

QUANTENCHEMISCHE RECHNUNGEN MIT DER ELEKTRONISCHEN RECHENANLAGE RAZDAN-3 II. VSCF-LCAO-MO-PPP-RECHNUNGEN

Von

J. NAGY—M. T. VÁNDORFFY—I. HORVÁTH*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Budapest

Eingegangen am 18. Februar 1971

Die SCF-LCAO-MO-PPP-CI-Rechnungen an Silyl-Äthylen Modellverbindungen [1] haben uns überzeugt, daß allein durch Parametervariation (durch Variation der Ionisierungsenergie U_{Si} , U_C , der Resonanzintegralwerte β_{SiC}° , β_{CC}° und der Elektronenwechselwirkungs-Coulomb-Integrale γ_{SiSi} , γ_{CC}) keine solchen Eingangsparameter ermittelt werden können, die bei allen fünf Modellverbindungen (Tab. I) mit den Versuchsdaten übereinstimmende berechnete Ergebnisse liefern. Damit die Rechnungen den Änderungen im π -System empfindlicher folgen, wurden die Fock-Matrixelemente in jedem Iterationsschritt nicht auf die in der PPP-Methode übliche Weise berechnet, sondern es wurden die Änderungen der Variationsparameter, Elektronendichte und Bindungsordnung auch bei der Ionisierungsenergie (U_i) und den Resonanzintegralen (β_{ik}°) berücksichtigt. Es wurde ein Rechenprogramm für eine elektronische Rechenanlage Razdan-3 verfertigt, ferner die Wirkung der erwähnten Variation der U_i - und β_{ik}° -Werte auf Elektronendichte (q_i), Bindungsordnung (p_{ik}) und Singulett-Übergänge (1E) der Modellverbindungen untersucht.

Rechenprogramm

Im ersten Teil des VSCF-LCAO-MO-PPP-Rechenprogramms werden mit den unter den Eingabedaten vorhandenen effektiven Kernladungswerten Z_i^* , die U_i -Werte der nullten Näherung mit den folgenden Gleichungen berechnet:

$$Z_i = Z_i^* - 0,35 q_i \quad (1)$$

$$U_i = a_i e^{b_1 Z_i} + d_i \quad (2)$$

wobei Z_i^* die theoretisch berechnete oder die auch die σ -Polarisation berücksichtigende, effektive Kernladung ist [2].

* Rechenzentrum der Technischen Universität Budapest.

q_i ist die Elektronendichte beim i -ten Atom, die sich in jedem Iterationsschritt bei gerader π -Elektronenzahl nach der folgenden Gleichung ändert:

$$q_i = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{ij}^2, \quad (3)$$

wobei c_{ij} Eigenvektorkomponenten bedeuten,

a_i und b_i zu dem i -ten Atom gehörende Konstanten, Eingabedaten [2] sind.

$d_i = 0$, wenn eine U_i -Variation ausgeführt wird.

Wenn bei den Rechnungen die U_i -Werte nicht geändert werden, dann sollen $d_i = U_i$ -Werte als Eingabedaten angegeben werden. In diesem Fall erhalten die Konstanten a_i und b_i einen Wert gleich Null.

Im nächsten Teil des Programms werden die Werte des Resonanzintegrals β_{ik}° in nullter Näherung nach der Wolfsberg—Helmholtz-Beziehung berechnet.

$$\beta_{ik}^{\circ} = e_{ik} (U_i + U_k) S_{ik} \quad (4)$$

wobei e_{ik} Konstanten, Eingabedaten, U_i und U_k die nach (1) berechneten Ionisierungsenergiewerte bedeuten. S_{ik} sind Überlappungsintegralwerte, die das Rechenprogramm mit Hilfe der effektiven Kernladungen und Bindungsabstände, mit den früher veröffentlichten Formeln [3] berechnet.

Unter den Eingabedaten soll eine »Beziehungsmatrix« angegeben werden, mit deren Hilfe bestimmt wird, ob der Rechner die β_{ik}° -Rechnungen nach der S_{SiC} - oder nach der S_{CC} -Methode durchführen soll. Wird nicht gewünscht, daß der Rechner einige β_{ik}° -Werte nach der angegebenen Methode berechnet, so besteht auch die Möglichkeit, die β_{ik}° -Werte unter den Eingabedaten anzugeben.

Nach der Berechnung der U_i -, U_k - und β_{ik} -Werte der nullten Näherung, gibt das Programm den Befehl, unter Berücksichtigung der als Eingabedaten angegebenen β_{ik}° -Werte die β_{ik}° -Matrix aufzustellen und zu den β_{CC}° -Werten die für die späteren Änderungen notwendigen Konstanten f_{ik} und g_{ik} auszuwählen. Die durch das π -System verursachten Änderungen werden in jedem Iterationsschritt mit Hilfe der Gleichungen (1) und (2) für die U_i -Werte, bei β_{SiC}° mit der Gleichung (4), bei β_{CC}° mit der Gleichung (5) berücksichtigt.

$$\beta_{CC}^{\circ} = f_{ik} - g_{ik} p_{ik}, \quad (5)$$

wobei p_{ik} die Bindungsordnung ist und sich in jedem Iterationsschritt bei gerader π -Elektronenzahl nach der folgenden Gleichungen ändert:

$$p_{ik} = 2 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq k}}^{n/2} c_{ij} c_{kj}. \quad (6)$$

Die Werte der Konstante g_{ik} in Gleichung (5) werden aufgrund des in der nullten Näherung ermittelten Wertes von β_{CC}^0 einer in das Programm eingebauten Tabelle entnommen. Die Zahlenwerte in der Tabelle wurden aus den Richtungstangenten der aufgrund der folgenden Gleichungen (PARISER und PARR [5]) ermittelten Kurve zusammengestellt

$$\beta_{CC}^0 = -2463,7 e^{-3,007R_{CC}} \quad (7)$$

$$R_{CC} = 1,543 - 0,206 p_{CC}. \quad (8)$$

Die Konstanten in Gleichung (7) wurden aus experimentellen Daten für Äthylen, die Konstanten in Gleichung (8) aus den Bindungsabständen der C—C- und C=C-Bindungen ermittelt.

Die f_{ik} -Werte erhält man aus der Gleichung (9):

$$f_{ik} = \beta_{ik}^0 \text{ (nullte Näherung)} - g_{ik} p_{ik}^0, \quad (9)$$

wobei p_{ik}^0 die Eingangsbindungsordnung bedeutet. Die Werte f_{ik} und g_{ik} werden bei der nullten Näherung bestimmt und bei jedem Iterationsschritt für die Änderung von β_{CC}^0 verwendet.

Nach Bestimmung der für die PPP-Rechnungen erforderlichen Parameter U_i und β_{ik}^0 werden mit Hilfe der unter den Eingabedaten angegebenen Ein- und Zweizentren-Coulombintegrale die Fock-Matrixelemente, in folgender geänderter Form mit Hilfe der Gleichungen (2), (4) und (5) ermittelt.

$$F_{ii} = a_i e^{b_i Z_i} + d_i + \frac{1}{2} q_i \gamma_{ii} + \sum_{k \neq i}^N (q_k - z_k) \gamma_{ik} \quad (10)$$

$$F_{ik}^{SiC} = e_{ik} (a_i e^{b_i Z_i} + d_i a_k e^{b_k Z_k} + d_k) S_{ik} + \frac{1}{2} p_{ik} \gamma_{ik} \quad (11)$$

$$F_{ik}^{(CC)} = f_{ik} - g_{ik} p_{ik} + \frac{1}{2} p_{ik} \gamma_{ik}. \quad (12)$$

Im Rechenprogramm sind Möglichkeiten auch für die folgenden Fälle gegeben:

a) Die U_i -Werte werden während der Rechnung variiert oder sie werden nicht variiert.

b) Einige β_{ik}° -Werte werden mit dem Programm nicht berechnet, doch werden sie während der Rechnung nach (4) oder (5) geändert.

c) Einige β_{ik}° -Werte sollen während der Rechnungen nicht variiert werden.

Die Näherungen werden solange fortgesetzt, bis das System mit einer Genauigkeit von 10^{-6} selbstkonsistent wird. Nach Erreichung der Selbstkonsistenz wird die gesamte π -Elektronenenergie nach folgender Gleichung berechnet:

$$E_{\pi} = \sum_{a=1}^{n/2} \left\{ \varepsilon_a^{SCF} + \sum_{i=1}^N c_{ia}^{SCF} \left[\left(U_i^{SCF} - \sum_{k \neq i}^N z_k \gamma_{ik} \right) c_{ia}^{SCF} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \beta_{ik}^{\circ SCF} c_{ia}^{SCF} \right] \right\}.$$

Die Eingabedaten des Programms sind: die Zentrenzahl N , die Zeilenzahl t_m , der Matrix β_{ik}° , die π -Elektronenzahl n , die Elektronendichte q_1 , die Zahl z_i , der durch das Atom in das π -System gegebenen Elektronen, die Konstanten a_i , b_i , d_i , e_{ik} , die effektiven Kernladungen Z_i^* , die Bindungsordnungen p_{ik} , die Bindungsabstände R_{ik} (Å), die während der Rechnungen nicht ermittelten β_{ik}° -Werte, die »Zeichen-Matrizen«, die Ein- und Zweizentren-Coulombintegrale γ_{ii} und γ_{ik} . Das Programm ist im Anhang beigegeben.

Ergebnisse

Das VSCF—LCAO—MO—PPP-Programm wurde bei Rechnungen an fünf gewählten Silyl-Äthylen-Verbindungen [1] angewandt (Tab. I). Es wurde untersucht, wie sich Singulett-Energieübergänge, Elektronendichte-Verteilung und Bindungsordnungen in den folgenden Fällen ändern:

- a) Ohne U_i und β_{ik}° -Variation
- b) Nur mit U_i -Variation
- c) Nur mit β_{SiC}° -Variation
- d) Nur mit β_{CC}° -Variation
- e) Mit U_i - und β_{SiC}° -Variation
- f) Mit U_i - und β_{CC}° -Variation
- g) Mit U_i -, β_{SiC}° - und β_{CC}° -Variation.

Da unser VSCF—LCAO—MO—PPP-Rechenprogramm nach erreichter Selbstkonsistenz nur die Endwerte von U_i , β_{ik}° , Z_i , p_{ik} und q_i angibt, wurden die Singulett-Energieübergänge mit den ermittelten Daten mit Hilfe des SCF—LCAO—MO—PPP—CI-Programms [1] berechnet.

Die Grundzahlen und Konstanten für das VSCF—LCAO—MO—PPP-Rechenprogramm wurden auf theoretischem Wege [4] ermittelt und in Tab. I zusammengefaßt.

Die Ergebnisse sind in Tab. II und III und Abb. 1—3 zusammengefaßt.

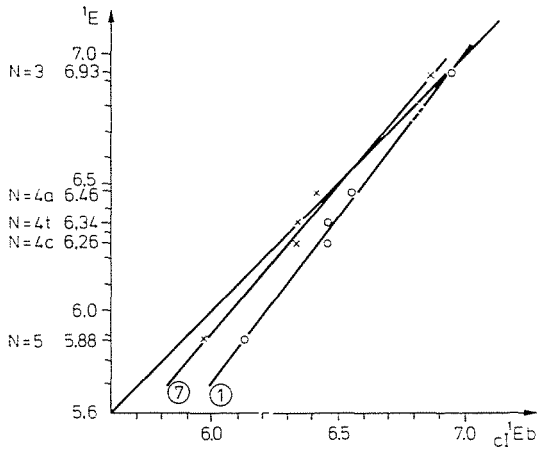


Abb. 1. Korrelation zwischen den berechneten und gemessenen Singulett-Energieübergangswerten. 1. Ohne Variation; 7. Bei U_{I-} , β_{SiC}° - und β_{CC}° -Variation

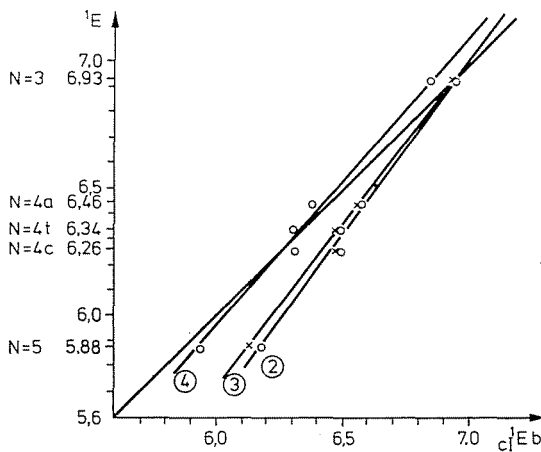


Abb. 2. Korrelation zwischen den berechneten und gemessenen Singulett-Energieübergangswerten. 2. Bei U_I -Variation; 3. bei β_{SiC}° -Variation; 4. bei β_{CC}° -Variation

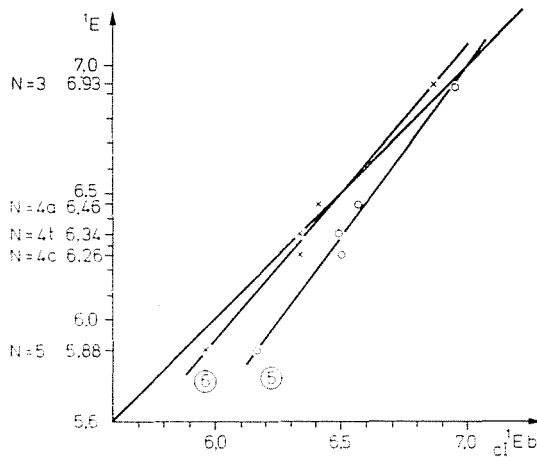


Abb. 3. Korrelation zwischen den berechneten und gemessenen Singulett-Energieübergangswerten. 5. Bei U_i - und β_{SiC}° -Variation; 6. bei U_i und β_{CC}° -Variation

Aus den Ergebnissen kann festgestellt werden, daß durch die U_i -Variation die Elektronendichte und die Bindungsordnung beeinflusst werden. Bei der $N=3$ Verbindung nähert sich das berechnete Dipolmoment dem experimentellen Wert in jeder Variation, wo eine U_i -Variation angewandt wird. Die Singulett-Energieübergangswerte werden hingegen durch alle Variationen beeinflusst, wo eine β_{CC}° -Variation angewandt wird. Der Einfluß der β_{SiC}° -Variation ist neben dem Einfluß der U_i - und β_{CC}° -Variationen unwesentlich.

Tabelle I

Eingangsparameter bei Rechnungen für das π -System von
Silyl-Äthylen-Verbindungen
Bezeichnung und Struktur der Verbindungen

U_{Si}	$= -1,10$ eV	γ_{CC}	$= 7,3783$ eV
U_C	$= -11,16$ eV	β_{CC}	$N=3 = -2,9403$ eV
β_{SiC}°	$= -1,5425$ eV		$N=4 = -2,8402$ eV
γ_{SiSi}	$= 3,762$ eV		$N=5 = -2,7401$ eV
Bezeichnung	Struktur		
$N=3$	$(CH_3)_3Si-CH=CH_2$		
$N=4a$	$[(CH_3)_3Si]_2=C=CH_2$		
$N=4t$	$(CH_3)_3Si-CH=CH-Si(CH_3)_3$	trans	
$N=4c$	$(CH_3)_3Si-CH=CH-Si(CH_3)_3$	cis	
$N=5$	$[(CH_3)_3Si]_2=C=CH-Si(CH_3)_3$		

Tabelle II

Bindungsordnung und Elektronendichte bei den einzelnen Variationen für die Modellverbindung
N=3

	Ohne Variation	$U_{Var.}$	β_{SiC}° Variation	β_{CC}° Variation	$U_i + \beta_{SiC}^{\circ}$ Variation	$U_i + \beta_{CC}^{\circ}$ Variation	$U_i + \beta_{SiC}^{\circ} + \beta_{CC}^{\circ}$ Variation
U_{Si}	-1,1	-1,0887	-1,1	-1,1	-1,0889	-1,0886	-1,0888
U_{C^2}	-11,16	-11,1601	-11,16	-11,16	-11,1603	-11,1602	-11,1603
U_{C^3}	-11,16	-11,2847	-11,16	-11,16	-11,2829	-11,2860	-11,2842
β_{SiC}°	-1,5425	-1,5425	-1,5361	-1,5425	-1,5318	-1,5425	-1,5317
β_{CC}°	-2,9403	-2,9403	-2,9403	-2,8910	-2,9403	-2,8933	-2,8940
P_{SiC}	0,1790	0,1753	0,1783	0,1800	0,1741	0,1762	0,1750
P_{CC}	0,9838	0,9845	0,9839	0,9836	0,9847	0,9844	0,9846
q_{Si}	0,0316	0,0307	0,0313	0,0320	0,0303	0,0310	0,0306
q_{C^2}	1,0135	0,9999	1,0134	1,0138	0,9999	0,9999	0,9999
q_{C^3}	0,9549	0,9694	0,9552	0,9542	0,9698	0,9691	0,9695
$\mu(D)$	0,314	0,217	0,310	0,320	0,2119	0,221	0,216

Experimenteller Wert = 0,229 D.

Die U_i und β_{ik}° -Werte sind die Ergebnismerte der Variation.

Tabelle III

Die Werte der E-Singulettübergänge bei den einzelnen Variationen

	Experimentelle Werte	Ohne Variation	U_i Variation	β_{SiC}° Variation	β_{CC}° Variation	$U_i + \beta_{SiC}^{\circ}$ Variation	$U_i + \beta_{CC}^{\circ}$ Variation	$U_i + \beta_{SiC}^{\circ} + \beta_{CC}^{\circ}$ Variation
N = 3	6,93	6,940	6,949	6,942	6,853	5,953	6,866	6,871
N = 4a	6,46	6,557	6,570	6,558	6,381	6,574	6,409	6,415
N = 4t	6,34	6,462	6,494	6,471	6,308	6,496	6,343	6,345
N = 4c	6,26	6,462	6,494	6,471	6,308	6,496	6,343	6,345
N = 5	5,88	6,125	6,167	6,136	5,916	6,167	5,968	5,968
Bezeichnung in den Abb.		1	2	3	4	5	6	7

In den Abbildungen wurden die berechneten Singulett-Energieübergangswerte in Verbindung mit den experimentellen Werten für fünf Modellverbindungen dargestellt. Die Berücksichtigung des Einflusses des π -Systems, d. h. die U_i - und β_{ik}° -Variationen hatten zur Folge, daß sich die ermittelte Gerade der Geraden mit 45° Neigungswinkel nähert. Während die berechneten

Singulett-Energiewerte ohne Variationen bei allen Verbindungen in einer Richtung von den Versuchswerten abweichen, streuen bei der vollen Variation die Werte um die Gerade mit 45° Neigungswinkel. Die Richtungstangente der Geraden wird durch alle Variationen beeinflusst, wo eine β_{CC}° -Variation stattfindet.

Die Berücksichtigung des Einflusses des π -Systems bei den U_i - und β_{ik}° -Werten ergibt folglich, daß sich das berechnete Dipolmoment der $N=3$ Verbindung und die berechneten Singulett-Energieübergangswerte bei allen fünf Modellverbindungen den experimentellen Werten nähern.

```
'begin'
'real' del,osz1,osz2,s1,xy,kl,sum,sum0,sum1,sum2:,
'boolean' pszi,kszi,eta,alfa:,
'integer' n,tm,w,i,j,k,i5,j5,d,gg:,
'input'(n,tm):,
'begin' 'array' z1,q1,a1,b1,c1,d1(:1:n:),qq,u1,jell,mu,z2(:1:n:),
gama, pik, gi, bet0, bet1, beta,fi(:1:n,1:n:),jel2,ri,t,p,
e(:1:tm,1:n:),g(:1:9:),has(:1:9,1:2:),am,bm(:0:5:),c.c.pp(:1:n,1:n:);
'integer' 'array' x(:1:n:);
'real' 'procedure' fakt(m):,
'integer' m:,'begin' 'integer' i3,j3:,
'if' m=0 'then' 'begin' fakt:=1:,'goto' veg
'end':, j3:=1:,
'for' i3:=1 'step' 1 'until' m 'do'
j3:=j3+1:,
fakt:=j3:, veg:'end' fakt:,
'procedure' intl(am,p1):,'value' p1:,
'array' am:,'real' p1:,'begin'
'integer' i2,k2:,'real' wo:,
am(:0:)=exp(-p1)/p1:,
'for' i2:=1 'step' 1 'until' 5 'do' 'begin' wo:=0:,
'for' k2:=0 'step' 1 'until' i2 'do'
wo:=wo+p1+am(k2)/fakt(k2):,
am(i2:)=fakt(i2)+exp(-p1)/p1+am(i2+1)+wo:,
'end''end' intl:,
'procedure' int2(bm,t1,p1):,
'value' t1,p1:,'real' t1,p1:,'array' bm:,
'begin' 'integer' i2,j2:,'real' w1,w2,w3,w4,w5,w6:,
w1:=t1+p1:,
bm(:0:)=1/w1+(exp(w1)-exp(-w1)):,
'for' i2:=1 'step' 1 'until' 5 'do'
'begin' w2:=0:,w5:=i2+1:,w6:=i2-w5:,w3:=0:,
'for' j2:=1 'step' 1 'until' i2+1 'do' 'begin'
'if' (i2-j2) div 2 = i2-j2 then w4:=1 else w4:=-1:,
w2:=w2+fakt(i2)/fakt(i2+1-j2)+w1+(i2-j2):,
w3:=w3+fakt(i2)/fakt(i2+1-j2)+w1+(i2-j2)+w4'end':,
bm(i2:)=exp(-w1)/w1+w5+w2/w1+w6-exp(w1)/w1+w5+w3/w1+w6:,
'end' 'end' int2:,
'library' jako:,
'procedure' gabe(gama):,
'array' gama:,
'begin' 'integer' k,i,j:,'real' a:,
'input'(k):,'if' k=0 then
'begin'
'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'for' j:=1 'step' 1 'until' n 'do'
gama(i,j):=0
```



```

'end' 'else' 'begin'
'for'i:=1'step'1'until'n'do'
'for'j:=i'step'1'until'n'do'
'begin' 'input'(a);
gama(:,j):=gama(:,i):=a'end' 'end' 'end'gabe.;
'procedure'beo(t,m,n);
'value'm,n.;
'integer'n,m.;
'array't.;
'begin' 'integer'i,j,k,l.;'real'a.;
'for'i:=1'step'1'until'm'do'
'for'j:=1'step'1'until'n'do'
t(:,j):=0.;'input'(k);
'if'k=0'then' 'goto'v1.;
'input'(l):j:=0.;
kl:'input'(a);
'input'(k);'if'k'neq'0'then' 'goto'stop.;
'input'(k);'if'k=0'then' 'goto'stop.;
k2:
'input'(i);'if'i=0'then' 'goto'stop.;
t(k,i):=a.;j:=j+1.;
'input'(k);'if'k=0'and'j=1'then' 'goto'vege.;
'if'k=0'then' 'goto'kl'else''goto'k2.;
vege:
'input'(k);
'if'k=0'then' 'begin'
'for'i:=2'step'1'until'm'do'
'for'j:=1'step'1'until'i-1'do'
t(i,j):=t(j,i);'end'.;
'goto'v1.;
stop:
'text'hibas adatok.; 'stop'.;
v1:'end'beo.;
'procedure'beol(t,n);
'value'n.;'integer'n.;
'array't.;
'begin' 'integer'i,j,k.;'real'a.;
'for'i:=1'step'1'until'n'do'
t(i):=0.;
'input'(k);'if'k=0'then' 'goto'v1.;
'input'(k);j:=0.;
kl:
'input'(a);
'input'(i);'if'i'neq'0'then' 'goto'stop.;
'input'(i);'if'i=0'then' 'goto'stop.;
k2:
t(i):=a.;j:=j+1.;
'input'(i);'if'i=0'and'j=k'then' 'goto'v1.;
'if'i=0'then''goto'kl'else' 'goto'k2.;
stop:
'text'hibas adatok.;'stop'.;
v1:
'end'beol.;
beol(z2,n);beol(q1,n);beo(pik,n,n);
beol(a1,n);beol(b1,n);beol(c1,n);
beol(d1,n);beo(ri,tm,n);beol(jell,n);
beo(jel2,tm,n);beo(bet0,n,n);
beo(e,tm,n);gabe(gama);
'text'bemeno adatok.;
'output'('array'z2:2:7,'array'gama,'array'q1,'array'pik,'array'a1,
'array' b1,'array'c1,'array'd1,'array'ri,'array'jell,'array'jel2,
'array'bet0,'arra'e);
'input'(delt,w);

```

```

g(:1:):=-3:, g(:2:):=-2.75:, g(:3:):=-2.476:,
g(:4:):=-2.3:, g(:5:):=-2.095:, g(:6:):=-1.846:,
g(:7:):=-1.727:, g(:8:):=-1.524:, g(:9:):=-1.461:,
has(:1,1:):=-3.05:, has(:1,2:):=has(:2,1:):=-2.77:,
has(:2,2:):=has(:3,1:):=-2.52:,
has(:3,2:):=has(:4,1:):=-2.30:,
has(:4,2:):=has(:5,1:):=-2.14:,
has(:5,2:):=has(:6,1:):=-1.90:,
has(:6,2:):=has(:7,1:):=-1.75:,
has(:7,2:):=has(:8,1:):=-1.60:,
has(:8,2:):=has(:9,1:):=-1.49:,
has(:9,2:):=-1.35:,
eta:='true':,kszi:='false':,alfa:='true':, 'goto'vagy:,
utol:eta:='false':,
vagy:'for'i:=1 'step' 1 'until' n 'do' 'begin'
z1(i:):=c1(i:)-0.35*Q1(i:),
ul(i:):=-a1(i:)*exp(b1(i:)*z1(i:))+d1(i:)'end',
'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'if'jell(i:)=1 'then'mu(i:):=z1(i:)/3
'else' mu(i:):=z1(i:)/2:,
'for' i:=1 'step' 1 'until' tm'do'
'for' j:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'if' jel2(i,j):=0 'then' 'begin' t(i,j):=p(i,j):=0
'end''else' 'begin'
t(i,j):=abs(mu(:j)-mu(:i))/(mu(:j)+mu(:i)),
p(i,j):=0.5*(mu(:j)+mu(:i))*ri(i,j)/0.5292
'end',
'if'alfa 'then' 'goto'kezd'else' 'goto'kati:,
kezd:'for'i:=1 'step'1 'until'tm'do'
'for'j:=1 'step'1 'until'n'do'
'begin' 'if'jel2(i,j):=1 'then'
'begin'int2(bm,t(i,j),p(i,j)),intl(am,p(i,j)),
oszl:=(1+t(i,j))*Q(5/2),
osz2:=(1-t(i,j))*Q(7/2),
betl(i,j):=e(i,j)*Q(ul(i:)+ul(j:))*p(i,j)*Q(6/32/sqrt(6)*
oszl*osz2*(bm(:5)-bm(:3)-bm(:1:))+am(:4)*Q(bm(:2:)-bm(:2:))+
am(:3)*Q(bm(:1:)-bm(:5))+am(:2)*Q(bm(:4)-bm(:0:))+am(:1:)*Q
(bm(:5)-bm(:3:))+am(:0)*Q(bm(:2:)-bm(:4:)))'end' 'else'
'begin''if'jel2(i,j)=2 'then' 'begin'
'if't(i,j)=0 'or'p(i,j):=Q(t(i,j))*le'0.02 'then'
'begin'intl(am,p(i,j)),
betl(i,j):=e(i,j)*Q(ul(i:)+ul(j:))*p(i,j)*Q(5/120)*Q(5*am(:4)-6*
am(:2:)+am(:0:))'end''else''begin'
intl(am,p(i,j)):intl(bm,t(i,j),p(i,j)),
betl(i,j):=e(i,j)*Q(ul(i:)+ul(j:))*p(i,j)*Q(5/32*(1-t(i,j)*Q(2)
*Q(5/2)*Q(am(:4)*Q(bm(:0:)*bm(:2:))+am(:2)*Q(bm(:4)-bm(:0:))+am(:0:)*Q
(bm(:2:)-bm(:4:)))'end' 'end' 'else'betl(i,j):=bet0(i,j)'end' 'end',
'for'i:=tm+1 'step'1 'until'n'do'
'for'j:=1 'step'1 'until'n'do'betl(i,j):=bet0(i,j):,
'for'i:=1 'step'1 'until'n'do'
'for'j:=1 'step'1 'until'n'do'
betl(j,i):=betl(i,j):,
'for'i:=1 'step'1 'until'n'do'
'for'j:=1 'step'1 'until'n'do'
'begin'
fi(i,j):=gi(i,j):=0'end',
'for'i:=1 'step'1 'until'tm'do'
'for'j:=1 'step'1 'until'n'do'
'begin'
'if'jel2(i,j)=2 'or'jel2(i,j)=6 'then'
'begin'
'for'i5:=1 'step'1 'until'9'do'
'begin'

```

```

'if' bet1(:i,j)  $\neq$  has(:i5,1:) 'and' bet1(:i,j)  $\neq$  has(:i5,2:) 'then'
'begin'
gi(:i,j):=g(:i5):.fi(:i,j):=bet1(:i,j)-g(:i5)  $\square$  pik(:i,j)
'end' 'end' 'end':,
'if' jel2(:i,j)=7 'then' 'begin' fi(:i,j):=ri(:i,j):,
gi(:i,j):=e(:i,j) 'end' 'end':,
'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'for' j:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'begin'
fi(:j,i):=fi(:i,j):.gi(:j,i):=gi(:i,j) 'end':,
'text' a 0-dik kozelites fik es gik erkekei:,
'output' ('array' fi, 'array' gi):,
'text' a 0-dik kozelites ui es beta0 erkekei:,
'output' ('array' ul, 'array' bet1):,
alfa:= 'false':,
'goto' ki:,
kati: 'for' i:=1 'step' 1 'until' tm 'do'
'for' j:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'begin' 'if' jel2(:i,j)=1 'or' jel2(:i,j)=5 'then' 'begin'
int1(am,p(:i,j)):,
int2(bm,t(:i,j),p(:i,j)):, osz1:=(1+t(:i,j))  $\square$   $\square$  (5/2):,
osz2:=(1-t(:i,j))  $\square$   $\square$  (7/2):,
bet1(:i,j):=e(:i,j)  $\square$  (ul(:i)+ul(:j))  $\square$  p(:i,j)  $\square$   $\square$  6/32/sqrt(6)  $\square$ 
osz1  $\square$  osz2  $\square$  (am(:5)  $\square$  (bm(:3)-bm(:1)) + am(:4)  $\square$  (bm(:0)-bm(:2))) +
am(:3)  $\square$  (bm(:1)-bm(:5)) + am(:2)  $\square$  (bm(:4)-bm(:0)) + am(:1)  $\square$ 
(bm(:5)-bm(:3)) + am(:0)  $\square$  (bm(:2)-bm(:4))) 'end'
'else' 'begin' 'if' jel2(:i,j)=2 'or' jel2(:i,j)=6 'or' jel2(:i,j)=7
'then' bet1(:i,j):=
fi(:i,j) + gi(:i,j)  $\square$  pik(:i,j) 'else'
bet1(:i,j):=bet0(:i,j) 'end' 'end':,
'for' j:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'for' i:=tm+1 'step' 1 'until' n 'do' bet1(:i,j):=bet0(:i,j):,
'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'for' j:=1 'step' 1 'until' n 'do'
bet1(:j,i):=bet1(:i,j):,
ki: 'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'begin' s1:=ul(:i) + 0.5  $\square$  ql(:i)  $\square$  gama(:i,i):,
'for' k:=1 'step' 1 'until' i-1, i+1 'step' 1 'until'
n 'do' 'begin'
s1:=s1 + (ql(:k)-z2(:k))  $\square$  gama(:i,k):,
beta(:i,i):=s1:,
beta(:i,k):=bet1(:i,k)-0.5  $\square$  pik(:i,k)  $\square$  gama(:i,k)
'end' 'end':,
'if' kszi 'then' 'output' ('array' beta):,
jako(n,delt,beta,c):,
'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
x(:i):=i:,
'for' i:=1 'step' 1 'until' n-1 'do'
'begin' 'for' k:=i+1 'step' 1 'until' n 'do'
'if' beta(:k,k)  $\neq$  beta(:i,i) 'then'
'begin' s1:=beta(:i,i):, beta(:i,i):=beta(:k,k):,
beta(:k,k):=s1:,
d:=x(:i):, x(:i):=x(:k):, x(:k):=d 'end' 'end':,
'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':,
'if' kszi 'then'
'output' ('array' beta, 'array' cc):,
'if' (w  $\div$  2)  $\square$  2 = w 'then' 'begin'
'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'begin' 'for' k:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'begin' xy:=0:, kl:=0:,
'if' (w-1)  $\div$  2 = 0 'then' 'begin'

```

```

qq(:i):=cc(:i,(w+1)'div'2:) $\square$  $\square$ 2:,
pp(:i,k):=cc(:i,(w+1)'div'2:) $\square$ cc(:k,(w+1)'div'2:)'end',
'for' gg:=1 'step' 1 'until' w 'div'2'do
'begin' xy:=xy+cc(:i,gg:) $\square$  $\square$ 2:,
qq(:i):=2 $\square$ xy:,
kl:=kl+cc(:i,gg:) $\square$ cc(:k,gg:),
pp(:i,k):=2 $\square$ kl'end' 'end' 'end' 'end'
'else'
'begin'
'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'begin' 'for' k:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'begin' xy:=0:, kl:=0:,
'for' gg:=1 'step' 1 'until' (w-1)'div'2 'do'
'begin'
xy:=xy+cc(:i,gg:) $\square$  $\square$ 2:,
qq(:i):=2 $\square$ xy+cc(:i,(w+1)'div'2:) $\square$  $\square$ 2:,
kl:=kl+cc(:i,gg:) $\square$ cc(:k,gg:),
pp(:i,k):=2 $\square$ kl+cc(:i,(w+1)'div'2:) $\square$ 
cc(:k,(w+1)'div'2:)'end' 'end' 'end' 'end':,
'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'for' k:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'if' abs(pp(:i,k)-pik(:i,k:))'ge'  $\hat{=}$  -6'or'
abs(qq(:i)-ql(:i:))'ge' -6'  $\hat{=}$  then'
'goto' veg 'else' 'goto' stop:,
veg:'for' i:=1 'step' 1 'until' n'do'
'begin' ql(:i):=qq(:i:),
'for' k:=1 'step' 1 'until' n 'do'
pik(:i,k):=pp(:i,k:)'end':,
kszi:=pszi:=alfa:=false':,
'goto'vagy:,
stop:'for' i:=1 'step' 1 'until' n 'do'
'begin'ql(:i):=qq(:i:),
'for' k:=1 'step' 1 'until' n'do'
pik(:i,k):=pp(:i,k:)'end':,
kszi:=true':,
'if' eta'then' 'goto' utol:,'output'('array'pik,'array'ql):,
'text'az utolso kozelites ui.zi es beta0 ertekei:,
'output'('array' ul,'array' z1'array' bet1):,
'text' elektron energia:,'spaces'10:.,
sum:=0:,
'for'j:=1 'step' 1 'until'w/2'do'
'begin'sum0:=0:,
'for'i:=1 'step' 1 'until' n'do'
'begin'sum1:=sum2:=0:,
'for'k:=1 'step' 1 'until'i-1,i+1 'step' 1 'until' n'do'
'begin'sum2:=sum2+bet1(:i,k:) $\square$ cc(:i,j:),
sum1:=sum1+z2(:k:) $\square$ gama(:i,k:)'end':,
sum0:=sum0+((+ul(:i)-sum1) $\square$ cc(:i,j:)+sum2) $\square$ cc(:i,j:)'end':,
sum:=sum+beta(:j,j:)+sum0'end':,
'output'(sum):,
'end' 'end'
```

Zusammenfassung

Es wurde für eine elektronische Rechenanlage Razdan-3 ein Rechenprogramm fertiggestellt, das zu SCF—LCAO—MO—PPP Rechnungen mit U_i - und β_{ik} -Variation geeignet ist. Das Programm wurde bei quantenchemischen Rechnungen an Silyl-Äthylenen angewandt.

Literatur

1. J. NAGY, M. T. VÁNDORFFY, I. HORVÁTH: Periodica Polytechn. Chem. Eng. **16**, 131 (1972)
2. J. NAGY, M. T. VÁNDORFFY: J. Organometal. Chem. **31** (1971) 205—216

3. J. NAGY, J. RÉFFY: *J. Organometal. Chem.* **22**, 573–582 (1970)
4. J. NAGY, M. T. VÁNDORFFY: *J. Organometal. Chem.* **31** (1971) 217–226
5. R. PARISER, R. G. PARR: *J. chem. Physics* **21**, 466, 767 (1953)

Dr. József NAGY
Mária T. VÁNDORFFY
Iréen HORVÁTH

} 1502 Budapest Postfach 91. Ungarn