i kk'} = \begin{pmatrix} 0 & S_{12}^{kk'} & S_{13}^{kk'} & S_{14}^{kk'} & \dots \\ S_{21}^{kk'} & 0 & S_{23}^{kk'} & & \\ S_{31}^{kk'} & S_{32}^{kk'} & 0 & & \\ S_{41}^{kk'} & & & \dots & \\ \vdots & & & & \end{pmatrix}$$

so sieht man, daß die Gleichung (7,68) damit erfüllt wird. Um zu zeigen, daß sich auch die Energiematrix  $\mathcal{E}^{kk'}$  in der angegebenen Weise (7,69) darstellen läßt, nimmt man in Weiterführung der Voraussetzung, daß ein gleichatomiges  $\pi$ -Elektronensystem vorliegt, an, daß

$$(7,72) \quad H_{ii}^{kk'} = H_{22}^{kk'} = \dots = H_{NN}^{kk'}$$

gilt.

Gleichung (7,72) kann nur näherungsweise stimmen, da das Einelektronenpotential in  $H$  noch eine Funktion der Position des jeweils betrachteten Atoms im Molekül ist. So dürfte die Anzahl der Nachbarn eines C-Atoms den Wert von  $H_{ii}$  beeinflussen.

Ferner macht man von einer Abschätzung Gebrauch, die von der Proportionalität von  $H_{\gamma\mu}^{kk'}$  und  $S_{\gamma\mu}^{kk'}$  ausgeht

$$(7,73) \quad H_{\gamma\mu}^{kk'} = \frac{H_{\nu\delta}^{kk'}}{S_{\nu\delta}^{kk'}} S_{\gamma\mu}^{kk'}$$

$\gamma \neq \mu, \nu \neq \delta$

Diese Näherung wurde ursprünglich für den Fall  $k = k' = 2$  angegeben [8], [37] und steht in engen Zusammenhang mit einer ähnlichen Approximation [30]

$$(7,74) \quad H_{\lambda\mu} = \frac{S_{\lambda\mu}}{2} (H_{\lambda\lambda} + H_{\mu\mu})$$

wobei die Beziehung (7,73) jedoch allgemeiner ist. Unter Verwendung der Näherung (7,72) und der Abschätzung (7,73) läßt sich die Matrix  $H^{kk'}$ , wie man leicht prüfen kann, in der Form (7,69) darstellen, wobei die Matrix  $\delta^{kk'}$  gegeben wird durch die Gleichung (7,71) und die Konstante  $h^{*kk'}$  den Wert

$$(7,75) \quad h^{*kk'} = \frac{H_{\nu\delta}^{kk'}}{S_{\nu\delta}^{kk'}}$$

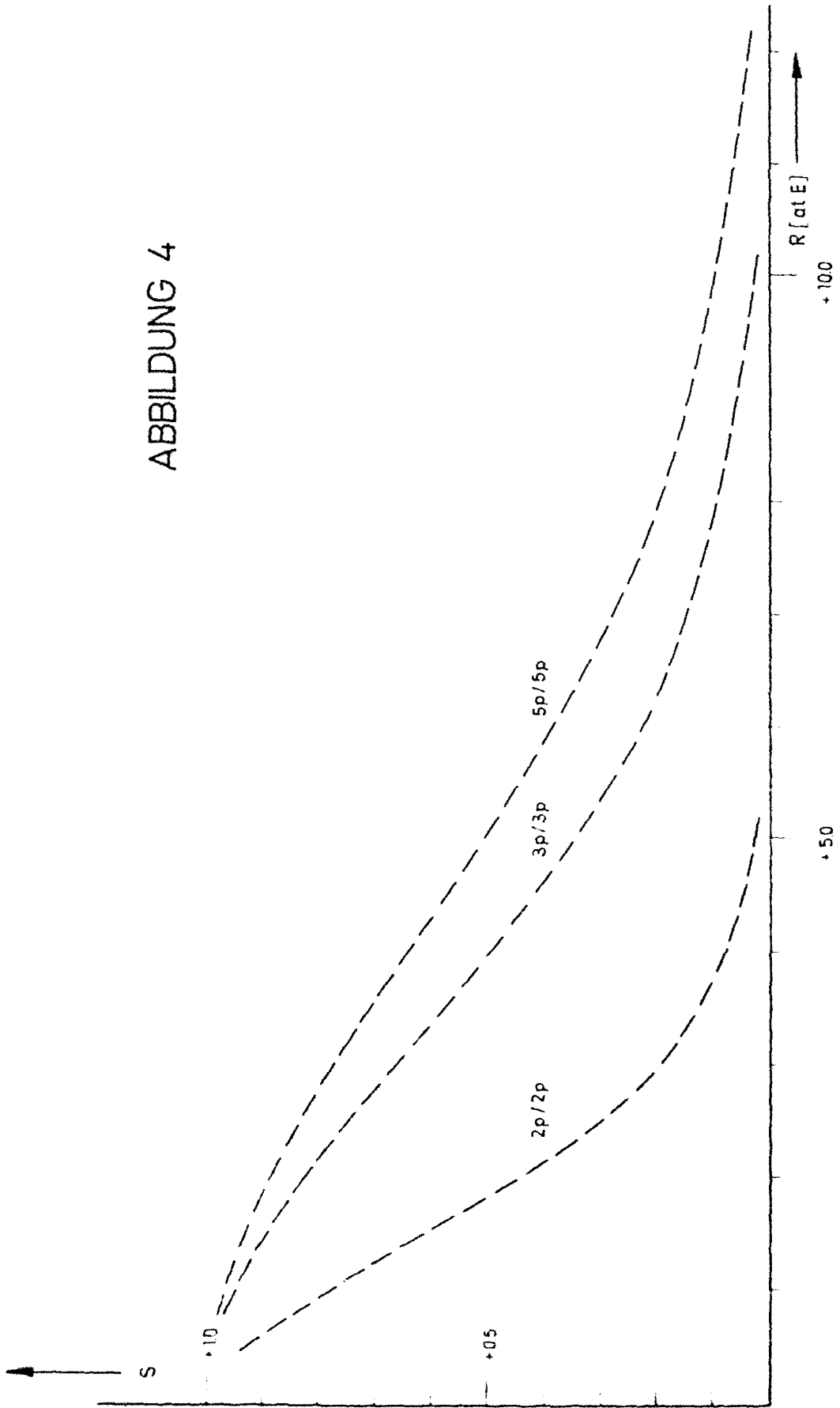
annimmt.

Im zweiten Schritt ist nun zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die Matrizen  $\delta^{kk'}$  von den Indizes  $k$  und  $k'$  unabhängig werden und sich als Vielfaches der verallgemeinerten Strukturmatrix  $\delta'$  darstellen lassen. Für diesen Fall gehen die Gleichungen (7,68) und (7,69) dann in die Beziehungen (7,1) und (7,2) über.

Eine Möglichkeit hierfür besteht darin, nur die Überlappung zwischen nächsten Nachbarn zu berücksichtigen, welches in der Formulierung des generalisierten Verfahrens gleichzeitig die Berücksichtigung von Nurnachbarwechselwirkung einschließt. Dies ist bereits ausführlich diskutiert worden [2], [3].

Will man dagegen die Überlappungen zwischen allen Nachbarn berücksichtigen, so kann diese Forderung nur erfüllt werden, wenn alle Überlappungen unabhängig vom Energiezustand  $k$ , zu dem die verwendeten Atomfunktionen gehören, eine einheitliche Funktion des Abstandes  $R$  der Zentren <sup>sind</sup> ist. In der Abb. 4 sind die Überlappungen für  $2p_{\pi}/2p_{\pi}$ -,  $3p_{\pi}/3p_{\pi}$ - und  $5p_{\pi}/5p_{\pi}$ -Slaterfunktionen in Abhängigkeit vom Abstand  $R$  graphisch dargestellt [29]. Dabei wurde für die Berechnung der  $2p$ -Funktionen die effektive Kernladungszahl des Kohlenstoffatoms im

ABBILDUNG 4



tetragonalen Valenzzustand verwendet, die sich nach den Slater'schen Regeln zu  $3.25$  [at. E.] ergibt, während in den anderen Fällen eine solche von  $1$  [at. E.] benutzt wurde. Aus dieser graphischen Darstellung entnimmt man, daß Überlappungen für  $kp_{\pi}/kp_{\pi}$ -Slaterfunktionen als Funktion des Abstandes  $R$  starke Abweichungen von der geforderten Form zeigen. Es ist deshalb prinzipiell nicht möglich, das Generalisierte Verfahren unter Einbeziehung aller Atomfunktionen und Berücksichtigung aller Überlappungen mit diesen Funktionen zu formulieren.

Aus diesem Grunde wird das Verfahren auf zwei " Grenzfälle " spezialisiert, wovon der erste im folgenden Abschnitt beschrieben wird und die Deutung des Scheibe'schen Phänomens zum Inhalt hat, das besagt, daß der  $1.$  angeregte Molekülzustand zahlreicher  $\pi$ -Elektronensysteme, den gleichen Abstand von der Ionisationsgrenze hat. Im Abschnitt [733.] wird dann versucht, das Generalisierte Verfahren zur Deutung des wasserstoffähnlichen Termschemas der höheren Molekülzustände von  $\pi$ -Elektronensystemen zu formulieren.

732. Die Formulierung des Generalisierten  
Verfahrens zur Deutung des Scheibe'schen  
Phänomens.

Um den für zahlreiche  $\pi$ -Elektronensysteme gleichen Abstand des  $1.$  angeregten Molekülzustandes von der Ionisationsgrenze richtig zu beschreiben, genügt es bereits neben den  $2p$ -Atomfunktionen repräsentativ für alle " höheren " Funktionen die  $3p$ -Atomfunktionen bei der Erweiterung des Hückel'schen Verfahrens zu berücksichtigen [18]. Wie die Betrachtung der Abbildung 4 am Beispiel der beschriebenen Slaterfunktionen zeigt, unterscheiden sich die Überlappungen von  $2p_{\pi}/2p_{\pi}$ - und  $3p_{\pi}/3p_{\pi}$ -Funktionen für gleichen Abstand  $R$  der Zentren nicht sehr voneinander.

Dies legt den Gedanken nahe, die Überlappung als Funktion des Abstandes  $R$  in beiden Fällen durch dieselbe Funktion von  $R$  zu approximieren. Exakt erfüllt ist diese Beziehung unter bestimmten Voraussetzungen, wenn man zur Darstellung der Atomfunktion  $\psi$  nicht Slaterfunktionen sondern die im folgenden beschriebenen Gaußfunktionenpärchen verwendet [32], man vergleiche dazu Anhang [A1]. Diese Gaußfunktionenpärchen werden definiert durch die Gleichung

$$(7,76) \quad \psi_c = \frac{1}{N_c} (\psi_{c+} - \psi_{c-})$$

wobei  $\psi_{c+}$  bzw.  $\psi_{c-}$  Gaußfunktionen sind von der Form

$$(7,77) \quad \psi_{\mu} = \left( \frac{2\alpha_{\mu}}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_{\mu} (\vec{r} - \vec{R}_{\mu})^2}$$

und  $N_c$  ein Normierungsfaktor ist, der sich nach der Gleichung bestimmt

$$(7,78) \quad N_c = [2(1 - e^{-2\alpha_c r_c^2})]^{+ \frac{1}{2}}$$

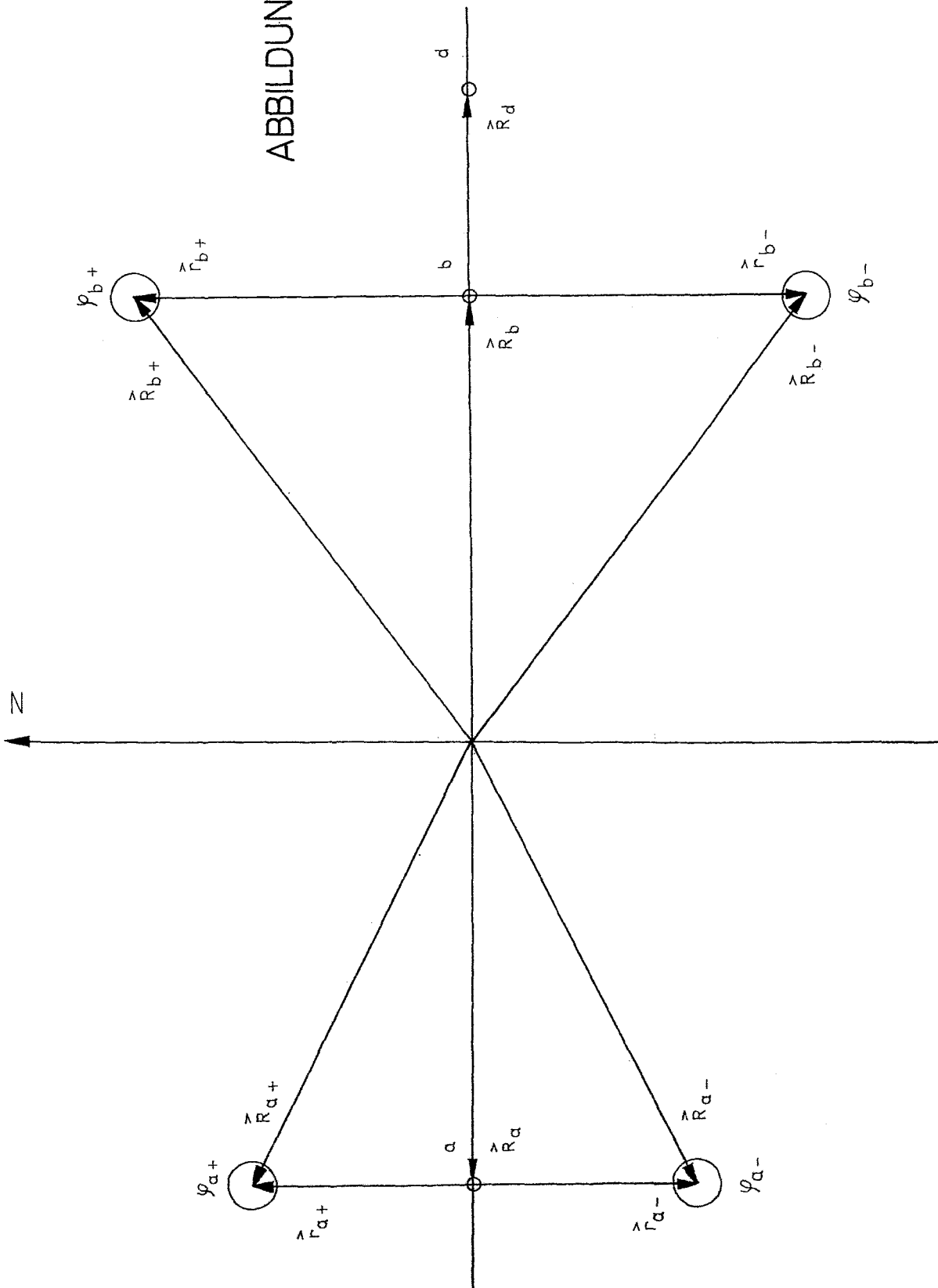
Wählt man nun eine Anordnung dieser Gaußfunktionenpärchen, wie sie in Abbildung 5 dargestellt ist, wobei auch gleichzeitig alle auftretenden Größen erklärt sind, so erhält man für die Überlappung die Ausdrücke (vergl.: [A1])

$$(7,79) \quad S_{cc} = e^{-\frac{1}{2}\alpha_c R^2}$$

$$(7,80) \quad S_{ab} = \left( \frac{2(\alpha_a \alpha_b)^{\frac{1}{2}}}{\alpha_a + \alpha_b} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{[e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\alpha_a + \alpha_b} (r_a - r_b)^2} e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\alpha_a + \alpha_b} (r_a + r_b)^2}]^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{(1 - e^{-2\alpha_a r_a^2})(1 - e^{-2\alpha_b r_b^2})}} \cdot e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\alpha_a + \alpha_b} R^2}$$

Geht man weiter so vor, daß man diese Gaußfunktionenpärchen bei konstantem  $\alpha$  lediglich durch geeignete Wahl des Parameters  $\vec{R}_{\mu}$  den zu approximierenden Atomfunktionen der betreffenden Energiezustände anpaßt, so wird die

ABBILDUNG 5



Überlappung eine in allen diesen Fällen gleiche Funktion des Zentrenabstandes R

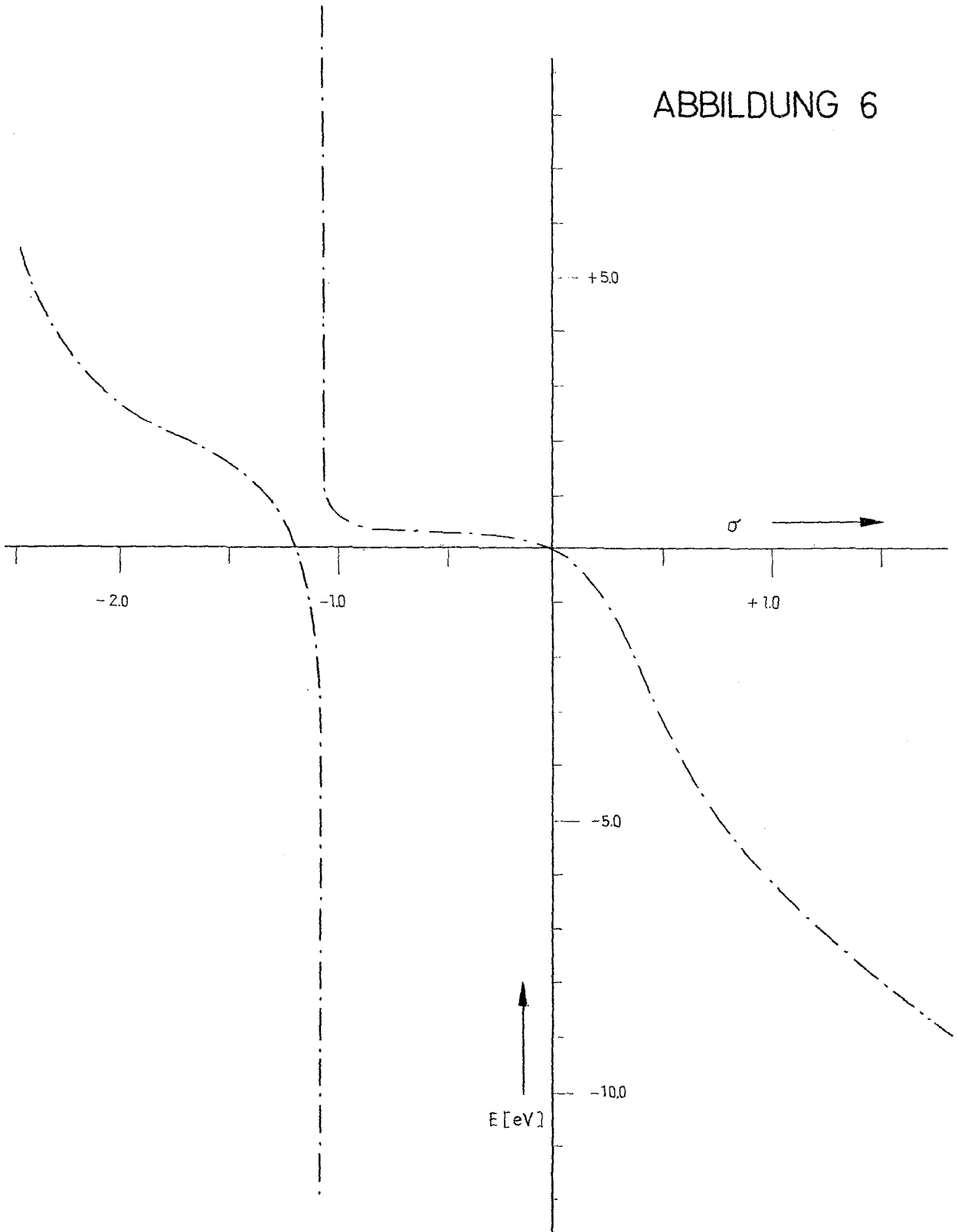
$$(7,71) \quad S \sim e^{-\frac{1}{2}\alpha R^2}$$

Das heißt, daß es im Rahmen der bisher schon eingeführten Beschränkungen und Approximationen unter Verwendung der Gaußfunktionenpärchen (7,76) möglichst, die Beziehungen (7,1) und (7,2) zu erfüllen und das Generalisierete Verfahren an zu wenden. In diesem Zusammenhang sei kurz darauf hingewiesen, daß die Gaußfunktionen (7,77) einen im Raum übervollständigen Satz von Funktionen darstellen, durch Festlegung der Parameter  $\alpha_\mu$  in einen vollständigen übergehen und mit den durch Abbildung 5 an die Ortsvektoren  $\vec{R}_\mu$  gestellten Bedingungen nur noch einen unvollständigen bilden.

Offen ist nun noch die Frage der Justierung der Parameter  $\vec{R}_\mu$  und  $\alpha$  der vorgeschlagenen Funktionen. Eine Möglichkeit besteht darin,  $\vec{R}_\mu$  so zu bestimmen, daß die Zentren der Gaußfunktionenpärchen mit den größten Elektronendichten der entsprechenden Slaterfunktionen zusammenfallen. Die Konstante  $\alpha$  wäre dann etwa so zu justieren, daß die mit dieser und den verschiedenen  $\vec{R}_\mu$  Werten berechneten Überlappungen als Funktion des Zentrenabstandes R, die mit den entsprechenden Slaterfunktionen berechneten möglichst gut approximieren. Dabei darf angenommen werden, daß sich eine mit kleinen Fehlern behaftete Wahl der Parameter  $\vec{R}_\mu$  und  $\alpha$  nicht sehr auf die Bestimmung der Lage der Molekülzustände auswirkt. Empfindlicher gegen diese Fehler wird dagegen die Berechnung des Radialanteils der Moleküleigenfunktionen sein.

Um ein Bild vom ungefähren Verlauf der hier zu erwartenden charakteristischen Funktion zu geben, werden die von Biegel et al. [2] benutzten Werte für die Energieintegrale verwendet. Dies ist statthaft, weil man trotz der Festlegung der Atomfunktionen wegen der mangelnden Kenntnis der Potentiale noch gewisse Freiheiten in der Wahl dieser Integrale hat. Man erhält damit die in Abbildung 6

ABBILDUNG 6





dargestellte charakteristische Funktion ( Singel et al. [2], Abb. 3 ). Das Auftreten der Pole führen dieselben Autoren [3] darauf zurück, daß in der MO-LCAO Methode mit Nachbarüberlappung und Nurnachbarwechselwirkung die Vernachlässigungen in der Überlappungsmatrix und der Energiematrix nicht auf eine gemeinsame Basistransformation zurückzuführen sind und deshalb der Betrag der Überlappungsmatrix Null werden kann, während der der Energiematrix ungleich Null bleibt. Wie es sich nun zeigt, tritt dasselbe bei den hier eingeführten Näherungen (7,73) und (7,76) ein.

733. Die Formulierung des Generalisierten Verfahrens zur Deutung der wasserstoffähnlichen Anordnung der höheren Molekülzustände aller  $\pi$ -Elektronensysteme.

Ruch [35] hat am Beispiel des Äthylens durch Berücksichtigung aller mit der  $2p_z$ -Funktion kombinierenden höheren Atomfunktionen in der Hartmann'schen Erweiterung der Hückel'schen Theorie zu zeigen versucht, daß sich für höhere Molekülzustände ein dem Wasserstoffatom ähnliches Termschema ergibt. Unter der Annahme, daß jedes größere  $\pi$ -Elektronensystem zur Berechnung des Energieintegrals  $H_{\lambda\mu}$  zwischen zwei benachbarten Atomen aus Äthylensystemen zusammengesetzt gedacht werden kann, wurde gefolgert daß die für das Äthylen erhaltenen charakteristischen Funktionen auch für den Fall größerer  $\pi$ -Elektronensysteme gültig bleiben. Die daraus in Bezug auf das Termschema der höheren Molekülzustände dieser Systeme abgeleiteten Ergebnisse sind insofern unbefriedigend, als eine unbegründete Auswahl der Energiewerte aus der Gesamtheit der durch die charakteristischen Funktionen und die Eigenwerte der betreffenden Strukturmatrix gegebenen,

getroffen wird.

Auf die Frage der Berechnung des Energieintegrals zwischen zwei benachbarten Atomen größerer  $\zeta$ -Elektronensysteme nach der Ruch'schen Vorschrift soll hier nicht näher eingegangen werden. Obwohl sie für die Bestimmung des Energieausdrucks bei Verwendung von  $2p$ -Funktionen sicherlich eine gute Approximation darstellt, scheint sie bei Verwendung höherer Atomfunktionen in ihrer Modellvorstellung ungerechtfertigt. Wo die Grenze zwischen diesen beiden Fällen liegt, kann erst entschieden werden, wenn eine entsprechende Modellrechnung vorliegt [5111].

Ein weit stärkerer Einwand bezieht sich auf die Vernachlässigung sämtlicher Überlappungen in den Ruch'schen Überlegungen. Wie man beispielsweise der bereits beschriebenen Abbildung 4 unter Zugrundelegung eines mittleren C-C Abstandes von 2.5 (at. E.) entnimmt, beträgt die Überlappung zweier benachbarter  $3p_{\zeta}$ -Slaterfunktionen bereits 0.75. Der entsprechende Wert steigt für  $5p_{\zeta}$ -Funktionen auf 0.84 und nimmt für höhere Atomfunktionen weiter zu. Hieraus muß gefolgert werden, daß eine Vernachlässigung der Überlappung bei der Behandlung der höheren Molekülzustände des Äthylens unter keinen Umständen zulässig ist. Etwas schwieriger ist die Lage bei größeren  $\zeta$ -Elektronensystemen zu beurteilen. Wie die Abbildung 4 zeigt, beträgt die Überlappung von  $5p_{\zeta}/5p_{\zeta}$ -Slaterfunktionen im Abstand von 5.0 (at. E.), welches ungefähr der Entfernung zweier übernächster C-Atome entspricht, immer noch 0.5. Man kann daher sagen, daß die Vernachlässigung der Überlappung auch bei der Behandlung höherer Molekülzustände nicht zu großer  $\zeta$ -Elektronensysteme eine schlechte Näherung ist.

Die Vernachlässigung sämtlicher Überlappungen ist offensichtlich der Extremfall einer Approximation, der für die Behandlung des Grund- und 1. angeregten Zustandes im Rahmen der Hartmann'schen Erweiterung der Hückel'schen Theorie eine vertretbare Näherung darstellt. Der andere Extremfall dazu wäre der, für alle Überlappungen gleicher Atomfunktionen unabhängig vom Abstand ihrer

Zentren 1 zu setzen. Dies sollte, wie die durchgeführten Überlegungen <sup>Legung der</sup> am Beispiel der Slaterfunktionen gezeigt haben, für die Behandlung der höheren Molekülzustände des Äthylens sowie anderer nicht zu großer  $\pi$ -Elektronensysteme eine gute Näherung sein.

Das Generalisierte Verfahren wird nun zur Deutung des "wasserstoffähnlichen" Termschemas der höheren Molekülzustände des Äthylens sowie ähnlicher  $\pi$ -Elektronensysteme formuliert. Als Atomfunktionen werden dazu statt Slaterfunktionen die Eigenfunktionen des Coulombpotentials benutzt. Dies scheint insofern gerechtfertigt, als sich die Eigenfunktionen sehr hoher Molekülzustände sicher in guter Näherung durch letztere beschreiben lassen. Grundlage der folgenden Überlegungen bilden nun zwei Approximationen: Es wird angenommen,

- a) daß die verwendeten Atomfunktionen an gleichen Zentren weitgehend orthogonal sind und
- b) daß für die Überlappung zwischen gleichen Atomfunktionen unabhängig vom Abstand R ihrer Zentren 1 gesetzt werden darf.

Aufgrund dieser Näherung muß die Überlappung zwischen verschiedenen Atomfunktionen für alle Abstände R ihrer Zentren vernachlässigbar klein sein. Unter Beachtung der Approximation b) vereinfacht sich damit der Ausdruck (7,28) für die Elemente der Überlappungsmatrix  $M_{ij}^{kk'}$  zu

$$(7,22) \quad M_{ij}^{kk'} \cong S_{kk'} S_{ij}$$

Im Rahmen dieser Näherungen darf weiterhin das Integral  $H_{vv'}^{kk'}$  als unabhängig vom Abstand R der Zentren der Atomfunktionen, zwischen denen es gebildet wird, betrachtet werden.

$$(7,23) \quad H_{vv'}^{kk'} \cong H^{kk'}$$

Dagegen dürften die Integrale  $H_{vv'}^{kk'}$  für alle Abstände R der Zentren vernachlässigbar klein sein und können deshalb 0 gesetzt werden

$$(7,84) \quad H'_{vv'}{}^{kk'} \cong 0$$

Mit Hilfe der Abschätzung (7,82), (7,83) und (7,84) nimmt die Säkulardeterminante (7,31) dann die einfache Form an

$$(7,85) \quad \left| \begin{array}{cccc} H'^{33} - \tilde{E}^3 & & & \\ & H'^{44} - \tilde{E}^4 & & \\ & & \dots & \\ & & & H'^{mm} - \tilde{E}^m \end{array} \right| = 0$$

Daraus bestimmen sich die Eigenwerte  $\tilde{E}^k$  der Molekülzustände zu

$$(7,86a) \quad \tilde{E}^3 = H'^{33}$$

$$(7,86b) \quad \tilde{E}^4 = H'^{44}$$

⋮

$$(7,86c) \quad \tilde{E}^m = H'^{mm}$$

Um die die genaue Lage der Molekülterme  $\tilde{E}^k$  angeben zu können, muß man Kenntnisse über das in die Berechnung des Energieintegrals  $H'^{kk}$  eingehende Potential besitzen. Das ist aber, wie bereits ausgeführt [5111.] nur teilweise der Fall. Sicherlich wird einem Elektron in einem sehr hohen Zustand das gesamte Molekül als eine Punktladung erscheinen und es ist dann gerechtfertigt, als Potential ein Coulombfeld mit der Ladung 1 zu verwenden. Damit erhält man für diese Zustände ein Termschema, das identisch ist mit dem des Wasserstoffatoms. Es stellt sich nun die Frage, bis zu welchen Molekülzuständen hinab dies Vorgehen erlaubt ist. Wie ein Vergleich von Theorie und

Experiment zeigt, sollte es bis zum 2. angeregten Zustand hinunter möglich sein. Dieses Ergebnis erscheint im ersten Moment sehr überraschend. Wie eine Betrachtung der Abbildung 7 dazu aber zeigt, liegt die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons, das sich in einem Zustand befindet, dessen Eigenfunktion eine an einem C-Atom des Äthylens zentrierte  $2p_{\pi}$ -Wasserstoffeigenfunktion ist, bereits außerhalb des Molekülgerüsts. Das heißt, die mit einer solchen Funktion berechnete "Elektronenwolke" hüllt das Äthylenmolekül schon vollständig ein. Wie die Abbildung 7 gleichfalls zeigt, liegen die Verhältnisse beim Benzolmolekül sehr ähnlich. Die für das Äthylen gültigen Aussagen sind in diesem Fall zwar noch nicht gut für eine  $2p_{\pi}$ - aber sicher für eine  $3p_{\pi}$ -Wasserstoffeigenfunktion erfüllt.

An dieser Stelle sei bereits eine kurze Bemerkung über das Termschema der höheren Molekülzustände heteroatomarer  $\pi$ -Elektronensysteme eingeflochten. Aufgrund der bisherigen Überlegungen ist es ohne weiteres einleuchtend, daß sich der Einfluß eines Heteroatoms auf das für die Berechnung der Energieintegrale  $H^{kk}$  zwischen höheren Atomfunktionen zu verwendende Potential wegen der fast gleichmäßig abschirmenden Wirkung der im Grundzustand verbleibenden  $\pi$ -Elektronen nur unbedeutend von dem eines Kohlenstoffatoms unterscheidet. Deshalb muß das Termschema höherer Molekülzustände heteroatomarer  $\pi$ -Elektronensysteme mit dem gleichatomiger  $\pi$ -Elektronensysteme identisch sein.

Ferner bilden die obigen Überlegungen in gewisser Weise eine Rechtfertigung der Approximation b.), indem gezeigt werden konnte, daß die Eigenfunktionen zu den Molekülzuständen in weiten Grenzen Eigenfunktionen zu einem Coulombpotential mit der Ladung 1 sind.

Wie man aus den Ergebnissen ersieht, ist es nicht möglich, mit dieser Formulierung des Generalisierten Verfahrens die Lage des Grundzustandes und des 1. angeregten Zustandes der  $\pi$ -Elektronensysteme richtig zu erfassen. Dies kann aufgrund der eingeführten Approximationen auch nicht erwartet werden.

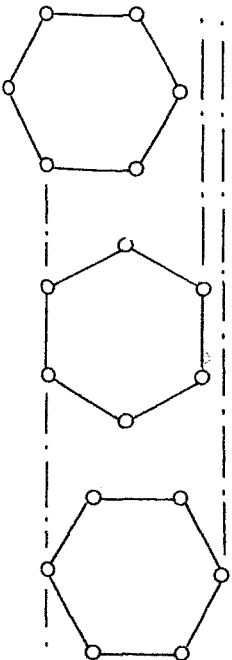
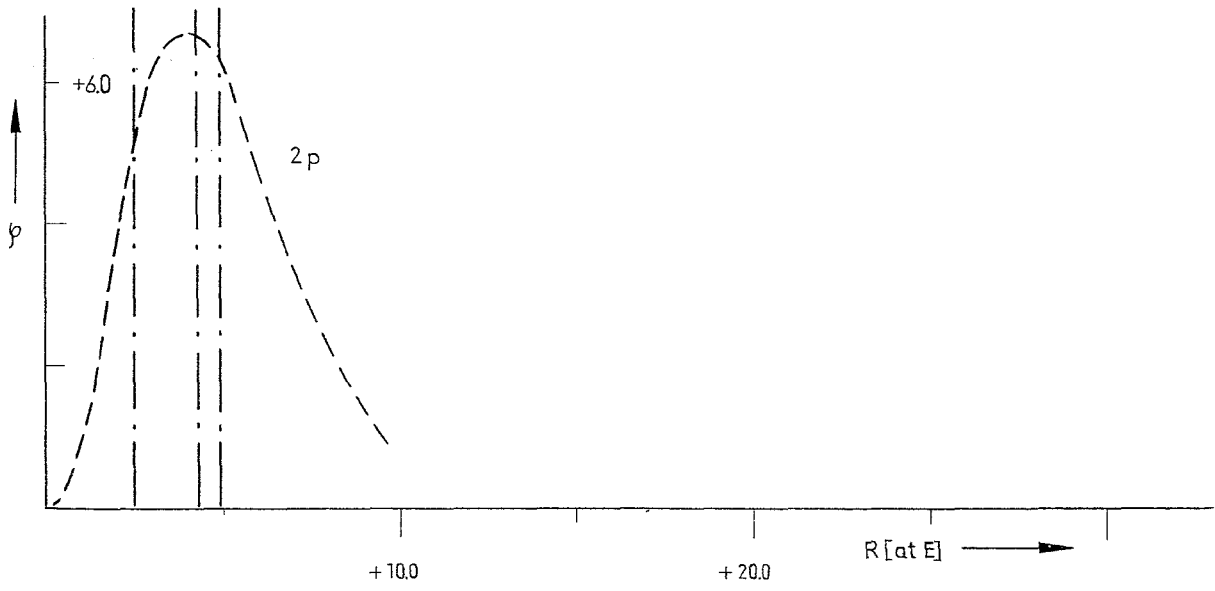
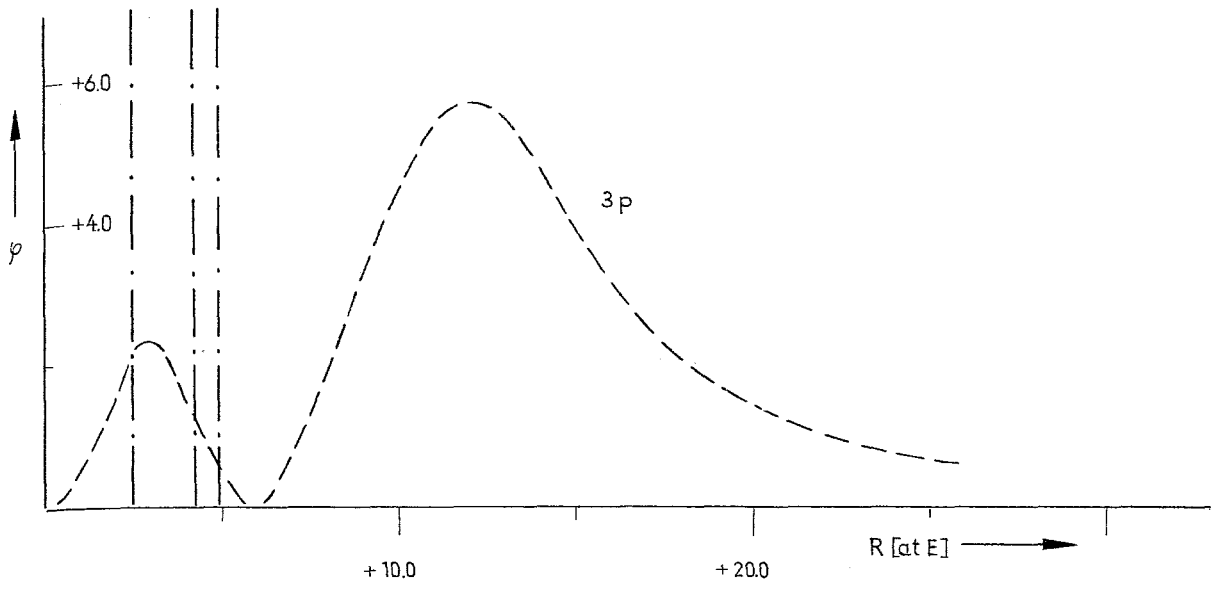


ABBILDUNG 7

8. Ein halbtheoretisches Verfahren zur Behandlung heteroatomarer  $\pi$ -Elektronensysteme im Rahmen der Hückel-Hartmann'schen Theorie

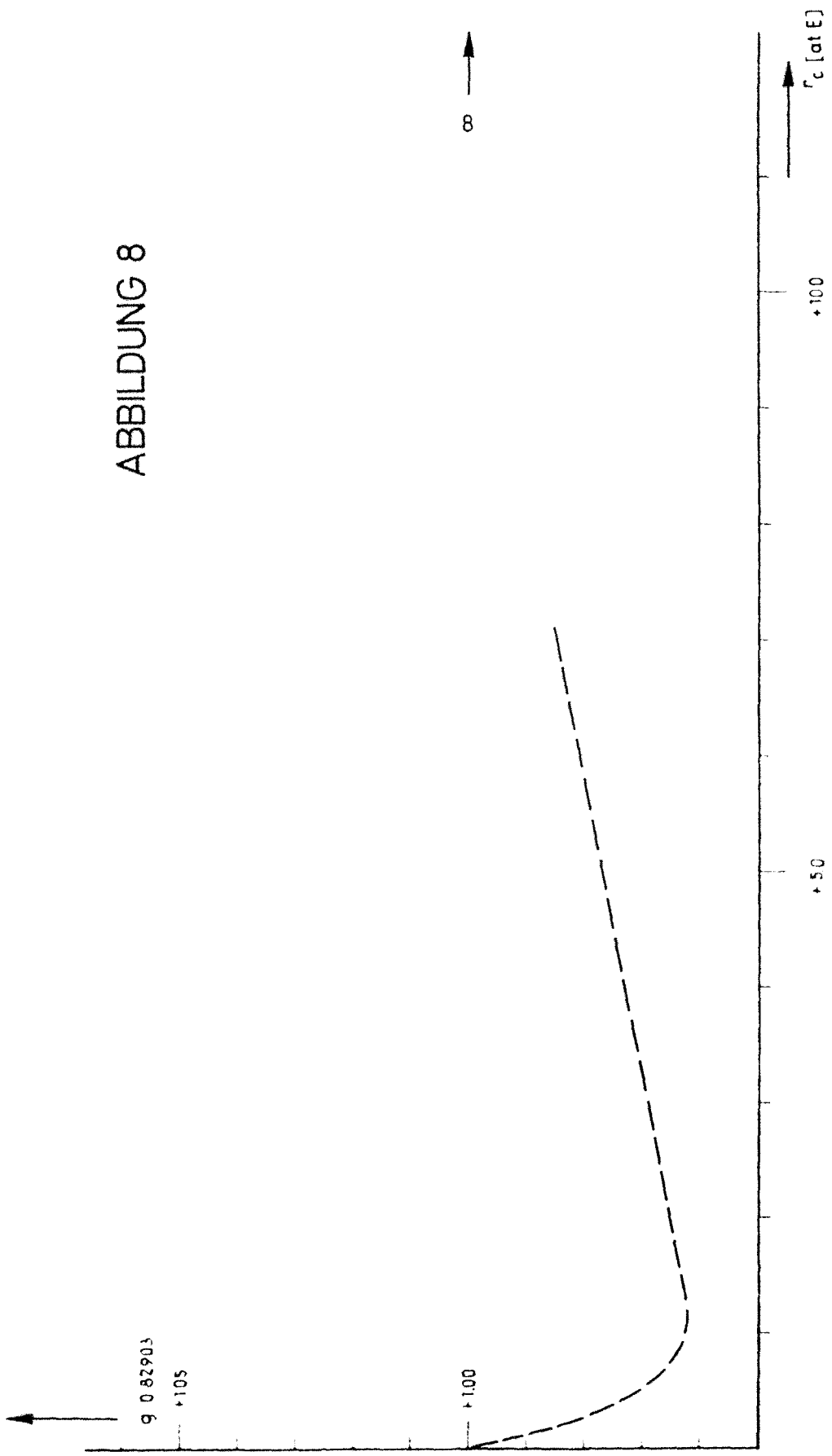
Im folgenden Abschnitt wird ein Verfahren zur halbtheoretischen Berechnung der Lage des Grund- und 1. angeregten Zustandes für heteroatomare  $\pi$ -Elektronensysteme angegeben. Bezüglich der Deutung des wasserstoffähnlichen Termschemas der höheren Energiezustände solcher Moleküle sei auf die Bemerkung im Abschnitt 733. verwiesen.

Grundlage der Untersuchungen bildet die von Hartmann [19] für gleichatomige  $\pi$ -Elektronensysteme unter Berücksichtigung von Nurnachbarwechselwirkung und Vernachlässigung aller Überlappungen formulierte Erweiterung der Hückel'schen Theorie. Für das Energieintegral  $H_{\alpha}^{kk'}$  an einem Heteroatom  $k$  wird dann der Ansatz eingeführt,

$$(8,1) \quad H_{\alpha}^{kk'} = C H_{\alpha}^{kk'} + \rho C_{\beta}^{kk'}$$

während für die Berechnung aller anderen Integrale das Heteroatom durch ein Kohlenstoffatom ersetzt gedacht wird, welches teilweise dem Vorgehen im Hückel'schen Verfahren ähnelt [49]. Es ist versucht worden, die Beziehung (8,1) zu rechtfertigen. Dies gelingt wieder unter Verwendung der bereits im Abschnitt [732] und [A1] beschriebenen und verwendeten Gaußfunktionenpärchen. Geht man abermals so vor, daß man diese Gaußfunktionenpärchen bei festem  $\alpha$  nur durch den Parameter  $\gamma_c$  den Eigenfunktionen zu den verschiedenen Potentialen und Energiezuständen anpaßt, so scheint der Ansatz (8,1) in weiten Grenzen gut erfüllt, wie ein Beispiel zeigt. Hierfür wurde der Fall betrachtet, daß  $\alpha$  den Wert 0.06 hat und ein mittlerer Atomabstand von 2,5 [at. E.] vorliegt, was etwa den zu untersuchenden Verhältnissen entspricht. Bei einer Variation des Parameters zwischen 0.0 und 10.0 [at. E.] betrug die maximale Abweichung des Parameters  $\rho$  vom Mittelwert dann unter 2%. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 8 graphisch dargestellt. Es sei in diesem Zusammenhang gleichzeitig darauf hingewiesen,

ABBILDUNG 8

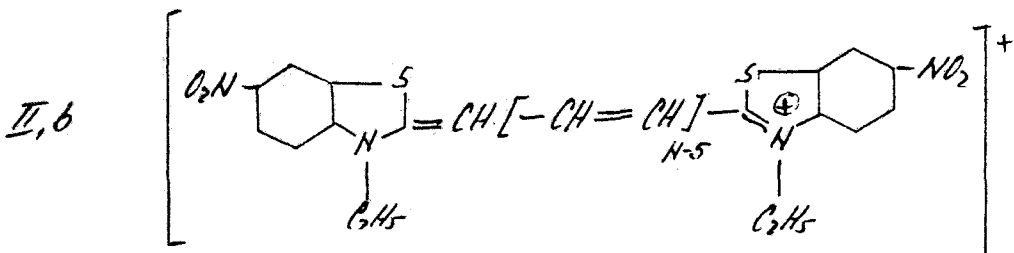
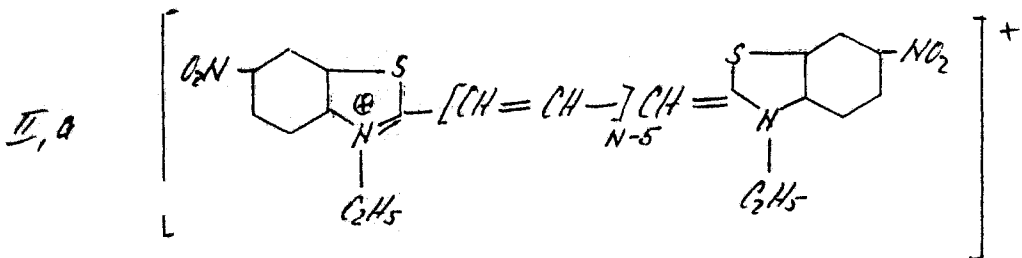
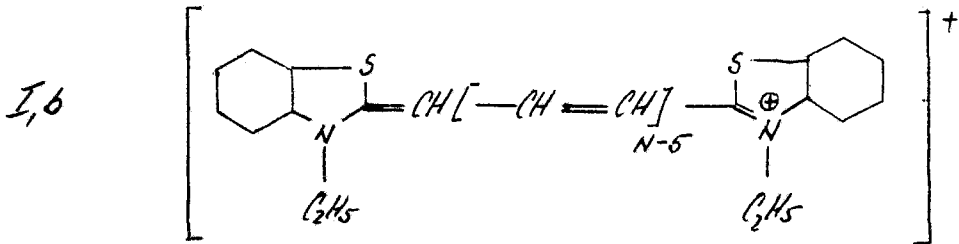
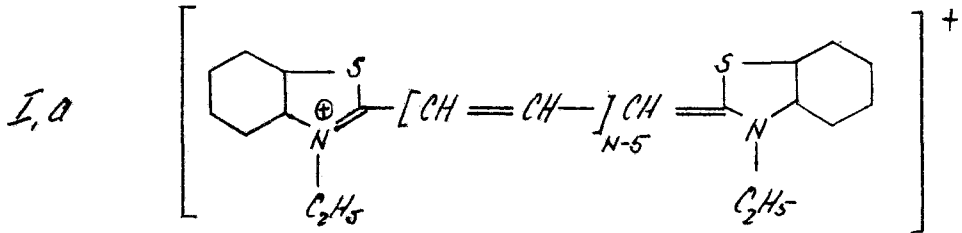


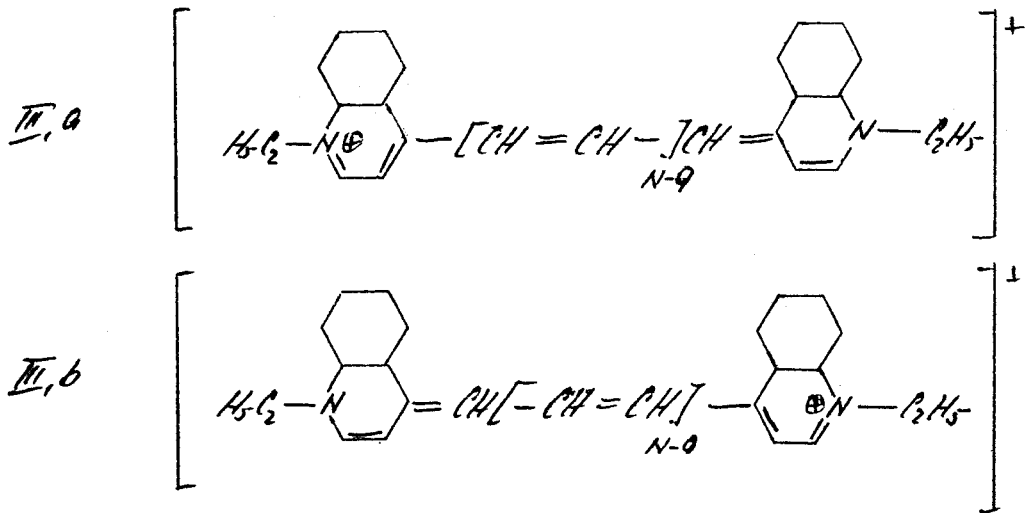


wiesen, daß eine Möglichkeit besteht, den Parameter auf diesen Wege theoretisch zu bestimmen, wenn man die zu verwendenden Potentiale als bekannt voraussetzt. Um zu brauchbaren Resultaten zu gelangen, müßte man dann aber die Gaußfunktionenpärchen aus mehr als zwei Funktionen zusammensetzen, welches die obigen Ergebnisse unter bestimmten Voraussetzungen ungeändert läßt, doch zu einem ungleich größeren Rechenaufwand führt als hier.

Die einzige Abänderung, die die Hartmann'sche Erweiterung der Hückel'schen Theorie für gleichatomige  $\pi$ -Elektronensysteme durch die Einführung des Ansatzes (8,1) für heteroatomare  $\pi$ -Elektronensysteme erfährt, besteht darin, daß nunmehr statt 0 die Parameter  $g$  Elemente der Hauptdiagonalen der Strukturmatrix  $\delta$  sind.

Es bleibt nun nur noch die Aufgabe, dieses Vorgehen an Beispielen zu prüfen. Hierfür wurden die folgenden drei symmetrischen Polymethinfarbstoffe gewählt.





Die experimentell bestimmten Anregungsenergien vom Grund- in den 1. angeregten Singulettzustand dieser Farbstoffe sind bekannt und in der Tabelle 3 zusammengestellt.

TABELLE : 3

Farbstoff	I			II			III		
	$\lambda$ max. [m $\mu$ ]	Lit.	$\Delta E$ [eV]	$\lambda$ max. [m $\mu$ ]	Lit.	$\Delta E$ [eV]	$\lambda$ max. [m $\mu$ ]	Lit.	$\Delta E$ [eV]
5	423,0	[6]	2.94	449.5	[7]	2.76			
6	537,5	[6]	2.23	583.5	[7]	2.13			
7	650.0	[6]	1.91	682.0	[7]	1.82			
8	758,0	[6]	1.61						
9	870	[27]*	1.43				591.0	[7]	2.10
10	995	[27]*	1.25				705.0	[7]	1.76
11							813.0	[7]	1.52
12							930	[27]*	1.33

( Lösungsmittel: Methanol )

\* Die Originalliteratur ( Brooker, L. G. S. ) war in diesen Fällen nicht zugänglich.

Wie man sieht, können für jeden der drei symmetrischen Polymethinfarbstoffe zwei völlig äquivalente Strich-

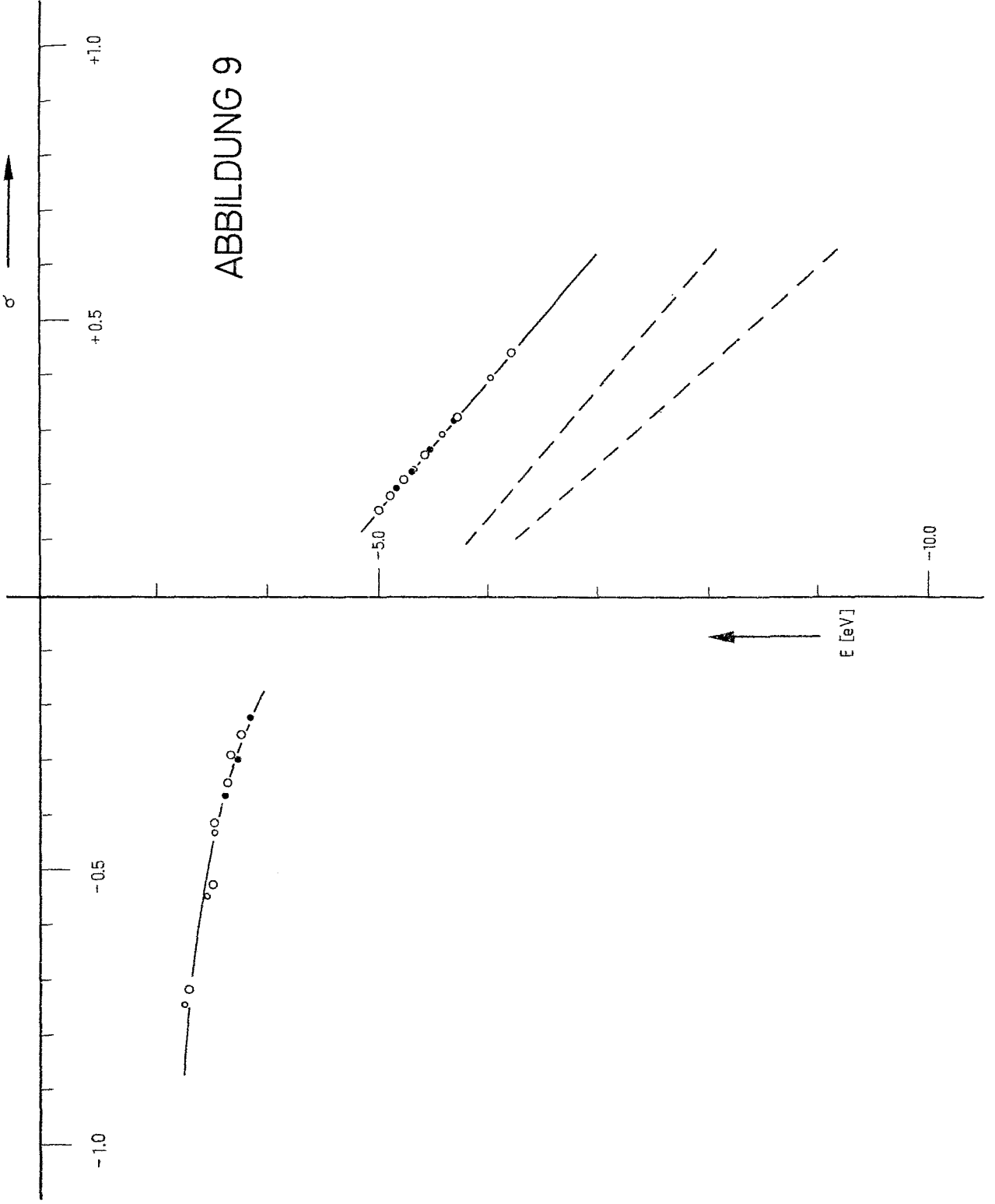
formeln a) und b) angegeben werden. Davon ist keine der beiden jeweiligen Strukturformeln allein in der Lage, die Bindungsverhältnisse in diesen Farbstoffmolekülen richtig zu beschreiben und sie dürfen deshalb nur als " Grenzstrukturen " betrachtet werden. In Analogie zu den aromatischen Verbindungen, wo ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen, müssen die symmetrischen Polymethinfarbstoffe daher als kettenförmige  $\pi$ -Elektronensysteme betrachtet werden, deren Abschluß die Stickstoffatome bilden. Die Behandlung dieser Polymethinfarbstoffe im Rahmen der auf heteroatomare  $\pi$ -Elektronensysteme erweiterten Hückel-Hartmann'schen Theorie ergibt dann  $\sqrt{N}$  Energiezustände, die mit  $( N + 1 )$  Elektronen, dem Pauliprinzip entsprechend mit dem tiefsten beginnend, besetzt werden müssen. Dabei liefert jedes C-Atom eines dieser Elektronen, während die beiden Stickstoffatome zusammen drei beisteuern. Wie allgemein üblich, wurde die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten- und dem tiefsten unbesetzten Zustand dann mit der ersten Anregungsenergie identifiziert.

Zur Bestimmung der experimentellen charakteristischen Funktion der symmetrischen Polymethinfarbstoffe geht man von der Annahme aus, daß das Scheibe'sche Phänomen auch für diese Verbindungsklasse gilt und daß das Abknicken der Kurve zu tieferen Energiewerten für Eigenwerte  $-0.5 \leq \delta \leq 0$  wie es bei Polyenen beobachtet wird, ein Charakteristikum langkettiger  $\pi$ -Elektronensysteme ist. Ferner darf man erwarten, daß wegen der weitgehenden Analogie von Acenen und symmetrischen Polymethinfarbstoffen in bezug auf ihre  $\pi$ -Elektronensysteme, die Steigung der charakteristischen Funktion im Bereich positiver Eigenwerte in beiden Fällen gleich ist. Mit den gemessenen 1. Anregungsenergien und den berechneten Eigenwerten  $\delta$  [A2] läßt sich für die symmetrischen Polymethinfarbstoffe eine experimentelle charakteristische Funktion konstruieren, die die obigen Bedingungen erfüllt, wenn man zur Berücksichtigung der Stickstoffatome sowie des Einflusses der Endgruppe auf das  $\pi$ -Elektronensystem der Farbstoffe die in der folgenden Tabelle enthaltenen  $\delta$ -Werte verwendet.

TABELLE : 4

Farbstoff	$\rho$
I	0.69
II	0.61
III	0.90

Die so erhaltene experimentelle charakteristische Funktion ist in Abbildung 9 dargestellt. Das auffallenste Kennzeichen dieser Kurve besteht in ihrer energetisch hohen Lage im Bereich positiver Eigenwerte  $\rho$  gegenüber der der Acene und Polyene, die zum Vergleich mit angegeben sind ( gestrichelte Linien ). Erklärlich wird dieses Verhalten, wenn man bedenkt, daß sich in den Polymethinfarbstoffen pro " atomic orbital " mehr  $\pi$ -Elektronen befinden, als in den anderen Verbindungen, was eine leichtere Ionisierbarkeit bedingen sollte.



D. Anhang.

A1. Der Aufbau der Gaußfunktionenpärchen und die auftretenden Integrale.

Seit der Einführung der Gaußfunktionen

$$(A1,1) \quad \psi_{\mu} = \left( \frac{2\alpha_{\mu}}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_{\mu} (\vec{r} - \vec{R}_{\mu})^2}$$

als Einelektronenfunktionen in quantenchemische Berechnungen durch Boys [5] ist trotz ihrer großen Vorzüge gegenüber anderen Funktionstypen von ihnen in quantentheoretischen Untersuchungen bisher nur wenig Gebrauch gemacht worden. Die Vorzüge liegen darin, daß die benötigten Integrale weitgehend geschlossen lösbar sind, auch dann, wenn mehrere Zentren vorliegen, und auf die Ausdrücke führen [5]:

$$(A1,2) \quad \begin{aligned} S_{\mu\mu'} &= \int \psi_{\mu} \psi_{\mu'} d\tau \\ &= (\alpha_{\mu} \alpha_{\mu'})^{-3/4} \pi^{3/2} e^{-1/2 (\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\mu'})^2} F \end{aligned}$$

$$(A1,3) \quad \begin{aligned} P_{\mu\mu'} &= -\frac{1}{2} \int \psi_{\mu} \Delta \psi_{\mu'} d\tau \\ &= F \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} (\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\mu'})^2 F \right] S_{\mu\mu'} \end{aligned}$$

$$(A1,4) \quad \begin{aligned} G_{\mu\mu'} &= \int \psi_{\mu} \frac{1}{(\vec{r} - \vec{r}')^{-1}} \psi_{\mu'} d\tau \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} (\alpha_{\mu} + \alpha_{\mu'})^{1/2} \\ &\quad \cdot F \left\{ (\alpha_{\mu} + \alpha_{\mu'}) \left( \vec{r}' - \frac{\alpha_{\mu} \vec{R}_{\mu} + \alpha_{\mu'} \vec{R}_{\mu'}}{\alpha_{\mu} + \alpha_{\mu'}} \right) \right\} S_{\mu\mu'} \end{aligned}$$

mit

$$(A1,5) \quad A = \frac{2\lambda_a \lambda_b}{\lambda_a + \lambda_b}$$

$$(A1,6) \quad F\{z\} = \frac{1}{\sqrt{z}} \int_0^z e^{-x^2} dx$$

Preuß[32] verwendete dann erstmals zur Darstellung der Einelektronenfunktionen vom p-Typ sog. Gaußfunktionenpärchen

$$(A1,7) \quad \psi_c = \frac{1}{N_c} (\psi_{c+} - \psi_{c-})$$

mit dem Normierungsfaktor,

$$(A1,8) \quad N_c = \left[ 2(1 - e^{-2\lambda_c \tau_c^2}) \right]^{\frac{1}{2}}$$

die aus zwei Gaußfunktionen(A1,1) aufgebaut sind, in einer Anordnung, wie sie die Abbildung 5 skizziert. Dabei sind gleichzeitig alle auftretenden Größen erklärt. Für diese Gaußfunktionenpärchen ( A1,7 ) berechnen sich die entsprechenden Integrale zu :

$$(A1,9) \quad S_{0b} = \left( \frac{2(\lambda_a \lambda_b)^{1/2}}{\lambda_a + \lambda_b} \right)^{3/2} \cdot \frac{e^{-\frac{\lambda_a \lambda_b}{\lambda_a + \lambda_b} (\tau_a - \tau_b)^2} - e^{-\frac{\lambda_a \lambda_b}{\lambda_a + \lambda_b} (\tau_a + \tau_b)^2}}{\sqrt{(1 - e^{-2\lambda_a \tau_a^2})(1 - e^{-2\lambda_b \tau_b^2})}} \cdot e^{-\frac{\lambda_a \lambda_b}{\lambda_a + \lambda_b} R^2}$$

Mit

$$(A1,10) \quad \lambda_a = \lambda_b = \lambda$$

folgt aus (A1,9) weiter

$$(A1,11) \quad S_{05}(\alpha) = \frac{\left[ e^{-\frac{1}{2}\alpha(\tau_0 - \tau_b)^2} - e^{-\frac{1}{2}\alpha(\tau_0 + \tau_b)^2} \right]}{\sqrt{(1 - e^{-2\alpha\tau_0^2})(1 - e^{-2\alpha\tau_b^2})}} e^{-\frac{1}{2}\alpha R^2}$$

Unter der Voraussetzung (A1,10) erhält man ferner:

$$(A1,12) \quad P_{05}(\alpha) = \frac{\alpha}{(1 - e^{-2\alpha\tau_0\tau_b})(1 - e^{+2\alpha\tau_0\tau_b})} \left[ \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\alpha(R^2 + (\tau_0 - \tau_b)^2) \right) (1 - e^{+2\alpha\tau_0\tau_b}) + \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\alpha(R^2 + (\tau_0 + \tau_b)^2) \right) (1 - e^{-2\alpha\tau_0\tau_b}) \right] S_{05}(\alpha)$$

$$(A1,13) \quad G_{05}(\alpha) = \frac{\left( \frac{8\alpha}{\pi} \right)^{1/2}}{(1 - e^{-2\alpha\tau_0\tau_b})(1 - e^{+2\alpha\tau_0\tau_b})} \left[ F \left\{ \frac{\alpha}{2}(R^2 + (\tau_0 + \tau_b)^2) \right\} (1 - e^{+2\alpha\tau_0\tau_b}) + F \left\{ \frac{\alpha}{2}(R^2 + (\tau_0 - \tau_b)^2) \right\} (1 - e^{-2\alpha\tau_0\tau_b}) \right] S_{05}(\alpha)$$



## A2. Eigenwerttabellen.

Ein in der Hückel'schen- sowie in der Hückel-Hartmann'schen Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme auftretendes Problem ist die Bestimmung der Eigenwerte  $\delta$  der Matrix

$$(A2,1) \quad \delta - \delta E = 0$$

Diese Eigenwerte  $\delta$  berechnen sich aus der zur Gleichung (A2,1) gehörigen charakteristischen Determinanten

$$(A2,2) \quad |\delta - \delta E| = 0$$

und sind für zahlreiche Matrizen  $\delta$  bereits gesammelt worden[9]. In den folgenden Tabellen sind die Eigenwerte für diejenigen Matrizen  $\delta$ , die in dieser Arbeit auftreten, zusammengestellt. Dabei ist die Anordnung so gewählt, daß die Sammlung nach Bedarf ohne Schwierigkeiten ergänzt werden kann.

Alle Rechnungen wurden von Frau I. Funke, Max Planck Institut für Physik und Astrophysik, München, auf der Rechenmaschine G 3 durchgeführt, wofür an dieser Stelle gedankt sei.

A21. Die Eigenwerte  $\delta$  der Matrix

(A2,3)  $\delta =$

	1	2	3						N
1	g	1							
2	1		1					0	
3		1							
N									g

Dashed lines in the matrix indicate a path from row 3, column 3 to row 4, column 4, and from row 4, column 4 to row 5, column 5.

Es erwies sich als ausreichend, die Eigenwerte  $\delta$  für die Parameter  $+g$  zu tabellieren, da sich die Eigenwerte  $\delta$  für die Parameterwerte  $-g$  daraus auf Grund der einfachen Beziehung

(A2,4)  $\delta(+g) = -\delta(-g)$

ergeben.

Beispiel:

$N = 11$   
 $g = 0.52$

$\bar{N} = 11$   
 $\bar{g} = -0.52$

höchste Eigenwerte

$\delta = 1.9502$

$\delta = 1.9234$







N	5									
	$\sigma$									
$\xi$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.5	-1.6640	-1.6629	-1.6618	-1.6607	-1.6597	-1.6586	-1.6575	-1.6565	-1.6555	-1.6544
	-.7808	-.7770	-.7732	-.7695	-.7658	-.7621	-.7585	-.7548	-.7512	-.7476
	.3272	.3335	.3397	.3460	.3522	.3585	.3647	.3709	.3770	.3832
	1.2808	1.2870	1.2932	1.2995	1.3058	1.3121	1.3185	1.3248	1.3312	1.3376
	1.8368	1.8395	1.8421	1.8448	1.8474	1.8501	1.8529	1.8556	1.8584	1.8612
0.6	-1.6534	-1.6524	-1.6514	-1.6504	-1.6494	-1.6484	-1.6474	-1.6464	-1.6455	-1.6445
	-.7440	-.7405	-.7369	-.7334	-.7300	-.7265	-.7230	-.7196	-.7162	-.7128
	.3894	.3955	.4016	.4077	.4138	.4198	.4258	.4319	.4379	.4438
	1.3440	1.3505	1.3569	1.3634	1.3700	1.3765	1.3830	1.3896	1.3962	1.4028
	1.8640	1.8669	1.8698	1.8727	1.8756	1.8786	1.8816	1.8846	1.8876	1.8907
0.7	-1.6436	-1.6426	-1.6417	-1.6408	-1.6398	-1.6389	-1.6380	-1.6371	-1.6362	-1.6353
	-.7095	-.7061	-.7028	-.6995	-.6963	-.6930	-.6898	-.6866	-.6834	-.6802
	.4498	.4557	.4616	.4675	.4734	.4793	.4851	.4909	.4967	.5025
	1.4095	1.4161	1.4228	1.4295	1.4363	1.4430	1.4498	1.4566	1.4635	1.4702
	1.8938	1.8969	1.9000	1.9032	1.9064	1.9096	1.9129	1.9162	1.9195	1.9229







N	7									
	$\sigma$									
$\xi$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.5	-1.8195	-1.8191	-1.8186	-1.8182	-1.8178	-1.8174	-1.8170	-1.8165	-1.8161	-1.8157
	-1.3131	-1.3115	-1.3099	-1.3083	-1.3067	-1.3052	-1.3037	-1.3021	-1.3006	-1.2991
	-.5790	-.5758	-.5727	-.5696	-.5664	-.5634	-.5603	-.5573	-.5542	-.5512
	.2424	.2470	.2515	.2560	.2605	.2650	.2695	.2739	.2783	.2827
	1.0000	1.0050	1.0100	1.0150	1.0200	1.0251	1.0301	1.0351	1.0402	1.0452
	1.5707	1.5745	1.5784	1.5823	1.5862	1.5902	1.5942	1.5982	1.6023	1.6064
1.8985	1.8999	1.9013	1.9027	1.9042	1.9057	1.9072	1.9087	1.9102	1.9118	
0.6	-1.8153	-1.8149	-1.8146	-1.8142	-1.8138	-1.8134	-1.8130	-1.8126	-1.8123	-1.8119
	-1.2976	-1.2961	-1.2947	-1.2932	-1.2918	-1.2904	-1.2889	-1.2875	-1.2861	-1.2848
	-.5483	-.5453	-.5424	-.5394	-.5366	-.5337	-.5308	-.5280	-.5252	-.5224
	.2871	.2915	.2958	.3001	.3044	.3087	.3130	.3172	.3215	.3257
	1.0502	1.0553	1.0603	1.0654	1.0704	1.0754	1.0805	1.0855	1.0906	1.0956
	1.6105	1.6147	1.6189	1.6231	1.6273	1.6316	1.6359	1.6403	1.6447	1.6491
1.9134	1.9150	1.9166	1.9183	1.9199	1.9216	1.9234	1.9251	1.9269	1.9287	
0.7	-1.8115	-1.8112	-1.8108	-1.8105	-1.8101	-1.8098	-1.8094	-1.8091	-1.8087	-1.8084
	-1.2834	-1.2820	-1.2807	-1.2793	-1.2780	-1.2767	-1.2754	-1.2741	-1.2728	-1.2715
	-.5196	-.5168	-.5141	-.5114	-.5087	-.5060	-.5034	-.5007	-.4981	-.4955
	.3299	.3340	.3382	.3423	.3464	.3505	.3545	.3586	.3626	.3666
	1.1006	1.1056	1.1107	1.1157	1.1207	1.1257	1.1307	1.1357	1.1407	1.1456
	1.6535	1.6580	1.6625	1.6670	1.6716	1.6762	1.6809	1.6855	1.6902	1.6950
1.9305	1.9324	1.9343	1.9362	1.9381	1.9401	1.9421	1.9441	1.9462	1.9483	





N	9									
	$\sigma$									
g	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.5	-1.8878	-1.8876	-1.8874	-1.8872	-1.8870	-1.8868	-1.8866	-1.8864	-1.8862	-1.8860
	-1.5647	-1.5639	-1.5631	-1.5623	-1.5615	-1.5607	-1.5600	-1.5592	-1.5584	-1.5577
	-1.0691	-1.0674	-1.0657	-1.0640	-1.0624	-1.0607	-1.0591	-1.0575	-1.0559	-1.0543
	- .4596	- .4569	- .4542	- .4516	- .4489	- .4463	- .4437	- .4412	- .4386	- .4361
	.1924	.1960	.1995	.2030	.2065	.2100	.2135	.2169	.2203	.2238
	.8124	.8164	.8204	.8244	.8284	.8323	.8363	.8403	.8443	.8482
	1.3341	1.3378	1.3416	1.3453	1.3491	1.3529	1.3567	1.3605	1.3643	1.3681
1.7119	1.7144	1.7169	1.7195	1.7221	1.7247	1.7274	1.7301	1.7328	1.7355	
1.9304	1.9312	1.9321	1.9329	1.9338	1.9347	1.9356	1.9365	1.9375	1.9384	
0.6	-1.8858	-1.8856	-1.8854	-1.8852	-1.8851	-1.8849	-1.8847	-1.8845	-1.8843	-1.8842
	-1.5569	-1.5562	-1.5555	-1.5547	-1.5540	-1.5533	-1.5526	-1.5519	-1.5512	-1.5505
	-1.0528	-1.0512	-1.0497	-1.0482	-1.0467	-1.0452	-1.0437	-1.0422	-1.0407	-1.0393
	- .4336	- .4311	- .4286	- .4261	- .4237	- .4213	- .4189	- .4165	- .4141	- .4118
	.2272	.2305	.2339	.2372	.2406	.2439	.2472	.2504	.2537	.2569
	.8522	.8561	.8601	.8640	.8680	.8719	.8758	.8797	.8836	.8874
	1.3720	1.3759	1.3798	1.3837	1.3876	1.3915	1.3955	1.3994	1.4034	1.4074
1.7383	1.7411	1.7440	1.7469	1.7498	1.7527	1.7557	1.7587	1.7618	1.7649	
1.9394	1.9404	1.9414	1.9425	1.9435	1.9446	1.9457	1.9468	1.9480	1.9492	
0.7	-1.8840	-1.8838	-1.8836	-1.8835	-1.8833	-1.8831	-1.8830	-1.8828	-1.8826	-1.8825
	-1.5499	-1.5492	-1.5485	-1.5479	-1.5472	-1.5466	-1.5459	-1.5453	-1.5447	-1.5440
	-1.0379	-1.0364	-1.0350	-1.0336	-1.0322	-1.0309	-1.0295	-1.0281	-1.0268	-1.0255
	- .4094	- .4071	- .4048	- .4026	- .4003	- .3980	- .3958	- .3936	- .3914	- .3892
	.2601	.2633	.2665	.2696	.2728	.2759	.2790	.2821	.2851	.2881
	.8913	.8952	.8990	.9028	.9067	.9105	.9142	.9180	.9218	.9255
	1.4114	1.4154	1.4194	1.4234	1.4274	1.4314	1.4355	1.4395	1.4436	1.4476
1.7680	1.7712	1.7744	1.7776	1.7809	1.7842	1.7875	1.7909	1.7943	1.7978	
1.9503	1.9516	1.9528	1.9541	1.9553	1.9567	1.9580	1.9594	1.9608	1.9622	





N	11									
	$\sigma$									
$\xi$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.5	-1.9237	-1.9236	-1.9234	-1.9233	-1.9232	-1.9231	-1.9230	-1.9229	-1.9228	-1.9227
	-1.7008	-1.7004	-1.6999	-1.6995	-1.6990	-1.6986	-1.6981	-1.6977	-1.6973	-1.6968
	-1.3493	-1.3484	-1.3474	-1.3464	-1.3454	-1.3445	-1.3436	-1.3426	-1.3417	-1.3408
	- .8973	- .8957	- .8941	- .8925	- .8909	- .8893	- .8877	- .8862	- .8846	- .8831
	- .3808	- .3785	- .3762	- .3739	- .3717	- .3694	- .3672	- .3650	- .3628	- .3606
	.1594	.1623	.1652	.1681	.1710	.1738	.1767	.1795	.1823	.1851
	.6815	.6848	.6881	.6913	.6946	.6979	.7011	.7043	.7076	.7108
	1.1465	1.1498	1.1531	1.1564	1.1597	1.1630	1.1663	1.1696	1.1730	1.1763
	1.5232	1.5259	1.5287	1.5315	1.5343	1.5372	1.5400	1.5429	1.5459	1.5488
	1.7922	1.7939	1.7957	1.7974	1.7992	1.8010	1.8029	1.8047	1.8066	1.8086
1.9492	1.9497	1.9502	1.9508	1.9514	1.9520	1.9526	1.9532	1.9538	1.9544	
0.6	-1.9225	-1.9224	-1.9223	-1.9222	-1.9221	-1.9220	-1.9219	-1.9218	-1.9217	-1.9216
	-1.6964	-1.6960	-1.6956	-1.6952	-1.6948	-1.6944	-1.6940	-1.6936	-1.6932	-1.6928
	-1.3399	-1.3390	-1.3381	-1.3372	-1.7763	-1.3355	-1.3346	-1.3338	-1.3329	-1.3321
	- .8816	- .8801	- .8786	- .8771	- .8757	- .8742	- .8728	- .8714	- .8700	- .8686
	- .3584	- .3563	- .3541	- .3520	- .3499	- .3479	- .3458	- .3437	- .3417	- .3397
	.1878	.1906	.1933	.1960	.1987	.2014	.2041	.2068	.2094	.2120
	.7140	.7172	.7204	.7236	.7267	.7299	.7330	.7362	.7393	.7424
	1.1796	1.1830	1.1863	1.1897	1.1930	1.1964	1.1997	1.2031	1.2064	1.2098
	1.5518	1.5547	1.5577	1.5608	1.5638	1.5669	1.5700	1.5731	1.5762	1.5793
	1.8105	1.8125	1.8146	1.8166	1.8187	1.8208	1.8230	1.8252	1.8274	1.8296
1.9551	1.9557	1.9564	1.9571	1.9578	1.9586	1.9593	1.9601	1.9609	1.9617	

N	11									
$\sigma$										
$z$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.7	-1.9215	-1.9214	-1.9213	-1.9212	-1.9211	-1.9210	-1.9210	-1.9209	-1.9208	-1.9207
	-1.6924	-1.6921	-1.6917	-1.6913	-1.6910	-1.6906	-1.6902	-1.6899	-1.6895	-1.6892
	-1.3313	-1.3305	-1.3296	-1.3288	-1.3280	-1.3273	-1.3265	-1.3257	-1.3249	-1.3242
	-.8672	-.8658	-.8645	-.8631	-.8618	-.8605	-.8591	-.8578	-.8566	-.8553
	-.3377	-.3357	-.3337	-.3318	-.3298	-.3279	-.3260	-.3241	-.3223	-.3204
	.2146	.2172	.2198	.2223	.2249	.2274	.2299	.2323	.2348	.2373
	.7455	.7486	.7516	.7547	.7577	.7608	.7638	.7668	.7697	.7727
	1.2131	1.2165	1.2198	1.2231	1.2265	1.2298	1.2331	1.2364	1.2397	1.2430
	1.5825	1.5857	1.5889	1.5921	1.5953	1.5986	1.6018	1.6051	1.6084	1.6117
	1.8319	1.8342	1.8366	1.8390	1.8414	1.8439	1.8464	1.8489	1.8515	1.8541
1.9625	1.9633	1.9642	1.9651	1.9660	1.9669	1.9679	1.9688	1.9698	1.9709	







N	13									
	$\sigma$									
g	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.5	-1.9448	-1.9447	-1.9446	-1.9445	-1.9445	-1.9444	-1.9443	-1.9443	-1.9442	-1.9441
	-1.7822	-1.7819	-1.7816	-1.7813	-1.7811	-1.7808	-1.7805	-1.7802	-1.7800	-1.7797
	-1.5217	-1.5211	-1.5205	-1.5198	-1.5192	-1.5186	-1.5181	-1.5175	-1.5169	-1.5163
	-1.1783	-1.1772	-1.1762	-1.1751	-1.1741	-1.1731	-1.1721	-1.1711	-1.1701	-1.1691
	- .7716	- .7701	- .7686	- .7670	- .7655	- .7641	- .7626	- .7611	- .7597	- .7582
	- .3250	- .3230	- .3210	- .3190	- .3170	- .3150	- .3131	- .3112	- .3092	- .3073
	.1361	.1386	.1410	.1434	.1459	.1483	.1507	.1530	.1554	.1578
	.5860	.5887	.5915	.5942	.5970	.5997	.6024	.6051	.6078	.6105
	1.0000	1.0029	1.0057	1.0086	1.0114	1.0143	1.0172	1.0200	1.0229	1.0258
	1.3569	1.3596	1.3622	1.3649	1.3676	1.3703	1.3730	1.3758	1.3785	1.3813
1.6408	1.6428	1.6449	1.6471	1.6492	1.6514	1.6536	1.6558	1.6581	1.6603	
1.8426	1.8438	1.8451	1.8463	1.8476	1.8489	1.8502	1.8516	1.8530	1.8544	
1.9612	1.9616	1.9620	1.9623	1.9627	1.9631	1.9635	1.9640	1.9644	1.9648	
0.6	-1.9441	-1.9440	-1.9439	-1.9439	-1.9438	-1.9437	-1.9437	-1.9436	-1.9435	-1.9435
	-1.7795	-1.7792	-1.7789	-1.7787	-1.7784	-1.7782	-1.7780	-1.7777	-1.7775	-1.7772
	-1.5157	-1.5152	-1.5146	-1.5141	-1.5135	-1.5130	-1.5125	-1.5119	-1.5114	-1.5109
	-1.1682	-1.1672	-1.1663	-1.1653	-1.1644	-1.1635	-1.1626	-1.1617	-1.1608	-1.1599
	- .7568	- .7554	- .7540	- .7526	- .7513	- .7499	- .7486	- .7472	- .7459	- .7446
	- .3054	- .3035	- .3017	- .2998	- .2980	- .2962	- .2944	- .2926	- .2908	- .2890
	.1601	.1624	.1647	.1670	.1693	.1715	.1738	.1760	.1782	.1804
	.6132	.6159	.6186	.6212	.6238	.6265	.6291	.6317	.6343	.6368
	1.0286	1.0315	1.0343	1.0372	1.0400	1.0429	1.0457	1.0485	1.0514	1.0542
	1.3840	1.3868	1.3896	1.3924	1.3952	1.3980	1.4008	1.4037	1.4065	1.4093
1.6626	1.6649	1.6673	1.6697	1.6721	1.6745	1.6769	1.6794	1.6819	1.6844	
1.8558	1.8573	1.8588	1.8603	1.8618	1.8634	1.8650	1.8666	1.8683	1.8700	
1.9653	1.9658	1.9662	1.9667	1.9672	1.9677	1.9683	1.9688	1.9694	1.9700	

N	13									
	$\sigma$									
$g$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.7	-1.9434	-1.9434	-1.9433	-1.9433	-1.9432	-1.9431	-1.9431	-1.9430	-1.9430	-1.9429
	-1.7770	-1.7768	-1.7765	-1.7763	-1.7716	-1.7759	-1.7756	-1.7754	-1.7752	-1.7750
	-1.5104	-1.5099	-1.5094	-1.5089	-1.5084	-1.5079	-1.5074	-1.5069	-1.5064	-1.5060
	-1.1590	-1.1581	-1.1573	-1.1564	-1.1556	-1.1547	-1.1539	-1.1531	-1.1523	-1.1515
	- .7433	- .7420	- .7407	- .7395	- .7382	- .7370	- .7357	- .7345	- .7333	- .7321
	- .2873	- .2856	- .2838	- .2821	- .2804	- .2788	- .2771	- .2754	- .2738	- .2722
	.1826	.1848	.1870	.1891	.1912	.1933	.1954	.1975	.1996	.2016
	.6394	.6419	.6445	.6470	.6495	.6520	.6545	.6569	.6594	.6618
	1.0570	1.0598	1.0626	1.0654	1.0682	1.0709	1.0737	1.0764	1.0792	1.0819
	1.4122	1.4150	1.4179	1.4208	1.4236	1.4265	1.4294	1.4323	1.4351	1.4380
	1.6869	1.6895	1.6921	1.6947	1.6973	1.7000	1.7026	1.7053	1.7080	1.7107
	1.8717	1.8735	1.8753	1.8771	1.8790	1.8809	1.8828	1.8848	1.8868	1.8888
	1.9706	1.9712	1.9718	1.9724	1.9731	1.9738	1.9745	1.9752	1.9759	1.9767





N	15									
	$\sigma$									
g	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.5	-1.9582	-1.9581	-1.9581	-1.9580	-1.9580	-1.9579	-1.9579	-1.9578	-1.9578	-1.9578
	-1.8345	-1.8343	-1.8341	-1.8339	-1.8338	-1.8336	-1.8334	-1.8332	-1.8331	-1.8329
	-1.6344	-1.6340	-1.6336	-1.6331	-1.6327	-1.6323	-1.6320	-1.6316	-1.6312	-1.6308
	-1.3665	-1.3658	-1.3651	-1.3644	-1.3637	-1.3630	-1.3623	-1.3616	-1.3610	-1.3603
	-1.0424	-1.0413	-1.0403	-1.0392	-1.0382	-1.0372	-1.0362	-1.0352	-1.0342	-1.0332
	- .6761	- .6747	- .6733	- .6719	- .6705	- .6691	- .6677	- .6664	- .6650	- .6637
	- .2835	- .2817	- .2799	- .2781	- .2764	- .2746	- .2729	- .2712	- .2694	- .2677
	.1187	.1208	.1230	.1251	.1272	.1293	.1313	.1334	.1354	.1375
	.5134	.5158	.5182	.5206	.5229	.5253	.5276	.5299	.5322	.5346
	.8843	.8868	.8893	.8918	.8943	.8968	.8993	.9018	.9042	.9067
	1.2165	1.2189	1.2213	1.2238	1.2263	1.2287	1.2312	1.2337	1.2361	1.2386
	1.4977	1.4998	1.5019	1.5041	1.5063	1.5085	1.5107	1.5130	1.5152	1.5175
	1.7191	1.7207	1.7223	1.7240	1.7256	1.7273	1.7290	1.7308	1.7325	1.7343
	1.8765	1.8773	1.8783	1.8792	1.8801	1.8811	1.8821	1.8831	1.8841	1.8852
1.9694	1.9697	1.9699	1.9702	1.9705	1.9708	1.9711	1.9714	1.9717	1.9720	
0.6	-1.9577	-1.9577	-1.9576	-1.9576	-1.9575	-1.9575	-1.9575	-1.9574	-1.9574	-1.9573
	-1.8327	-1.8325	-1.8324	-1.8322	-1.8320	-1.8319	-1.8317	-1.8316	-1.8314	-1.8312
	-1.6304	-1.6300	-1.6297	-1.6293	-1.6289	-1.6286	-1.6282	-1.6279	-1.6275	-1.6272
	-1.3597	-1.3590	-1.3584	-1.3578	-1.3571	-1.3565	-1.3559	-1.3553	-1.3547	-1.3541
	-1.0322	-1.0313	-1.0303	-1.0294	-1.0284	-1.0275	-1.0266	-1.0257	-1.0248	-1.0239
	- .6623	- .6610	- .6597	- .6584	- .6572	- .6559	- .6546	- .6534	- .6522	- .6509
	- .2661	- .2644	- .2627	- .2611	- .2595	- .2578	- .2562	- .2547	- .2531	- .2515
	.1395	.1415	.1435	.1455	.1474	.1494	.1513	.1532	.1551	.1570
	.5368	.5391	.5414	.5437	.5459	.5482	.5504	.5526	.5548	.5570
	.9092	.9117	.9141	.9166	.9190	.9215	.9239	.9263	.9287	.9311
	1.2411	1.2436	1.2461	1.2486	1.2511	1.2536	1.2561	1.2586	1.2611	1.2636
	1.5198	1.5221	1.5244	1.5267	1.5291	1.5314	1.5338	1.5362	1.5386	1.5410
	1.7361	1.7379	1.7398	1.7417	1.7436	1.7455	1.7475	1.7495	1.7515	1.7535
	1.8863	1.8874	1.8885	1.8896	1.8908	1.8920	1.8932	1.8945	1.8958	1.8971
1.9723	1.9727	1.9730	1.9734	1.9738	1.9741	1.9745	1.9749	1.9753	1.9758	

N	15									
	$\sigma$									
g	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.7	-1.9573	-1.9573	-1.9572	-1.9572	-1.9572	-1.9571	-1.9571	-1.9570	-1.9570	-1.9570
	-1.8311	-1.8309	-1.8308	-1.8306	-1.8305	-1.8303	-1.8302	-1.8300	-1.8299	-1.8298
	-1.6269	-1.6265	-1.6262	-1.6258	-1.6255	-1.6252	-1.6249	-1.6246	-1.6242	-1.6239
	-1.3535	-1.3529	-1.3524	-1.3518	-1.3512	-1.3507	-1.3501	-1.3496	-1.3490	-1.3485
	-1.0230	-1.0221	-1.0213	-1.0204	-1.0196	-1.0187	-1.0179	-1.0170	-1.0162	-1.0154
	- .6497	- .6485	- .6473	- .6462	- .6450	- .6438	- .6427	- .6416	- .6404	- .6393
	- .2500	- .2484	- .2469	- .2454	- .2439	- .2424	- .2409	- .2395	- .2380	- .2366
	.1589	.1608	.1626	.1645	.1663	.1681	.1699	.1717	.1735	.1752
	.5592	.5613	.5635	.5656	.5677	.5699	.5720	.5740	.5761	.5782
	.9335	.9359	.9383	.9407	.9430	.9454	.9477	.9501	.9524	.9547
	1.2661	1.2687	1.2712	1.2737	1.2762	1.2786	1.2811	1.2836	1.2861	1.2886
	1.5435	1.5459	1.5483	1.5508	1.5533	1.5557	1.5582	1.5607	1.5632	1.5657
	1.7556	1.7577	1.7598	1.7619	1.7641	1.7663	1.7685	1.7707	1.7730	1.7752
	1.8984	1.8998	1.9012	1.9026	1.9041	1.9056	1.9071	1.9087	1.9103	1.9119
	1.9762	1.9767	1.9771	1.9776	1.9781	1.9786	1.9792	1.9797	1.9803	1.9809