

# QUANTENCHEMISCHE RECHNUNGEN AN DER ELEKTRONISCHEN RECHENMASCHINE RAZDAN-3

## I. SCF—LCAO—MO—PPP—CI-RECHNUNGEN

Von

J. NAGY, M. T. VÁNDORFFY und I. HORVÁTH\*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 29. Juni 1970)

Die SCF—LCAO—MO—Pariser-Parr-Pople semiempirische  $\pi$ -Elektronen-Rechenmethode ist bei organischen Verbindungen sehr gebräuchlich [1]. Nur wenige Rechnungen sind aber bei organischen Verbindungen bekannt, die auch Silicium-Atome enthalten [2, 3], darum schien es zweckmäßig, zu untersuchen, wie die Variation der Eingangsparameter auf die partielle Ladungsverteilung, auf die Bindungsordnung und auf die niedrigsten Singulett-Energie-Übergänge wirken. Bei unseren Rechnungen wurden als Modell »Vinyl-Silan«-Verbindungen (s. Tab. I) angewandt, bei denen die experimentellen Werte zur Verfügung standen [4, 6].

Die PPP-Variationsrechnungen wurden an einer elektronischen Rechenmaschine RAZDAN-3 durchgeführt, für die wir auch das Rechenprogramm selbst verfertigten.

### Das Rechenprogramm

Die Grundlage der SCF—LCAO—MO—PPP-Rechnungsmethode ist, daß die nicht diagonalen Elemente der  $S$ -Matrix, die  $S_{p,q}$  ( $p \neq q$ )-Durchdringungsintegrale und die Elektronenwechselwirkungsintegrale außer den Coulomb-Integralen vernachlässigt werden, d. h., daß das Prinzip »neglect of differential overlap« angewandt wird. Das Programm für die elektronische Rechenmaschine RAZDAN-3 gibt die Fock-Matrixelemente mit Hilfe der folgenden Gleichungen an:

$$F_{ii} = U_i + \frac{1}{2} q_i \gamma_{ii} + \sum_{k \neq i}^N (q_k - Z_k) \gamma_{ik}$$

$$i = 1 \rightarrow N$$

$$F_{ik} = \beta_{ik}^0 - \frac{1}{2} p_{ik} \gamma_{ik}$$

\*Rechenzentrum der Technischen Universität, Budapest

wo  $U_i$  die Ionisierungsenergie des  $i$ -ten Atoms bedeutet;  
 $q_i$  (bzw.  $q_k$ ) ist die Elektronendichte beim  $i$ -ten (bzw.  $k$ -ten) Atom,  
 die sich bei jedem Iterationsschritt, bei gerader  $\pi$ -Elektronenzahl  
 nach folgender Gleichung ändert:

$$q_i = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{ij}^2.$$

Hierin bedeuten:  $c_{ij}$  die Eigenvektorkomponenten,  
 $\gamma_{ii} = (ii|ii)$  Einzentren-Coulomb-Integrale,  
 $z_i$  die Zahl der Elektronen, die das Atom in das System gibt,  
 $\gamma_{ik} = (ii|kk)$  Zweizentren-Coulomb-Integrale,  
 $\beta_{ik}$  die Rumpf-Resonanz-Integrale,  
 $p_{ik}$  Bindungsordnungen, die in jedem Iterationsschritt bei gerader  
 $\pi$ -Elektronenzahl mit Hilfe der Gleichung

$$p_{ik} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{ij} c_{kj} \text{ geändert werden.}$$

Die iterative Lösung des Eigenwertproblems wird mit der Methode von JACOBI ermittelt, und nachfolgend werden die  $q_i$ - und  $p_{ik}$ -Werte geändert. Die Näherungen werden solange fortgesetzt, bis das System mit einer Genauigkeit von  $10^{-6}$  »selbstkonsistent« wird.

Das Programm ergibt mit Hilfe der im letzten Iterationsschritt ermittelten Eigenvektoren die Elektronenwechselwirkungs-Coulomb- und -Resonanzintegrale nach den folgenden Gleichungen

$$J_{ar_s} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N c_{ia}^2 c_{kr_s}^2 \gamma_{ik}$$

$$K_{as} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N c_{ia} c_{ka} c_{ir_s} c_{kr_s} \gamma_{ik}$$

Das Programm ist geeignet, die Elektronenwechselwirkungs-Coulomb- und -Resonanzintegrale für sämtliche besetzten ( $a$ ) und unbesetzten ( $r_s$ , wo  $s = 1 \rightarrow R$ ) Niveaus zu berechnen. So können beliebige Übergänge nach den angegebenen Grundzahlen ermittelt werden.

Die entsprechenden Singulett- und Triplett-Energie-Übergänge bestehen aus den folgenden Komponenten:

$${}^1E_{ar_s} = \varepsilon_{r_s} - \varepsilon_a - J_{ar_s} + 2K_{ar_s}$$

$${}^3E_{ar_s} = \varepsilon_{r_s} - \varepsilon_a - J_{ar_s}$$

(wo  $\varepsilon_a$  die Eigenwerte der besetzten Niveaus sind).

Das Rechenprogramm wurde unter Berücksichtigung der Elektronenkonfigurations-Wechselwirkung verfertigt (CI). Das Programm gibt die Elek-

tronen-Konfigurations-Wechselwirkungs-Coulomb- und -Resonanz-Integrale mit Hilfe der folgenden Gleichungen an, wo die Komponenten die bei der letzten Näherung ermittelten Eigenvektoren und die als Grundzahlen angegebenen Ein- und Zweizentren-Integrale sind.

$$J_{ars}^{art} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N C_{ia} C_{ia} C_{krs} C_{krt} \gamma_{ik}; \quad K_{ars}^{art} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N C_{ia} C_{ka} C_{irs} C_{krt} \gamma_{ik}$$

Die Elemente der Elektronen-Konfigurations-Wechselwirkungs-Matrix werden mit den folgenden Gleichungen ermittelt:

$${}^1H_{ar_s}^{art} = 2 K_{ar_s}^{at} - J_{ar_s}^{art}; \quad {}^3H_{ar_s}^{art} = - J_{ar_s}^{art}$$

Die Lösung der Elektronen-Konfigurations-Wechselwirkungs-Matrix ergibt die letzten Eigenwerte und Eigenvektoren des Problems.

Die Eingangsparameter des Programms sind: die  $z_i$ ,  $U_i$ ,  $\gamma_{ik}$ ,  $\beta_{ik}$ ,  $q_i$ ,  $p_{ik}$  Werte, die Zentrenzahl  $N$ , die  $\pi$ -Elektronenzahl  $n$ , »a« die Zahl der besetzten und  $R$  die Zahl der unbesetzten Niveaus, mit denen wir rechnen wollen.

Der Zeitaufwand für die Rechnung bei einem 8-Zentren-System beträgt etwa 5–6 Minuten. Das Programm wird im Anhang beigegeben.

### Experimenteller Teil

Bei den Rechnungen wurde untersucht, wie die Veränderung der Parameter auf die Singulett-Energie, Elektronendichte und Bindungsordnung der 5 Modellverbindungen wirkt.

Die berechneten Elektronen-Übergangsenergiewerte wurden mit den experimentellen UV-spektroskopischen Singulett-Energiewerten und das berechnete Dipolmoment mit dem experimentellen Wert verglichen.

Als Ausgangswert der Parameter wurden entweder die theoretisch berechneten [5]; oder die allgemein gebräuchlichen Werte [1]; oder die Werte, die

Tabelle I  
Modellverbindungen für die Variationsberechnungen

Bezeichnung	Verbindung	Experimentelle Werte ${}^1E$ (eV)	$\mu$ (D)
N=3	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	6,93	0,229
N=4a	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{CH}_2$	6,46	
N=4t	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ trans	6,34	
N=4c	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ cis	6,26	
N=5	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	5,88 [4]	[6]

bei Rechnungen der silicium-organischen Verbindungen angewandt werden, genommen. Es wurde immer nur ein Parameterwert geändert, die anderen wurden konstant gehalten. Es wurde in der Umgebung der gewählten Parameterwerte untersucht, welchen Einfluß die Veränderung auf die Ergebnisse ausübt. So wurden die Parameter  $U_{\text{Si}}$ ,  $U_{\text{C}}$ ,  $\beta_{\text{SiC}}^{\circ}$ ,  $\beta_{\text{CC}}^{\circ}$ ,  $\gamma_{\text{SiSi}}$ ,  $\gamma_{\text{CC}}$  variiert.

Die Zweizentren-Elektronenwechselwirkungs-Integrale  $\gamma_{ik}$  wurden nach der empirischen Formel von MATAGA—NISHIMOTO ermittelt.

$$\gamma_{ik} = \frac{14,397}{a + R_{ik}} \quad a = \frac{28,794}{\gamma_{ii} + \gamma_{kk}}$$

wo die  $R$ -Werte in Å, die Einzentren-Wechselwirkungs-Integrale in eV angegeben sind.

Bei sämtlichen Rechnungen wurde auch die Elektronen-Konfigurations-Wechselwirkung berücksichtigt.

Die Zusammenfassung der konstant gehaltenen Parameter ist in Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Die bei den Variationsberechnungen angewandten konstanten Parameter (eV)

	$U_{\text{Si}}$ var.	$U_{\text{C}}$ var.	$\beta_{\text{SiC}}^{\circ}$ var.	$\beta_{\text{CC}}^{\circ}$ var.	$\gamma_{\text{SiSi}}$ var.	$\gamma_{\text{CC}}$ var.
$U_{\text{Si}}$	variiert	−0,9; −0,2	− 0,9	− 0,9	− 0,9	− 0,9
$U_{\text{C}}$	−11,16	variiert	−11,16	−11,16	−11,16	−11,16
$\beta_{\text{SiC}}^{\circ}$	− 2,077	−1,192	variiert	− 1,192	− 1,192	− 1,192
$\beta_{\text{CC}}^{\circ}$	− 2,965	− 2,965	− 2,965	variiert	− 2,965	− 2,965
$\gamma_{\text{SiSi}}$	4,46	4,46	4,46	4,46	variiert	3,762
$\gamma_{\text{CC}}$	11,13	11,13	11,13	11,13	11,13	variiert
$\gamma_{\text{SiC}}$	Nach Mataga—Nishimoto berechnet					

## Ergebnisse

### 1. Variation des $U_{\text{Si}}$ -Wertes

Die Ergebnisse der  $U_{\text{Si}}$ -Variation sind in Tab. III und Abb. 1 zusammengefaßt. Bei den Rechnungen wurde der  $U_{\text{Si}}$ -Wert um den theoretisch gerechneten Wert der Verbindung  $\text{N}=3$  [5] geändert.

Aus den Ergebnissen folgt, daß mit zunehmendem absolutem Wert von  $U_{\text{Si}}$ ,  ${}^1_{\text{C}}E$  sich vermindert, die Elektronendichte und die Bindungsordnung der Si—C Bindung wachsen. Bei dem experimentellen  ${}^1_{\text{C}}E$ -Wert der  $\text{N}=3$ -Verbindung weicht das berechnete Dipolmoment von dem experimentellen stark ab.

Tabelle III/a

Wirkung der Änderung des  $U_{Si}$ -Wertes auf  $E_C^1$

$U_{Si}$ (eV)	Experimenteller Wert (eV)	-0,7	-0,9	-1,1	-1,3
N=3	6,93	7,0403	6,9422	6,8323	6,7200
N=4a	6,43	6,9479	6,8683	6,7872	6,7046
N=4t	6,34	6,5057	6,3980	6,2878	6,1755
N=4c	6,26	6,5044	6,3965	6,2862	6,1737
N=5	5,88	6,3692	6,2738	6,1765	6,0774

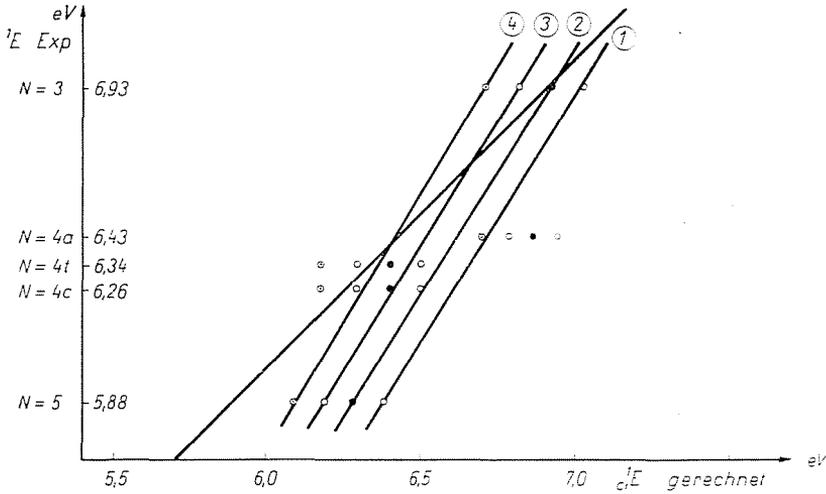


Abb. 1. Wirkung der Änderung des  $U_{Si}$ -Wertes (bei 1 -0,7 eV; 2 -0,9 eV; 3 -1,1 eV; 4 -1,3 eV gewählten  $U_{Si}$ -Werten)

Tabelle III/b

Wirkung der Änderung von  $U_{Si}$  auf die Werte  $q_i$  und  $p_{ik}$  bei der Modellverbindung N=3

$U_{Si}$ (eV)	-0,7	-0,9	-1,1	-1,3
$q_{Si}$	0,0751	0,0788	0,0827	0,0869
$q_C^s$	1,0078	1,0070	1,0061	1,0051
$q_C^a$	0,9170	0,9142	0,9112	0,9080
$p_{SiC}$	0,2752	0,2817	0,2885	0,2955
$p_{CC}$	0,9614	0,9595	0,9575	0,9553
$\mu(D)$	0,889	0,936	0,986	0,845

Experimentelles Dipolmoment = 0,229 D.

Mit dieser Variation läßt es sich nicht erreichen, daß unter Anwendung derselben Parameter für alle fünf Modellverbindungen, mit den experimentellen übereinstimmende  $c_1^1E$ - und Dipolmomentwerte erhalten werden.

## 2. Variation des $U_C$ -Wertes

Bei den Rechnungen wurde untersucht, welchen Einfluß die  $U_C$ -Änderung im Intervall zwischen dem bei organischen Verbindungen oft angewandten  $U_C = -11,16$  eV und dem bei manchen Silicium-Verbindung [3] benützten  $U_C = -8,72$  eV ausübt. Die Ergebnisse sind in Tab. IV und Abb. 2 zusammengefaßt.

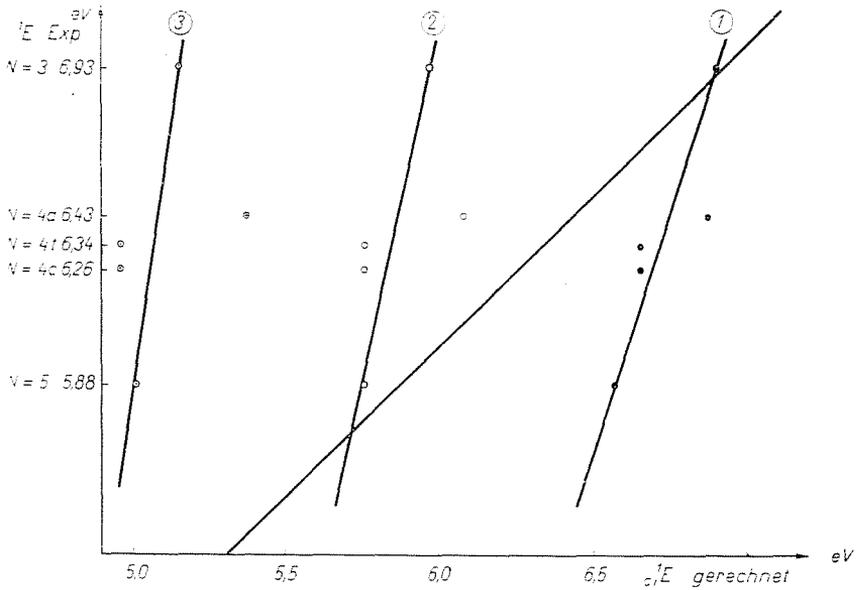


Abb. 2a. Wirkung der Änderung des  $U_C$ -Wertes bei  $-0,2$  eV  $U_{Si}$  (bei 1  $-11,16$  eV; 2  $-10,0$  eV; 3  $-9,0$  eV gewählten  $U_C$ -Werten)

Tabelle IV/a

Wirkung der Änderung des  $U_C$ -Wertes auf  $E_C^1$  (eV)

	$U_{Si} = -0,9$			$U_{Si} = -0,2$		
	$-11,16$	$-10,0$	$-9,0$	$-11,16$	$-10,0$	$-9,0$
N=3	6,9203	5,9781	5,1645	7,4440	6,5522	5,7315
N=4a	6,8942	6,0899	5,3867	7,3310	6,5825	5,8769
N=4t	6,6638	5,7681	4,9711	7,1530	6,3170	5,5290
N=4c	6,6635	5,7674	4,9699	7,1528	6,3166	5,5282
N=5	6,5872	5,7634	5,0213	7,0333	6,2697	5,5415

Tabelle IV/b

Wirkung der Änderung des  $U_C$ -Wertes auf  $q_i$  und  $p_{ik}$  bei der Modellverbindung N=3

	$U_{Si} = -0,9$			$U_{Si} = -0,2$		
	-11,16	-10,0	-9,0	-11,16	-10,0	-9,0
$q_{Si}$	0,0284	0,0399	0,0557	0,0237	0,0323	0,0439
$q_{C^2}$	1,0020	0,9990	0,9943	1,0030	1,0011	0,9979
$q_{C^{\infty}}$	0,9696	0,9611	0,9500	0,9732	0,9666	0,9582
$p_{SiC}$	0,1688	0,1996	0,2353	0,1542	0,1799	0,2092
$p_{CC}$	0,9856	0,9799	0,9719	0,9880	0,9837	0,9779
$\mu(D)$	0,2017	0,3294	0,5105	0,1542	0,2445	0,3752

Bei der Verminderung des absoluten  $U_C$ -Wertes nehmen der Wert von  ${}^1_{CI}E$  und die Elektronendichte beim Siliciumatom ab. Die Si-C-Bindungsordnung wächst. Das ermittelte Dipolmoment und die Singulett-Übergangsenergie der N=3-Verbindung stimmen mit dem experimentellen Werten gut überein, doch kann durch diese Variation nicht erreicht werden, daß durch die Veränderung derselben Parameter bei allen fünf Verbindungen mit den Versuchsergebnissen übereinstimmende  ${}^1_{CI}E$ -Werte erhalten werden.

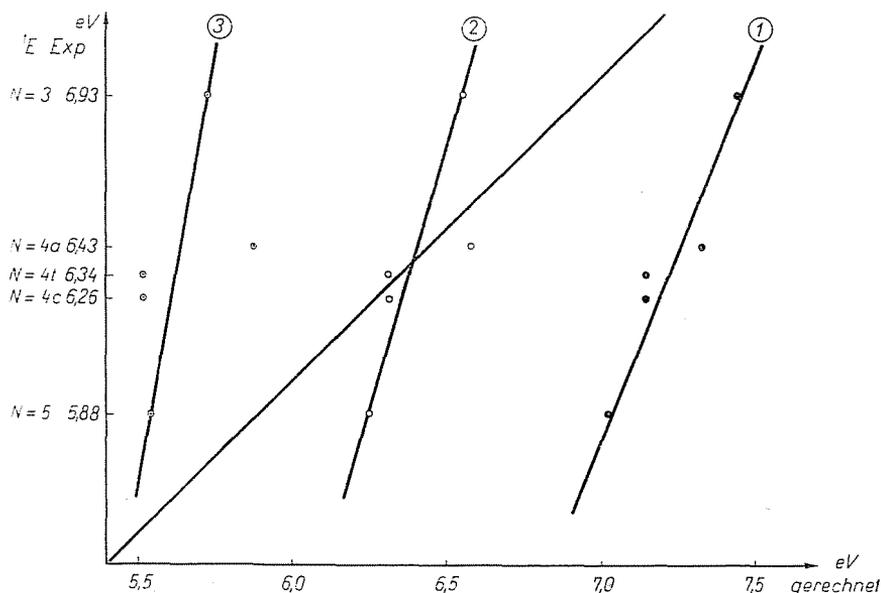


Abb. 2b. Wirkung der Änderung des  $U_C$ -Wertes bei  $-0,9$  eV  $U_{Si}$  (bei 1 - 11,16 eV; 2 - 10,0 eV; 3 - 9,0 eV gewählten  $U_C$ -Werten)

Tabelle V

Wirkung der Änderung des  $\beta_{SiC}^{\circ}$ -Wertes auf  ${}_{Cl}E$   
sowie auf die Werte  $q_i$  und  $p_{ik}$  der Modellverbindung  $N=3$

$\beta_{SiC}^{\circ}$ (eV)	-2,077	-1,192	$\beta_{SiC}^{\circ}$ (eV)	-2,077	-1,192
${}_{Cl}E$ $N=3$	6,9422	6,9203	$q_{Si}$	0,0788	0,0284
$N=4a$	6,8683	6,8942	$q_{C^{\circ}}$	1,0070	1,0020
$N=4t$	6,3980	6,6638	$q_{C^{\circ}}$	0,9142	0,9696
$N=4c$	6,3965	6,6635	$p_{SiC}$	0,2817	0,1688
$N=5$	6,2738	6,5872	$p_{CC}$	0,9595	0,9856
			$\mu(D)$	0,8893	0,2017

### 3. Variation des $\beta_{SiC}^{\circ}$ -Wertes

Die Rechnungen wurden in der Umgebung des theoretisch berechneten [5]  $\beta_{SiC}^{\circ}$ -Wertes mit zwei gewählten Werten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. V und Abb. 3 zusammengefaßt.

Von der  $\beta_{SiC}^{\circ}$ -Änderung sind (bei konstanten anderen Parametern) sowohl der Wert des berechneten Dipolmoments als auch — wie aus Abb. 3 ersichtlich — die Abweichung der Geraden von der theoretischen Geraden mit  $45^{\circ}$  Neigungswinkel stark abhängig. Wenn sich bei der Änderung von  $\beta_{SiC}^{\circ}$  das Dipolmoment dem experimentellen Wert nähert, weichen die Geraden von der theoretischen Gerade mit  $45^{\circ}$  Neigungswinkel immer mehr ab.

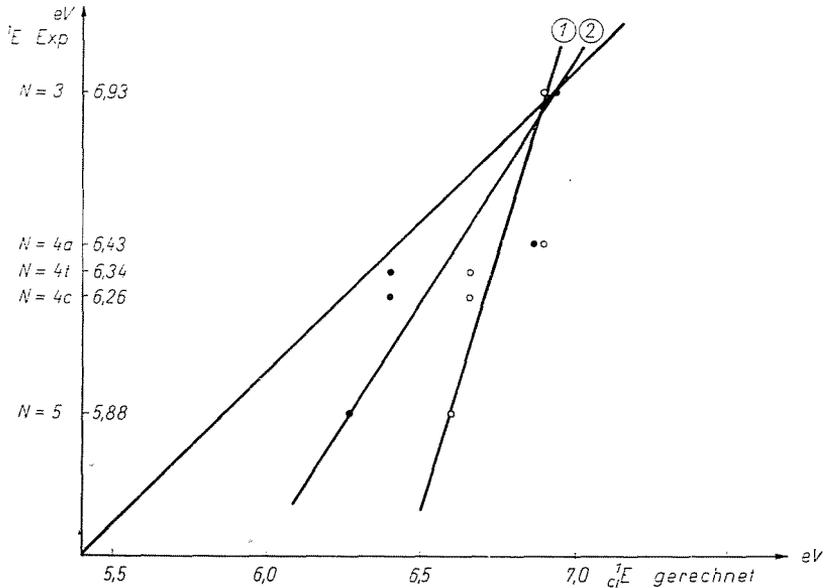


Abb. 3. Wirkung der  $\beta_{SiC}^{\circ}$ -Variation (bei 1 — 2,077 eV; 2 — 1,192 eV gewählten  $\beta_{SiC}^{\circ}$ -Werten)

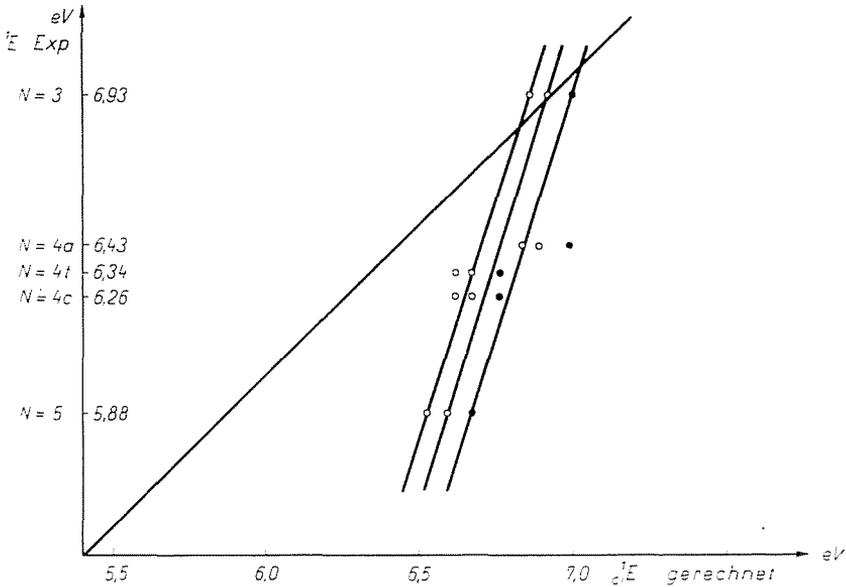


Abb. 4. Wirkung der  $\beta_{CC}^0$ -Änderung (bei 1  $-3,05$  eV; 2  $-2,965$  eV; 3  $-2,92$  eV gewählten  $\beta_{CC}^0$ -Werten)

4. Variation des  $\beta_{CC}^0$ -Wertes

Den Ausgangswert für die Rechnungen erhielten wir aus folgender Gleichung

$$\beta_{CC}^0 = -2518e^{-5 \cdot 007 R_{CC}}$$

unter der Bedingung, daß  $R_{CC}$  bei der Modellverbindung  $N=3$  gleich  $1,347 \text{ \AA}$  ist. Für die anderen Verbindungen standen keine experimentellen  $R_{CC}$ -Werte zur Verfügung, so wurde bei jeder Verbindung mit dem für  $N=3$  erhaltenen Wert  $-2,965$  eV gerechnet. Die Variation wurde um diesen Wert, einerseits mit dem auf Grund der experimentellen Ergebnisse erhaltenen Wert des Äthylens:  $-3,05$  eV, andererseits, mit dem auf Grund des  $R_{CC} = -1,35 \text{ \AA}$  Abstandes ermittelten Wert  $-2,92$  eV durchgeführt.

Tabelle VI

Wirkung der Änderung des  $\beta_{CC}^0$ -Wertes auf  $c_1 E$  und auf die Werte  $q_i$  und  $p_{ik}$  der Modellverbindung  $N=3$

$\beta_{CC}^0$	-3,05	-2,965	-2,92	$\beta_{CC}^0$	-3,05	-2,965	-2,92
$c_1 E$ N=3	7,0121	6,9203	6,8720	$q_{Si}$	0,0278	0,0284	0,0288
N=4a	6,9917	6,8942	6,8427	$q_C^2$	1,0019	1,0020	1,0020
N=4t	6,7608	6,6638	6,6127	$q_C^3$	0,9703	0,9696	0,9691
N=4c	6,7604	6,6635	6,6124	$p_{SiC}$	0,1669	0,1688	0,1699
N=5	6,6870	6,5872	6,5346	$p_{CC}$	0,9860	0,9856	0,9855
				$\mu(D)$	0,1939	0,2017	0,2072

Die Ergebnisse sind in Tab. VI und Abb. 4 zusammengefaßt.

Die Änderung des  $\beta_{CC}^{\circ}$ -Wertes bewirkt nur, daß sich die aus den berechneten und experimentellen  ${}_{Cl}^1E$ -Werten erhaltenen Geraden parallel verschieben, während sich das Dipolmoment nur wenig ändert.

### 5. Variation des $\gamma_{SiSi}$ -Wertes

Bei den Rechnungen untersuchten wir, welche Ergebnisse die Werte  $\gamma_{SiSi} = 3,762$  eV und  $\gamma_{SiSi} = 4,46$  eV liefern.  $\gamma_{SiSi} = 3,762$  wurde aus experimentellen Daten erhalten [7],  $\gamma_{SiSi} = 4,46$  eV wurde meistens bei unseren Berechnungen benützt.

Die Ergebnisse sind in Tab. VII und Abb. 5 zusammengefaßt. Die Abwei-

Tabelle VII

Wirkung der Änderung des  $\gamma_{SiSi}$ -Wertes auf  ${}_{Cl}^1E$   
und auf die Werte  $q_i$  und  $p_{ik}$  der Modellverbindung  $N=3$

$\gamma_{SiSi}$	4,46	3,762	$\gamma_{SiSi}$	4,46	3,762
${}_{Cl}^1E$ N=3	6,9203	6,9634	$q_{Si}$	0,0284	0,0280
N=4a	6,8942	6,9286	$q_C^2$	1,0020	1,0022
N=4t	6,6638	6,7042	$q_C^3$	0,9696	0,9699
N=4c	6,6635	6,7039	$p_{SiC}$	0,1688	0,1674
N=5	6,5872	6,6233	$p_{CC}$	0,9856	0,9859
			$\mu(D)$	0,2017	0,1975

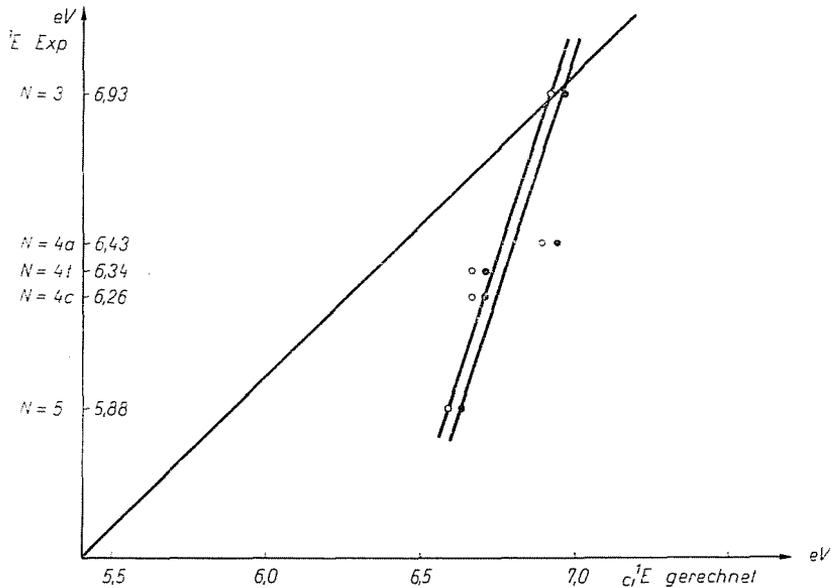


Abb. 5. Wirkung der  $\gamma_{SiSi}$  Änderung (bei 1  $\gamma_{SiSi} = 4,46$  eV; 2  $\gamma_{SiSi} = 3,762$  eV)

chungen sind weder bei dem  $\frac{1}{c_1} E$ -Wert, noch bei dem Wert des Dipolmoments bedeutend.

6. Variation des  $\gamma_{CC}$ -Wertes

Neben dem üblichen  $\gamma_{CC} = 11,13$  eV-Wert wurden die Ergebnisse auch mit dem aus den experimentellen Daten des Äthylens ermittelten  $\gamma_{CC} = 7,378$  eV untersucht [5]. Die Ergebnisse sind in Tab. VIII und Abb. 6 zusammengefaßt.

Mit vermindertem  $\gamma_{CC}$  nahm der berechnete Dipolmomentwert ab, während der Wert des Singulett-Energie-Überganges wuchs. Auch die Richtungstangente der ermittelten Geraden änderte sich einigermaßen. Die Einführung

Tabelle VIII  
Wirkung der Änderung des  $\gamma_{CC}$ -Wertes auf  $\frac{1}{c} F$   
und auf die Werte  $q_i$  und  $p_{ik}$  der Modellverbindung  $N=3$

$\gamma_{CC}$	11,13	7,378	$\gamma_{CC}$	11,13	7,378
$\frac{1}{c_1} E$ N=3	6,9634	7,1421	$q_{Si}$	0,0280	0,0182
N=4a	6,9286	6,9672	$q_C^2$	1,0022	1,0081
N=4t	6,7042	6,9204	$q_C^3$	0,9699	0,9737
N=4c	6,7039	6,9203	$p_{SiC}$	0,1674	0,1354
N=5	6,6233	6,7729	$p_{CC}$	0,9859	0,9908
			$\mu(D)$	0,1975	0,1332

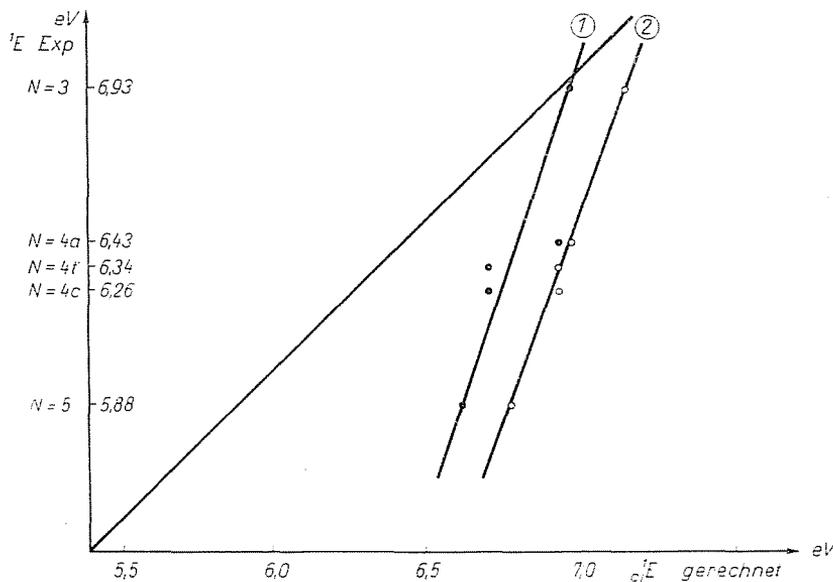


Abb. 6. Wirkung der  $\gamma_{CC}$ -Änderung (bei 1  $\gamma_{CC} = 11,13$  eV; 2  $\gamma_{CC} = 7,378$  eV)

von  $\gamma_{CC}$  auf Äthylenbasis verursachte in der Hinsicht eine wesentlichere Änderung, daß während bei allen bisherigen Variationen die Punkte der experimentell berechneten  ${}^1_{CI}E$ -Werte der N=4a-, 4t- und 4c- Modellverbindungen von der zwischen den N=3- und N=5-Werten ermittelten Geraden stark abweichen, die mit dem  $\gamma_{CC}$  auf Äthylenbasis berechneten Werte von  ${}^1_{CI}E$  praktisch auf die Gerade fallen.

Die Ergebnisse der Variation der Grundparameter sind wie folgt:

a) In jeder Variation ändern sich die Werte des  ${}^1_{CI}E$  und des Dipolmoments für die Modellverbindung N=3 in einander entgegengesetzter Weise.

b) Die Abweichung der Geraden der experimentell berechneten  ${}^1_{CI}E$ -Werte von der theoretischen Geraden mit  $45^\circ$  Neigungswinkel, d. h. die Richtungstangente der ermittelten Geraden wird von den variierten Parametern hauptsächlich durch die Änderung von  $\beta_{SiC}^0$  beeinflusst.

c) Die Streuung der  ${}^1_{CI}E$ -Wertpunkte war nur bei  $\gamma_{CC}$  auf Äthylenbasis klein, in allen anderen Fällen war die Streuung groß.

d) Mit keiner der angegebenen Variationen konnten Parameter ermittelt werden, bei denen für alle 5 Modellverbindungen die berechneten Singulett-Übergangs-Energie- und Dipolmomentwerte mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Diese Parametervariationen können nur zur Einstellung eines Optimums dienen.

e) Da die Variation der Grundparameter keine befriedigenden Ergebnisse brachte, mußten bei den Rechnungen auch andere Einflüsse berücksichtigt werden.

Wir beabsichtigen, in einer nächsten Arbeit zu untersuchen, wie die verschiedenen Berechnungsverfahren von  $\gamma_{ik}$  auf die Ergebnisse wirken, wie ferner durch die  $\pi$ -Elektronendichteverteilung, bzw. durch die Bindungsordnungsänderung die Ausgangswerte von  $U_C$  und  $\beta_{ik}^0$  bei jeder Modellverbindung geändert werden. Es soll weiterhin untersucht werden, welche Änderung durch die Berücksichtigung der Hyperkonjugation verursacht wird.

```
BEGIN'
'INTEGER' I, N, K, W, G, A, D, R1, SZ, T, M1, M2, M3, J 1/2
LEG: 'INPUT' (A, N, R1) 1/2
'BEGIN' 'BOOLFAN' PSZI, KSZI, ETA 1/2
'ARRAY' Z, U, Q, QQ & 1: N, GA, BETO, P, BETA, C,
PP, CC & 1: N, 1: N,
B & 1: A, R & 1: R1, JE, TPEA, SZE, KA & 1: A, 1: R1, KRT,
JRT & 1: A, 2 * R1, 1: R1, SZHE, THE, SAJ1 & 1: A * R1, 1: A * R1 1/2
'INTEGER' 'ARRAY' X & 1: N 1/2
'REAL' SI, DELT, XY, KL 1/2
'INPUT' ('ARRAY' U, 'ARRAY' Q, 'ARRAY' GA, 'ARRAY' Z,
'ARRAY' BETO, 'ARRAY' P, DELT, W) 1/2
'BEGIN'
'PROCEDURE' JAKO (M, RHO, A, S) 1/2
'VALUE' M, RHO 1/2 'REAL' RHO 1/2 'INTEGER' M 1/2
'ARRAY' A, S 1/2
'BEGIN' 'REAL' NOR1, NOR2, THR, MU, OMEG, SINT, COST, INT1, V1, V2, V3 1/2
'INTEGER' L, J, E, F, IND 1/2
'FOR' L:=1 'STEP' 1 'UNTIL' M'DO'
```

```

'FOR'J:=1 'STEP' 1'UNTIL' L'DO'
'IF' L=J'THEN' S&L,J :=1 'ELSE' S&L,J :=S&J,L :=0½
INT1:=0½
'FOR'L:=2 'STEP'1'UNTIL' M'DO'
'FOR'J:=1 'STEP' 1'UNTIL'L-1 'DO' INT1:=INT1+2*A&L,J 2½
NOR1:=THR:=SORT(INT1)½
NOR2:=(RHO/M)*NOR1½
IND:=0½
MAIN:THR:=THR/M½
MAIL: 'FOR' F:=2 'STEP'1'UNTIL'M'DO'
'FOR'E:=1 'STEP'1'UNTIL' F-1 'DO'
'IF'ABS(A&E,F )LTHR'THEN'
'BEGIN' IND:=1½
V1:=A&E,E ½ V2:=A&E,F ½V3:=A&F,F ½
MU:=0.5*(V1-V3)½
OMEG:='IF' MU=0 'THEN'-1 'ELSE'
-SIGN(MU)*V2/SQRT(V2 2+MU 2)½
SINT:=OMEG/SQRT(2*(1+SQRT(1.000000001-OMEG 2)))½
COST:=SQRT(1-SINT 2)½
'FOR'L:=1 'STEP'1'UNTIL' M'DO'
'BEGIN' INT1:=A&L,E *COST-A&L,F *SINT½
A&L,F :=A&L,E *SINT+A&L,F *COST½
A&L,E :=INT1½
INT1:=S&L,E *COST-S&L,F *SINT½
S&L,F :=S&L,F *SINT+S&L,F *COST½
S&L,E :=INT1'END'½
'FOR' L:=1 'STEP' 1'UNTIL'M'DO' 'BEGIN'
A&E,L :=A&L,E ½ A&F,L :=A&L,F 'END'½
A&E,F :=V1*COST 2+V3*SINT 2-2*V2*SINT *COST½
A&F,F :=V1*SINT 2+V3*COST 2+2*V2]SNT *COST½
A&E,F :=A&F,E :=(V1-V3)*SINT *COST+V2*(COST 2-SINT 2)
'END'½
'IF' IND=1 'THEN' 'BEGIN' IND:=0½'GOTO' MAIL'END'½
'IF' THRLNOR2'THEN' 'GOTO'
MAIN'END' JAKO½
'LINE'10½
'TEXT' A MEGADOTT ALTALANOS ALAPADATOK½
'OUTPUT'('ARRAY' U:2:7, 'ARRAY' Q, 'ARRAY' GA,
'ARRAY' Z, 'ARRAY' BETO, 'ARRAY' B)½
PSZI:='TRUE'KKSZI:='TRUE'½ETA:='TRUE'½'GOTO' VAGY½
UTOL: ETA:='FALSE'½
VAGY:'FOR' I:=1'STEP' 1'UNTIL' N'DO'
'BEGIN' S1:=U&I +0.5*Q&I *GA&I,I ½
'FOR' K:=1 'STEP' 1 'UNTIL' I-1, I+1, 'STEP' 1 'UNTIL' N'DO' 'BEGIN'
S1:=S1(Q&K -Z&K )*GA&I,K ½
BETA&I,I :=S1½
BETA&I,K :=BETO&I,K -0.5*P&I,K *GA&I,K
'END' 'END'½
'IF' PSZI'THEN'
'TEXT' A MATRIX ELSO KOZELITese½
'IF' KSZI'THEN'
'OUTPUT' ('ARRAY' BETA)½
JAKO(N,DELT,BETA,C)½
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
X&I :=I½
'FOR'I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N-1 'DO'
'BEGIN' 'FOR' K:=I+1 'STEP' 1 'UNTIL'
N'DO' 'IF' BETA&K,K %BETA&I,I 'THEN'
'BEGIN'S1:=BETA&I,I ½ BETA&I,I :=BETA&K,K ½
BETA&K,K :=S1½
D:=X&I ½ X&I :=X&K ½ X&K :=D'END' 'END'½
'FOR' K:=1'STEP' 1 'UNTIL' N'DO'
'BEGIN' 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL'N'DO'
CC&I,K :=C&I,X&K 'END'½
'IF' PSZI'THEN'

```

```

'TEXT' AZ EREDETI MATRIX SAJATERTEKEI ES SAJATVEKTORAI $\frac{1}{2}$ 
'IF' KSZI'THEN'
'OUTPUT' ('ARRAY' BETA,'ARRAY' CC) $\frac{1}{2}$ 
'IF'(W'DIV' 2)*2=W'THEN'
'BEGIN'
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N'DO'
.BEGIN' 'FOR' K:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N'DO'
'BEGIN' XY:=0 $\frac{1}{2}$  KL:=0 $\frac{1}{2}$ 
'FOR' G:=1 'STEP' 1 'UNTIL' W'DIV'2 'DO'
'BEGIN' XY:=XY+CC&I,G 2 $\frac{1}{2}$ 
QQ&I :=2*XY $\frac{1}{2}$ 
KL:=KL+CC&I,G *CC&K,G  $\frac{1}{2}$ 
PP&I,K :=2*
KL'END' 'END' 'END' 'END'
'ELSE'
'BEGIN'
'FOR'I:=1 'STEP' 1'UNTIL' N'DO'
'BEGIN' 'FOR' K:=Y 'STEP' 1 'UNTIL'N'DO'
'BEGIN' XY:=0 $\frac{1}{2}$  KL:=0 $\frac{1}{2}$ 
'FOR' G:=1 'STEP' 1 'UNTIL' (W-1)'DIV'2 'DO'
'BEGIN' XY:=XY+CC&I,G 2 $\frac{1}{2}$ 
QQ&I :=2*XY+CC&I,(W+1)'DIV'2  $\frac{1}{2}$ 
KL:=KL+CC&I,G *CC&K,G  $\frac{1}{2}$ 
PP&I,K :=2*KL+CC&I,(W+1)'DIV'2 *CC&K,(W+1)'DIV'2
END' 'END' 'END' END' $\frac{1}{2}$ 'IF'PSZI'THEN'
'BEGIN' 'TEXT' A MODOSITOTT P ES Q ADATOK $\frac{1}{2}$ 
'OUTPUT'('ARRAY' QQ, 'ARRAY'PP) 'END' $\frac{1}{2}$ 'FOR'
I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N'DO'
'FOR' K:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N'DO'
'IF' ABS(PP&I,K-P&I,K) 'GE'  $\in$ -6
'OR' ABS(QQ&I -Q&I)'GE' $\in$ -6
'THEN' 'GOTO' VEG'ELSE' 'GOTO' STOP $\frac{1}{2}$ 
VEG: 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N'DO'
'BEGIN' Q&I :=QQ&I  $\frac{1}{2}$ 
'FOR' K:=1 'STEP' 1 'UNTIL'N'DO'
P&I,K :=PP&I,K 'END' $\frac{1}{2}$ 
KSZI:='FALSE' $\frac{1}{2}$  PSZI:='FALSE' $\frac{1}{2}$ 
'GOTO' VAGY' $\frac{1}{2}$ 
STOP: 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N'DO'
'BEGIN' Q&I :=QQ&I  $\frac{1}{2}$ 
'FOR' K:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N'DO'
P&I,K :=PP&I,K 'END' $\frac{1}{2}$ 'OUTPUT'('ARRAY'P, 'ARRAY'Q) $\frac{1}{2}$ 
KSZI:='TRUE' $\frac{1}{2}$  'IF' ET'A'THEN' 'GOTO' UTOL' $\frac{1}{2}$ 
'IF'(W'DIV'2)*2=W'THEN' 'BEGIN'
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' A'DO'
B&I :=W'DIV'2+1-I $\frac{1}{2}$ 
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' R'DO'
R&I :=W'DIV'2+1 $\frac{1}{2}$  'GOTO' ISM'END' 'ELSE'
'BEGIN' 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' A'DO'
B&I :=(W-1)'DIV'2+1-I $\frac{1}{2}$ 
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' R'DO'
R&I :=(W-1)'DIV'2+1 $\frac{1}{2}$  'GOTO' ISM'END' $\frac{1}{2}$ 
ISM:'FOR' T:=1 'STEP' 1 'UNTIL' A'DO'
'FOR' SZ:=1 'STEP' 1 'UNTIL' R'DO'
'BEGIN' S1:=XY:=0 $\frac{1}{2}$ 
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N'DO'
'FOR' K:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N'DO' 'BEGIN'
S1:=S1+CC&I,B&A+1-T 2*CC&K,R&SZ 2*GA&I,K  $\frac{1}{2}$ 
XY:=XY+CC&I,B&A+1-T *CC&K,B&A+1-T *CC&I,R&SZ *
CC&K,R&SZ *GA&I,K 'END' $\frac{1}{2}$ 
JE&T,SZ :=S1 $\frac{1}{2}$ 
KA&T,SZ :=XY $\frac{1}{2}$ TPEA&T,SZ :=BETA&R&SZ ,R&SZ -
BETA&B&A+1-T ,B&A+1-T -JE&T,SZ  $\frac{1}{2}$ 
SZA&T,SZ :=TPEA&T,SZ +2*KA&T,SZ 'END' $\frac{1}{2}$ 
"TEXT' COULOMB ELEKTRONKOLCSONHATASI INTEGRALOK $\frac{1}{2}$ 

```

```

OUTPUT('ARRAY' JE)1/2
'TEXT'ELEKTRONCSERELODESI INTEGRALOK1/2
'OUTPUT('ARRAY' KA)1/2
'TEXT' TRIPLETT ENERGIA ERTEKEK1/2
'OUTPUT('ARRAY' TPEA)1/2
'TEXT' SZINGULETT ENERGIA ERTEKEK1/2
'OUTPUT('ARRAY' SZA)1/2 M3:=-11/2

'FOR' M2:=1 'STEP' 1 'UNTIL' A'DO'
'FOR' M1:=1 'STEP' 1 'UNTIL' A'DO'
'BEGIN'
M3:=M3+11/2
'FOR' SZ:=1 'STEP' 1 'UNTIL' R1'DO'
*FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' R1'DO'
'SBEGIN' XY:=S1:=01/2
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N'DO'
'FOR' K:=Y 'STEP' 1 'UNTIL' N'DO'
'BEGIN' XY:=XY+CC&I,B&A+1-M1 *CC&I,B&A+1-M2
'CC&K,R&SZ *CC&K,R&T *GA&I,K 1/2
S1:=S1+CC&I,B&A+1-M1 *CC&K,B&A1+-M2
*CC&I,R&SZ *CC&K,R&T *GA&I,K 'END'1/2
JRT&(M3)*R1+SZ,T :=XY1/2
KRT&(M3)*R1+SZ,T :=S11/2
'END' 'END'1/2K:=01/2
'FOR' J:=1 'STEP' 1 'UNTIL' A'DO'
'BEGIN'
'FOR' SZ:=1 'STEP' 1 'UNTIL' R1'DO' 'BEGIN'
JRT&K *R1+SZ,SZ :=KRT&K *R1+SZ,SZ :=0 'END'1/2
K:=K+A+1 'END'1/2
'TEXT' KONFIGURACIOS ELEKTRONKOLCSONHATASI COULOMB INTEGRALOK 1/2
'OUTPUT('ARRAY' JRT)1/2
'TEXT' KONFIGURACIOS ELEKTRONCSERELODESI INTEGRALOK 1/2
OUTPUT('ARRAY' KRT)1/2
'FOR' SZ:=1 'STEP' 1 'UNTIL' A*A *R1'DO'
'FOR' T:=1 'STEP' 1 'UNTIL' R1'DO'
'BEGIN' JRT&SZ,T :=-JRT&SZ,T 1/2
KRT&SZ,T :=2*KRT&SZ,T +JRT&SZ,T
'END'1/2
'FOR' SZ:=1 'STEP' 1 'UNTIL' A *R1'DO'
'FOR' M1:=1 'STEP' 1 'UNTIL' A'DO'
'FOR' T:=1 'STEP' 1 'UNTIL' R1'DO'
'BEGIN' SZHE&SZ,(M1-1)*R1+T :=KRT&A*(M1-1)*R1+SZ,T 1/2
THE&SZ,(M1-1)*R1+T :=JRT&A*(M1-1)*R1+SZ,T 'END'1/2
'FOR' SZ:=1 'STEP' 1 'UNTIL' A'DO'
'FOR' T:=1 'STEP' 1 'UNTIL' R1'DO'
'BEGIN' SZHE&R1*(SZ-1)+T,R1*(SZ-1)+T :=
SZA&SZ,T 1/2
THE&R1*(SZ-1)+T,R1*(SZ-1)+T :=TPEA&SZ,T 'END'1/2
'TEXT' A KONFIGURACIOS KOLCSONHATAS MATRIXA1/2
'OUTPUT('ARRAY' SZHE,'ARRAY' THE)1/2
JAKO(A *R1,DEI T,SZHE,SAJ1)1/2
'TEXT' A KONFIGURACIOS KOLCSONHATAS SZINGULETT MATRIXANAK SAJAT
ERTEKEI ES SAJATVEKTORAI1/2
'OUTPUT('ARRAY' SZHE,'ARRAY' SAJ1)1/2
JAKO(A *R1,DEI T'THE'SAJ1)1/2
'TEXT' A KONFIGURACIOS KOLCSONHATAS TRIPLETT MATRIXANAK SAJAT
ERTEKEI ES SAJATVEKTORAI1/2
'OUTPUT('ARRAY' THE,'ARRAY' SAJ1)
'END' 'END'1/2 'WAIT'1/2 'GOTO' LEG'END'

```

### Zusammenfassung

Es wurde für eine elektronische Rechenmaschine RAZDAN-3 ein Rechenprogramm ausgearbeitet, das für SCF—LCAO—MO—PPP—CI-Rechnungen geeignet ist. Das Rechenprogramm wurde bei Variation der Grundparameter von vinyl-silanartigen Verbindungen angewandt.

### Literatur

1. PARR, R. G.: The quantum theory of molecular electronic structure. New York, Benjamin, 1963.
2. PERKINS, P. G.: Chem. Comm. 268 (1967).
3. KRONER, J.—BOCK, H.: Theoret. Chim. Acta **12**, 214—228 (1968).
4. BOCK, H.—SEIDL, H.: J. Organometal. Chem. **13**, 87—102 (1968).
5. NAGY, J.—T. VÁNDORFFY, M.: Im Druck.
6. NAGY, J.—GRESZ-FERENCZI, S.—DURGARJAN, S. G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **60**, 357—371 (1969).
7. LEVISON, K. A.—PERKINS, P. G.: Theoret. Chim. Acta, **14**, 206—211 (1968).

Prof. Dr. József NAGY } Budapest, XI. Gellért tér 4,  
Mária T. VÁNDORFFY }  
Irén HORVÁTH, Budapest XI., Egry J. u. 1, Rechenzentrum d. Techn. Univ.,  
Budapest