

Prom. Nr. 3390

**Über ein vereinfachtes  
semiempirisches Verfahren  
zur Behandlung der Wechselwirkung  
zwischen  $\pi$ -Elektronen**

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von  
EUGEN WELTIN  
dipl. Naturwissenschaftler E. T. H.  
von Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. E. Heilbronner  
Korreferent: Herr Prof. Dr. J. D. Dunitz

Juris-Verlag Zürich  
1963

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern**  
**in grosser Dankbarkeit**

Leer - Vide - Empty

**Meinem verehrten Lehrer,**

**Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner,**

**unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführen durfte, bin ich zu grossem Dank verpflichtet. Durch seine wertvollen Ratschläge und seine unermüdliche Hilfe wurde mir diese Arbeit ermöglicht.**

Leer - Vide - Empty

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	9
2.	Semiempirische Behandlung aromatischer und ungesättigter Systeme	12
	2.1. Der LCAO-MO-Ansatz	12
	2.2. Mehrelektronensysteme	15
	2.3. Konfigurations-Wechselwirkung (C.I.-Verfahren)	20
	2.4. Das Absorptionsspektrum des Radialens	22
3.	Das reduzierte Verfahren nach Pople, Pariser und Parr	34
	3.1. Aufgabenstellung	34
	3.2. Beschreibung des Modells	35
4.	Resultate	38
	4.1. Eichung der Parameter	38
	4.2. Resultate	40
5.	Programm für die IBM 1620	50
	5.1. Maschinenausrüstung	50
	5.2. Programmaufbau	50
	5.3. Blockschema und Flussdiagramm	54
	5.4. Programmliste	69
	5.5. Karteneinteilung	89
	5.6. Bemerkungen zum Programm	93
	Zusammenfassung	74
	Literaturzitate und Anmerkungen	95

Leer - Vide - Empty

## 1. EINLEITUNG

Die beobachtbaren Grössen (Observablen) eines Systems elektrisch geladener Partikel, die sich in Coulombfeldern so bewegen, dass relativistische Effekte vernachlässigt werden dürfen, lassen sich mit Hilfe der Quantenmechanik im Prinzip beliebig genau berechnen. Diese ist deshalb in der Lage die Fragestellungen der Chemie nach den Energiezuständen, Elektronenverteilungen, Uebergangsmomenten u. s. w. eines Moleküls zu beantworten.

Um die Energie eines solchen Systems zu erhalten, hat man die Schrödingergleichung

$$H \Psi = E \Psi$$

mit dem hermiteschen Hamiltonoperator  $H$  zu lösen. Die Eigenwerte  $E_j$ , die diskret oder kontinuierlich verteilt sein können, sind die möglichen Energiezustände des Systems. Die dazugehörigen Eigenfunktionen  $\Psi_j$  bilden einen vollständigen, orthogonalen Funktionensatz. Mit Hilfe der verschiedenen Operatoren der Quantenmechanik lassen sich aus den Wellenfunktionen die Erwartungswerte der Observablen berechnen.

Leider ist es nur in ganz wenigen Spezialfällen des Potentialterms im Operator  $H$  möglich die exakten Wellenfunktionen  $\Psi$  analytisch anzugeben, so dass man gezwungen ist, die Behandlung von molekularen Systemen in praktisch allen Fällen mit Näherungsfunktionen  $F$  durchzuführen, die natürlich den Randbedingungen der exakten  $\Psi$ -Funktion unterworfen sein müssen. Ist ein Satz von Näherungsfunktionen  $F_0, F_1, \dots, F_n$  so gegeben, dass die  $i^{\text{te}}$  Funktion  $F_i$  auf den Wellenfunktionen  $\Psi_k$  orthogonal steht,

$$\int F_i \Psi_k \, d\tau = 0 \quad k = 0, 1, \dots, i-1$$

so kann man leicht zeigen, dass die auf Grund der  $F_i$  als Näherung der  $\Psi_i$  berechneten Energien immer höher sind, als die exakten Eigenwerte  $E_i$ . Diese Tatsache liegt den meisten quantenchemischen Methoden zugrunde.

In einer Variationsrechnung werden die Parameter  $c_k$  einer Näherungsfunktion  $F = F(c_1, c_2, \dots, c_k, \dots, c_n)$  so bestimmt, dass die zugehörige Energie  $E = E(c_1, c_2, \dots, c_k, \dots, c_n)$  ein Minimum wird. Innerhalb der speziellen Näherungsannahmen liegt dann die beste Lösung vor.

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung nimmt für ein molekulares System die folgende Form an:

$$\left\{ \sum_{\mu} - \frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \Delta_{\mu} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i + \sum_{\mu < \nu} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu} e^2}{r_{\mu\nu}} - \sum_{i, \mu} \frac{Z_{\mu} e^2}{r_{i\mu}} + \right.$$

kinetische Energie Kerne      kinetische Energie Elektronen      Kern-Abstossung      Anziehung Kern-Elektron

$$\left. + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \Psi = E \Psi$$

Elektronen-Abstossung

In der Born-Oppenheimer-Approximation wird die kinetische Energie der Kerne von der Energie der Elektronen separiert. Die Kernabstossung kann somit (bei vorgegebener Geometrie) als konstanter Faktor betrachtet werden, da die Bewegung der Kerne verglichen mit derjenigen der Elektronen, langsam erfolgt. Es bleibt der Ausdruck für die Elektronenenergie  $E_{el}$

$$\left\{ \sum_i \left( - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu} e^2}{r_{i\mu}} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \Psi_{el} = E_{el} \cdot \Psi_{el} \quad (1)$$

$\Psi_{el}$  ist nur noch eine Funktion von  $4n$  Koordinaten; pro Elektron je drei Orts- und eine Spin-Koordinate.

In den theoretischen Verfahren der Quanten-Chemie wird die Wellenfunktion nach einem Satz analytischer Näherungs-Funktionen  $F_i$  entwickelt und für diese die Gleichung (1) gelöst. Die dabei auftretenden mathematisch ausserordentlich verwickelten Integrationsprobleme führen dazu, dass heute nur drei- bis vieratomige Systeme mit etwa 20 Elektronen auf diesem Wege befriedigend behandelt werden können.

Auf eine theoretische a priori-Behandlung komplizierterer, chemisch interessanter Systeme muss vorläufig noch verzichtet werden; für diese grösseren Systeme wird man deshalb auf eine der empirischen oder semiempirischen Methoden zurückgreifen. Aus einer Modellvorstellung, die für das gewählte Verfahren, wie z. B. Hückel-MO, SCF-MO oder VB charakteristisch ist, wird dabei die Näherung  $F_i$  abgeleitet und die Energie

$$E_i = \langle F_i | H | F_i \rangle$$

berechnet. Dieses Integral wird aber nicht mehr, wie in den theoretischen Verfahren, explizit berechnet, sondern, unter vereinfachenden Annahmen, in wenige Teilintegrale entwickelt, deren Werte als empirisch zu bestimmende Parameter behan-

delt werden. Durch ihre Justierung an experimentellen Daten hofft man dann, die schwer zu kontrollierenden Einflüsse der Vereinfachungen weitgehend zu korrigieren. Damit umgeht man die komplizierten Integrationen und braucht zudem die analytische Form der Wellenfunktion nicht explizit zu geben. Eine nähere Charakterisierung der Funktion erfolgt nur durch die Angabe ihres Symmetrieverhaltens und der Variationsparameter.

Durch die modellbezogenen Approximationsannahmen sind die erwähnten empirisch justierten Parameter nur innerhalb des speziellen Verfahrens streng definiert; ob sie darüber hinaus bedeutungsvoll sind, hängt im wesentlichen davon ab, wie weit das Modell für das betrachtete System repräsentativ ist.

## 2. SEMIEMPIRISCHE BEHANDLUNG AROMATISCHER UND UNGESÄTTIGTER SYSTEME

In den meisten aromatischen oder ungesättigten organischen Molekülen sind die Atome in einer Ebene angeordnet. Die Valenzelektronen besetzen zwei verschiedene Typen von Orbitalen, die sich durch ihr Symmetrieverhalten unterscheiden: Die  $\sigma$ -Orbitale sind symmetrisch, die  $\pi$ -Orbitale antisymmetrisch zur Molekülebene. Deshalb kombinieren die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen nicht miteinander, und man kann in guter Näherung das Potential von Atomkernen, Elektronen der inneren Schalen und  $\sigma$ -Elektronen zu einem Core-Potential zusammenfassen, das auf die  $\pi$ -Elektronen wirkt. Im Folgenden sollen nur noch die Elektronen des  $\pi$ -Systems betrachtet werden, wobei dem als nicht polarisierbar angenommenen  $\sigma$ -Skelett die fixierte Molekülgeometrie zugeschrieben wird.

### 2.1. Der LCAO-MO-Ansatz

Die Darstellung der Einelektronen-Wellenfunktionen (Einelektronen-MOs  $\psi_J$ ) eines über das ganze  $\pi$ -System delokalisierten Elektrons als Linearkombination der an den Zentren  $\mu$  des  $\sigma$ -Skeletts definierten AOs  $\varphi_\mu$

$$\psi_J = \sum_{\mu} c_{J\mu} \varphi_{\mu}$$

hat sich als ausserordentlich fruchtbar erwiesen.

Die Theorie fordert von den AOs  $\varphi$  nur, dass sie linear unabhängig sind und den Randbedingungen einer Wellenfunktion genügen. Die Näherungsfunktion  $\psi_J$  gehorcht damit automatisch denselben Randbedingungen und kann deshalb in einem Variationsverfahren verwendet werden. Zur Erleichterung der Rechnung werden die AOs als reell und normiert vorausgesetzt:

$$\langle \mu | \mu \rangle = 1$$

Die übliche Identifikation der  $\varphi$  mit  $2p_z$ -Slater-Funktionen ist dagegen nicht zwingend und führt meistens zu einer erheblichen Diskrepanz zwischen theoretisch berechneten und empirisch ermittelten Parametern<sup>1)</sup>. Man stellt sich besser auf den Standpunkt, dass das nicht explizit bekannte AO mit einer  $2p_z$ -Funktion nur das Symmetrieverhalten teilt, sich im übrigen aber dem Modellansatz besser fügt.

Die Koeffizienten  $c_\mu$  sind die offenen Variationsparameter, welche aus der Minimumsbedingung der Energie

$$dE = 0$$

$$E = \frac{\langle \Psi^* | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi^* | \Psi \rangle} = \frac{\sum_\mu \sum_\nu c_\mu^* c_\nu \langle \mu | H | \nu \rangle}{\sum_\mu \sum_\nu c_\mu^* c_\nu \langle \mu | \nu \rangle}$$

gefunden werden. Hierin sind die Koeffizienten voneinander unabhängig, da  $\Psi$  vorerst noch nicht normalisiert zu sein braucht. Die Forderung

$$dE = \frac{\partial E}{\partial c_1} dc_1 + \frac{\partial E}{\partial c_2} dc_2 + \dots + \frac{\partial E}{\partial c_N} dc_N = 0$$

verlangt deshalb, dass alle partiellen Ableitungen einzeln verschwinden, was zu dem bekannten Säkulargleichungssystem

$$\sum_\mu c_\mu (H_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} E) = 0 \quad (2)$$

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

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

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | H | \nu \rangle$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle$$

führt.

Eine nichttriviale Lösung (nicht alle  $c_\mu \equiv 0$ ) erhält man nur, wenn die zugehörige Säkulardeterminante Null wird.

$$\| H_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} E \| = 0$$

Dies ist eine Gleichung n-ten Grades in  $E$  mit den gesuchten Eigenwerten  $E_J$  ( $J = 1, 2, \dots, n$ ) als Wurzeln.

Die Koeffizienten  $c_{J\mu}$  ( $\mu = 1, 2, \dots, n$ ) werden durch Einsetzen der  $E_J$  aus dem Säkulargleichungssystem (2) bis auf einen multiplikativen Faktor erhalten. Die physikalische Interpretation von  $\Psi^* \Psi$  als Wahrscheinlichkeitsverteilung bestimmt

diesen Faktor so, dass die Normierungsbedingung

$$\langle \Psi^* | \Psi \rangle = 1$$

erfüllt wird:

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu}^* c_{\nu} \langle \mu | \nu \rangle = 1$$

Wie das in den meisten LCAO-MO-Methoden geschieht, ist es aus mathematischen Gründen zweckmässig die Zero-Differential-Overlap-Annahme einzuführen

$$\int \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} d\tau = 0 \quad \mu \neq \nu \quad (3)$$

damit wird  $\langle \mu | \nu \rangle = \delta_{\mu \nu}$  und die Normierung lautet dann einfacher:

$$\sum_{\mu} c_{\mu}^* c_{\mu} = 1$$

Dieser Formalismus lässt auch eine Matrixinterpretation zu: An Stelle des Hamiltonoperators tritt die hermitesche Matrix H mit den wie oben definierten Elementen

$$H_{\mu \nu} = \langle \mu | H | \nu \rangle$$

Die n linear unabhängigen AOs  $\varphi_{\mu}$  sind die Basisvektoren eines n-dimensionalen Vektorraumes, die im Falle der Zero-Differential-Overlap-Näherung orthogonal aufeinander stehen. Ein MO  $\psi_J$  ist, als Linearkombination der AOs, ein Vektor  $C_J$  aus diesem Raum. Die Schrödingergleichung ist dann identisch mit dem Eigenwertproblem

$$H C = E C$$

d. h. C muss ein Eigenvektor und E ein Eigenwert der Matrix H sein.

Die Normierungsbedingung lautet in Vektorschreibweise:

$$C_J^{\dagger} \cdot C_J = 1$$

Auf Grund der Eigenschaften hermitescher Matrizen folgt, dass die Energieeigenwerte  $E_J$  reell sind und die Eigenvektoren einen Orthogonalsatz bilden,

$$C_I^{\dagger} \cdot C_J = 0 \quad I \neq J$$

sofern keine Entartung vorliegt. Im Falle entarteter Niveaus ist diese Eigenschaft nicht von vorne herein gegeben, kann aber, z.B. nach dem Schmidt'schen Orthogonalisierungsverfahren, immer erzwungen werden.

Zu dieser Formulierung sei noch bemerkt, dass für die Basisfunktionen  $\varphi$  nur deren Orthonormalität und die Existenz des Integrals  $H_{\mu\nu}$  vorausgesetzt wird. Dieselben Relationen gelten deshalb auch im Verfahren der Konfigurationswechselwirkung (= Configuration Interaction = C.I., siehe unten) in dem an Stelle der  $\varphi_{\mu}$  die Basis durch Mehrelektronen-Spin-MOs gebildet wird.

## 2.2. Mehrelektronensysteme

Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  für Mehrelektronensysteme lautet:

$$\mathcal{H} = \sum_i H_i^c + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4)$$

wobei der Einelektronenoperator  $H_i^c$  die kinetische Energie des i-ten Elektrons und sein Potential im Feld des positiven  $\sigma$ -Core beschreibt. Der Term  $\sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$  enthält die gegenseitige Abstossung der  $\pi$ -Elektronen.

Die Gesamtwellenfunktion un spezifizierter Multiplizität eines Systems mit mehreren Elektronen lässt sich, in Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip, als antisymmetrisierte Produktfunktion (Slater-Determinante) der Einelektronenspin-MOs  $\gamma_J(1) = \psi_J(1) \cdot S_J(1)$  darstellen

$$\Psi = \parallel \gamma_1(1) \gamma_2(2) \dots \gamma_N(N) \parallel \quad (5)$$

worin sich kein  $\gamma_J$  wiederholen darf, da sonst die Determinante identisch verschwindet. Die Normierungsfaktoren sollen in dieser Schreibweise implizite enthalten sein.

In der Singulett-Ausgangskonfiguration eines Moleküls mit  $2N$  Elektronen besetzen je 2 Elektronen antiparallelen Spins (unmarkiert: Spin  $\alpha$ ; durch Querstrich markiert: Spin  $\beta$ ) die  $N$  untersten Niveaus:

$$\Psi_0 = \parallel 1 \bar{1} \ 2 \bar{2} \ \dots \ J \bar{J} \ \dots \ N \bar{N} \parallel \quad (6)$$

Relativ dazu werden die angeregten Konfigurationen  $\psi_J^{-1} \psi_T$  (Promotion eines Elektrons aus dem MO  $\psi_J$  nach  $\psi_T$ ) durch die Linearkombination

$$\psi_J^{-1} \psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \parallel 1 \bar{1} 2 \bar{2} \dots J \bar{T} \dots N \bar{N} \parallel \pm \parallel 1 \bar{1} 2 \bar{2} \dots T \bar{J} \dots N \bar{N} \parallel \right\} \quad (7)$$

definiert, wobei das positive Vorzeichen der Singulett- und das negative der Triplet-Konfiguration mit der Spinkomponente  $s_z = 0$  zugeordnet ist.

In der Hückel'schen MO-Theorie wird die Elektronenwechselwirkung als mittlerer, nicht explizit gegebener Korrekturterm  $V'$  des Core-Potentials in den Einelektronenoperator  $H^H$  miteinbezogen.

$$H^H = H^C + V'$$

Die Schrödingergleichung ist dann in Einelektronenprobleme separierbar.

Die Matrixelemente  $H_{\mu\nu}$  werden in Funktion der zwei Parameter  $\alpha$  (Coulombintegral) und  $\beta$  (Resonanzintegral zwischen gebundenen Zentren) dargestellt:

$$H_{\mu\mu} = \langle \mu | H^H | \mu \rangle = \alpha$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | H^H | \nu \rangle = \begin{cases} \beta & \mu, \nu \text{ gebunden} \\ 0 & \mu, \nu \text{ nicht gebunden} \end{cases}$$

die für alle Kohlenwasserstoffe als konstant angenommen werden. Die Gesamt- $\pi$ -Elektronenenergie setzt sich additiv aus den Einelektronenenergien zusammen:

$$E_\pi = \sum_J b_J E_J = \sum_J b_J \langle J | H^H | J \rangle \quad b_J = \text{Besetzungszahl}$$

Neben ihrer Bedeutung als empirisches Verfahren lieferte die Hückel-Methode auf einfachste Weise einen symmetrierichtigen Orthonormalsatz von MO-Koeffizienten, der als gute Ausgangsbasis für eingehendere Rechnungen dienen kann.

### SCF-Verfahren nach Pople <sup>2)</sup>

Die gegenseitige Abstossung der  $\pi$ -Elektronen wird in der Hückel-Theorie im wesentlichen nur als partielle Abschirmung des Core-Potentials behandelt. Das führt unter anderem dazu, dass sich innerhalb dieses Modells Anhäufungen negativer Ladung nicht in einer Erhöhung der berechneten Energie auswirken. Deshalb werden z. B. bei nicht alternierenden Systemen viel zu grosse Dipolmomente gefunden. Zudem hat die Vernachlässigung aller Wechselwirkungen zwischen nicht gebundenen

Zentren zur Folge, dass die Resultate unabhängig von topologischen Deformationen sind; die Hückel-MOs enthalten oft Pseudosymmetrien.

Diese Nachteile der einfachsten Methode können überwunden werden, wenn die Elektronen-Wechselwirkung explizit berücksichtigt und die Gesamtenergie des Grundzustandes  $\Psi_0$

$$\epsilon_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$$

minimisiert wird. Die dabei gesuchten SCF-Einelektronen - MOs  $\psi_I$  der Singulettausgangskonfiguration eines Systems mit abgeschlossener Schale sind Eigenfunktionen des Hartree-Fock Hamiltonoperators F

$$\begin{aligned} F \cdot \psi_I &= \epsilon_I^{\text{SCF}} \cdot \psi_I \\ F &= H^c + \sum_{J=1}^{\text{o. b.}} (2 J_J - K_J) \end{aligned} \quad (8)$$

wobei der Coulomboperator  $J_J$  und der Austauschoperator  $K_J$  entsprechend den Relationen

$$\begin{aligned} J_J \psi_I &= \left( \int \psi_J^2(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_2 \right) \psi_I(1) \\ K_J \psi_I &= \left( \int \psi_I(2) \psi_J(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_2 \right) \psi_J(1) \end{aligned}$$

definiert sind.

Die Elemente  $F_{\mu\nu}$  der Matrix F sind, auf Grund der Variation von  $\epsilon_0$ , von Roothaan<sup>3)</sup> angegeben worden. Ein davon verschiedenes, rein formales Vorgehen zur Ableitung der SCF-Bedingungen sei hier kurz skizziert:

Es sei  $\psi_I$  ein SCF-MO, das der Relation (8) genügt. Man multipliziert beide Seiten von (8) mit einem AO  $\varphi_\mu(1)$  und integriert über  $d\tau_1$ . Dabei erhält man:

$$\begin{aligned} \epsilon_I \int \varphi_\mu \psi_I d\tau &= \int \varphi_\mu H^c \psi_I d\tau \\ &+ \sum_{J=1}^{\text{o. b.}} \left\{ 2 \iint \varphi_\mu(1) \psi_J(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_I(1) \psi_J(2) d\tau_1 d\tau_2 \right. \\ &\quad \left. - \iint \varphi_\mu(1) \psi_J(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_J(1) \psi_I(2) d\tau_1 d\tau_2 \right\} \end{aligned}$$

Die Entwicklung in Ausdrücke über AOs durch Einsetzen der Linearkombinationen führt zu:

$$\begin{aligned} \varepsilon_I \sum_{\nu} c_{I\nu} S_{\mu\nu} &= \sum_{\nu} c_{I\nu} H_{\mu\nu} \\ &+ \sum_{\nu} c_{I\nu} \sum_{J=1}^{\text{o.b.}} \left\{ 2 \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} c_{J\varrho} c_{J\sigma} \langle \mu \varrho | G | \nu \sigma \rangle \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} c_{J\varrho} c_{J\sigma} \langle \mu \varrho | G | \sigma \nu \rangle \right\} \end{aligned}$$

Dies ist eine Gleichung aus dem Säkulargleichungssystem

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (F_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} \varepsilon) = 0$$

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

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

wenn den Abkürzungen folgende Bedeutung zukommt:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} P_{\varrho\sigma} \left\{ \langle \mu \varrho | G | \nu \sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu \varrho | G | \sigma \nu \rangle \right\}$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | H^c | \nu \rangle$$

$$P_{\varrho\sigma} = \sum_{J=1}^{\text{o.b.}} 2 c_{J\varrho} c_{J\sigma}$$

$$\langle \mu \varrho | G | \nu \sigma \rangle = \iint \psi_{\mu}(1) \varphi_{\varrho}(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{\nu}(1) \varphi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Für die so definierten Ein- und Zweielektronenintegrale über die AOs hat Pople die folgenden Annahmen vorgeschlagen:

$$\begin{aligned} H_{\mu\mu} &= \langle \mu | H^c | \mu \rangle \\ &= \langle \mu | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Z^c_{\mu} e^2}{r_{i\mu}} | \mu \rangle - \sum_{\varrho \neq \mu} \langle \mu | \frac{Z^c_{\varrho} e^2}{r_{i\varrho}} | \mu \rangle \\ &= U_{\mu\mu} - \sum_{\varrho \neq \mu} Z^c_{\varrho} \gamma_{\mu\varrho} \end{aligned}$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | H^c | \nu \rangle$$

$$H_{\mu\nu} = \beta \quad \mu, \nu \text{ gebunden}$$

$$H_{\mu\nu} = 0 \quad \mu, \nu \text{ nicht gebunden}$$

Innerhalb der Zero-Differential-Overlap-Näherung (3) verschwinden von den Elektronenwechselwirkungstermen alle Drei- und Vier-Zentrenintegrale sowie die Zweizentrenintegrale, die vom Overlap herrühren

$$\begin{aligned} \langle \mu \varrho | G | \sigma \nu \rangle &= 0 \text{ wenn nicht } \mu = \sigma \text{ und } \nu = \varrho \\ \langle \mu \nu | G | \mu \nu \rangle &= \gamma_{\mu\nu} \end{aligned}$$

Damit erhält man die Elemente der SCF-Matrix zu

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\varrho \neq \mu} (P_{\varrho\varrho} - Z_{\varrho}^c) \gamma_{\mu\varrho} \quad (9)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad (10)$$

Die MO-Koeffizienten (Eigenvektoren der Matrix) werden aus dem Gleichungssystem

$$\begin{array}{rcccc} c_1 (F_{11} - E) + & c_2 F_{12} + & \dots & + c_N F_{1N} & = 0 \\ c_1 F_{21} + & c_2 (F_{22} - E) + & \dots & + c_N F_{2N} & = 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ c_1 F_{N1} + & c_2 F_{N2} + & \dots & + c_N (F_{NN} - E) & = 0 \end{array}$$

gefunden. Dieses System ist jedoch nicht linear in den  $c_{\mu}$ , da die Bindungsordnungen  $P_{\mu\nu}$  und damit auch die  $F_{\mu\nu}$  quadratische Funktionen der Koeffizienten  $c_{\mu}$  sind. Diese müssen deshalb mit einem iterativen Rechnungsverfahren bestimmt werden, das zudem noch schlecht konvergiert.

### 2.3. Konfigurationswechselwirkung (C.I. - Verfahren) <sup>4)5)</sup>

Für ein  $\pi$ -Elektronensystem, das aus  $M$  AOs aufgebaut ist, erhält man genau  $M$  linear unabhängig Einelektronen-MOs  $\Psi_J$ , von denen in der Ausgangskonfiguration  $\Psi_0$  die  $N$  untersten MOs je zweifach besetzt sind, wenn das System  $2N$  Elektronen enthält. Nach der Formel (7) kann man die nicht besetzten MOs ( $T > N$ ) verwenden, um reine angeregte Konfigurationen vom Typus  $\Psi_J^{-1} \Psi_T$  zu definieren. Ein einfach angeregter Zustand, der, falls kein strenges Uebergangsverbot besteht, einem der beobachtbaren spektroskopischen Uebergänge zugeordnet ist, wird jedoch durch eine solche Funktion im allgemeinen nicht ausreichend beschrieben, da Konfigurationen, die dieselbe irreduzible Darstellung der Symmetriegruppe des Moleküls enthalten, noch miteinander kombinieren können. Die hybriden angeregten Zustände  $\chi_i$  sind als Linearkombinationen der angeregten Konfigurationen darzustellen:

$$\chi_i = \sum_{JT} c_{i, JT} \Psi_J^{-1} \Psi_T \quad (11)$$

wobei die Koeffizienten  $c_{i, JT}$  aus einer linearen Variationsrechnung erhalten werden können.

Nachdem in den Slater-Determinanten (5) die Einelektronen-Spin-MOs orthogonal und normiert vorausgesetzt sind, lässt sich leicht einsehen, dass auch die angeregten Konfigurationen  $\Psi_J^{-1} \Psi_T$  zusammen mit  $\Psi_0$  einen Satz von ortho-normierten Funktionen bilden:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \Psi_J^{-1} \Psi_T \rangle &= 0 \\ \langle \Psi_J^{-1} \Psi_T | \Psi_I^{-1} \Psi_S \rangle &= \delta_{IJ} \cdot \delta_{ST} \end{aligned}$$

Sie können deshalb als Basisvektoren des, im Abschnitt 2.1. erwähnten, Matrizenverfahrens aufgefasst werden. Die Koeffizienten  $c_{i, JT}$  in (11) können somit als Eigenvektoren einer Matrix  $H$  erhalten werden, die über den Mehrelektronenoperator  $\mathfrak{K}$  (4) zu definieren ist. Da  $\mathfrak{K}$  durch eine Summe von Ein- ( $H^C$ ) und Zweielektronenoperatoren (Elektronenwechselwirkung) darstellbar ist, lassen sich die Elemente der C.I.-Matrix, unter Berücksichtigung der Orthonormalität in Ort und Spin der SMOs, in Ausdrücke über Ein- und Zweielektronenintegrale entwickeln. Bezieht man sich auf die Energie  $\epsilon_0$  von  $\Psi_0$  als Referenz, so findet man die folgenden Matrixelemente zwischen Singulettkonfigurationen:

Diagonalelemente

$$\langle \psi_J^{-1} \psi_T | \mathcal{H} | \psi_J^{-1} \psi_T \rangle - \langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle = F_{TT} - F_{JJ} + 2 \langle JT | G | TJ \rangle - \langle JT | G | JT \rangle \quad (12)$$

Kreuzterme mit der Ausgangskonfiguration

$$\langle \psi_J^{-1} \psi_T | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle = \sqrt{2} F_{JT} \quad (13)$$

Kreuzterme zwischen angeregten Konfigurationen

$$\langle \psi_J^{-1} \psi_T | \mathcal{H} | \psi_I^{-1} \psi_S \rangle = F_{TS} \cdot \delta_{IJ} - F_{IJ} \cdot \delta_{TS} + 2 \langle IT | G | SJ \rangle - \langle IT | G | JS \rangle \quad (14)$$

Die entsprechenden Formeln für Triplet-Konfigurationen lauten:

$$\langle {}^3 \psi_J^{-1} \psi_T | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle = 0$$

$$\langle {}^3 \psi_J^{-1} \psi_T | \mathcal{H} | {}^3 \psi_I^{-1} \psi_S \rangle - \delta_{IJ} \cdot \delta_{ST} \langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle = F_{TS} \cdot \delta_{IJ} - F_{IJ} \cdot \delta_{TS} - \langle IT | G | JS \rangle \quad (15)$$

Hierin sind die Einelektronenterme wie folgt definiert

$$F_{KI} = \langle K | F | I \rangle = \langle K | H^C | I \rangle + \sum_{J=1}^N \left\{ 2 \langle JK | G | JI \rangle - \langle JK | G | LJ \rangle \right\}$$

wobei der Operator F durch die Gleichung (8) gegeben ist. Erfüllen die Einelektronen-MOs die SCF-Bedingung, d. h. sind sie Eigenfunktionen von F so wird

$$F_{KI} = \epsilon_K^{SCF} \cdot \delta_{KI}$$

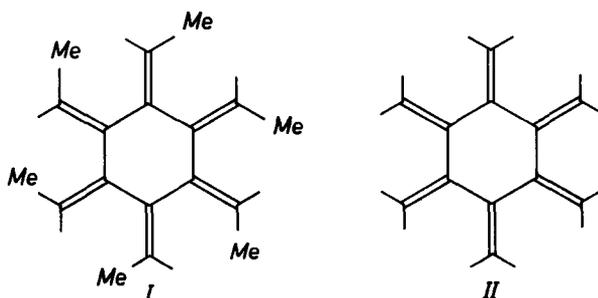
Insbesondere verschwinden dann alle Wechselwirkungsterme mit der Grundkonfiguration  $\psi_0$ , die somit identisch mit dem Grundzustand ist.

In der C.I.-Rechnung besitzt man eine Methode, die erlaubt, die Iterationen des SCF-Verfahrens zu umgehen. Werden genügend Konfigurationen berücksichtigt, so korrigiert die C.I.-Rechnung jeden Fehler, der in der Wahl der orthonormalen LCAO-MOs gemacht wurde (Pariser und Parr<sup>5)</sup>).

## 2.4. Das Absorptionsspektrum des Radialens <sup>6)</sup>

Als Beispiel für die hier beschriebenen Verfahren sei die Behandlung des  $\pi$ -Elektronensystems des Radialens angeführt. Die Resultate der Hückel-MO-Methode werden mit dem SCF-Verfahren nach Pople mit nachfolgender C.I.-Rechnung verglichen. Zudem wird, der speziellen Struktur des Systems entsprechend, die Näherung locker gekoppelter Doppelbindungen angegeben.

Das höchstsymmetrische Hexamethylderivat (I) des noch unbekanntes Kohlenwasserstoffs Radialens (II) ist von Hopff und Wick <sup>7)</sup> dargestellt und beschrieben worden.



Ein Stuart-Briegleb-Modell von I zeigt, dass dieses Molekül nicht eben gebaut sein kann. In der höchstsymmetrischen Struktur, die mit den sterischen Bedürfnissen vereinbar ist, liegt der zentrale Sechsring in der Sesselform vor.

Wir beziehen uns in der Folge unter Vernachlässigung des Einflusses der sechs Methylgruppen auf das  $\pi$ -Elektronensystem des Radialens (II), dem sowohl unter der Annahme einer ebenen oder einer Sesselstruktur eine höhere Symmetrie zukommt als der Molekel I.

Struktur	Symmetrie des Kohlenwasserstoffs	
	I	II
eben	$C_{6h}$ (6/m)	$D_{6h}$ (6/mm)
sesselförmig	$S_6$ ( $\bar{3}$ )	$D_{3d}$ ( $\bar{3} m$ )

Die eigentlichen Berechnungen wurden zunächst für ein  $\pi$ -Elektronensystem-Modell der vollen Symmetrie  $D_{6h}$  ausgeführt und die Reduktion auf die niedrigere

Symmetrie  $C_{6h}$  bzw.  $D_{3d}$  erst später qualitativ berücksichtigt, da sie sich nur auf die Auswahlregeln und die Uebergangintegrale auswirkt, während die Eigenwerte davon im wesentlichen nicht berührt werden (siehe weiter unten). Alle Abstände zwischen gebundenen Zentren wurden gleich  $1,39 \text{ \AA}$  und sämtliche Bindungswinkel - wie es die Symmetrie  $D_{6h}$  verlangt - mit  $120^\circ$  angenommen.

### I. Einelektronen-MOs

Wir bezeichnen die dem zentralen Ring angehörigen, normierten AOs mit  $\varphi_\mu$  ( $\mu = 0$  bis 5), die radial endständigen AOs mit  $\chi_\nu$  ( $\nu = 0$  bis 5). Entsprechend den Symmetrien  $D_{6h}$  (eben) bzw.  $D_{3d}$  (sesselförmig) der Molekel II lassen sich die  $\varphi_\mu$  und  $\chi_\nu$  zu normierten, orthogonalen Linearkombinationen  $\Phi_J$  und  $\theta_J$  zusammenfassen, die den irreduziblen Darstellungen der genannten Gruppen zugeordnet sind.

$$\Phi_J = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{\mu=0}^5 \varphi_\mu \exp \frac{2\pi i}{6} \mu J \quad \theta_J = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{\nu=0}^5 \chi_\nu \exp \frac{2\pi i}{6} \nu J \quad (16)$$

J =	0	1	2	3	4	5
$D_{6h}$	$A_{2u}$	$E_{1g}$	$E_{2u}$	$B_{2g}$	$E_{2u}$	$E_{1g}$
$D_{3d}$	$A_{2u}$	$E_g$	$E_u$	$A_{1g}$	$E_u$	$E_g$

Gesucht sind die ebenfalls den irreduziblen Darstellungen zugeordneten Linearkombinationen (17) und ihre entsprechenden Eigenwerte  $E_J$

$$\Psi_J = A_J \Phi_J + B_J \theta_J \quad (17)$$

1. Nach dem Verfahren von E. Hückel: Unter den üblichen Voraussetzungen der Hückel'schen Näherung (konstantes Coulomb-Integral  $\alpha$  für alle Zentren, konstantes Resonanz-Integral  $\beta$  für alle Bindungen) erhält man das in der Tab. 1, links zusammengefasste Bild für die zwölf Einelektronen-MOs  $\Psi_J$  des  $\pi$ -Elektronensystems des ebenen Radialens. Quantenzahlen J mit negativem Vorzeichen beziehen sich auf die antibindenden MOs  $\Psi_{-J}$ , die alle einen die Bindungen  $\varphi_\mu - \chi_\mu$  schneidenden Knotenzylinder aufweisen.  $\Psi_J$  und  $\Psi_{-J}$  gehören zur gleichen, durch J de-

finierten irreduziblen Darstellung, und die in ihnen enthaltenen Linearkombinationen  $\Phi_J$  und  $\theta_J$  sind entsprechend (16) mit positivem J definiert.

2. Nach dem SCF-Verfahren <sup>2)</sup>: Ausgehend von den Hückel-MOs der Tab. 1 wurde nach dem SCF-Verfahren (vergl. 2.2.) die Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen berücksichtigt. Für  $\gamma_{\mu\nu}$  wurde der von Pople vorgeschlagene Ansatz  $\gamma_{\mu\nu} = R_{\mu\nu}^{-1}$  und für das Resonanzintegral  $H_{\mu\nu}$  der Wert  $17175 \text{ cm}^{-1}$  entsprechend  $2,13 \text{ eV}$  benutzt.

Aus den MO-Koeffizienten der (n-1)<sup>ten</sup> Näherung wurden die Elemente  $F^{(n)}$  der SCF-Matrix berechnet, deren Eigenvektoren die MOs der n-ten Näherung darstellen. Das Resultat, zu dem diese SCF-Rechnung nach 9 Iterationsschritten (mit einer zwischengeschalteten graphischen Extrapolation nach der 4. Runde) konvergiert, ist in Tab. 1, rechts, angegeben.

Tabelle 1 Schema der Hückel-MOs und der SCF-MOs des Radialens

	Term-Schema	Hückel'sche Näherung				SCF-Näherung			
		Eigenwerte $W_J = \frac{E_J - \alpha}{\beta}$	Eigenfunktionen $A_J \quad B_J$		Symmetrietypus $D_{6h} \quad D_{3d}$		Eigenwerte $E_J - F_{\mu\mu}$ in eV    in $\text{cm}^{-1}$		Eigenfunktionen $A_J \quad B_J$
Antibindende LCAO-MOs	-3	2,4142	0,9239	-0,3827	$B_{2g} \quad A_{1g}$	10,84	87420	0,8750	-0,4841
	-4 -2	1,6180	0,8507	-0,5257	$E_{2u} \quad E_u$	8,76	70690	0,8059	-0,5920
	-5 -1	0,6180	0,5257	-0,8507	$E_{1g} \quad E_g$	5,88	47470	0,5920	-0,8059
	-0	0,4142	0,3827	-0,9239	$A_{2u} \quad A_{2u}$	5,17	41660	0,4841	-0,8750
Bindende LCAO-MOs	3	-0,4142	0,3827	0,9239	$B_{2g} \quad A_{1g}$	-5,17	-41660	0,4841	0,8750
	4 2	-0,6180	0,5257	0,8507	$E_{2u} \quad E_u$	-5,88	-47470	0,5920	0,8059
	5 1	-1,6180	0,8507	0,5257	$E_{1g} \quad E_g$	-8,76	-70690	0,8059	0,5920
	0	-2,4142	0,9239	0,3827	$A_{2u} \quad A_{2u}$	-10,84	-87420	0,8750	0,4841

Wie für alle alternierenden Kohlenwasserstoffe gilt, dass die  $\pi$ -Elektronendichten  $q_\varphi$  sämtlicher 12 Zentren im Grundzustand des Systems - sowohl in der Näherung nach Hückel als auch nach dem SCF-Verfahren nach Pople - den Wert  $q_\varphi = 1$  annehmen. Für die Bindungsordnungen  $P_{\varphi\epsilon}$  findet man:

	nach Hückel	nach SCF (Pople)
$P_{\varphi\varphi}$	0,385	0,277
$P_{\varphi\delta}$	0,832	0,919

Hierin bedeuten  $P_{\varphi\varphi}$  die Bindungsordnungen zwischen zwei konsekutiven AOs  $\varphi_\mu$  des zentralen Rings und  $P_{\varphi\delta}$  diejenigen einer radialen Bindung zwischen zwei AOs  $\varphi_\mu$  und  $\delta_\mu$  von gleichem Index.

Wie ersichtlich, zeichnet sich der Grundzustand durch eine bedeutende Lokalisierung der radialen Doppelbindungen aus, die, im Hückel'schen Modell schon deutlich erkennbar, sich im SCF-Modell bei der Einführung der Elektronenwechselwirkung noch verschärft. Die niedrige Bindungsordnung zwischen den AOs  $\varphi_\mu$  des zentralen Rings deutet darauf hin, dass die betreffenden Bindungen leicht verdrehbar sind und demzufolge der Uebergang vom Modell  $D_{6h}$  zum Modell  $D_{3d}$  ohne wesentlichen Verlust an Delokalisierungsenergie vor sich geht. Verwendet man die von Coulson angegebene Kurve der Abhängigkeit des interatomaren Abstandes von der Bindungsordnung<sup>8)</sup>, so lassen sich die folgenden Voraussagen über die Bindungslängen gewinnen:  $R_{\varphi\varphi} = 1,45 \text{ \AA}$ ,  $R_{\varphi\delta} = 1,37 \text{ \AA}$ . Im vorliegenden Fall ist allerdings zu erwarten, dass insbesondere  $R_{\varphi\varphi}$  kleiner als angegeben ausfällt, da die Coulson'sche Kurve für  $P_{\varphi\epsilon} = 0$  durch den Punkt  $R = 1,54 \text{ \AA}$  läuft, der einer  $\epsilon$ -Bindung zwischen zwei  $sp^3$ - und nicht zwischen zwei  $sp^2$ -Hybriden entspricht (vgl. dazu Dewar & Schmeising<sup>9)</sup>).

## II. Elektronisch angeregte Zustände

In Anbetracht der speziellen Struktur des Eigenwertschemas des  $\pi$ -Elektronensystems von II sind in der Folge bei der Berechnung der Konfigurationswechselwirkung mindestens die 9 niedrigsten reinen angeregten Zustände zu berücksichtigen. Sie sind in der Tab. 2 zusammen mit Angaben über ihre Symmetrie aufgeführt.

Tabelle 2 Reine angeregte Konfigurationen

Zustand	Symmetrie $D_{6h}$	Symmetrie $D_{3d}$	
$\psi_J^{-1} \psi_T$	$\Gamma(\psi_J) \dot{\times} \Gamma(\psi_T) = \Gamma(\psi_J^{-1} \psi_T)$	$\Gamma(\psi_J) \dot{\times} \Gamma(\psi_T) = \Gamma(\psi_J^{-1} \psi_T)$	
$\psi_0$	$A_{1g}$	$A_{1g}$	Grundzustand
$\psi_3^{-1} \psi_{-0}$	$B_{2g} \dot{\times} A_{2u} = B_{1u}$	$A_{1g} \dot{\times} A_{2u} = A_{2u}$	einfach
$\psi_3^{-1} \psi_{-1}$ $\psi_3^{-1} \psi_{-5}$ $\psi_4^{-1} \psi_{-0}$ $\psi_2^{-1} \psi_{-0}$	$B_{2g} \dot{\times} E_{1g} = E_{2g}$ $E_{2u} \dot{\times} A_{2u} = E_{2g}$	$A_{1g} \dot{\times} E_g = E_g$ $E_u \dot{\times} A_{2u} = E_g$	vierfach entartet
$\psi_4^{-1} \psi_{-5}$ $\psi_4^{-1} \psi_{-1}$ $\psi_2^{-1} \psi_{-5}$ $\psi_2^{-1} \psi_{-1}$	$E_{2u} \dot{\times} E_{1g} = B_{1u} \dot{+} B_{2u} \dot{+} E_{1u}$	$E_u \dot{\times} E_g = A_{1u} \dot{+} A_{2u} \dot{+} E_u$	vierfach entartet

Die Matrixelemente für die Konfigurationswechselwirkungen wurden nach den Angaben von Pople berechnet <sup>2)</sup>, wobei für die Zweizentrenintegrale  $\langle \mu \nu | G | \mu \nu \rangle = \gamma_{\mu \nu}$  im Falle von  $\gamma_{11}$ ,  $\gamma_{12}$  und  $\gamma_{13}$  die von Pariser und Parr <sup>5)</sup> vorgeschlagenen Werte Verwendung fanden, während die höheren Glieder  $\gamma_{1\varphi}$  nach dem  $R_{1\varphi}^{-1}$  Ansatz berechnet wurden.

Tabelle 3 Angeregte Zustände des  $\pi$ -Elektronensystems des Radialens

Schema	Eigenwerte	Eigenfunktionen	$D_{6h}$		$D_{3d}$	
				*)		*)
=====	63900 $\text{cm}^{-1}$	$1/\sqrt{2} (\psi_4^{-1} \psi_{-0} - \psi_3^{-1} \psi_{-5}); 1/\sqrt{2} (\psi_2^{-1} \psi_{-0} - \psi_3^{-1} \psi_{-1})$	$E_{2g}$	verb.	$E_g$	verb.
=====	60700 $\text{cm}^{-1}$	$\psi_2^{-1} \psi_{-1}; \psi_4^{-1} \psi_{-5}$	$E_{1u}$	x, y	$E_u$	x, y
-----	56700 $\text{cm}^{-1}$	$0,709 \psi_3^{-1} \psi_{-0} - 0,499 (\psi_2^{-1} \psi_{-5} + \psi_4^{-1} \psi_{-1})$	$B_{1u}$	verb.	$A_{2u}$	z
-----	48800 $\text{cm}^{-1}$	$1/\sqrt{2} (\psi_2^{-1} \psi_{-5} - \psi_4^{-1} \psi_{-1})$	$B_{2u}$	verb.	$A_{1u}$	verb.
=====	45300 $\text{cm}^{-1}$	$1/\sqrt{2} (\psi_4^{-1} \psi_{-0} + \psi_3^{-1} \psi_{-5}); 1/\sqrt{2} (\psi_2^{-1} \psi_{-0} + \psi_3^{-1} \psi_{-1})$	$E_{2g}$	verb.	$E_g$	verb.
-----	42800 $\text{cm}^{-1}$	$0,705 \psi_3^{-1} \psi_{-0} + 0,502 (\psi_2^{-1} \psi_{-5} + \psi_4^{-1} \psi_{-1})$	$B_{1u}$	verb.	$A_{2u}$	z
-----		$\psi_0$	$A_{1g}$		$A_{1g}$	

\*) Auswahlregeln: verb. = verbotener Uebergang  
z = erlaubter Uebergang parallel zur z-Achse polarisiert  
x, y = erlaubter Uebergang parallel zur x- oder y-Achse polarisiert.

Die resultierenden Zustände, ihre Energien bezüglich derjenigen des Grundzustandes  $\psi_0$  und ihre Symmetrien sind im Schema der Tab. 3 zusammengefasst. Unter der Voraussetzung der Symmetrie  $D_{6h}$  gelten die folgenden Auswahlregeln: Erlaubt sind  $A_{1g} \leftrightarrow E_{1u}$ , verboten  $A_{1g} \leftrightarrow B_{1u}$ ,  $A_{1g} \leftrightarrow E_{2g}$  und  $A_{1g} \leftrightarrow B_{2u}$ . Geht das System in die Sesselform über, d. h. nimmt die Symmetrie  $D_{6h}$  bis auf  $D_{3d}$  ab, so lauten die neuen Regeln: Erlaubt  $A_{1g} \leftrightarrow E_u$  und  $A_{1g} \leftrightarrow A_{2u}$ , verboten  $A_{1g} \leftrightarrow E_g$  und  $A_{1g} \leftrightarrow A_{1u}$ .

Die Näherung locker gekoppelter Doppelbindungen: Wie die Berechnungen des Abschnitts I sowohl in der Näherung nach Hückel als auch nach der SCF-Methode gezeigt haben, ist die Bindungsordnung  $P_{\varphi\varphi}$  der Ringbindungen des  $\pi$ -Elektronensystems von I bzw. II so niedrig, dass man die betreffenden Molekeln in guter Näherung als aus praktisch isolierten Doppelbindungen zusammengesetzt betrachten kann. Es ist von Interesse zu untersuchen, wieweit diese Näherung auch für die Beschreibung der angeregten elektronischen Zustände zutrifft.

Auch dann, wenn zwei Molekülfragmente R und S nicht miteinander konjugieren, tritt eine Wechselwirkung zwischen den elektronisch angeregten Zuständen  $\theta_s$  von S und  $\theta_r$  von R auf. Die betreffenden Matrixelemente werden durch die rein elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen denjenigen Uebergangsdichten (Uebergangsmomenten) bestimmt, die mit den lokalen Anregungen  $\theta_o \rightarrow \theta_r$  und  $\theta_o \rightarrow \theta_s$  verknüpft sind <sup>10)</sup>.

Die Laufzahl der einzelnen Doppelbindungen des Systems II sei  $\mu$  ( $\mu = 0$  bis 5). Ausserdem definieren wir den Zustand  $\theta_\mu$  als denjenigen, in dem sich die Doppelbindung  $\mu$  im ersten angeregten Zustand, alle anderen fünf im Grundzustand befinden. Berücksichtigt man wie weiter oben die Symmetrie des Systems, so lassen sich die in Tab. 4 angegebenen, den irreduziblen Darstellungen des Systems entsprechenden angeregten Zustände ableiten. Die Grössen  $H_{\mu\nu}$  stellen die Wechselwirkungsterme zwischen den Uebergangsdichten der Doppelbindungen  $\mu$  und  $\nu$  dar.

Die Oszillatorenstärke  $f$  des  $\pi - \pi^*$ -Ueberganges alkylsubstituierter Aethylene beträgt ungefähr  $f = 0,3$  <sup>11)12)</sup>. Die entsprechende Bande setzt bei  $52000 \text{ cm}^{-1}$  ein und erreicht bei rund  $56000 \text{ cm}^{-1}$  ihr Maximum mit einem  $\epsilon$ -Wert von 10000. Aus der Oszillatorenstärke  $f$  lässt sich der Uebergangsdipol nach der Formel (18) berechnen.

$$f = 4,704 \cdot 10^{29} \tilde{\nu} \mu^2 \quad (18)$$

In dieser ist  $\tilde{\nu}$  die Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$  der betreffenden Absorptionsbande und  $\mu$  das Uebergangsmoment in elektrostatischen Einheiten. Nach (18) findet man für Aethylen den Wert  $\mu^2 = 1,139 \cdot 10^{-35} \text{ (el.-st. Eht.cm)}^2$ .

Die Matrixelemente  $H_{\mu\nu}$  der Tab. 4 werden korrekterweise aus den Uebergangsdichten der einzelnen Teilsysteme berechnet. Man kann sie aber in guter Näherung aus den Dipol-Dipolwechselwirkungen von Punktdipolen, die im Zentrum einer jeden Aethylenbindung lokalisiert zu denken sind, erhalten, wenn man für die Grösse der Dipole den aus den  $f$ -Werten erhaltenen Betrag einsetzt. Bezogen auf die Molekel II der vollen Symmetrie  $D_{6h}$  und einen interatomaren Abstand von  $1,40 \text{ \AA}$  zwischen allen gebundenen Zentren erhält man auf diese Art:

$$\begin{aligned} H_{01} &= 0,867 \cdot 10^{35} \mu^2 = 0,96 \text{ eV} = 7740 \text{ cm}^{-1} \\ H_{02} &= 0,231 \cdot 10^{35} \mu^2 = 0,26 \text{ eV} = 2100 \text{ cm}^{-1} \\ H_{03} &= 0,090 \cdot 10^{35} \mu^2 = 0,10 \text{ eV} = 1530 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Wie erwähnt, liegt das Maximum der Aethylenabsorption, das einem elektronischen Uebergang ohne Aenderung der Geometrie entspricht, bei  $56\,000\text{ cm}^{-1}$  (6,94 eV). Die Energien der angeregten Zustände des  $\pi$ -Elektronensystems von II (vgl. Tab. 4, letzte Spalte) betragen demnach:

**Tabelle 4** Angeregte Zustände des  $\pi$ -Elektronensystems des Radialens in der Näherung locker gekoppelter Doppelbindungen

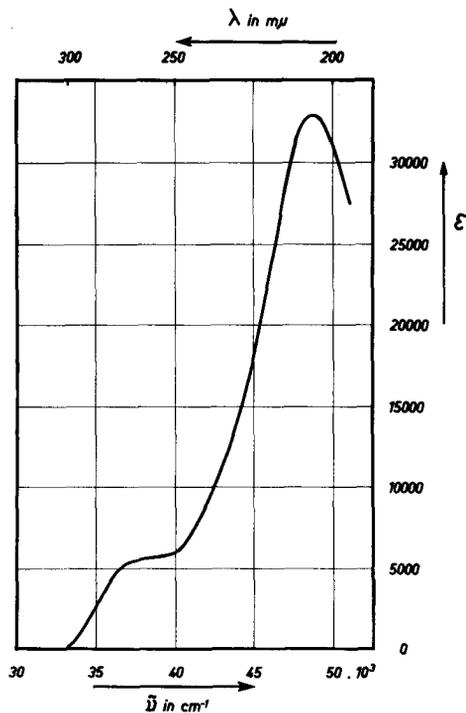
Eigenfunktionen	Symmetrie		Energie
	$D_{6h}$	$D_{3d}$	
$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 + \theta_5)$	$A_{1g}$	$A_{1g}$	$2 H_{01} + 2 H_{02} + H_{03}$
$\Psi_4 = \frac{1}{2} (\theta_1 + \theta_2 - \theta_4 - \theta_5)$	} $E_{1u}$	} $E_u$	$H_{01} - H_{02} - H_{03}$
$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2 \theta_0 + \theta_1 - \theta_2 - 2 \theta_3 - \theta_4 + \theta_5)$			
$\Psi_2 = \frac{1}{2} (\theta_1 - \theta_2 + \theta_4 - \theta_5)$	} $E_{2g}$	} $E_g$	$- H_{01} - H_{02} + H_{03}$
$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2 \theta_0 - \theta_1 - \theta_2 + 2 \theta_3 - \theta_4 - \theta_5)$			
$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\theta_0 - \theta_1 + \theta_2 - \theta_3 + \theta_4 - \theta_5)$	$B_{1u}$	$A_{2u}$	$- 2 H_{01} + 2 H_{02} - H_{03}$

$$\begin{aligned}
 E_5 &= 9,48 \text{ eV} = 77200 \text{ cm}^{-1} \\
 E_4 &= E_3 = 7,54 \text{ eV} = 60100 \text{ cm}^{-1} \\
 E_2 &= E_1 = 5,82 \text{ eV} = 47700 \text{ cm}^{-1} \\
 E_0 &= 5,44 \text{ eV} = 43200 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

Die so gefundenen Energien entsprechen recht genau denjenigen, die für die Zustände gleicher Symmetrie nach dem im vorangehenden Paragraphen beschriebenen Verfahren gefunden worden sind. Es gelten natürlich die gleichen Auswahlregeln wie vorher, d.h. dass in der Gruppe  $D_{6h}$  nur der Uebergang vom Grundzustand  $A_{1g}$  in den angeregten Zustand  $E_{1u}$  erlaubt ist ( $60100\text{ cm}^{-1}$ ). Geht das System in die Sesselform über, so dass sich die Symmetrie auf  $D_{3d}$  reduziert, so wird auch der Uebergang zum niedrigstliegenden angeregten Zustand  $A_{2u}$  erlaubt ( $43200\text{ cm}^{-1}$ ).

### III. Vergleich mit dem Experiment

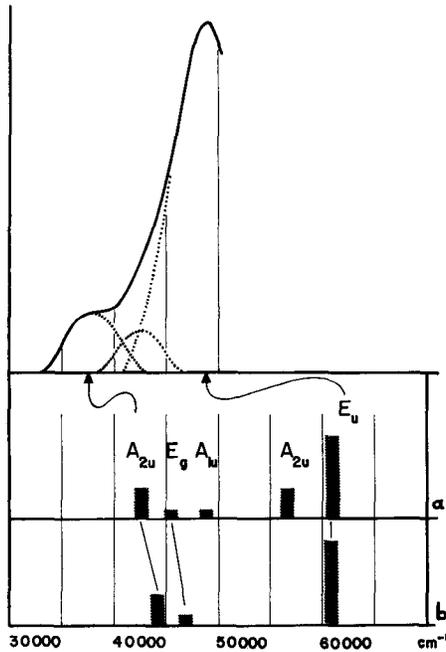
In Fig. 1 ist das UV.-Absorptionsspektrum des Hexamethyl-radialens, gelöst in Cyclohexan, dargestellt <sup>13)</sup>. Die sich daraus ableitenden charakteristischen Daten sind:



**Fig. 1** Absorptionsspektrum des Hexamethyl-radialens  
Lösungsmittel: Cyclohexan

Band	$\lambda_{\max}$ in $m\mu$	$\tilde{\nu}_{\max}$ in $cm^{-1}$	E in eV	$\epsilon_{\max}$	$f^{12)}$
A	260	38500	4,77	5700	0,14
(B <sup>14)</sup> )	(235)	(42500)	(5,3)	(4000)	(0,08)
C	205	48800	6,05	33000	1,2

Nimmt man in erster Näherung an, dass sowohl die längstwellige Bande bei 260 m $\mu$  als auch die ausgeprägte, intensive Bande bei 205 m $\mu$  symmetrisch sind und durch eine Kurve vom Typus der Gauss'schen Fehlerfunktion approximiert werden dürfen, so kommt man zum Schluss, dass zwischen den beiden genannten mindestens noch eine weitere Bande niedriger Intensität liegen muss. Diese wurde in obenstehender Zusammenstellung als Bande B bezeichnet (vgl. Fig. 2). Lage und Intensität dieses zusätzlichen Maximums lassen sich zwar nur mit beträchtlicher Unsicherheit bestimmen, doch kann an der Existenz einer oder mehrerer Banden zwischen A und C kaum gezweifelt werden.



**Fig. 2** Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse (Betreffend Aufteilung des Absorptionsspektrums in drei Teilbanden vgl. Text)  
a) Nach dem Verfahren von Pople, ausgehend von den SCF-MOs  
b) Nach der Näherung locker gekoppelter Doppelbindungen

Diese Deutung des Spektrums des Hexamethyl-radialens wird durch die theoretischen Untersuchungen des Abschnitts II gestützt, indem die Resultate vom qualitativen Gesichtspunkt aus genau der oben beschriebenen Situation entsprechen. Diese Übereinstimmung ist um so signifikanter, als die Ergebnisse der Theorie im wesentlichen symmetriebedingt sind und nur in untergeordnetem Masse von der Wahl der Energie-Parameter abhängen.

Sowohl das SCF-MO-Modell als auch die Näherung der induktiv gekoppelten Doppelbindungen ergibt, dass unter der Voraussetzung der Symmetrie  $S_6$  für das Hexamethyl-radialen (d. h. der Symmetrie  $D_{3d}$  für das unsubstituierte Radialen) dem intensiven x, y-polarisierten  $\pi - \pi^*$ -Uebergang  $A_{1g} \longrightarrow E_u$  ein längstwelliger erlaubter Uebergang vorgelagert ist, der parallel der dreizähligen z-Achse polarisiert ist ( $A_{1g} \longrightarrow A_{2u}$ ). Zwischen diese beiden Banden fallen nun Uebergänge, von denen das SCF-MO-Modell drei erfasst (zwei verbotene  $A_{1g} \leftarrow | \rightarrow E_g$ ,  $A_{1g} \leftarrow | \rightarrow A_{1u}$  und einen erlaubten  $A_{1g} \longrightarrow A_{2u}$ , letzterer ebenfalls entlang der z-Achse polarisiert), während die Näherung der locker gekoppelten Doppelbindungen nur den verbotenen Uebergang  $A_{1g} \leftarrow | \rightarrow E_g$  liefert. Um auch die anderen beiden vom SCF-MO-Modell vorausgesagten Zustände dieses Intervalls zu erfassen, müsste die erwähnte Näherung durch die Einbeziehung von Ladungstransfer- bzw. Ladungsresonanz-Zuständen erweitert werden. Die strenge Gültigkeit der Auswahlregeln setzt voraus, dass wir es im Radialen und im Hexamethyl-radialen mit einem  $\pi$ -Elektronensystem der starren Symmetrie  $D_{3d}$  zu tun haben. In der eigentlichen Molekel werden natürlich verbotene Uebergänge des Modells durch Wechselwirkung mit den Schwingungen aktiviert, diese geben dann zu Banden niedriger Intensität Anlass. (Schwingungen vom Symmetrietypus  $E_u$  aktivieren z. B. den Uebergang nach  $E_g$ , solche vom Typus  $A_{2g}$  oder  $E_g$  den Uebergang nach  $A_{1u}$ ). Im Hexamethyl-radialen der Formel I ist entsprechend der Symmetrie  $S_6$  nur der Uebergang  $A_{1g} \leftarrow | \rightarrow E_g$  verboten<sup>15)</sup>.

In Fig. 2 ist das empirisch in symmetrische Teilbanden aufgeteilte Absorptionsspektrum des Hexamethyl-radialens mit den "synthetischen" Spektren verglichen, die sich nach den beiden besprochenen Näherungsverfahren berechnen lassen. Die relativen Intensitäten der berechneten Bandenlagen wurden qualitativ in drei Kategorien eingestuft, die, durch zunehmende Höhe der Markierungsstreifen gekennzeichnet, folgende Typen von Uebergängen entsprechen:

1. Uebergänge, die sowohl im  $D_{6h}$ -Modell als auch im  $D_{3d}$ -Modell des Radialens verboten sind (in Praxis möglicherweise durch Wechselwirkung mit Schwingungen aktiviert).

2. Uebergänge, die im  $D_{6h}$ -Modell verboten, im  $D_{3d}$ -Modell aber, entlang der z-Achse polarisiert, erlaubt sind. Die Intensität dieser Banden wächst mit zunehmender Abweichung vom ebenen Modell.

3. Banden, die sowohl im  $D_{6h}$ - als auch im  $D_{3d}$ -Modell erlaubt sind. Dies sollten die intensivsten Banden sein. Ihre Intensität nimmt, im Gegensatz zu den vorher erwähnten Banden, mit zunehmender Abweichung der Molekel vom ebenen Modell ab.

Vom quantitativen Gesichtspunkt aus betrachtet fällt zunächst auf, dass alle berechneten Uebergänge zu kurzweilig zu liegen kommen. Dies ist zum Teil sicher darauf zurückzuführen, dass die sechs Methylgruppen, ähnlich wie in anderen Polylen-Systemen eine bathochrome Verschiebung der einzelnen Banden bewirken. Schätzt man diesen Einfluss auf ca. 5  $\text{m}\mu$  pro Methylgruppe (in Anlehnung an die bekannten Woodward-Regeln<sup>16</sup>), so ergibt sich, dass die beiden, den angeregten Zuständen  $A_{2u}$  und  $E_u$  zugeordneten Terme durch den Einfluss der sechs Methylgruppen von  $43000\text{ cm}^{-1}$  und  $61000\text{ cm}^{-1}$  auf  $39000\text{ cm}^{-1}$  und  $51000\text{ cm}^{-1}$  korrigiert werden. Diese Werte stimmen mit den experimentellen Resultaten so gut überein, als vernünftigerweise überhaupt erwartet werden darf.

Die Zuordnung der einzelnen Teilbanden zu den berechneten Uebergängen ist eigentlich nur für die längstwellige Bande völlig eindeutig (angeregter Zustand  $A_{2u}$ ). Berechnet man aus dem beobachteten  $f$ -Wert dieser Bande den Verbiegungswinkel  $\omega$ , um den die einzelnen Doppelbindungen aus der Ebene des  $D_{6h}$ -Modells herausgedreht sind, so erhält man  $\omega = 15^\circ$ , einen Wert der recht gut demjenigen entspricht, den man auf Grund des Stuart-Briegleb-Modells erwarten würde. Die intensive Bande bei  $205\text{ m}\mu$  muss aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Uebergang nach  $E_u$  identifiziert werden; dafür spricht vor allem der hohe  $f$ -Wert von 1,2. Er deutet an, dass diese Bande keinesfalls einem im starren Modell verbotenen Uebergang entspricht, der durch Wechselwirkung mit einer Schwingung aktiviert worden ist. Es bestünde allerdings die Möglichkeit, dass sie dem zweiten  $A_{2u}$ -Zustand zugeordnet werden muss, doch ist auch dies aus Intensitätsgründen recht unwahrscheinlich. Die in der angegebenen Zusammenstellung als B bezeichnete Bande (die in Anbetracht der hohen Unsicherheit einer Differenzbildung, wie sie in Fig. 2 angegeben ist, auch selbst wieder mehrere Teilbanden enthalten könnte) wird schliesslich einem - oder mehreren - der Zustände zugeordnet, die zwischen dem energetisch niedrigsten ( $A_{2u}$ ) und dem entarteten Zustand  $E_u$  liegen.

### 3. DAS REDUZIERTE VERFAHREN NACH POPLE, PARISER UND PARR

#### 3.1. Aufgabenstellung

Die Elemente der in Abschnitt 2.3. definierten C.I. -Matrix lassen sich in Funktion von 2 Parametersätzen ausdrücken:  $\langle \mu | H^C | \nu \rangle = H_{\mu\nu}$  und  $\langle \mu \nu | G | \mu \nu \rangle = \gamma_{\mu\nu}$ .

$H_{\mu\mu}$  entspricht der Ionisationsenergie eines Elektrons im AO  $\varphi_{\mu}$  korrigiert um die elektrostatische Wechselwirkung mit den positiven Zentren  $\nu \neq \mu$  des 6-Skeletts.  $H_{\mu\nu}$  ( $\mu \neq \nu$ ) wird nur für gebundene AOs  $\varphi_{\mu}$  und  $\varphi_{\nu}$  als von Null verschiedene angenommen und gleich dem Resonanzintegral  $\beta_{\mu\nu}$  gesetzt.  $\gamma_{\mu\mu}$ , die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen im gleichen AO  $\varphi_{\mu}$  kann, nach einem Argument von Pariser und Parr als Differenz zwischen Ionisierungspotential und Elektronenaffinität eines neutralen Atoms im Valenzzustand aufgefasst werden <sup>1)</sup>. Der Wert des Integrals  $\gamma_{\mu\nu}$  wird, solange der interatomare Abstand  $R_{\mu\nu}$  gross ist, anhand eines vereinfachten Modells für die Elektronendichteverteilung  $\varphi_{\mu}^2$  und  $\varphi_{\nu}^2$  berechnet. Für kleinere Abstände fordern die genannten Autoren zusätzlich, dass mit  $R_{\mu\nu} \rightarrow 0$  das Integral  $\gamma_{\mu\nu}$  stetig gegen  $\gamma_{\mu\mu}$  strebt.

Ist für ein spezielles Problem der Satz von Einelektronen-Eigenfunktionen  $\psi_J$  (meist Hückel-MOs) sowie die Abhängigkeit der Parameter  $\beta_{\mu\nu}$  und  $\gamma_{\mu\nu}$  vom interatomaren Abstand vorgegeben, so ist der Berechnungsweg nach dem Verfahren von Pople <sup>4)</sup>, Pariser und Parr <sup>5)</sup> eindeutig festgelegt. Es eignet sich deshalb gut für den Einsatz digitaler Rechenautomaten, wie eine Reihe bereits vorliegender Programme beweist. Damit erscheint zunächst eine weitere Vereinfachung des Modells, welches der Berechnung zugrunde liegt nicht gerechtfertigt, wenn sie nicht von einer beträchtlichen Reduktion des Rechenaufwandes und damit der effektiven Rechenzeit begleitet wird. Diese wird aber im allgemeinen nicht durch eine Vereinfachung des Modells, sondern vor allem durch eine Beschränkung in der Zahl der berücksichtigten Konfigurationen erreicht werden.

Innerhalb der semiempirischen Verfahren und als Grundlage qualitativer Diskussionen ist der Versuch jedoch verlockend, das oben genannte Verfahren modellmässig weiter so zu vereinfachen, dass bei optimaler Anschaulichkeit die wesentlichen Effekte in semiquantitativ befriedigender Weise gerade noch erhalten bleiben. In diesem Sinne wurden bereits von Dewar und Longuet-Higgins <sup>17)</sup> für die qualitative Beschreibung der Elektronenspektren benzenoider Kohlenwasserstoffe neben der Ausgangskonfiguration nur die vier energetisch günstigsten einfach angeregten Konfigurationen berücksichtigt. Ein analoges Verfahren wurde kürzlich von Koutecký, Paldus und Zahradník <sup>18)</sup> angewendet. Als besonders attraktiv

hat sich eine von Salem und Longuet-Higgins<sup>19)</sup> vorgeschlagene Beschränkung in den Parametern auf die festen Grössen  $\beta'$ ,  $\gamma'_{11}$  und  $\gamma'_{12}$  erwiesen. Die Werte dieser Parameter, die für alle am  $\pi$ -Elektronensystem teilhabenden C-Atome und C=C-Bindungen gleich sein sollen und unverändert von einer Verbindung in die andere übernommen werden können, werden durch Eichung anhand experimenteller Daten bestimmt.

Für die vorliegende Arbeit wurde folgende Aufgabenstellung gewählt:

1. Das Verfahren der Konfigurationswechselwirkung nach Pople, Parisser und Parr soll für ein Modell vereinfacht werden, in dem

- a) Hückel MOs  $\psi_J$  als Basis benützt werden,
- b) Die Zahl der einfach angeregten Konfigurationen auf zehn beschränkt wird: auf die Ausgangskonfiguration  $\Psi_0$  und auf neun einfach angeregte Konfigurationen vom Typ  $\psi_J^{-1}\psi_T$  und
- c) die Wechselwirkung zwischen diesen zehn niedrigsten Konfigurationen auf die Grössen  $\beta'_{\mu\nu}$ ,  $\gamma'_{11}$  und  $\gamma'_{12}$  zurückgeführt wird.

Als numerisches Experiment ist die Brauchbarkeit dieser Reduktion an einigen ausgewählten Systemen zu prüfen.

2. Das reduzierte Verfahren soll für eine elektronische Rechenanlage IBM 1620 voll automatisiert werden, wobei vom Programm möglichst grosse Flexibilität verlangt wird.

### 3.2. Beschreibung des Modells

Die drei obersten, im Ausgangszustand  $\Psi_0$  mit je zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzten Hückel-LCAO-MOs werden, in Anlehnung an einen Vorschlag von Platt, unabhängig von der Zahl NB besetzter LCAO-MOs und nach steigender Energie geordnet, als  $\psi_D$ ,  $\psi_E$  und  $\psi_F$  bezeichnet. Entsprechend werden den drei untersten in  $\Psi_0$  unbesetzten MOs die Symbole  $\psi_G$ ,  $\psi_H$  und  $\psi_I$  zugeordnet. Diese sechs MOs definieren neben  $\Psi_0$  neun einfach angeregte Konfigurationen:

$$\psi_F^{-1}\psi_G, \psi_F^{-1}\psi_H, \psi_F^{-1}\psi_I, \psi_E^{-1}\psi_G, \psi_E^{-1}\psi_H, \psi_E^{-1}\psi_I, \psi_D^{-1}\psi_G, \psi_D^{-1}\psi_H, \psi_D^{-1}\psi_I$$

Damit werden für ein beliebiges  $\pi$ -Elektronensystem mit abgeschlossener Schale nach den Formeln (12)-(14) bzw. (15) die Elemente einer C.I.-Matrix vom Grad 10 bestimmt, deren Eigenwerte und Eigenvektoren als hinreichend genaue Approximation der niedrigsten wahren Eigenwerte und Eigenfunktionen des interessierenden Systems betrachtet werden.

Die Beschränkung in der Zahl der berücksichtigten Konfigurationen dient vor allem der Verringerung des Rechenaufwandes. Wie einschneidend sich dieses Vorgehen neben der Vereinfachung in den Parametern auf die erzielbare Übereinstimmung mit dem Experiment auswirkt, und wie diese dann ausserdem vom Typ des betreffenden  $\pi$ -Elektronensystems abhängt, kann nur auf dem Weg über numerische Experimente abgeschätzt werden.

Auf Grund des vereinfachten Modells gehen als Parameter in die Rechnung ein:

Resonanzintegral  $\beta'$ : Die Hückel-LCAO-MOs  $\psi_j$ , die als Basis Verwendung finden, werden unter der Annahme berechnet, dass das Resonanzintegral  $\beta$  für alle gebundenen AOs den gleichen Wert annimmt und für alle nicht gebundenen AOs verschwindet. Im vorliegenden Modell wird zwar ebenfalls angenommen, dass der Wert von  $\beta'$  nur für gebundene AOs  $\mu, \nu$  von Null verschieden ist; hingegen soll er vom interatomaren Abstand  $R_{\mu\nu}$  der betreffenden Zentren abhängen:

$$\beta'_{\mu\nu} = \beta'(R_{\mu\nu}) \quad (19)$$

Da die  $R_{\mu\nu}$  im allgemeinen nicht bekannt sind, wird auf Grund des Zusammenhangs zwischen den Bindungsordnungen  $P_{\mu\nu}$ , wie sie sich aus dem Hückel'schen Verfahren ergeben und den Bindungslängen  $R_{\mu\nu}$ <sup>8)</sup>, die Formel (19) durch den folgenden Ausdruck ersetzt:

$$\beta'_{\mu\nu} = \beta'(P_{\mu\nu})$$

Die zunächst noch unbekannte Funktion  $\beta'(P_{\mu\nu})$  darf im interessierenden Bereich ( $P_{\mu\nu}$  ca. 0,3 bis 0,9) durch den Ansatz vom Typus (20) approximiert werden:

$$\beta'(P_{\mu\nu}) = k_2 P_{\mu\nu}^2 + k_1 P_{\mu\nu} + k_0 \quad (20)$$

Elektronenwechselwirkungs-Integrale: Die Elektronenwechselwirkungs-Integrale  $\gamma_{\mu\nu}$  sollen, dem erwähnten Vorschlag von Longuet-Higgins und Salem entsprechend nur für zwei Elektronen im gleichen AO ( $\mu = \nu$ ) oder in zwei direkt aneinandergebundenen AOs ( $\mu, \nu$ ) von Null verschieden sein. Ausserdem wird  $\gamma_{\mu\mu}$  als von  $\mu$  unabhängig betrachtet, so dass für alle  $\gamma_{\mu\mu}$  der feste Wert  $\gamma'_{11}$  verwendet werden kann. Desgleichen soll  $\gamma_{\mu\nu}$  für alle Bindungen ( $\mu$  und  $\nu$  benachbarte Zentren) den festen Wert  $\gamma'_{12}$  annehmen. (Berechnungen in denen  $\gamma'_{12}$  analog  $\beta'$  als quadratische Funktionen von  $P_{\mu\nu}$  angesetzt wurde, ergaben keine signifikante Verbesserung der erzielbaren Resultate).

Versuche ergaben, dass die Behandlung sowohl von Systemen mit deutlicher Alternanz der Bindungslängen (z. B. Polyene) als auch von solchen mit im wesentlichen ausgeglichenen Bindungslängen nur dann innerhalb des vorgeschlagenen Verfahrens und mit einem festen Satz von drei Parametern für beide Typen zu befriedigenden Resultaten führt, wenn man  $\beta'$  im Sinne der Relation (20) als Funktion des interatomaren Abstandes zwischen den Zentren  $\mu$  und  $\nu$  ansetzt. Das hat zur Folge, dass nun auch die Kreuzterme zwischen einzelnen Konfigurationen von  $\beta'$  abhängen, da die Basis der Hückel-MOs  $\psi_J$  mit einem für alle Bindungen festen Wert  $\beta$  berechnet worden ist und diese somit nicht Eigenfunktionen eines Operators sein können, in dem  $\beta'$  im genannten Sinne von  $\mu$  und  $\nu$  abhängt.

In Anlehnung an einen Vorschlag von Mulliken wurde  $\beta'_{\mu\nu}$  zunächst proportional zum Overlap  $S_{\mu\nu}$  angesetzt. Es zeigte sich, dass die so berechneten Uebergangsennergien relativ zu den mit festem  $\beta'$  erhaltenen Werten zwar in der gewünschten Richtung verbessert wurden, dass aber der erzielbare Effekt zu klein war, um zu einer einigermaßen befriedigenden Uebereinstimmung mit den bekannten experimentellen Daten zu führen. Da, wie weiter unten erwähnt, den von uns verwendeten Parametern nur formelle Bedeutung zukommt, schien es wenig sinnvoll, sie auf Grund theoretisch fundierter a priori Annahmen festzulegen. Deshalb wurde in der Folge auf rein empirischem Wege ein Ansatz (20) gesucht, der für eine Reihe von Testbeispielen eine gute Uebereinstimmung zwischen den berechneten Uebergangsennergien und den experimentellen Werten liefert.

Innerhalb des vollständigen Verfahrens von Pariser, Parr und Pople ist  $\gamma_{\mu\nu}$  durch die Rechenvorschrift  $\gamma_{\mu\nu} = \langle \mu\nu | G | \mu\nu \rangle$  und das gewählte Modell für die Ladungsverteilungen  $\varphi_{\mu}^2$  und  $\varphi_{\nu}^2$  festgelegt und demzufolge direkt berechenbar. Durch die Beschränkung auf die Sonderfälle  $\mu = \nu$  und  $\mu, \nu =$  gebunden, sowie die zusätzliche Annahme der Gleichheit aller  $\gamma'_{\mu\mu} = \gamma'_{11}$  und aller  $\gamma'_{\mu\nu} = \gamma'_{12}$  geht diese Eigenschaft verloren. Das Abbrechen der Reihe  $\gamma'_{11}, \gamma'_{12}, \gamma'_{13} \dots$  nach dem zweiten Glied ist, nach einem Hinweis von Ruedenberg<sup>20</sup> sowie von Salem und Murrell<sup>21</sup> deshalb in guter Näherung berechtigt, weil die  $\gamma'_{1\mu}$  im wesentlichen durch

$$\gamma'_{1\mu} \approx \langle 1\mu | G | 1\mu \rangle - \langle 1\mu+1 | G | 1\mu+1 \rangle$$

definiert sind und damit proportional zu  $R_{1\mu}^{-2}$  abnehmen. Die numerischen Werte können aber, da sie de facto die vernachlässigten durchschnittlichen Wechselwirkungsterme zwischen weiter entfernten AOs in sich aufnehmen, nicht mehr der oben zitierten Rechenvorschrift entsprechen und müssen empirisch gefunden werden.

## 4. RESULTATE

### 4.1. Eichung der Parameter

Die C.I.-Behandlung des Benzols nach dem reduzierten Verfahren ergibt für die vier längstwelligsten Banden (vergl. Longuet-Higgins und Salem<sup>19</sup>):

$$E_{B_a} = E_{B_b} = -2 \beta'_0 + \frac{1}{6} \gamma'_{11} + \frac{2}{3} \gamma'_{12}$$

$$E_{L_a} = -2 \beta'_0 + \frac{1}{3} \gamma'_{11} - \frac{5}{6} \gamma'_{12}$$

$$E_{L_b} = -2 \beta'_0 + \frac{1}{6} \gamma'_{12}$$

Ordnet man diesen Uebergängen die Energie  $E_{B_{a,b}} = 6,76$  eV,  $E_{L_a} = 6,12$  eV und  $E_{L_b} = 4,90$  eV zu, so erhält man daraus:

$$\beta'_0 = -2,347 \text{ eV}$$

$$\gamma'_{11} = 7,443 \text{ eV}$$

$$\gamma'_{12} = 1,240 \text{ eV}$$

Die Anwendung dieser drei Parameter mit festem  $\beta'_{\mu\nu} = \beta'_0$  auf andere  $\pi$ -Elektronensysteme ergibt, insbesondere bei Systemen mit ausgeprägter Bindungsalternanz, dass die niedrigsten Anregungsenergien durchwegs zu klein und die Staffelung der Energieterme zu eng erhalten werden. Daraus darf geschlossen werden, dass sich, wie auch innerhalb anderer semiempirischer Verfahren, das hochsymmetrische Benzol nicht als Eichverbindung eignet.

Um eine bessere Uebereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten zu erhalten, wurde der Zusammenhang zwischen  $\beta'_{\mu\nu}$  und  $P_{\mu\nu}$  durch einen quadratischen Ansatz (20) berücksichtigt, und  $\beta'_0 = \beta'_{P_{\mu\nu}=2/3}$  auf -2,5 eV erniedrigt.

Fig. 3 zeigt den Vergleich des experimentellen Spektrums des Naphthalins mit den berechneten Bandenlagen für verschiedene Funktionen  $\beta'_{(P_{\mu\nu})}$ . Als Ordinate ist dabei die Ableitung  $\frac{\partial \beta'_{\mu\nu}}{\partial P_{\mu\nu}}$  an der Stelle  $P_{\mu\nu} = 2/3$  aufgetragen. Die Abhängigkeit von den Elektronenwechselwirkungsintegralen  $\gamma'_{11}$  und  $\gamma'_{12}$  ist in Fig. 4 dargestellt. Für die darin vorgegebene Funktion

$$\beta' = -1,35 P^2 - 0,45 P - 1,60 \quad (\text{eV})$$

entnimmt man die  $\gamma'$ -Terme

$$\gamma'_{11} = 7,00 \text{ eV}$$

$$\gamma'_{12} = 1,70 \text{ eV}$$

Alle in 4.2. zitierten Resultate wurden auf Grund dieses Parametersatzes erhalten.

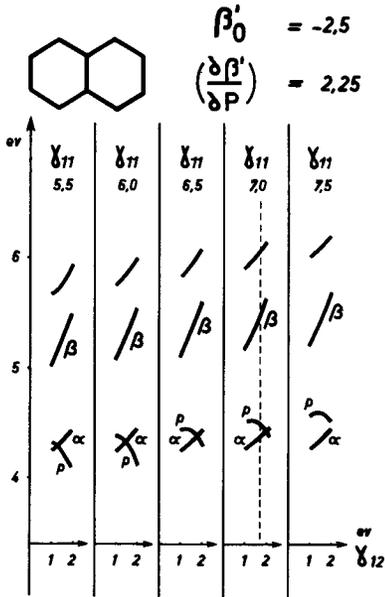


Fig. 3

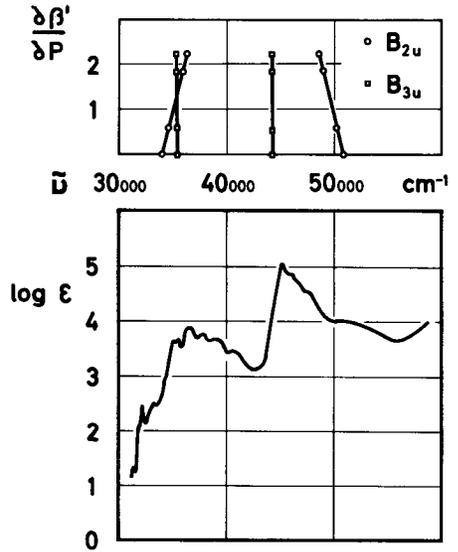


Fig. 4

## 4.2. Resultate

Die Brauchbarkeit des reduzierten Verfahrens wurde anhand einiger ausgewählter Kohlenwasserstoffe geprüft. Für vier, möglichst verschiedenartige Reihen wurde die Rechnung mit einem Parametersatz (siehe 4.1.) durchgeführt. Von den alternierenden Systemen wurden die Polyene Hexatrien, Oktatetraen und Decapentaen, die Acene (bis Tetracene) sowie Phenanthren behandelt. Von den nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen wurden Fulven, Azulen und die drei isomeren Benzazulene und schliesslich, als Beispiele für geladene Systeme, eine Reihe von substituierten Tropyliumkationen untersucht.

Beim Vergleich der berechneten Uebergangsenergien mit den experimentellen Spektren sind einige Punkte zu beachten. Die Modellrechnung ergibt einen Uebergang, dessen genaue Lokalisierung innerhalb einer Bande meist sehr schwierig ist. Wie weit ausserdem die Uebertretung von Uebergangsverboten oder Lösungsmittelleffekte das Spektrum beeinflussen, ist schwer abzuschätzen.

Für die Acenreihe stehen von Zimmermann und Joop<sup>22)</sup> ausgeführte Messungen der Absorptions- und Fluoreszenz-Polarisation zur Verfügung, so dass dort eine Zuordnung der Spektren zu den berechneten Daten auf Grund von Symmetriebetrachtungen möglich ist. In den Tabellen sind deshalb nur die experimentellen Werte dieser Reihe, sowie die beiden längstwelligen Banden der Polyene aufgeführt. In den übrigen Beispielen sei auf die graphischen Darstellungen der Spektren verwiesen.

Eine weitere Zuordnungsmöglichkeit besteht im Vergleich der Oszillatorstärke mit den berechneten Uebergangsmomenten. Es ist ein Programm in Vorbereitung, das die Uebergangsmomente der hybriden angeregten Zustände berechnet, doch stehen im Moment die entsprechenden Daten noch nicht zur Verfügung.

In den Tabellen sind die Symmetriesymbole der angeregten Zustände, die zehn Eigenwerte  $\xi_i$  der C.I.-Matrix relativ zur Energie Null der Grundkonfiguration und die neun Uebergangsenergien  $\Delta \xi_i$  eingetragen. Bei den Polyenen und den Acenen sind zudem noch die beobachteten Banden und ihre Bezeichnung nach der Nomenklatur von Platt<sup>23)</sup> aufgeführt. Alle Werte sind in eV angegeben.

### I. Polyene

In all-trans-Polyenen sind nur Uebergänge vom Typus B<sup>24)</sup> erlaubt. Nach Platt wird der langwelligste Uebergang mit B<sup>0</sup> bezeichnet, während die C Bande als cis-peak im Spektrum der cis-Isomeren erscheint. Die experimentellen Werte sind einer Arbeit von Merz und Heilbronner<sup>25)</sup> entnommen.

Die Resultate in dieser Serie sind ausserordentlich empfindlich auf die Wahl der Parameter, und man kann bei einigen höheren Uebergängen durch geringe Modifikationen des Parametersatzes sogar eine Vertauschung der Sequenz der Zustände erhalten. Wahrscheinlich ist die Staffelung der höheren Uebergänge immer noch viel zu eng.

Tabelle 5 Polyene

i	Hexatrien				Oktatetraen				Decapentaen			
	$\Gamma$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$	exp	$\Gamma$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$	exp	$\Gamma$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$	exp
0		- 0,30	-			-0,33	-			-0,31	-	
1	B B <sup>0</sup>	4,73	5,04	4,64	B B <sup>0</sup>	3,73	4,06	4,08	B B <sup>0</sup>	3,07	3,39	3,71
2	A	5,95	6,25		A C	4,81	5,14	5,32	A C	4,03	4,34	5,12
3	B	7,20	7,50		A	5,96	6,29		A	5,00	5,31	
4	A	7,32	7,63		B	6,08	6,40		B	5,20	5,51	
5	B	7,95	8,26		B	6,59	6,92		B	5,59	5,91	
6	B	9,11	9,41		B	7,76	8,09		B	6,67	6,99	
7	A	9,57	9,88		A	8,08	8,41		A	6,91	7,23	
8	A	9,85	10,15		A	8,65	8,98		A	7,56	7,87	
9	B	10,74	11,04		B	9,61	9,94		B	8,48	8,79	

## II. Acene

Naphthalin, Anthracen und Tetracen gehören zur Symmetriegruppe  $D_{2h}$ . Entsprechend sind die  $B_{3u}$ -Uebergänge in Richtung der langen Molekülachse und die  $B_{2u}$ -Uebergänge in Richtung der kurzen polarisiert. Im Naphthalin und Anthracen stehen die theoretisch gefundenen Polarisationsrichtungen in voller Uebereinstimmung mit den Messungen von Zimmermann und Joop<sup>22)</sup>, wobei die von Platt als  $C_b$  klassifizierte Bande des Anthracens bei 5,65 eV zur Darstellung  $B_{2u}$  gehört und deshalb besser als  $B_a$  zu bezeichnen wäre. Beim Tetracen geben die genannten Autoren eine ausgeprägte Schulter des Polarisationspektrums bei 3,85 eV an. Dies würde zwar energiemässig sehr schön mit dem berechneten  $B_{3u}$ -Uebergang (3,87 eV) übereinstimmen, doch liefert hier die Rechnung, wie auch im Falle des  $B_{2u}$ -Uebergangs

bei 4,98 eV (exp.  $B_b$  4,55 eV), die falsche Polarisationsrichtung.

Im Phenanthren mit der Symmetrie  $C_{2v}$  sind die  $L_b$  und  $C_b$  Banden in Richtung der zweizähligen Achse polarisiert (A) während  $L_a$  und  $B_b$  (somit besser als  $B_a$  bezeichnet) senkrecht dazu (B) polarisiert sind.

Tabelle 6 Acene

i	Benzol			Naphthalin			Anthracen				
	$\Gamma$	$\epsilon_i = \Delta\epsilon_i$	exp	$\Gamma$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$	exp	$\Gamma$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$	exp
0		-			-0,05	-			-0,06	-	
1	$B_{2u} L_b$	5,28	4,90	$B_{3u} L_b$	4,34	4,39	4,08	$B_{2u} L_a$	3,37	3,43	3,42
2	$B_{1u} L_a$	5,90	6,14	$B_{2u} L_a$	4,44	4,49	4,49	$B_{3u} L_b$	3,75	3,80	3,72
3	$E_{1u} B_{ab}$	7,30	6,87	$B_{3u} B_b$	5,46	5,50	5,58	$B_{3u} B_b$	4,43	4,49	4,86
4		7,30		$B_{1g}$	5,82	5,86		$B_{1g}$	4,45	4,50	
5	$E_{2g}$	8,92		$B_{2u} B_a$	6,00	6,05	6,11	$B_{1g}$	5,11	5,17	
6		8,92		$A_{1g}$	6,13	6,18		$A_{1g}$	5,40	5,46	
7	$E_{2g}$	9,55		$B_{1g}$	6,83	6,88		$B_{2u} C_b$	5,58	5,63	5,65
8		9,55		$A_{1g}$	7,54	7,59		$A_{1g}$	6,36	6,41	
9	$B_{1u}$	11,76		$B_{2u}$	7,64	7,69		$B_{2u}$	6,56	6,62	

i	Tetracen			Phenanthren				
	$\Gamma$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$	exp	$\Gamma$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$	exp
0		-0,05	-			-0,01	-	
1	$B_{2u} L_a$	2,61	2,66	2,65	$A L_b$	3,98	4,00	3,65
2	$B_{3u} L_b$	3,37	3,42	3,30	$B L_a$	4,13	4,15	4,22
3	$B_{1g}$	3,45	3,49		$B B_b$	4,72	4,73	4,87
4	$B_{3u}$	3,82	3,87	(3,85*)	$A$	5,02	5,04	
5	$B_{1g}$	4,13	4,18		$A$	5,15	5,17	
6	$A_{1g}$	4,80	4,85		$B$	5,22	5,23	
7	$B_{2u} B_b$	4,93	4,98	4,55 ?	$A C_b$	5,84	5,85	5,82
8	$A_{1g}$	5,50	5,54		$B$	6,31	6,32	
9	$B_{2u}$	5,70	5,75		$B$	6,72	6,74	

\* Schulter im Polarisationspektrum

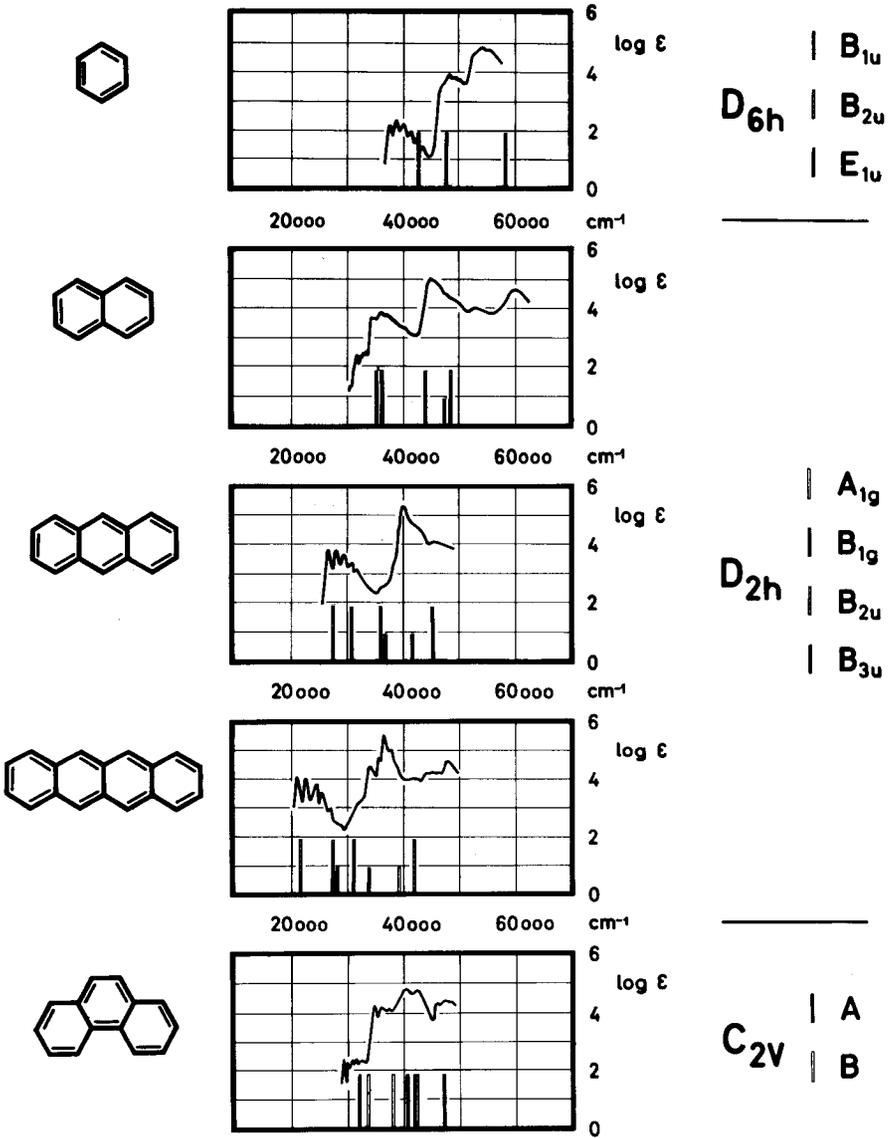


Fig. 5

### III. Neutrale nichtalternierende Kohlenwasserstoffe

An Stelle des Spektrums des unstabilen unsubstituierten Fulvens ist dasjenige des 6,6-Dimethyl-Fulvens <sup>26)</sup> angegeben. Die Rechnung ergibt, dass die niedrigste Energie einem senkrecht zur Molekülachse polarisierten Uebergang zuzuschreiben ist und in guter Uebereinstimmung mit dem Spektrum steht. Der nächste Uebergang ist parallel polarisiert und wird, verglichen mit dem Experiment, mit einer zu hohen Energie erhalten. Dieser Effekt kann eventuell auf einen bathochromen Substituenteneinfluss zurückgeführt werden. Es ist zu erwähnen, dass in diesem Beispiel die Resultate sehr stark von der Wahl der Funktion  $\beta'_{\mu} \mu_{27}$  abhängig sind.

Beim Azulen finden Zimmermann und Joop <sup>27)</sup>, dass die Banden bei 1,80 eV und 5,08 eV senkrecht zur Molekülachse und die beiden bei 3,51 eV und 4,35 eV parallel dazu polarisiert sind. Zusätzlich beobachten sie ein Minimum der Polarisation bei 4,20 eV. Die Zuordnung der parallel polarisierten Uebergänge ist eindeutig (ber. 3,38 eV bzw. 4,04 eV). Für die längstwellige Bande ergibt die Rechnung 1,92 eV. Ob von den senkrecht polarisierten Uebergängen (ber. 4,41 und 5,95 eV) einer dem erwähnten Minimum (4,20 eV) entspricht, kann nicht entschieden werden.

Die Spektren der Benzazulene sind einer Arbeit von Kloster-Jensen, Kováts, Eschenmoser und Heilbronner <sup>28)</sup> entnommen.

Tabelle 7 Neutrale nichtalternierende Kohlenwasserstoffe

i	Fulven			Azulen			Benzazulene					
	$\Gamma$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$	$\Gamma$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$	1,2-		4,5-		5,6-	
							$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$
0		-0,66	-		-0,15	-	-0,18	-	-0,23	-	-0,18	-
1	B	2,53	3,19	B	1,76	1,92	1,70	1,88	1,64	1,87	1,86	2,04
2	A	4,78	5,44	A	3,23	3,38	2,87	3,05	2,80	3,03	2,92	3,10
3	A	6,67	7,33	A	3,89	4,04	3,44	3,63	3,55	3,78	3,44	3,62
4	B	7,21	7,87	B	4,26	4,41	4,04	4,22	3,91	4,14	3,86	4,04
5	A	7,52	8,18	B	5,80	5,95	4,29	4,47	4,15	4,38	4,30	4,48
6	B	8,82	9,48	B	6,69	6,84	4,50	4,68	4,35	4,58	4,34	4,52
7	A	9,10	9,76	A	6,69	6,84	5,18	5,36	5,10	5,33	5,12	5,30
8	A	10,76	11,42	A	7,62	7,78	5,76	5,94	5,64	5,87	5,50	5,69
9	B	11,08	11,75	B	9,53	9,69	6,77	6,95	6,68	6,91	6,50	6,68

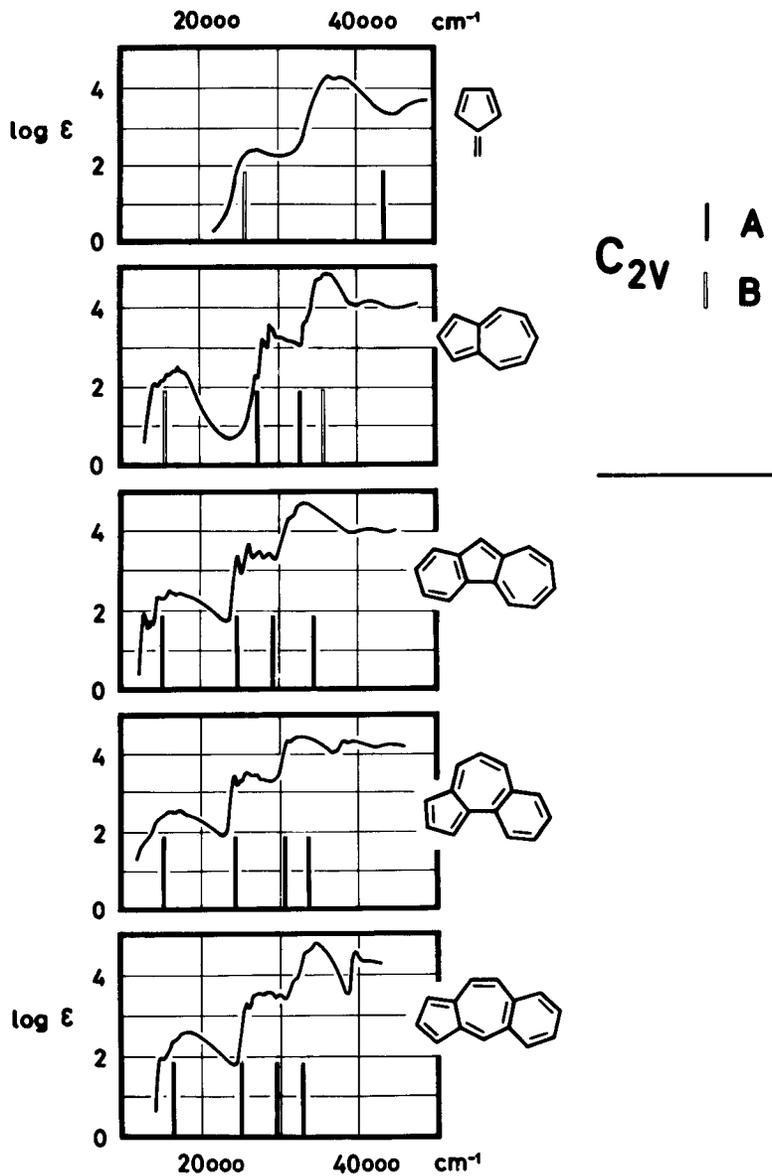


Fig. 6

#### IV. Tropylium-Kationen

Als Beispiel für geladene Systeme wurde das reduzierte Verfahren auf fünf Verbindungen der Tropylium-Kationen-Reihe angewendet, die einen 7-Ring, eine ungerade Zentrenzahl  $N$  und  $N-1$   $\pi$ -Elektronen enthalten. Die Spektren sind von Naville, Strauss und Heilbronner angegeben worden<sup>29)</sup>. Experimentelle Bestimmungen der Polarisationsrichtungen der Uebergänge standen nicht zur Verfügung.

Das Tropylium-Kation selbst bildet, zusammen mit Benzol, insofern einen Spezialfall, als die Einelektronen MOs schon SCF-MOs sind und alle einfach angeregten Konfigurationen berücksichtigt werden. Von den Energieniveaus eines Perimeters sind bei ungradzahligen Ringen das unterste Niveau nicht entartet, alle höheren aber zweifach entartet. Entsprechend der Entartung sind beim Tropylium-Kation alle vier antibindenden Niveaus in die Rechnung miteinbezogen worden. In der Tabelle sind zwölf Uebergänge eingetragen, von denen je zwei energetisch gleich sind.

Tabelle 8 Tropylium-Kationen

i	Tropylium-Kation		Benztropylium-Kation			Naphthotropylium-Kation		
	$\Gamma$	$\epsilon_i = \Delta\epsilon_i$	$\Gamma$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$	$\Gamma$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$
0		-		-0,03	-		-0,05	-
1	E <sub>3</sub>	4,68	B	2,96	2,99	B	1,91	1,96
2		4,68	A	3,71	3,74	A	3,06	3,11
3	E <sub>1</sub>	6,18	A	4,24	4,27	A	3,35	3,39
4		6,18	B	4,65	4,68	B	3,71	3,75
5	E <sub>2</sub>	7,49	B	5,53	5,56	B	4,44	4,49
6		7,49	A	5,97	6,00	B	4,79	4,84
7	E <sub>3</sub>	8,76	B	6,40	6,43	A	5,04	5,09
8		8,76	A	7,00	7,03	A	5,55	5,59
9	E <sub>2</sub>	9,54	B	7,67	7,70	B	6,12	6,16
10		9,54						
11	E <sub>3</sub>	11,04						
12		11,04						

i	1, 2; 3, 4-			1, 2; 4, 5-		
	$\Gamma$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$	$\Gamma$	$\epsilon_i$	$\Delta\epsilon_i$
0		-0,04	-		-0,02	-
1	A	2,67	2,71	A	2,67	2,70
2	B	2,78	2,82	B	3,12	3,15
3	A	3,94	3,98	B	3,62	3,65
4	B	4,01	4,05	B	3,88	3,90
5	A	4,59	4,63	A	4,52	4,54
6	B	5,16	5,20	A	4,89	4,91
7	A	5,79	5,83	B	5,49	5,52
8	B	5,88	5,92	A	6,19	6,21
9	B	6,66	6,70	A	6,44	6,47

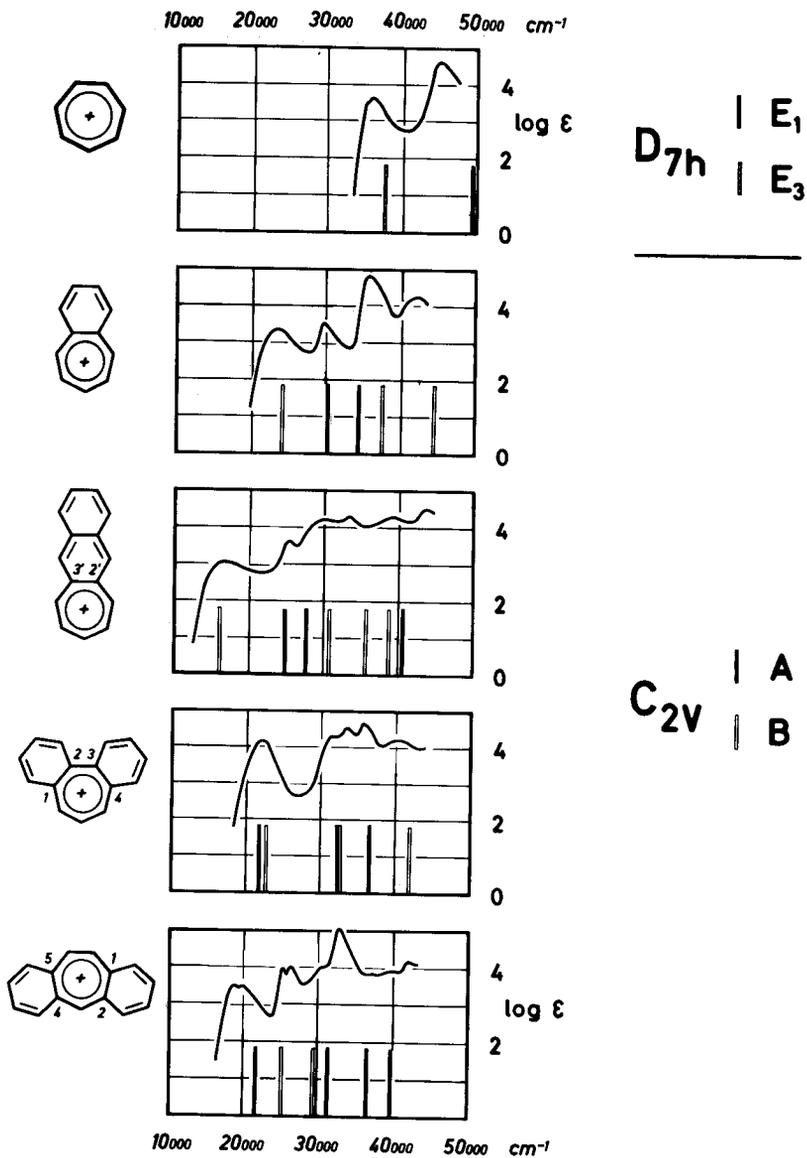


Fig. 7

Zusammenfassend darf gesagt werden, dass die Lage der ersten drei bis vier langwelligen Banden durch das reduzierte Verfahren befriedigend berechnet werden kann. Auch die Polarisationsrichtung wird, soweit eindeutige experimentelle Daten vorliegen, im allgemeinen korrekt wiedergegeben.

Es ist dagegen nicht zu erwarten, dass die berechneten höheren Uebergänge sehr bedeutungsvoll sind, da durch die Beschränkung in der Zahl der Konfigurationen eine gewisse willkürliche Auswahl getroffen wird. Im allgemeinen werden nämlich die vernachlässigten Konfigurationen B-G oder F-K energiemässig tiefer liegen als die Konfiguration D-I, die in der Rechnung enthalten ist. Ebenso werden bei diesen höheren Uebergängen die nicht berücksichtigten zweifach angeregten Konfigurationen zunehmend an Bedeutung gewinnen. Andererseits ergibt die Rechnung mit einer grösseren Zahl von Konfigurationen im interessierenden Spektralbereich im allgemeinen eine enge Folge meist symmetrieverbotener Uebergänge deren Bedeutung fraglich ist.

Diese Faktoren müssen natürlich in der Beurteilung der Methode berücksichtigt werden, doch zeigen die Beispiele, dass das reduzierte Verfahren nach Pople, Parisser und Parr in der Lage ist, die Spektren aromatischer und ungesättigter Systeme im leicht zugänglichen Teil des UV mit einem Minimum an Ausgangsinformationen zu interpretieren. Wesentlich erscheint uns, dass ein einziger Parametersatz auf die verschiedenartigsten Systeme angewendet werden darf. Die Frage bleibt dabei offen, ob der hier verwendete Satz optimal sei, vor allem auch deshalb, weil sich ein eindeutiges Kriterium für dessen Beurteilung nicht definieren lässt.

## 5. PROGRAMM FUER DIE IBM 1620

### 5.1. Maschinenausrüstung

Die Programmlogik wird wesentlich mitbeeinflusst durch den Typ des zur Verfügung stehenden Rechenautomaten. Bei der IBM 1620 unseres Institutes handelt es sich um eine volltransistorisierte, relativ langsame Klein-Anlage mit Konsolschreibmaschine und Karten-Ein- und Ausgabe. Ihr Kernspeicher umfasst 20000 einzeln adressierbare Ziffern, wobei eine Instruktion 12 Stellen belegt, während die Wortlänge variabel ist. Von den Zusatzeinrichtungen benutzt das in SPS (Symbolic Programming System) geschriebene Programm die indirekte Adressierung und die Move-Flag Instruktion.

### 5.2. Programmaufbau

Das RPPV-Programm erfüllt eine Reihe von Anforderungen:

- a) Neben der Vollautomatisierung des reduzierten Verfahrens kann, mit zusätzlichen Eingabedaten, eine vollständige Rechnung nach Pariser und Parr durchgeführt werden.
- b) Die Parameter  $\beta'_{\mu\nu}$  und  $\gamma'_{12}$  werden flexibel gehalten, indem sie als konstant linear oder, nach Ansatz (20), quadratisch von  $P_{\mu\nu}$  abhängig eingegeben werden können.
- c) Es werden wahlweise Singulett- oder Triplett-Konfigurationen behandelt (Steuerung durch Konsolschalter 4).
- d) Das Programm soll die Behandlung von Systemen mit Heteroatomen erlauben. Dies bedingt, dass für einzelne Zentren oder Bindungen Parameter eingegeben werden können, die vom normalen Satz abweichen.
- e) Die C.I.-Matrix wird auf der Konsolschreibmaschine geschrieben und unmittelbar anschliessend diagonalisiert. Die Uebergangsennergien  $\Delta \epsilon_i = \epsilon_i - \epsilon_0$ , die Eigenwerte  $\epsilon_i$  und Eigenvektoren  $c_{i,JT}$  werden darauf in Tabellenform herausgeschrieben. Zusätzlich kann die Ausgabe auch auf Karten erfolgen.
- f) Ohne Neueingabe der Parameter können mehrere Probleme hintereinander durchgerechnet werden, wobei natürlich die Forderung nach möglichst kurzer Rechenzeit grösste Beachtung fand.

Als Kompromiss mit dem verfügbaren Speicherplatz können maximal 22-Zentrensysteme behandelt werden. Die C.I.-Matrix ist auf den Grad 10 festgelegt und umfasst neben der Grundkonfiguration  $\Psi_0$  die neun reinen angeregten Konfiguratio-

nen, in denen ein Elektron aus einem der drei besetzten Niveaus (D, E, F) in eines der unbesetzten (G, H, I) promoviert wird. Eine C. I. -Matrix beliebigen Grades kann durch mehrfache Anwendung des Programms erhalten werden, muss dann aber in einem separaten Eigenwertprogramm diagonalisiert werden.

Die Eingabedaten des reduzierten Verfahrens umfassen (vergl. 5. 5.):

1. Die Parameter  $\beta'_{\mu\nu}$ ,  $\gamma'_{11}$  und  $\gamma'_{12}$  mit je zwei Kennziffern.
2. Den Namen des Moleküls.
3. Die Zahl N der Zentren, NB der besetzten MOs und eine Codenummer.
4. Die Koeffizienten  $c_{J\mu}$  aller in  $\Psi_0$  besetzten MOs in der Reihenfolge  $\Psi_F$ ,  $\Psi_E$ ,  $\Psi_D \dots \Psi_{u. b.}$  und der drei unbesetzten MOs  $\Psi_G$ ,  $\Psi_H$ ,  $\Psi_I$ . Diese Koeffizienten sollten 6 Dezimalen (letzte Stelle gerundet) umfassen, da 5-stellige, wie aus der Tabelle von Coulson<sup>30)</sup>, zu hohe Rundungsfehler ergeben.
5. Die Bindungsmatrix B definiert durch die Elemente  $B_{\mu\nu} = 1$  für  $\mu$  und  $\nu$  gebunden, sonst  $B_{\mu\nu} = 0$ .

Die Formulierung des Problems geschieht über Matrizen und Vektoren, so dass leicht, durch zusätzliche Eingabe einzelner Matrixelemente, Parameter für Heteroatome und höhere  $\gamma$ -Terme verarbeitet werden können.

Die Elemente der C. I. -Matrix dürften bei einem mittelgrossen System ( $N = 10 - 15$ ) auf  $\pm 0,0002$  eV zuverlässig sein. Der relative Fehler der Uebergangsenergien sollte 1% nicht übersteigen, während die Koeffizienten mit einem höheren Fehler behaftet sind.

Die Organisation der Ausgabedaten lässt sich am einfachsten aus dem nachstehenden Beispiel (Fig. 8) ablesen:

6. 1. 1963

R P P V

CODE 00021212130T000

NR. 21 NAPHTHALIN

EINELEKTRONEN-ENERGIE

a)		F	E	D
	-	17036	- 23069	- 31609
		G	H	I
		17036	23069	31609

KONFIGURATIONS-WECHSELWIRKUNG

b)	F-G	F-H	F-I	E-G	E-H	E-I	D-G	D-H	D-I
	0000	0000	0000	0000	0000	3786	0000	- 3787	0000
	46681	0000	0000	0000	- 5760	0000	0000	0000	1986
		48993	0000	5574	0000	0000	0000	0000	0000
			63240	0000	0000	0000	5082	0000	0000
				48992	0000	0000	0000	0000	0000
					59079	0000	0000	0000	- 4048
						68153	0000	7286	0000
							63238	0000	0000
								68153	0000
									75105

UEBERGANGS-ENERGIE

c)	44881	55034	68789	43886	60473	61802	58625	75907	76914
----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

d)	- 0468	996210							
	000000	000000	000000	000000	000000	-061495	000000	061508	000000
	44413	000000							
	931878	000000	000000	000000	362556	000000	000000	000000	-012482
	54566	000000							
	000000	707138	000000	707075	000000	000000	000000	000000	000000
	68321	000000							
	000000	000000	707176	000000	000000	000000	707037	000000	000000
	43418	000000							
	000000	-707075	000000	707138	000000	000000	000000	000000	000000
	60005	000000							
	-344218	000000	000000	000000	894559	000000	000000	000000	285092
	61335	086976							
	000000	000000	000000	000000	000000	704430	000000	-704424	000000
	58157	000000							
	000000	000000	-707037	000000	000000	000000	707176	000000	000000
	75439	-000010							
	000000	000000	000000	000000	000000	707104	000000	707109	000000
	76446	000000							
	114527	000000	000000	000000	-261374	000000	000000	000000	958419

Fig. 8

Matrizelemente und Energie-Eigenwerte (a b c) erscheinen in der Darstellung  $\langle 2,4 \rangle^{31}$  wobei führende Nullen vor dem Komma unterdrückt werden. Die Koeffizienten der Tabelle (d) sind in der Darstellung  $\langle 0,6 \rangle$  angegeben. Zu den einzelnen Angaben des Beispiels ist zu bemerken:

a): Einelektronen-Energien. Diese Werte wurden aus den eingegebenen LCAO-MOs  $\Psi_D$  bis  $\Psi_I$  entsprechend der Vorschrift

$$E_J = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{J\mu} c_{J\nu}^{\beta} \epsilon_{\mu\nu}$$

in eV berechnet.

b): Konfigurationswechselwirkung. Diese Tabelle stellt die obere Hälfte der symmetrischen C. I. -Matrix dar. Das Element  $\langle \Psi_0 | \mathfrak{H} | \Psi_0 \rangle$  auf das sich die Elemente der Hauptdiagonalen beziehen wurde ausgelassen. Die Nummerierung der Kolonnen, d. h. die Symbole vom Typus J - T entsprechen den angeregten Konfigurationen.

c): Uebergangs-Energie. Die Diagonalisierung der unter b) angegebenen Matrix liefert einen hybriden Grundzustand  $\chi_0$ , welcher relativ zur Ausgangskonfiguration  $\Psi_0$  eine Energiedepression von  $\epsilon_0$  aufweist und neun angeregte hybride Zustände  $\chi_1$  bis  $\chi_9$ , deren Energie  $\epsilon_1$  bis  $\epsilon_9$  betragen. Die Uebergangenergien  $\Delta \epsilon_i$  bedeuten dann die Differenz  $\Delta \epsilon_i = \epsilon_i - \epsilon_0$ . Sie liefern über die Bohr'sche Beziehung  $\tilde{\nu}_i = \frac{\Delta \epsilon_i}{hc}$  Voraussagen für die Lage  $\tilde{\nu}_i$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der betreffenden Absorptionsbanden.

d): Die Liste der Energien  $\epsilon_0$  bis  $\epsilon_9$  der hybriden Zustände  $\chi_0$  bis  $\chi_9$  und der entsprechenden Koeffizienten der Linearkombinationen

$$\chi_i = c_{i,0} \Psi_0 + c_{i,FG} \Psi_F^{-1} \Psi_G + \dots + c_{i,DI} \Psi_D^{-1} \Psi_I$$

ist in der folgenden Anordnung wiedergegeben:

$$\begin{matrix} \epsilon_i & c_{i,0} \\ c_{i,FG} & c_{i,FH} & c_{i,FI} & c_{i,EG} & c_{i,EH} & c_{i,EI} & c_{i,DG} & c_{i,DH} & c_{i,DI} \end{matrix} \quad (32)$$

### 5.3. Blockschema und Flussdiagramm

Die Programmierdetails sind aus der Programmliste ersichtlich. Auf eine zusätzliche Beschreibung der an das RPPV anschliessenden Ausgabeorganisation und des Diagonalisierungsprogramm HS 4 wurde verzichtet. Die wichtigsten Bezeichnungen und ihre korrespondierenden Symbole seien hier zusammengestellt:

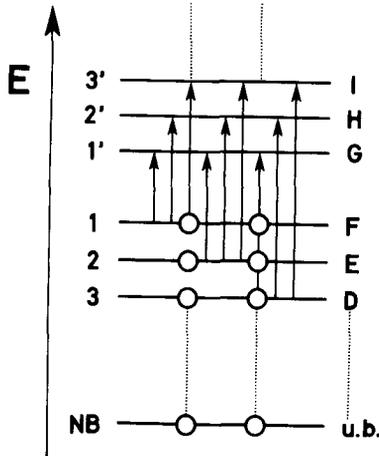
$N$  = Zahl der AOs

$NB$  = Zahl der in  $\Psi_0$  2-fach besetzten MOs  
 (2 NB = Zahl Elektronen des  $\pi$ -Systems)

griechische Indizes  $\mu, \nu = 1, 2, \dots, N$  Laufindizes über AOs

lateinische "  $I, J, \dots$  (ungestrichen) besetzte MOs  
 $K', L', \dots$  (gestrichen) unbesetzte MOs

Indexmodifikationen erscheinen meist direkt als Adressmodifikationen, wobei parallel dazu die Zähler  $Z, Z_1$  bis  $Z_4$  mitlaufen. Die Symbole  $AD^{**}$  beziehen sich dabei auf die Anfangsadresse (Feldadresse des ersten Elements) eines Arrays. Es wird die folgende schematische Anordnung der MOs vorausgesetzt:



Die Koeffizienten  $c_{J\mu}$  eines MOs  $\psi_J$  sind zu einem Vektor

$$C_J = \begin{pmatrix} c_{J1} \\ c_{J2} \\ \vdots \\ c_{J\mu} \\ c_{JN} \end{pmatrix}$$

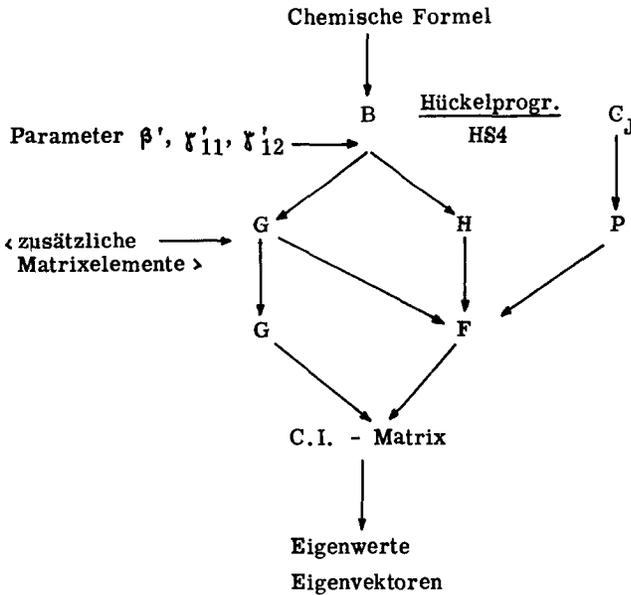
zusammengefasst.

Von den Matrizen

- B Bindungsmatrix
- P Bindungsordnungsmatrix
- H  $H^{\text{core}}$  - Matrix
- F SCF-Matrix
- G Elektronenwechselwirkungsmatrix

belegen B und H bzw. P und F je denselben Speicherplatz.

Ihre Beziehungen untereinander sind durch das folgende Diagramm gegeben:



Die Komponenten des Vektors  $VQ$  sind die Ladungsdichten bzw. die Ausdrücke  $(P_{\mu\mu} - 1)/2$ . Die Produktvektoren in  $PV_i$  sind wie folgt definiert:

$$\text{in PV1} \quad C_{JK'} = \begin{pmatrix} C_{J1} \cdot C_{K'1} \\ \vdots \\ C_{J\mu} \cdot C_{K'\mu} \\ \vdots \\ C_{JN} \cdot C_{K'N} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} J = 1, 2, 3 \\ K' = 1', 2', 3' \end{array}$$

$$\text{in PV2} \quad C_{JI} = \begin{pmatrix} C_{J1} \cdot C_{I1} \\ \vdots \\ C_{J\mu} \cdot C_{I\mu} \\ \vdots \\ C_{JN} \cdot C_{IN} \end{pmatrix} \quad J, I = 1, 2, 3$$

$$\text{in PV3} \quad C_{K'L} = \begin{pmatrix} C_{K'1} \cdot C_{L'1} \\ \vdots \\ C_{K'\mu} \cdot C_{L'\mu} \\ \vdots \\ C_{K'N} \cdot C_{L'N} \end{pmatrix} \quad K', L' = 1', 2', 3'$$

Als Ein- oder Zwei-Elektronenintegrale über MOs treten auf:

$$F_{KL} = \tilde{C}_K F C_L$$

Mit  $K = 1, 2, 3$  und  $L = 1', 2', 3'$  wird  $\sqrt{2} F_{KL}$  in  $VW$  (Kreuzterme mit der Ausgangskonfiguration) gespeichert.

FIB enthält die Ausdrücke mit  $K, L = 1, 2, 3$  und FIA diejenigen mit  $K, L = 1', 2', 3'$ .

$$G_{KL, MN} = \tilde{C}_{KL} G C_{MN}$$

Diese Ausdrücke mit  $K, M = 1, 2, 3$  und  $L, N = 1', 2', 3'$  werden, mit 2 multipliziert, in  $MW$  (Wechselwirkungsmatrix der angeregten Konfigurationen) und die Terme mit  $K, L = 1, 2, 3$  und  $M, N = 1', 2', 3'$  im Zwischenspeicher  $GI$  gespeichert.

## BLOCKSCHEMA

### Hauptprogramm

#### Block 1 : READ Parameter, Code

PRINT Tabellenkopf

Zwei Karten enthalten die Problemparameter: das Resonanzintegral  $\beta'_{\mu\nu}$  als Funktion von  $P_{\mu\nu}$  beziehungsweise die beiden Elektronenwechselwirkungsintegrale  $\gamma'_{11}$  und  $\gamma'_{12}$ , wovon  $\gamma'_{12}$  ebenfalls in Funktion von  $P_{\mu\nu}$  eingegeben werden kann. Es folgen eine alphabetische Karte mit dem Namen der Verbindung und eine numerische, die N, NB und eine 15-stellige Codenummer enthält. Die 6.-11. Stelle des Codes wird durch die drei zweistelligen Kennziffern der Parameter ersetzt.

Auf der Schreibmaschine wird anschliessend der Tabellenkopf mit Datum, Titel, Code und Verbindungsnamen herausgeschrieben.

#### Block 2 : READ Hückelkoeffizienten, Bindungsmatrix

Die Koeffizientensätze müssen geordnet eingelesen werden und zwar zuerst die der drei besetzten Niveaus F, E, D, aus denen ein Elektron promoviert werden soll, dann die restlichen besetzten. Anschliessend folgen die Sätze G, H, I der Niveaus, in die das Elektron angeregt wird. Durch diese Anordnung kann beliebig festgelegt werden, welche angeregten Zustände zu berechnen sind.

Der letzte Befehl dieses Blockes ist der Aufruf der Lesesubroutine für Matrixelemente, welche die Bindungsmatrix B (formal identisch mit der Hückel-Matrix) einliest.

#### Block 3 : COMPUTE Bindungsordnung

Matrizen P, H, G, Vektor VQ

In dieser Programmsequenz wird die allgemeine Bindungsordnung berechnet und als  $P_{\mu\nu}/2$  gespeichert. Parallel dazu wird für das Indexpaar  $(\mu, \nu)$  in der Matrix B getestet, ob eine Bindung vorliegt. Ist  $B_{\mu\nu} = 1$ , so werden  $\beta'_{(P_{\mu\nu})}$  und  $\gamma'_{12(P_{\mu\nu})}$  mit Hilfe eines Horner-Schemas berechnet und in den Matrizen H bzw. G gespeichert. Der Grad der Funktionen kann dabei 0, 1 oder 2 sein je nachdem ob 1, 2 oder 3 Koeffizienten zum Horner-Schema mit anschliessender † auf den Parameterkarten eingegeben wurden.

Für  $\mu = \nu$  wird im Vektor VQ die Ladungsdichte  $(P_{\mu\mu} - 1)/2$  und in der Matrix G der Diagonalterm  $\gamma'_{11}$  erzeugt. Liegt keine  $\mu\mu$  Bindung vor, d. h. ist  $B_{\mu\nu} = 0$  ( $\mu \neq \nu$ ), so wird  $G_{\mu\nu}$  und  $H_{\mu\nu}$  gleich Null gesetzt. Ein zweiter Aufruf der Leseroutine (Label HETP) erlaubt an dieser Stelle Matrixelemente von H, G oder P durch Werte von Karten zu ersetzen. Damit kann zum Beispiel durch Eingabe aller höheren  $\gamma$ -Terme ( $\gamma_{13}$  u. s. w.) eine vollständige Rechnung nach Pariser und Parr durchgeführt werden. Enthält das System ein Heteroatom in Stellung S, so können die entsprechenden Parameter  $H_{\varphi\varphi} = U_{\text{Het}} - U_c$ ;  
 $H_{\varphi\mu} = \beta'_{c\text{-Het}}$ ;  $\delta'_{\varphi\varphi} = \gamma'_{11\text{Het}}$ ;  $\gamma'_{\varphi u} = \gamma'_{c\text{-Het}}$   
 und eine Core-Ladung  $Z_{\varphi}^c$  eingegeben werden, sofern diese von 1 verschieden ist.

Block 4 : COMPUTE Hückel-Einelektronenenergie

Die Einelektronenenergien von D, E, F bzw. G, H, I werden aus den Koeffizienten und der Matrix H berechnet und herausgeschrieben. Diese Energiewerte sind für den weiteren Rechnungsgang bedeutungslos, liefern aber auf einfachste Weise einen ausgezeichneten Test auf die Richtigkeit der Bindungsmatrix und sechs der Koeffizientensätze. Anschliessend erfolgt die Entscheidung (SSW 4), ob Singulett- oder Triplett-Konfigurationen zu behandeln sind.

Block 5 : COMPUTE F-Matrix

Die Elemente der Matrix F werden nach den Formeln (9, 10) aufgebaut, wobei noch eine triviale Umformung von (9) zweckmässig ist:

$$F_{\mu\mu} = \underbrace{U_{\mu\mu} + Z_{\mu}^c \gamma_{\mu\mu}}_{\text{in } H_{\mu\mu} \text{ gespeichert}} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\sigma} \underbrace{(P_{\sigma\sigma} - Z_{\sigma}^c)}_{\text{(alle) VQ } (\sigma)} \gamma_{\mu\sigma}$$

Block 6 : COMPUTE Wechselwirkungsterme (VW) mit Ausgangskonfiguration

Unter Label EW1 wird zuerst die Speicherregion der C. I. -Matrix auf 6-stellige Nullen gelöscht.

In enger Verschachtelung werden mit Hilfe der arithmetischen Subroutinen die Kreuzterme mit der Ausgangskonfiguration  $\sqrt{2} F_{JK}$ , und die Produktvektoren aus PV1 berechnet und gespeichert. Bei der Behandlung von Triplett-Konfigurationen wird dieser Teil des Blocks 6 übersprungen.

Block 7 : COMPUTE Produktvektoren PV2, PV3

F-Integrale aus der C.I.-Matrix (MW)

Analog zur Sequenz in Block 6 werden die Produktvektoren aus PV2 und PV3 sowie die F-Integrale aus FIB und FIA in Zwischenspeichern entwickelt.

Block 8 : COMPUTE G-Integrale

In den zwei Teilen GI1 bzw. MGI1 werden in systematischer Weise die G-Integrale

$$G_{KL, MN} = \tilde{C}_{KL} G C_{MN}$$

bestimmt. Für die Berechnung der Wechselwirkung von Triplettkonfigurationen wird der erste Teil (GI1) übersprungen.

Block 9 : COMPUTE C.I.-Matrix

Diese Programmsequenz stellt aus den verschiedenen Zwischenresultaten die Elemente der C.I.-Matrix zusammen.

Block 10: PRINT, PUNCH C.I.-Matrix

Die resultierende 10x10-Matrix wird auf der Schreibmaschine und wahlweise auch auf Karten (SSW 2 on) herausgegeben. Gleichzeitig geschieht die Vergrößerung der Felder von 6 auf 10 Stellen und die Umspeicherung in das modifizierte Eigenwert- Eigenvektorprogramm HS 4.

Blöcke

11 - 19 : Jacobiprogramm HS 4

COMPUTE Eigenwerte und Eigenvektoren

Dieser Programmteil wurde freundlicherweise von Herrn P. Straub zur Verfügung gestellt und soll hier nicht näher beschrieben werden.

Die symmetrische C.I.-Matrix vom Grad 10 wird nach dem üblichen Jacobi verfahren diagonalisiert.

Block 20: PRINT, PUNCH Eigenwerte und Eigenvektoren

Unter dem Titel UEBERGANGS-ENERGIE werden in einer Zeile die Differenzen  $\epsilon_i - \epsilon_0$  aufgelistet. Die daran anschliessende Tabelle enthält auf je einer Doppelzeile (vergl. Beispiel):

1. Zeile Eigenwert in  $\langle 2, 4 \rangle$  eV (führende Nullen vor dem Komma werden eliminiert) und den Koeffizienten von  $\Psi_0$  in  $\langle 0, 6 \rangle$  falls  $E_0 \neq 0$

2. Zeile Koeffizienten der 9 angeregten Konfigurationen in  $\langle 0, 6 \rangle$ .  
Ist SSW 3 on, so werden die Eigenwerte und Vektoren auch auf Karten ausgegeben.

### Subroutinen

#### Blöcke

#### 21 - 23 : Arithmetische Subroutinen

SUB1 multipliziert einen Zeilenvektor V1 mit einer symmetrischen Matrix und speichert den resultierenden Vektor in VPM. Ist die Adresse des Kolonnenvektors V2 ADV2 = 0, erfolgt Rücksprung ins Hauptprogramm, andernfalls schliesst unmittelbar SUB2 an, wo VPM mit V2 multipliziert wird. Der resultierende Wert wird gerundet und erscheint in Darstellung  $\langle 2, 4 \rangle$  im Speicher SUM-2. Die Anfangsadressen ADV1, ADV2 und ADM der Vektoren, bzw. der Matrix werden durch das Hauptprogramm gesetzt. SUB3 wird in den Blöcken 6 und 7 benutzt und speichert in den PVi die Produkte der Komponenten von V1 und V2 mit demselben Laufindex.

#### Block 24: Leseroutine für Matrixelemente

Die Leseroutine liest und speichert Matrixelemente von einer beliebigen Anzahl Karten. Eine Leerkarte am Schluss bewirkt den Rücksprung in das Hauptprogramm. Die Identifikation der Matrix erfolgt durch 2 Buchstaben und zwar bedeuten

MH } Bindungsmatrix ( $1 = \bar{000001}$ )  
MK }  $H^{core}$  - Matrix in eV  $\langle 2, 4 \rangle$   
MG  $\gamma'_{\mu\nu}$  -Matrix " "  
MP Bindungsordnungsmatrix ( $P_{\mu\nu}/2$  in  $\langle 0, 6 \rangle$ )  
QE Core-Ladung  $Z^c$  in VQ in Elementarladungen  $\langle 2, 4 \rangle$

Mit Ausnahme von QE wird das durch  $(\mu, \nu)$  charakterisierte Matrixelement durch den Wert auf der Karte substituiert.

Wird dagegen von einer QE-Karte eine von 1 verschiedene Core-Ladung  $Z^c_{\varphi}$  eingegeben, so hat das eine Modifikation von Speicherdaten zur Folge: Im Vektor VQ wird das Element  $(P_{\varphi\varphi} - 1)/2$  durch  $(P_{\varphi\varphi} - Z^c_{\varphi})/2$  ersetzt und zum Matrixelement  $H_{\varphi\varphi}$  der Term  $(Z_{\varphi\varphi} - 1) \delta'_{\varphi\varphi}$  addiert. Diese QE-Karten müssen deshalb unmittelbar vor der sequenzbrechenden

Leerkarte eingeordnet werden, während die Reihenfolge der übrigen Karten beliebig ist.

Blöcke

25 - 27 : **Ausgabesubroutinen**

Diese Routinen enthalten die Organisation der Ausgabe der Daten (Vorzeichen, Unterdrückung der führenden Nullen vor dem Komma) in Tabellenform, sowie die Zeilenschaltung mit Zähler und mehrfaches Tabulieren.

Blöcke

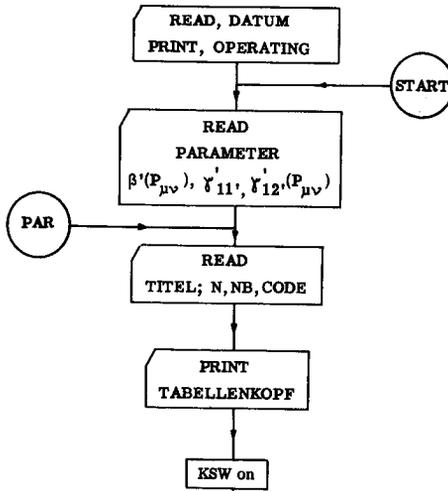
28 - 30 : **Symboltabelle**

Entsprechend den Erfordernissen des 1620-SPS müssen alle verwendeten Konstanten und Symbole mit Angabe der Stellenzahl in der Symboltabelle definiert werden. Durch Einfügen der verschiedenen DORG-Instruktionen wird erreicht, dass dieselbe Speicherregion in den verschiedenen Programmteilen durch verschiedene Symbole aufgerufen werden kann. Bei einiger Vorsicht erreicht man damit eine optimale Ausnützung des Speichers.

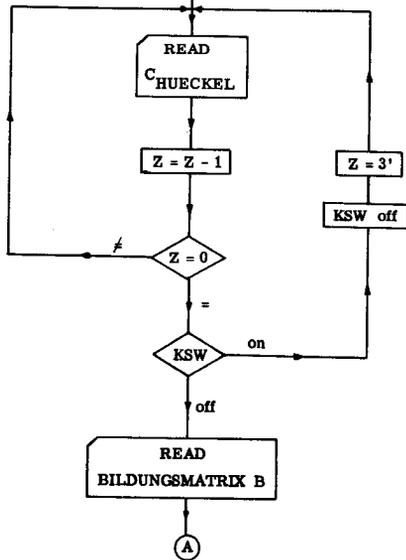
**Block 31: PRINT Bedienungs-Anweisungen**

Dieser Programmteil kann nur unmittelbar nach dem Laden des Programms benutzt werden, da er in den Datenfeldern liegt und deshalb während der Rechnung überschrieben wird. Nach der Meldung **DATUM EINGEBEN** hält die Maschine auf einem alphamerischen Lesebefehl und erwartet das Einlesen des Datums mit nachfolgender † von der Schreibmaschine. Nach dem Ausschreiben der Anweisungen für den Operateur stoppt die 1620 mit Op. Code 48. Durch Drücken der Starttaste wird dann der Ablauf des RPPV-Programms ausgelöst.

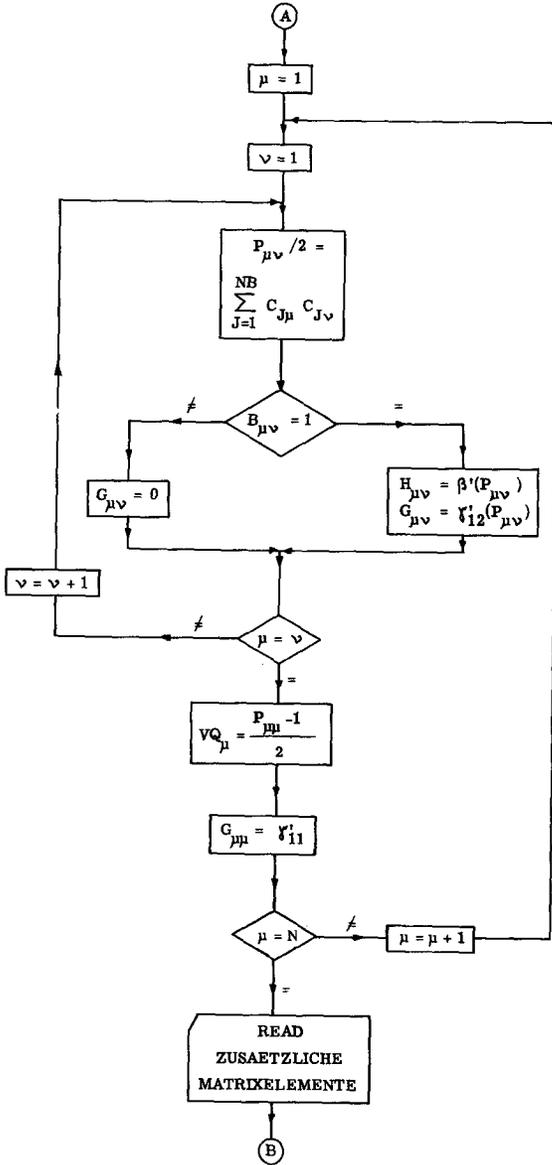
BLOCK 1



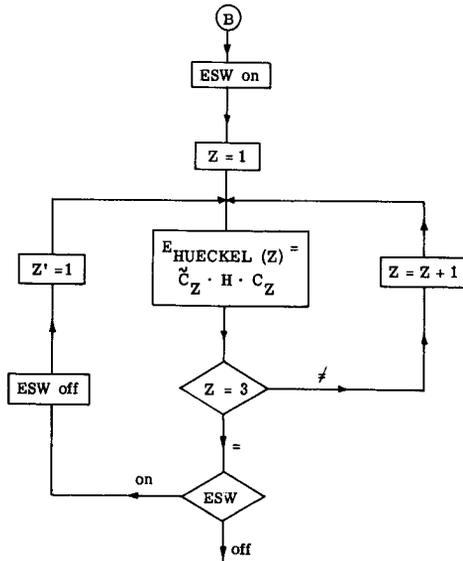
BLOCK 2



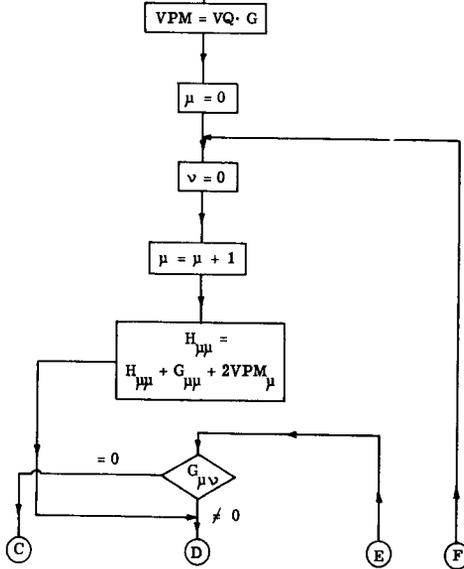
BLOCK 3

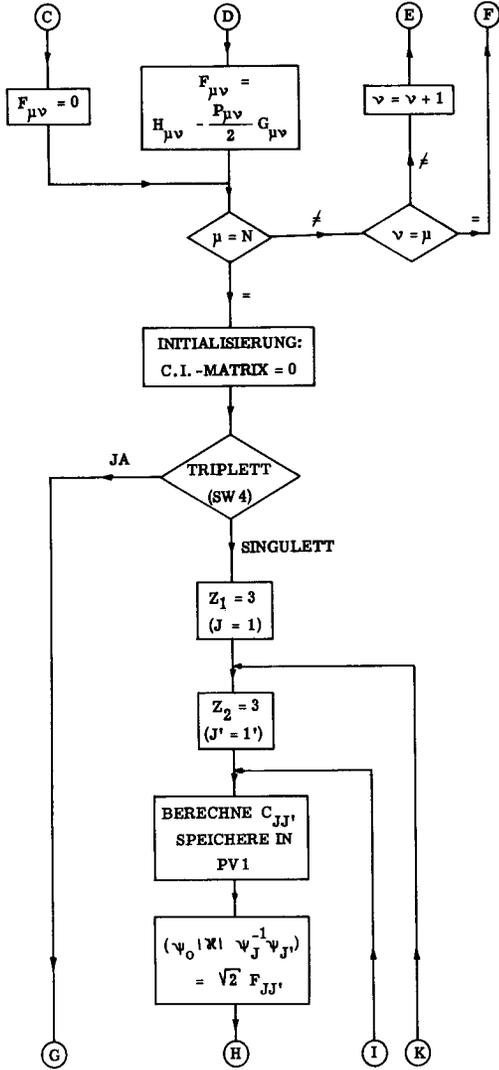


BLOCK 4

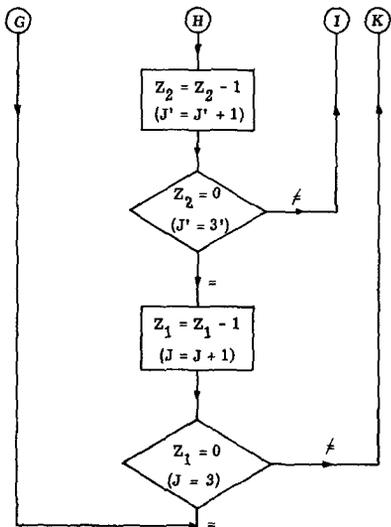


BLOCK 5

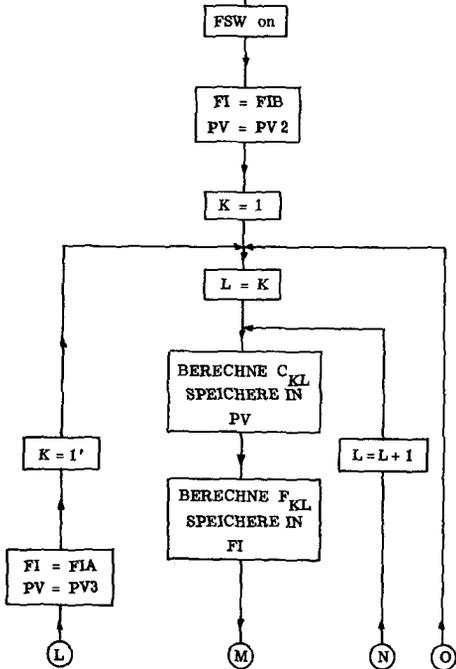




BLOCK 6



BLOCK 7



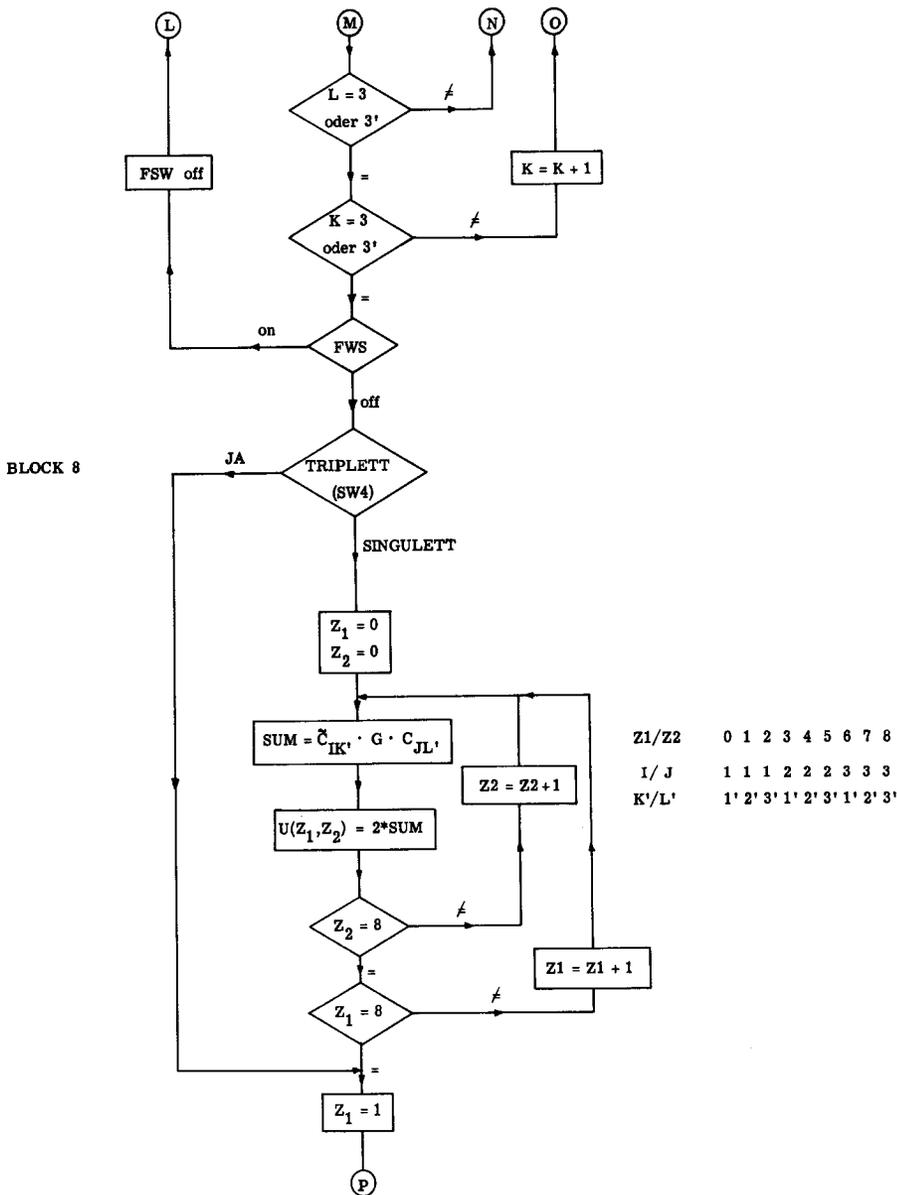
FI:

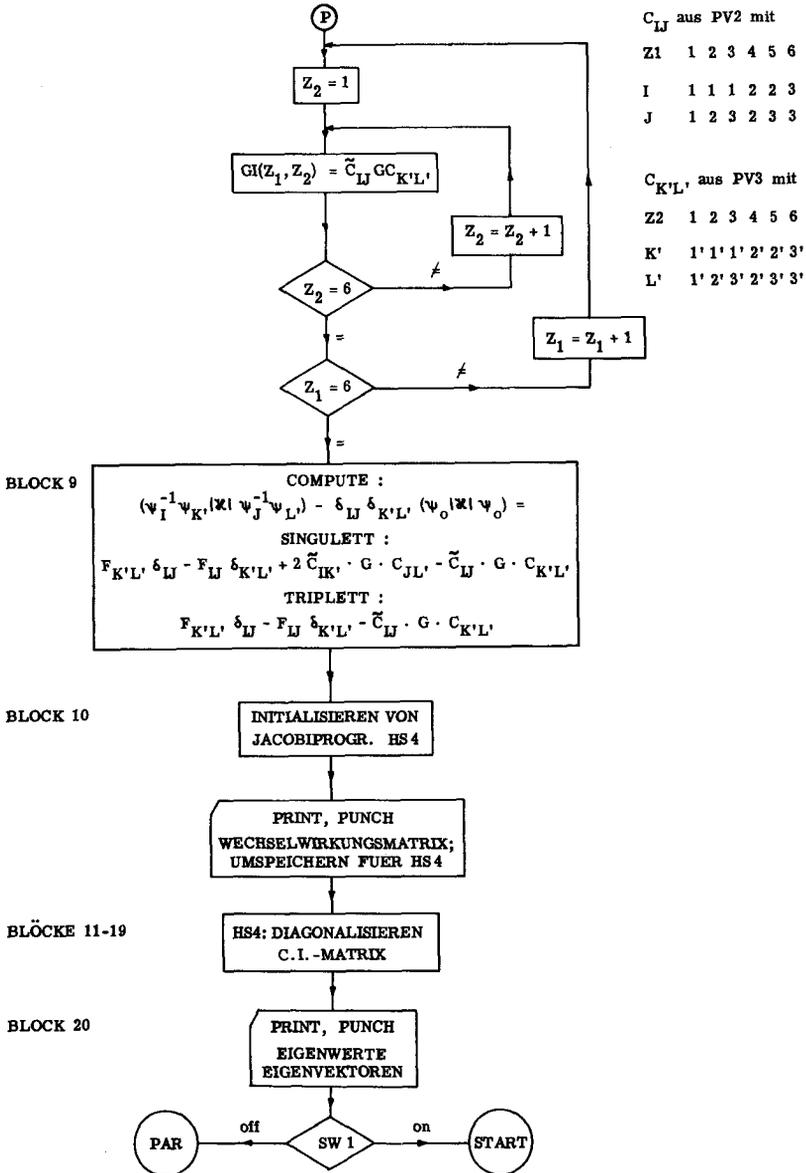
FIB

$F_{11} F_{12} F_{13} F_{22} F_{23} F_{33}$

FIA

$F_{1'1'} F_{1'2'} F_{1'3'} F_{2'2'} F_{2'3'} F_{3'3'}$





$C_{LJ}$  aus PV2 mit

Z1	1	2	3	4	5	6
I	1	1	1	2	2	3
J	1	2	3	2	3	3

$C_{K'L'}$  aus PV3 mit

Z2	1	2	3	4	5	6
K'	1'	1'	1'	2'	2'	3'
L'	1'	2'	3'	2'	3'	3'

### 5.4. Programmliste

```
*          * HAUPTPROGRAMM *
*
* BLOCK 1
* READ PARAMETER, CODE
01 010          DORG 402
01 020 START   RNCD INP
01 030          SF INP
01 040          TF CNR1-4,INP+1
01 050          TR BET,INP+2
01 060          RNCD INP
01 070          SF INP
01 080          TF CNR1,INP+3
01 090          CF CNR1-3
01 100          TR G11-5,INP+4
01 110 PAR     BTM WRL,4,10
01 120          BTM TAB-12,8,10
01 130          WATY DATUM
01 140          BTM WRL,2,10
01 150          RACD NAME
01 160          BNC4 **24
01 170          TR NAME + 2*68,TEXT7
01 180          BC2 **24
01 190          BNC3 **24
01 200          WACD NAME
01 210          RNCD INP
01 220          TF N,INP+1
01 230          TF NB,INP+3
01 240          TR CNR,INP+4
01 250          AM INP+1,1,10
01 260          M INP+1,N
01 270          TF RES,99
01 280          MM RES,5,10
01 290          SF 96
01 300          TF NM,98
01 310          TF CNR+10,CNR1
* PRINT TABELLENKOPF
01 320          BTM TAB+36,8,10
01 330          WATY TITEL
01 340          BTM WRL,3,10
01 350          BTM TAB+12,8,10
01 360          WATY TEXT4
01 370          WNTY CNR
01 380          BTM WRL,3,10
01 390          TBTY
01 400          WATY NAME
01 410          BTM WRL,5,10
*
* BLOCK 2
* READ HUECKEL-KOEFFIZIENTEN
02 010          TDM KSW2+1,1
02 020          TFM KO2+6,CB-5
02 030          TF Z1,NB
02 040 KO1     TFM ADA,INP
02 050          RNCD ADA,,6
02 060          AM ADA,73,10
02 070          TD KSW1+1,ADA,11
02 080 KSW1    B KO2
02 090          SM ADA,1,10
02 100          B KO1+12
02 110          DORG *-3
02 120 KO2     TR 0,INP
02 130          AM KO2+6,LS,9
```

```
02 140          SM  Z1,1,10
02 150          BP  KO1
02 160   KSW2   B    KO3-3*12
02 170          TDM KSW2+1,9
02 180          TFM Z1,3,10
02 190          TFM KO2+6,CA-5
02 200          B    KO1
02 210          DORG *-3
02 220          MM  NM,6,10
02 230          AM  99,MH
02 240          TFM **+30,MH-6
02 250   KO3   AM  **+18,6,10
02 260          TF  0,NUL6
02 270          C   *-6,99
02 280          BL  KO3
*          READ  BINDUNGSMATRIX
02 290          BTM LE1,1,10
*
*          BLOCK 3
*          COMPUTE BINDUNGSORDNUNG
*          MATRIZEN P, H, G
*          VEKTOR VQ
03 010   BO    TFM  ADA,VQ
03 020          TFM  H,MH
03 030          TFM  P,MP
03 040          TFM  G,MG
03 050          TFM  Z1,01,10
03 060          TFM  BO2+11,CB,
03 070   BO1   TFM  BO2+23,CB
03 080          TFM  Z2,01,10
03 090   BO2   TFM  V1,0
03 100          TFM  V2,0
03 110          TFM  Z3,01,10
03 120          TF  SUM,NUL9-1
03 130   BO3   M    V1,V2,611
03 140          MF  95,99
03 150          A   SUM,95
03 160          C   Z3,NB
03 170          BZ  BO4
03 180          AM  V1,LS,9
03 190          AM  V2,LS,9
03 200          AM  Z3,01,10
03 210          B   BO3
03 220          DORG *-3
03 230   BO4   AM  SUM-1,5,10
03 240          MF  SUM-2,SUM
03 250          TF  P,SUM-2,6
03 260          BD  **+36,H,11
03 270          TF  G,NUL6,6
03 280          B   BO5
*
03 290          TDM  HSW+1,1
03 300          TR  HOR-5,BET
03 310          TF  SUM,HOR
03 320   HO1   BNR  **+24,HOR+1
03 330          B   HSW
03 340          M   P,SUM,6
03 350          A   99,99
03 360          AM  94,5,10
03 370          MF  93,99
03 380          TF  SUM,93
03 390          TR  HOR-5,HOR+1
03 400          A   SUM,HOR
03 410          B   HO1
03 420          DORG *-3
03 430   HSW   B    BO5-12
```

```
03 440      TDM  HSW+1,9
03 450      TF   H,SUM,6
03 460      TR   HOR-5,GAM
03 470      B    HO1-12
03 480      DORG *-3
03 490      TF   G,SUM,6
03 500      BO5  AM  P,LW,10
03 510      AM  H,LW,10
03 520      C    Z1,Z2
03 530      BZ   BO6
03 540      AM  G,LW,10
03 550      AM  BO2+23,LW,10
03 560      AM  Z2,1,10
03 570      B    BO2
03 580      DORG *-3
03 590      BO6  TF   ADA,SUM-2,6
03 600      S    ADA,HALB,6
03 610      AM  ADA,LW,10
03 620      TF   G,G11,6
03 630      AM  G,LW,10
03 640      C    Z1,N
03 650      BZ   HETP
03 660      AM  BO2+11,LW,10
03 670      AM  Z1,1,10
03 680      B    BO1
03 690      DORG *-3
*          READ HETEROPARAMETER
03 700      HETP BTM  LE1,1,10
*
*          BLOCK 4
*          COMPUTE HUECKEL-EINELEKTRONEN-ENERGIE
04 010      WATY T4
04 020      BTM  WRL,2,10
04 030      A1  BTM  TAB+36,8,10
04 040      WATY TEXT1
04 050      BTM  WRL,1,10
04 060      BTM  TAB+36,8,10
04 070      EW2 TDM  ESW+1,1
04 080      TFM  ADM,MH
04 090      TFM  ADV1,CB
04 100      EW3 TFM  Z1,1,10
04 110      TF   ADV2,ADV1
04 120      BTM  SUB1,2,10
04 130      TF   DEPS,SUM-2
04 140      BTM  PRINT,0,10
04 150      TBTY
04 160      CM   Z1,03,10
04 170      BZ   ESW
04 180      AM  ADV1,LS,9
04 190      AM  Z1,01,10
04 200      B    EW3+12
04 210      ESW B    PR1
04 220      BTM  WRL,1,10
04 230      BTM  TAB+36,8,10
04 240      WATY TEXT2
04 250      BTM  WRL,1,10
04 260      BTM  TAB+36,8,10
04 270      TDM  ESW+1,9
04 280      TFM  ADV1,CA
04 290      B    EW3
04 300      DORG *-3
04 310      PR1 BTM  WRL,4,10
04 320      WATY TEXT5
04 330      TDM  FITA+13,1
04 340      TDM  G11+13,1
04 350      BNC4 KOR1-36
```

04 360 TDM FITA+13,9  
04 370 TDM G11+13,9  
04 380 WATY TEXT7  
04 390 BTM WRL,2,10  
04 400 WATY TEXT3  
04 410 BTM WRL,2,10

\*  
\* BLOCK 5  
\* COMPUTE F-MATRIX

05 010 KOR1 TFM ADV1,VQ,7  
05 020 TFM ADV2,0,7  
05 030 TFM ADM,MG,7  
05 040 BTM SUB1,1,10  
05 050 TFM H,MH,7  
05 060 TFM P,MP  
05 070 TFM G,MG,7  
05 080 TFM ADA,VPM  
05 090 TFM Z1,0,10  
05 100 KOR3 TFM Z2,0,10  
05 110 AM Z1,1,10  
05 120 A H,G,611  
05 130 A -H,-ADA  
05 140 A -H,-ADA  
05 150 AM ADA,6,10  
05 160 B \*\*36  
05 170 VORF1 C G,NUL6,6  
05 180 BZ VORF2  
05 190 M P,G,611  
05 200 AM 94,5,10  
05 210 MF 93,99  
05 220 TF P,H,611  
05 230 S P,93,6  
05 240 B \*\*24  
05 250 VORF2 TF P,NUL6,6  
05 260 AM G,LW,10  
05 270 AM P,LW,10  
05 280 AM H,LW,10  
05 290 VORF3 C Z1,N  
05 300 BZ EW1  
05 310 C Z2,Z1  
05 320 BZ KOR3  
05 330 AM Z2,1,10  
05 340 B VORF1  
05 350 DORG \*-3

\*  
\* BLOCK 6  
\* COMPUTE CI-TERME MIT GRUNDZUSTAND (VW)

06 010 EW1 TFM \*\*18,VW  
06 020 TF 0,NUL6  
06 030 CM \*-6,MW+480  
06 040 BZ FITA  
06 050 AM EW1+18,6,10  
06 060 B EW1+12  
06 070 DORG \*-3  
06 080 FITA TFM ADM,MP  
06 090 NOP FI6,,, B FUER TRIPLETT  
06 100 TFM AW+6,VW  
06 110 TFM ADPV,PV1  
06 120 TFM ADV1,CB  
06 130 TFM Z1,3,10  
06 140 FI1 TFM Z2,3,10  
06 150 TFM ADV2,CA  
06 160 BTM SUB1,2,10  
06 170 FI2 BTM SUB3,3,10  
06 180 M SUM-2,WUR2  
06 190 AM 95,5,10

06 200 MF 94,99  
06 210 SF 89  
06 220 AM AW+6,LW,10  
06 230 AW TF 0,94  
06 240 SM Z2,1,10  
06 250 BZ FI3  
06 260 AM ADV2,LS  
06 270 BTM SUB2,4,10  
06 280 B FI2  
06 290 DORG \*-3  
06 300 FI3 AM ADV1,LS  
06 310 SM Z1,1,10  
06 320 BP FI1

\*  
\* BLOCK 7  
\* COMPUTE PRODUKTVEKTOREN,  
\* F-INTEGRALE AUS CI-MATRIX

07 010 FI6 TDM FSW+1,1  
07 020 TFM ADPV,PV2  
07 030 TFM ADV1,CB  
07 040 TFM FI7+6,FIB  
07 050 FI2 TFM Z1,1,10  
07 060 FI4 TF Z2,21  
07 070 TF ADV2,ADV1  
07 080 BTM SUB1,4,10  
07 090 FI5 BTM SUB3,5,10  
07 100 FI7 TF 0,SUM-2  
07 110 AM \*-6,LW,10  
07 120 CM Z2,3,10  
07 130 BZ FI8  
07 140 AM Z2,1,10  
07 150 AM ADV2,LS  
07 160 BTM SUB2,6,10  
07 170 B FI5  
07 180 DORG \*-3  
07 190 FI8 CM Z1,3,10  
07 200 BZ FSW  
07 210 AM ADV1,LS  
07 220 AM Z1,1,10  
07 230 B FI4  
07 240 DORG \*-3  
07 250 FSW B G11  
07 260 TDM FSW+1,9  
07 270 TFM ADPV,PV3  
07 280 TFM ADV1,CA  
07 290 TFM FI7+6,FIA  
07 300 B FI2  
07 310 DORG \*-5

\*  
\* BLOCK 8  
\* COMPUTE G-INTEGRALE

08 010 GI1 TFM ADM,MG  
08 020 NOP MG11,,B FUER TRIPLETT  
08 030 TFM Z1,0,10  
08 040 TFM Z2,0,10  
08 050 TFM ADV1,PV1  
08 060 GI2 TF ADV2,ADV1  
08 070 MM Z1,9,10  
08 080 A 99,Z2  
08 090 TF RES,99  
08 100 MM RES,LW,10  
08 110 SF 95  
08 120 AM 99,MW  
08 130 TF G14+6,99  
08 140 GI3 BTM SUB1,10,10  
08 150 A SUM-2,SUM-2

```
08 160  GI4  A   0,SUM-2
08 170      CM  Z2,8,10
08 180      BZ  GI5
08 190      AM  GI4+6,LW,10
08 200      AM  ADV2,LS,9
08 210      AM  Z2,1,10
08 220      BTM SUB2,11,10
08 230      B   GI3+12
08 240      DORG *-3
08 250  GI5  CM  Z1,8,10
08 260      BZ  MGI1
08 270      AM  ADV1,LS,9
08 280      AM  Z1,1,10
08 290      TF  Z2,Z1
08 300      B   GI2
08 310      DORG *-3
08 320  MGI1 TFM  MGI4+6,GI
08 330      TFM  Z1,1,10
08 340      TFM  ADV1,PV2
08 350  MGI2 TFM  Z2,1,10
08 360      TFM  ADV2,PV3
08 370  MGI3 BTM  SUB1,11,10
08 380  MGI4 TF   0,SUM-2
08 390      AM  MGI4+6,LW,10
08 400      CM  Z2,6,10
08 410      BZ  MGI5
08 420      AM  ADV2,LS,9
08 430      AM  Z2,1,10
08 440      BTM SUB2,5,10
08 450      B   MGI4
08 460      DORG *-3
08 470  MGI5 CM  Z1,6,10
08 480      BZ  AN
08 490      AM  ADV1,LS,9
08 500      AM  Z1,1,10
08 510      B   MGI2
08 520      DORG *-3
*
* BLOCK 9
* COMPUTE WECHSELWIRKUNGS-MATRIX
09 010  AN   TFM  G,G1
09 020      TFM  FB,F1B
09 030      TFM  Z1,0,10
09 050  AW1  MM  Z1,180,9
09 040      TFM  Z2,0,10
09 060      AM  99,MW
09 070      TF  ADA,99
09 080      TFM  Z3,0,10
09 090      TFM  Z4,0,10
09 100      TFM  FA,FIA
09 110  AW2  MM  Z3,60,10
09 120      TF  W,ADA
09 130      A   W,99
09 140      S   W,G,611
09 150      S   W,FB,611
09 160      A   W,FA,611
09 170      AM  G,LW,10
09 180      AM  FA,LW,10
09 190      CM  Z3,2,10
09 200      BZ  AW4
09 210  AW3  AM  Z4,1,10
09 220      AM  W,LW,10
09 230      S   W,G,611
09 240      A   W,FA,611
09 250      AM  G,LW,10
09 260      AM  FA,LW,10
```

```

09 270      CM  Z4,2,10
09 280      BNZ AW3
09 290      AM  Z3,1,10
09 300      TF  Z4,Z3
09 310      B   AW2
09 320      DORG *-3
09 330  AW4  CM  Z1,2,10
09 340      BZ  PRI-12
09 350  AW5  AM  ADA,18,10
09 360      AM  Z2,1,10
09 370      AM  FB,LW,10
09 380      TFM Z3,0,10
09 390      TFM Z4,0,10
09 400      TF  W,ADA
09 410  AW6  S   W,FB,611
09 420      S   W,G,611
09 430      AM  G,LW,10
09 440      CM  Z3,2,10
09 450      BNZ AW7
09 460      CM  Z2,2,10
09 470      BNZ AW5
09 480      AM  Z1,1,10
09 490      TF  Z2,Z1
09 500      AM  FB,LW,10
09 510      B   AW1
09 520  AW7  AM  Z4,1,10
09 530      TF  Z,Z4
09 540      S   Z,Z3
09 550      MM  Z,LW,10
09 560      TF  W1,W
09 570      A   W1,99
09 580      TF  W2,W
09 590      MM  Z,54,10
09 600      A   W2,99
09 610      S   W1,G,611
09 620      S   W2,G,611
09 630      AM  G,LW,10
09 640      CM  Z4,2,10
09 650      BNZ AW7
09 660      AM  Z3,1,10
09 670      TF  Z4,Z3
09 680      AM  W,60,10
09 690      B   AW6
09 700      DORG *-3

```

```

*
* BLOCK 10
* PRINT, PUNCH CI-MATRIX

```

```

10 010      TFM  PRI+6,A
10 020  PRI  TF  A,FNUL
10 030      AM  PRI+6,10,10
10 040      CM  PRI+6,V+1000
10 050      BNP  PRI
10 060      TFM  EINH+6,V- 9
10 070  EINH TDM  V-9,1,11
10 080      AM  EINH+6,110,9
10 090      CM  EINH+6,V+1000
10 100      BNP  EINH
10 110      TDM  DRM
10 120      DC  1,-,*
10 130      TFM  OUT2+6 ,NULR+5
10 140  OUT2 TF  NULR,NUL6
10 150      AM  OUT2+6,6,10
10 160      CM  OUT2+6,NULR+65
10 170      BNP  OUT2
10 180      TDM  NULR+66
10 190      DC  1,-,*

```

```
10 200          TFM  STDI+6,A+10
10 210          TFM  STOF+6,OFF
10 220          TR   OUT,BLANC
10 230          BNC2 PR6
10 240          TFM  OUT+2,10,9
10 250          WNCD OUT
10 260 PR6      TFM  ZK1,1,9
10 270          TFM  ZK2,2,9
10 280          TFM  PR2+11,VW+6
10 290 PR2      TF   DEPS,VW+6
10 300          BTM  PUNCH,1,10
10 310          C    ZK2,ZK1
10 320          BE   STDI
10 330 STOF     TF   OFF,EL
10 340          AM  STOF+6,10,10
10 350          B    ENDST
10 360          DORG *-3
10 370 STD1     TF   A,EL
10 380          AM  STDI+6,10,10
10 390 ENDST    AM  PR2+11,6,10
10 400          CM  ZK2,10,9
10 410          BZ   PR3
10 420          TBTY
10 430          AM  ZK2,1,10
10 440          B    PR2
10 450          DORG *-3
10 460 PR3      CM  ZK1,10,9
10 470          BZ   PR5
10 480          AM  ZK1,1,10
10 490          BTM  WRL,1,10
10 500          TFM  ZK2,2,9
10 510 PR4      C    ZK2,ZK1
10 520          BNN  PR2
10 530          AM  ZK2,1,10
10 540          TBTY
10 550          AM  PR2+11,6,10
10 560          B    PR4
10 570          DORG *-3
10 580 PR5      TFM  ADROFF,OFF
10 590          TFM  N,10,9
10 600          BNC2 SWEEP-24
10 610          WNCD BLANC

*
* BLOECKE 11 - 19
* JACOBIPROGRAMM HS 4
* COMPUTE EIGENWERTE, EIGENVEKTOREN

11 010          TF   ZETA,TEN
11 020          B    BEGINN
11 030 SWEEP     TF   ADR,ADROFF
11 040          TF   SS,NULL
11 050 KONT      M    ADR,ADR,611
11 060          A    SS,99
11 070          AM  ADR,10,8
11 080          BNR  KONT,ADR,11
11 090          SM  SS,999,8
12 010          BNP  OUTEW
12 020 BEGINN   TFM  TAU,0,9
12 030          TFM  INDI,0,9
12 040          TFM  ADRI,A-10,7
12 050          TF   ADRIG,ADROFF
12 060          S    ADRIG-1,N
12 070 ZYKLI    AM  INDI,1,9
12 080          C    INDI,N
12 090          BE   LOOP
12 100          AM  ADRI,10,9
12 110          A    ADRIG-1,N
```

12 120		S	ADRIG-1,INDI
12 130		AM	ADRIG,10,9
12 140		TF	INDJ,INDI
12 150		TF	ADRIJ,ADRIG
12 160		TF	ADRJ,ADRI
12 170		SM	ADRIJ,10,9
12 180		TF	ADRJG,ADRIG
12 190	ZYKLJ	AM	INDJ,1,9
12 200		C	INDJ,N
12 210		BP	ZYKLI
12 220		AM	ADRJ,10,9
12 230		AM	ADRIJ,10,9
12 240		A	ADRJG-1,N
12 250		S	ADRJG-1,INDJ
12 260		AM	ADRJG,10,9
12 270		C	ADRIJ,ZERO,6
12 280		BE	ZYKLJ
13 010		TF	THETA,ADRJ,11
13 020		S	THETA,ADRI,11
13 030		MM	THETA,5,10
13 040		MF	98,99
13 050		SF	89
13 060		TF	79,NULL
13 070		TF	THETA,98
13 080		LD	89,THETA
13 090		D	80,ADRIJ,11
13 100		C	ZETA,79
13 110		BNH	ZYKLJ
13 120		CM	84,99999,7
13 130		BNH	WEAK
13 140		TFM	ADR,70,7
13 150		TFM	EXP,0,10
13 160		BD	**+48,ADR,11
13 170		AM	EXP,1,10
13 180		AM	ADR,1,10
13 190		B	*-36
13 200		SF	ADR,,6
13 210		AM	ADR,9,10
13 220		MF	ADR,89,6
13 230		TF	THETA,ADR,11
13 240		M	THETA,THETA
13 250		TFM	ADR,99,7
13 260		S	ADR,EXP
13 270		S	ADR,EXP
13 280		CF	80
13 290		TDM	79,0,11
13 300		AM	ADR,1,610
13 310		BTM	ROOT,88,7
13 320		A	88,THETA-1
13 330		MF	88,THETA
13 340		TF	T,88
13 350		TF	79,NULL
13 360		LD	89,ONE
13 370		D	80,T
13 380		TFM	ADR,69,7
13 390		A	ADR,EXP
13 400		SF	ADR,,6
13 410		AM	ADR,9,10
13 420		MF	ADR,T,6
13 430		TF	T,ADR,11
13 440		M	T,T
13 450		AM	81,1,10
13 460		SF	81
13 470		BTM	ROOT,90,7
13 480		TF	C,90
13 490		LD	90,ONE

13 500		D	90,C
13 510		TF	C,89
13 520		TF	ZERO1,ZERO
13 530		B	TRANS
13 540		DORG	*-3
14 010	WEAK	TF	C,CONST
14 020		TF	T,ONE
14 030		TF	ZERO1,THETA
14 040		MF	T,89
14 050		M	T,ZERO1
14 060		MF	ZERO1,99
14 070		BNF	**+36,ZERO1
14 080		CF	ZERO1
14 090		B	TRANS
14 100		SF	ZERO1
15 010	TRANS	M	C,T
15 020		MF	90,99
15 030		SF	81
15 040		TF	S,90
15 050		M	C,C
15 060		SF	81
15 070		TF	CC,90
15 080		M	S,S
15 090		SF	81
15 100		TF	SS,90
15 110		M	S,C
15 120		MF	90,99
15 130		SF	81
15 140		TF	SC,90
15 150		M	CC,ADRI,11
15 160		TF	H,99
15 170		M	SS,ADRJ,11
15 180		A	H,99
15 190		M	SC,ADRIJ,11
15 200		S	H,99
15 210		S	H,99
15 220		MF	H-9,H
15 230		SF	H-18
15 240		TF	HC,H-9
15 250		TF	H,99
15 260		A	H,99
15 270		M	CC,ADRJ,11
15 280		A	H,99
15 290		M	SS,ADRI,11
15 300		A	H,99
15 310		MF	H-9,H
15 320		SF	H-18
15 330		TF	ADRJ,H-9,6
15 340		TF	ADRI,HC,6
16 010		TF	ADRIJ,ZERO1,6
16 020		AM	TAU,1,10
16 030		TF	NB,INDI
16 040		SM	NB,1,10
16 050		BZ	MITTE
16 060		TFM	JG,1,9
16 070		TF	IF,ADROFF
16 080		SM	IF,10,10
16 090		A	IF-1,NB
16 100		TF	JF,ADROFF
16 110		A	JF-1,INDJ
16 120		SM	JF,20,9
16 130	ZYKL1	BTM	SUBR1
16 140		AM	JG,1,9
16 150		A	IF-1,N
16 160		A	JF-1,N
16 170		S	IF-1,JG

16 180		S	JF-1,JG
16 190		C	JG,INDI
16 200		BNE	ZYKL1
16 210	MITTE	AM	NB,2,9
16 220		TF	NC,INDJ
16 230		SM	NC,1,9
16 240		TF	JF,ADRIJ
16 250		A	JF-1,N
16 260		S	JF-1,INDI
16 270		SM	JF,10,9
16 280		TF	JG,NB
16 290		TF	IF,ADRIG
16 300	ZYKL2	C	JG,NC
16 310		BP	SENKR
16 320		BTM	SUBR1
16 330		AM	IF,10,9
16 340		AM	JG,1,10
16 350		S	JF-1,JG
16 360		A	JF-1,N
16 370		B	ZYKL2
16 380	SENKR	AM	NC,2,9
16 390		TF	IF,ADRIJ
16 400		AM	IF,10,9
16 410		TF	JF,ADRJG
16 420		TF	JG,NC
16 430	ZYKL3	C	JG,N
16 440		BP	EIGENV
16 450		BTM	SUBR1
16 460		AM	IF,10,9
16 470		AM	JF,10,9
16 480		AM	JG,1,9
16 490		B	ZYKL3
17 010	EIGENV	TFM	IF,V
17 020		TFM	JF,V
17 030		M	INDI,N
17 040		SF	96
17 050		A	IF-1,99
17 060		M	INDJ,N
17 070		SF	96
17 080		A	JF-1,99
17 090		S	IF-1,N
17 100		S	JF-1,N
17 110		TFM	JG,0,9
17 120	ZYKL4	BTM	SUBR1
17 130		AM	IF,10,9
17 140		AM	JF,10,9
17 150		AM	JG,1,9
17 160		C	N,JG
17 170		BNE	ZYKL4
17 180		B	ZYKLJ
17 190	LOOP	CM	TAU,0,9
17 200		BNE	LOOP1
17 210		C	ZETA,MAXZET
17 220		BP	AUS
17 230	LOOP1	M	N,N
17 240		S	99,N
17 250		SF	97
17 260		TF	ANA,99
17 270		MM	ANA,5,10
17 280		TF	ANA,98
17 290		LD	94,TAU
17 300		D	92,ANA
17 310		CM	92,70,7
17 320		BP	*+48
17 330		MM	ZETA,10,10
17 340		SF	90

```
17 350      TF  ZETA,99
17 360      B  SWEEP
17 370  AUS  H
17 380      B  SWEEP
18 010      DS  2
18 020  SUBR1 M  S,JF,11
18 030      TF  H,99
18 040      M  C,IF,11
18 050      S  99,H
18 060      MF  90,99
18 070      SF  81
18 080      TF  HC,90
18 090      M  S,IF,11
18 100      TF  H,99
18 110      M  C,JF,11
18 120      A  H,99
18 130      MF  H-9,H
18 140      SF  H-18
18 150      TF  JF,H-9,6
18 160      TF  IF,HC,6
18 170      BB
18 180      DORG *-9
19 010      DS  5
19 020  ROOT  TF  WURZ,ROOT-1,11
19 030      TF  WURZ2,ROOT-1,11
19 040      BNF  **26,ROOT-1,11
19 050      WATY WURNEG
19 060      H
19 070      DORG *-9
19 080      AM  WURZ-5,1,9
19 090      TFM  WUC,15,9
19 100  ROOT1 LD  90,WURZ2
19 110      D  90,WURZ
19 120      A  89,WURZ
19 130      TF  WURZ,89
19 140      MM  WURZ,05,10
19 150      SF  89
19 160      TF  WURZ,98
19 170      SM  WUC,1,9
19 180      BNZ  ROOT1
19 190      TF  ROOT-1,WURZ,6
19 200      BB
19 210      DORG *-9
19 220  WURZ  DS  10
19 230  WURZ2 DS  10
19 240  WUC   DS  3
19 250  WURNEG DAC 8,RAD NEG-
*
* BLOCK 20
* PRINT, PUNCH EIGENWERTE UND VEKTOREN
20 010  OUTEW BTM WRL,2,10
20 020      WATY TEXT6
20 030      BTM  WRL,2,10
20 040      TFM  OUT1+11,A+10
20 050  OUT1 TF  E,A+10
20 060      S  E,A
20 070      AM  OUT1+10,1,10
20 080      BTM  PRE,0,10
20 090      TBTY
20 100      CM  OUT1+11,OFF
20 110      BL  OUT1
20 120      BTM  WRL,4,10
20 130      TFM  ADA,A
20 140      TFM  ZK,1,10
20 150      TR  OUT,NULR
20 160      C  A,FNUL
```

20 170 BNZ OUT3  
20 180 TF OUT+11,NINE  
20 190 BTM ZER,0,10  
20 200 BTM WRL,1,10  
20 210 TFM ADV1,V+100  
20 220 TDM OUTSW+1,9  
20 230 B OUT4  
20 240 DORG \*-3  
20 250 OUT3 TDM OUTSW+1,1  
20 260 TFM ADV1,V  
20 270 OUT5 TR OUT,NULR  
20 280 TF E,ADA,11  
20 290 BTM PRE,0,10  
20 300 OUTSW B OUT6-12  
20 310 TBTY  
20 320 BTM PRV,9,1011  
20 330 AM ADV1,10,10  
20 340 OUT6 BTM WRL,1,10  
20 350 BTM PRV,9,10  
20 360 OUT4 BNC3 \*\*24  
20 370 WNC D OUT  
20 380 CM ZK,10,10  
20 390 BZ OUT7  
20 400 AM ZK,1,10  
20 410 AM ADA,10,10  
20 420 BTM WRL,1,10  
20 430 B OUT5  
20 440 DORG \*-3  
20 450 OUT7 BTM WRL,20,10  
20 460 BNC1 PAR  
20 470 B START  
20 480 DORG \*-3

\*  
\* \* SUBROUTINEN \*  
\*

\* BLOECKE 21 - 23  
\* ARITHMETISCHE SUBROUTINEN

21 010 DS 2  
21 020 SUB1 TF AN3+11,ADM  
21 030 TFM P,VPM  
21 040 TFM Z3,1,10  
21 050 AN3 TFM ME,0  
21 060 TF ZRES,NUL9  
21 070 TF V1,ADV1  
21 080 TFM Z4,1,10  
21 090 TEST2 C ME,NUL6,6  
21 100 BE TEST3  
21 110 M V1,ME,611  
21 120 MF 95,99  
21 130 A ZRES,95  
21 140 TEST3 C Z4,N  
21 150 BZ RE  
21 160 AM V1,LW,10  
21 170 C Z4,Z3  
21 180 BNN AN1  
21 190 AM ME,LW,10  
21 200 AN2 AM Z4,1,10  
21 210 B TEST2  
21 220 AN1 MM Z4,LW,10  
21 230 A ME,99  
21 240 B AN2  
21 250 DORG \*-3  
21 260 RE AM ZRES-1,5,10  
21 270 MF ZRES-2,ZRES  
21 280 SF ZRES-7  
21 290 TF P,ZRES-2,6

```
21 300 TEST4 C Z3,N
21 310 BN MOD1
21 320 CM ADV2,0,7
21 330 BNZ SUB2
21 340 BB
21 350 DORG *-9
21 360 MOD1 AM P,LW,10
21 370 MM Z3,LW,10
21 380 A AN3+11,99
21 390 AM Z3,1,10
21 400 B AN3
21 410 DS 2,*
22 010 SUB2 TFM P,VPM
22 020 TF V2,ADV2
22 030 TF SUM,NUL9
22 040 TFM Z3,1,10
22 050 AN6 M P,V2,611
22 060 MF 95,99
22 070 A SUM,95
22 080 C Z3,N
22 090 BZ RU
22 100 AM Z3,1,10
22 110 AM P,LW,10
22 120 AM V2,LW,10
22 130 B AN6
22 140 DORG *-3
22 150 RU AM SUM-1,5,10
22 160 MF SUM-2,SUM
22 170 SF SUM-7
22 180 BB
22 190 DORG *-5
23 010 DS 2
23 020 SUB3 TF V1,ADV1
23 030 TF V2,ADV2
23 040 TF PV,ADPV
23 050 TF Z3,N
23 060 AN4 M V1,V2,611
23 070 AM 94,5,10
23 080 MF 93,99
23 090 TF PV,93,6
23 100 AM PV,LW
23 110 AM V1,LW
23 120 AM V2,LW
23 130 SM Z3,1,10
23 140 BP AN4
23 150 AM ADPV,LS
23 160 BB
23 170 DORG *-9
*
* BLOCK 24
* LESEROUTINE FUER MATRIXELEMENTE
24 010 DS 3
24 020 LE1 RNCD INP
24 030 SF INP
24 040 LE DS 5,*
24 050 SF INP+2
24 060 AL DS 5,*
24 070 SF INP+4
24 080 DORG *-3
24 090 R DS 2
24 100 SL DS 2
24 110 CM INP+1,0,10
24 120 BP LADUNG
24 130 BN LEN
24 140 BB
24 150 DORG *-9
```

24 160	LADUNG	CM	INP+1,85,10	
24 170		BNZ	LEP	
24 180		TFM	AL,INP+11	
24 190		TF	ZRES,NUL9	
24 200		TF	ZRES-2,INP+9	
24 210		MF	ZRES,ZRES-2	
24 220		S	ZRES,KO-1	
24 230		TFM	11,MH	
24 240		TFM	I2,MG	
24 250		TFM	I3,VQ	
24 260	ANSCHL	TF	Z,AL,11	
24 270		SM	Z,1,10	
24 280		MM	Z,LW,10	
24 290		A	I3,99	
24 300		AM	AL,2,610	
24 310		M	Z,-AL	
24 320		TF	RES,99	
24 330		MM	RES,3,10	
24 340		SF	95	
24 350		A	11,99	
24 360		A	I2,99	
24 370		M	ZRES,I2,11	
24 380		SF	88	
24 390		AM	94,5,10	
24 400		MF	93,99	
24 410		A	11,93,6	
24 420		MM	ZRES,5,1011	
24 430		MF	98,99	
24 440		A	98,-I3	
24 450		SF	93	
24 460		CM	92,0,9	
24 470		BNZ	ERK	
24 480		TF	-I3,98	
24 490		AM	AL,4,10	
24 500		SM	INP+3,1,10	
24 510		BP	ANSCHL	
24 520		B	LE1	
24 530	ERK	WATY	FMELD	
24 540		H		
24 550	I1	DS	0,*-5	
24 560	I2	DS	0,*	
24 570		B	LE1	
24 580	I3	DS	0,*	
24 590	FMELD	DAC	23,LADUNGSDICHTE FRAGLICH	-
24 600	LEP	CM	INP+1,47,10	
24 610		BZ	LEB	
24 620		TFM	LEA+11,MH	
24 630		B	LE2	
24 640		DORG	*-3	
24 650	LEB	TFM	LEA+11,MG	
24 660		B	LE2	
24 670		DORG	*-3	
24 680	LEN	CM	INP+1,42,1011	
24 690		BZ	LEP+24	
24 700		TFM	LEA+11,MP	
24 710	LE2	TFM	AL,INP+13	
24 720		TF	SL,AL,11	
24 730		SF	R+1	
24 740		C	R,SL	
24 750		BN	LE3	
24 760		TF	LE1-1,R	
24 770		TF	R,SL	
24 780		TF	SL,LE1-1	
24 790	LE3	SM	R,1,10	
24 800		TF	LE,SL	
24 810		SM	LE,1,10	

```
24 820      M    LE,SL
24 830      A    99,R
24 840      A    99,R
24 850      TF   LE,99
24 860      MM   LE,3,10
24 870      SF   95
24 880  LEA  AM   99,0,7
24 890      TF   99,INP+9,6
24 900      AM   AL,4,10
24 910      SM   INP+3,1,10
24 920      BP   LE2+12
24 930      B    LE1
24 940      DORG *-3

*
*   BLOECKE 25 - 27
*   OUTPUTSUBROUTINEN
25 010      DS    2
25 020  PUNCH TF   EL,FNUL
25 030      CM   DEPS-1,0
25 040      BZ   ZER
25 050      TF   EL-4,DEPS
25 060      MF   EL,EL-4
25 070      BNC2 PRINT
25 080      TD   VZ,BLANC
25 090      BNF  **24,EL
25 100      TDM  VZ,0,11
25 110      WNCB OUT
25 120  PRINT BNF  PR11,DEPS
25 130      WATY MINUS
25 140      CF   DEPS
25 150      B    **24
25 160  PRI1  SPTY
25 170      CM   DEPS-4,0,10
25 180      BZ   PRI2
25 190      BD   PRI3,DEPS-5
25 200      SPTY
25 210      WNTY DEPS-4
25 220      BB
25 230      DORG *-9
25 240  PRI3  CF   DEPS-5
25 250      WNTY DEPS-5
25 260      BB
25 270      DORG *-9
25 280      DS    2
25 290  ZER   TF   DEPS,NUL6
25 300      SPTY
25 310  PRI2  SPTY
25 320      SPTY
25 330      WNTY DEPS-3
25 340      BB
25 350      DORG *-9
26 010      DS    2
26 020  PRE   AM   E-3,5,10
26 030      TF   DEPS,E-4
26 040      MF   DEPS,E
26 050      TF   OUT+5,DEPS
26 060      B    PRINT
26 070      DORG *-3
26 080      DS    2
26 090  PRV   TFM  PRK+6,OUT+17
26 100      TF   E,ADV1,11
26 110      C    E-3,FNUL-3
26 120      BZ   PRV3-12
26 130      AM   E-2,5,10
26 140      BD   PRV1,E-9
26 150      BNF  PRV3-12,E
```

26 160 WATY MINUS  
26 170 B PRV3  
26 180 DORG \*-3  
26 190 SPTY  
26 200 PRV3 TDM E-2  
26 210 DC 1,-,\*  
26 220 WNTY E-8  
26 230 MF E-3,E  
26 240 SF E-8  
26 250 AM ADV1,10,10  
26 260 BNF PRK,PRV-1  
26 270 CF PRV-1  
26 280 TF OUT+11,E-3  
26 290 BTM WRL,1,10  
26 300 B PRV+12  
26 310 DORG \*-3  
26 320 PRK TF OUT,E-3  
26 330 AM PRK+6,6,10  
26 340 TBTY  
26 350 SM PRV-1,1,10  
26 360 BP PRV+12  
26 370 B OUT4  
26 380 DORG \*-3  
26 390 PRV1 WNTY KO-7  
26 400 TF PRK+6,NINE,6  
26 410 B PRV5  
26 420 PRV4 TBTY  
26 430 SPTY  
26 440 WNTY KO-6  
26 450 PRV5 AM ADV1,10,10  
26 460 SM PRV-1,1,10  
26 470 BP PRV4  
26 480 B OUT4  
\* ZEILENSCHALTUNG  
27 010 DS 2  
27 020 WRL RCTY  
27 030 SM RZ,1,10  
27 040 BZ RL1  
27 050 SM WRL-1,1,10  
27 060 BP WRL  
27 070 BB  
27 080 DORG \*-9  
27 090 RL1 TFM RZ,69,10  
27 100 BB  
27 110 DORG \*-9  
27 120 RZ DC 2,69  
\* TABULATOREN  
27 130 DS 2  
27 140 TBTY  
27 150 TAB TBTY  
27 160 TBTY  
27 170 TBTY  
27 180 TBTY  
27 190 TBTY  
27 200 TBTY  
27 210 BB  
27 220 DORG \*-9  
\*  
\* \* SYMBOLTABELLE \*  
\*  
\* BLOCK 28  
\* KONSTANTEN  
28 010 CONST DC 10,0707106781  
28 020 ONE DC 10,1000000000  
28 030 TEN DC 10,10  
28 040 NULL DC 20,0

28 050	FNUL	DS	0, NULL-10
28 060	NUL9	DS	0, FNUL-1
28 070	NUL6	DS	0, FNUL-4
28 080	ZERO	DS	0, FNUL
28 090	WUR2	DC	6, 141421
28 100	HALB	DC	6, 500000
28 110	MAXZET	DC	10, 0050000000
28 120	KO	DC	8, 1000000-
28 130	NINE	DC	6, 999999
28 140	DEPS	DS	6
28 150		DC	1, -
28 160	BLANC	DNB	1
28 170		DNB	38
28 180		DNB	30
28 190	CNR	DS	1
28 200		DC	15, 0-
28 210	DATUM	DAS	15
28 220		DC	1, -
28 230	MINUS	DAC	2, --
28 240	TITEL	DAC	8, R P P V-
28 250	TEXT4	DAC	7, CODE -
28 260	TEXT1	DAC	23, F E D-
28 270	TEXT2	DAC	23, G H I-
28 280	TEXT3	DAC	42, F-G F-H F-I E-G
28 290		DAC	37, E-I D-G D-H D-I
28 300	T4	DAC	22, EINELEKTRONEN-ENERGIE-
28 310	TEXT5	DAC	30, KONFIGURATIONS-WECHSELWIRKUNG-
28 320	TEXT6	DAC	19, UEBERGANGS-ENERGIE-
28 330	TEXT7	DAC	12, (TRIPLETT)-
28 340	BET	DS	1
28 350		DC	18, 0-
28 360	G11	DS	6
28 370	GAM	DS	1
28 380		DC	18, 0-
28 390	CNRI	DS	6
	*	BLOECKE	29 - 30
	*	SYMBOLE	
29 010	NM	DS	3
29 020	NC	DS	0, *
29 030	N	DS	3
29 040	NB	DS	3
29 050	Z	DS	2
29 060	Z1	DS	2
29 070	Z2	DS	2
29 080	Z3	DS	2
29 090	Z4	DS	3
29 100	VW	DSB	6, 10
29 110	MW	DSB	6, 27
29 120	W	DS	5
29 130	W1	DS	5
29 140	W2	DS	5
29 150		DS	39
29 160	FB	DS	5
29 170	FA	DS	5
29 180	ADV1	DS	5
29 190	ADV2	DS	5
29 200		DS	34
29 210	ADPV	DS	5
29 220	PV	DS	5
29 230	P	DS	5
29 240	G	DS	5
29 250	ME	DS	5
29 260	H	DS	5
29 270		DS	2
29 280	ZRES	DS	9
29 290	RES	DS	9

29 300	SUM	DS	9
29 310	ADA	DS	5
29 320		DS	22
29 330	FIA	DSB	6,6
29 340	ADM	DS	5
29 350		DS	13
29 360	FIB	DSB	6,6
29 370	V1	DS	5
29 380	V2	DS	5
29 390		DS	8
29 400	RM	DC	1,-
29 410		DORG	VW-5
29 420	VQ	DSB	6,26
29 430		DS	1
29 440	HOR	DS	6
29 450		DS	13
29 460	INP	DS	1
29 470		DS	159
29 480	NAME	DAS	40
29 490		DORG	RM+1
29 500	CA	DSB	6,66
29 510		DC	1,-
29 520	CB	DSB	6,66
29 530	PV1	DSB	6,198
29 540	PV2	DSB	6,132
29 550	MH	DS	0,PV2
29 560	PV3	DSB	6,132
29 570	VPM	DSB	6,22
29 580		DC	1,-
29 590	MP	DSB	6,253
29 600	GI	DS	0,MP
29 610	MG	DSB	6,253
29 620	LW	DS	0,6
29 630	LS	DS	0,132
29 640	ENDE	DS	1
30 010		DORG	CA
30 020	ZETA	DS	10,
30 030	THETA	DS	10
30 040	HC	DS	10
30 050	T	DS	10,
30 060	C	DS	10
30 070	SS	DS	20
30 080	S	DS	10
30 090	CC	DS	10
30 100	SC	DS	10
30 110	ZERO1	DS	10
30 120	EXP	DS	3,
30 130	INDI	DS	3
30 140	INDJ	DS	3
30 150	K	DS	3
30 160	TAU	DS	3
30 170	JG	DS	3
30 180	ADR	DS	5
30 190	IF	DS	5
30 200	JF	DS	5
30 210	ADROFF	DS	5
30 220	ADRI	DS	5
30 230	ADRIJ	DS	5
30 240	ADRJ	DS	5
30 250	AADJ	DS	5
30 260	ADRIG	DS	5
30 270	ADRJG	DS	5
30 280	ANA	DS	5
30 290	E	DS	10
30 300	OUT	DS	1
30 310	ZK1	DS	2

```
30 320 ZK2 DS 3
30 330 VZ DS 3
30 340 EL DS 10
30 350 DORG OUT
30 360 DSB 6,11
30 370 DS 1
30 380 ZK DS 2
30 390 COD DS 1
30 400 DS 15
30 410 NULR DS 1
30 420 DS 66
30 430 A DSB 10,10
30 440 OFF DSB 10,45
30 450 DRM DS 10
30 460 V DSB 10,100
*
* * OPERATING *
*
* BLOCK 31
* PRINT OPERATING - ANWEISUNGEN
31 010 DORG 18000
31 020 KOM RCTY
31 030 WATY KOM5
31 040 BTM TAB+12,8,10
31 050 RATY DATUM
31 060 RCTY
31 070 WATY KOM1
31 080 RCTY
31 090 WATY KOM2
31 100 RCTY
31 110 WATY TE1
31 120 RCTY
31 130 WATY TE2
31 140 RCTY
31 150 WATY TE3
31 160 RCTY
31 170 WATY TE4
31 180 RCTY
31 190 WATY KOM3
31 200 RCTY
31 210 WATY KOM4
31 220 HALT H
31 230 B START
*
31 240 KOM1 DAC 19,RANDSTELLER 14,93-
31 250 KOM2 DAC 37,TABULATOREN 23,32,41,50,59,68,77,86
31 260 KOM3 DAC 15,PAPIER RICHTEN-
31 270 KOM4 DAC 6,START-
31 280 KOM5 DAC 15,DATUM EINGEBFN-
31 290 TE1 DAC 32,SSW ON 1 PARAMETER NICHT REP.-
31 300 TE2 DAC 31, 2 KARTENOUTPUT MATRIX-
31 310 TE3 DAC 32, 3 EW - EV-
31 320 TE4 DAC 20, 4 TRIPLETT-
31 330 DEND KOM
```

### 5.5. Karteneinteilung

In Fig. 9 sind die Ein- und Ausgabekarten des Beispiels Fig. 8 ausgeschrieben. Blancs (Leerkolumnen auf der Karte) sind dabei als Nullen geschrieben. Ein Flag (hochgestellter Querstrich) hat über der ersten Ziffer eines Wortes die Funktion einer Wortbegrenzung (variable Wortlänge), über der letzten diejenige eines negativen Vorzeichens. Die Recordmark ( $\ddagger$ ) hat bei Satztransfer- und bei Schreiboperationen eine spezielle Bedeutung.

#### Eingabe Daten

##### Parameter

###### a) $\beta$

Kol 1-2 : zweistellige Kennziffer

Kol 3-21 : 1 - 3 Koeffizienten mit Feldflag in  $\langle 2,4 \rangle$ , unmittelbar anschliessend  $\ddagger$

###### b) $\gamma'_{11}$ und $\gamma'_{12}$

Kol 1-4 : 2 zweistellige Kennzahlen für  $\gamma'_{11}$  bzw.  $\gamma'_{12}$

Kol 5-10 :  $\gamma'_{11}$  in eV,  $\langle 2,4 \rangle$

Kol 11-29 : 1 - 3 Koeffizienten in  $\langle 2,4 \rangle$ , anschliessend  $\ddagger$

##### Eingabedaten für ein spezielles System

c) Alphabetische Titeltkarte mit  $\ddagger$  (max. 30 Zeichen)

###### d) Code-Karte

Kol 1-2 : N = Zahl Zentren

Kol 3-4 : NB = Zahl besetzter Niveaus

Kol 5-19 : 15-stellige Codennummer, wovon die Stellen 6-11 durch die Kennziffern der Parameter ersetzt werden

Kol 20 :  $\ddagger$

###### e) Hückel-Koeffizienten

Kol 1-73 : 1-12 Koeffizienten in  $\langle 0,6 \rangle$ , anschliessend  $\ddagger$

Kol 74 : Kennziffer: 1 wenn noch eine Karte zum selben Eigenwert folgt, sonst 9

Kol 75-80 : beliebige Identifikation (vom Programm nicht benutzt; im Beispiel sind die besetzten Niveaus von  $\bar{0}01$  bis  $\bar{0}05$  und die unbesetzten von  $\bar{0}0\bar{1}$  bis  $\bar{0}0\bar{3}$  durchnummeriert)

f) Matricelemente

Kol 1-2 : Alphabetische Identifikation der Matrix (MH oder MK für B bzw. H; MG für G; MP für P und QE für Core-Ladung. Im Beispiel steht 48 für MH).

Kol 3-4 : Anzahl Indexpaare auf dieser Karte

Kol 5-10 : Wert des Matricelementes

000001 für  $B_{\mu\nu} = 1$ ; Darst.  $\langle 2, 4 \rangle$  in eV für H, G; Darst.  $\langle 2, 4 \rangle$  in Elementarladungen für QE

Kol 11-80 : Je vier Stellen ein Indexpaar (2 Stellen pro Index, Reihenfolge vertauschbar, Feldflag über der ersten Stelle)

Nach den Matricelementen muss eine Leerkarte g) als Sequenzbrecher der Leseroutine folgen. Zusätzliche Parameterkarten (Parameter für Heteroatome oder höhere  $\chi$ -Terme) wären zwischen den beiden Leerkarten des Beispiels einzureihen.

Ausgabe - Daten

Die Ausgabe der Resultate auf Karten wird durch Konsolschalter 2 und 3 angesteuert.

h) Titeltkarte : sobald einer der Schalter 2 und 3 on ist, wird ein Duplikat der Karte c) gestanzt (zusätzlicher Text (TRIPLETT), wenn SSW 4 on).

i) Grad der Matrix

Kol 1-3 : Grad 10 ( $\bar{0}10$ )

Kol 70-80 : Codennummer Kol 70-74 gleich Kol 5-9 von d), Kol 75-80 Kennziffern für die Parameter ( a, b ).

k) Matricelemente  $\neq 0$

Kol 1-6 : zwei 3-stellige Indizes von 1 - 10 mit Feldflag

Kol 10-19 : Matricelement in  $\langle 3, 7 \rangle$

Kol 9 & 19: Flag für negatives Vorzeichen

Kol 70-80 : Code wie i)

l) Schlusskarte

Kol 1-69 : Blanc

Kol 70-80 : Code

m) Eigenwerte und Eigenvektoren der C. I. -Matrix

Kol 1-6 : Eigenwert in  $\langle 2, 4 \rangle$  eV

Kol 7-66 : 10 Koeffizienten  $c_{i, JT}$  in  $\langle 0, 6 \rangle$  (der Wert 1,0 wird als  
999999 gelocht)

Kol 67 : †

Kol 68-69 : i, von 1 bis 10 durchnummeriert

Kol 70-80 : Code wie i)



### 5.6. Bemerkungen zum Programm

#### Speicherbedarf:

Programm und Daten (bei 22 Zentren) belegen 19922 Speicherplätze.

#### Uebersetzung:

Das vorliegende Programm benutzt etwa 285 Labels. Die Uebersetzung mit dem 1620/1710-SPS-Processor (1620-SP-020) kann auf einer 20K Maschine deshalb nicht in einem Teil erfolgen. Eine ausreichend grosse Symboltabelle steht in der 40K Version dieses Uebersetzers oder in der 20K Fassung des älteren Processors (1620-SP-009), der bis zu 320 Labels verarbeitet, zur Verfügung.

#### Zeitbedarf:

Die Rechenzeit wird im Wesentlichen durch die Zentrenzahl  $N$  und die Faktorisierung der  $10 \times 10$  C.I.-Matrix in Teilmatrizen bestimmt. Die reine Schreibzeit für ein Problem (siehe Beispiel Fig. 9) beträgt 5' 20". Für drei Moleküle wurde der folgende Zeitbedarf gestoppt:

	N	Faktorisierung	$T_{CI}$	$T_J$	$T_G$
Decapentaen	10	2 5x5	40"	4' 5"	10' 5"
Naphthalin	10	2 3x3, 2 2x2	1' 0"	1' 0"	7' 20"
Tetracen	18	2 3x3, 2 2x2	1' 50"	1' 10"	8' 20"

$T_{CI}$  : Aufstellen der C.I.-Matrix

$T_J$  : Berechnen der Eigenwerte und Eigenvektoren  
(Jacobirotationen HS 4)

$T_G$  : Gesamtzeitbedarf einschliesslich 5' 20" zum Schreiben der Resultate

## Zusammenfassung

1. Das semiempirische C.I.-Verfahren von Pople, Pariser und Parr wurde zur Deutung des Spektrums des Radialens herangezogen und mit dem Hückel'schen Verfahren, sowie der Näherung lose gekoppelter Doppelbindungen verglichen.

2. Als Vereinfachung des C.I.-Verfahrens wurden die Elemente der C.I.-Matrix auf die drei Parameter  $\beta'$ ,  $\gamma'_{11}$  und  $\gamma'_{12}$  zurückgeführt und die Zahl der berücksichtigten einfach angeregten Konfigurationen auf neun beschränkt. Die Brauchbarkeit des reduzierten Verfahrens wurde an Hand einiger ausgewählter Kohlenwasserstoffe geprüft, indem die berechneten Uebergangsenergien mit den spektroskopisch gefundenen Bandenlagen verglichen wurden.

3. Das reduzierte Verfahren wurde für eine elektronische Rechenanlage IBM 1620 programmiert, wobei das Programm möglichst flexibel und die Rechenzeit möglichst klein gehalten wurde.

Der Martha-Selve-Gerdtzen-Stiftung danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.

## Literaturzitate und Anmerkungen

### Zu Kapitel 1 und 2

Für eingehende Beschreibungen der quantenchemischen Methoden und für mathematische Beweise sei auf die Textbücher hingewiesen, wo auch ausführliche Literaturzitate zu finden sind.

A. Streitwieser Jr., "Molekular Orbital Theory", New York, 1961.

R. Daudel, R. Lefebvre und C. Moser, "Quantum Chemistry",  
New York, 1959.

H. Preuss, "Grundriss der Quantenchemie", Mannheim, 1962.

H. Eyring, J. Walter und G. E. Kimball, "Quantum Chemistry",  
New York, 1944.

D. R. Bates, "Quantum Theory", Band I, New York 1961.

- 1) Vergleiche z. B. die Wechselwirkung  $\gamma_{11}$  zweier Elektronen im gleichen AO:  
Theoretischer Wert nach Mulliken (Slater  $2p_z$ -AOs,  $Z=3$ , 18)

$$\gamma_{11} = 16,93 \text{ eV}$$

Empirischer Wert nach Pariser und Parr

$$\gamma_{11} = I - A = 10,53 \text{ eV}$$

(Differenz zwischen Ionisierungspotential und Elektronenaffinität eines C-Atoms im Valenzzustand).

- 2) J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953).  
3) C. C. J. Roothaan, Rev. mod. Phys. 23, 69 (1951).  
4) J. A. Pople, Proc. physic. Soc. A68, 81 (1955).  
5) R. Pariser und R. G. Parr, J. chem. Phys. 21, 466, 767 (1953).  
6) E. Weltin, F. Gerson, J. N. Murrell und E. Heilbronner,  
Helv. 44, 1400 (1961).  
7) H. Hopff und A. K. Wick, Helv. 44, 19 (1961). Vgl. auch Helv. 43,  
1473 (1960).  
8) C. A. Coulson, Proc. Royal Soc. (London) A207, 91 (1951); J. M. Robertson, ibid. 207, 101 (1951); C. A. Coulson, J. physic. Chemistry 56, 311 (1952).  
9) M. J. S. Dewar & H. N. Schmeising, A Re-evaluation of Conjugation an Hyperconjugation: The Effects of Changes in Hybridisation on Carbon Bonds; in: Conference on Hyperconjugation (V. J. Shiner & E. Campaigne, Editors) London 1959.

- 10) H. C. Longuet-Higgins & J. N. Murrell, Proc. physic. Soc. A68, 601 (1955).
- 11) J. R. Platt, J. chem. Physics 18, 1168 (1950); J. R. Platt, H. B. Klevens & W. C. Price, *ibid.* 17, 466 (1949).
- 12) Oszillator-Stärke  $f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\vec{v}) d\vec{v}$ .
- 13) Aufgenommen mittels eines Beckman-Spektrophotometers DK-2.
- 14) Vgl. Fig. 2 sowie die weiter unten stehende Diskussion. Die Bande B kann nur durch Differenzbildung erkannt und ungefähr lokalisiert werden.
- 15) Es sei erwähnt, dass auch nicht periodische Deformationen des Systems (d. h. Abweichung der Symmetrie der Gleichgewichtslage der Zentren des  $\pi$ -Elektronensystems von  $D_{3d}$ ) zu einer Aktivierung verbotener Uebergänge führen. Zum gleichen Resultat führt eine niedriger symmetrische Anordnung der Methylgruppen in einem zu I isomeren Hexamethylradialen.
- 16) R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 63, 1123 (1941); 64, 72, 76 (1942).
- 17) M. J. S. Dewar und H. C. Longuet-Higgins, Proc. physic. Soc. A67, 795 (1954).
- 18) J. Koutecký, J. Paldus und R. Zahradník, J. chem. Physics 36, 3129 (1962).
- 19) L. Salem und H. C. Longuet-Higgins, Proc. Royal Soc. (London) A257, 445 (1960).
- 20) K. Ruedenberg, J. chem. Physics 34, 1861 (1961).
- 21) J. N. Murrell und L. Salem, J. chem. Physics 34, 1914 (1961).
- 22) H. Zimmermann und N. Joop, Z. Elektrochem. 64, 1215 (1960); *ibid.* 65, 66, 138, 342 (1961).
- 23) J. R. Platt, Radiation Biology. (A. Hollaender, Edit.) Vol. III, New York, 1956.
- 24) Die Symbole A bzw. B bedeuten symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich der zweizähligen Achse in  $C_{2h}$  (all-trans-Polyene) beziehungsweise der Spiegelebene in  $C_{2v}$  (Polyene mit einer zentralen cis-Bindung).
- 25) J. Merz und E. Heilbronner, in Vorbereitung.
- 26) D. Meuche, J. Merz und E. Heilbronner, in Vorbereitung.
- 27) H. Zimmermann und N. Joop, Z. Elektrochem. 64, 1219 (1960).
- 28) E. Kloser-Jensen, E. Kováts, A. Eschenmoser und E. Heilbronner, Helv. 39, 1052 (1956).

- 29) G. Naville, H. Strauss und E. Heilbronner, Helv. 43, 1222 (1960).
- 30) C. A. Coulson und R. Daudel, Dictionnaire des Grands théoriciens descriptives des molécules, Paris.
- 31) Darstellung  $\langle a, b \rangle$  bedeutet bei Fixkommaprogrammen, dass bei einer Gesamtwortlänge von  $a+b$  Stellen  $a$  Ziffern vor und  $b$  Dezimalstellen nach dem Komma angegeben werden (xxxxxx eV in  $\langle 2, 4 \rangle$  ist als xx,xxxx eV zu lesen).
- 32) Verschwinden alle Kreuzterme mit  $\Psi_0$ , d. h. ist  $\epsilon_0 = 0$  und  $c_{0,0} = 1$ , so wird die Liste (d) modifiziert, indem die Koeffizienten  $c_{0,0}$  und alle  $c_{0,JT}$  sowie die  $c_{i,0} = 0$  ( $i=1, 2, \dots, 9$ ) nicht geschrieben werden.

## Lebenslauf

Am 1.4.1936 wurde ich in Stäfa geboren. Die Primarschule besuchte ich in Stäfa und Horgen, wo ich anschliessend die Sekundarschule absolvierte. 1951 trat ich in die Oberrealschule Zürich ein, die ich im Herbst 1955 mit dem Maturitätszeugnis (Typus C) abschloss. Im gleichen Jahr immatrikulierte ich mich an der Abteilung X für Naturwissenschaften an der Eidgenössischen Technischen Hochschule und erwarb 1959 das Diplom der chemisch-physikalischen Richtung. Seither arbeite ich im Laboratorium von Prof. Dr. V. Prelog unter der Leitung von Prof. Dr. E. Heilbronner unter anderem an der vorliegenden Promotionsarbeit.