

($r \neq s$) durch Kanten ersetzt und den so gewonnenen räumlichen Graphen den hier angegebenen Faltungen unterwirft. So bilden beispielsweise die fünf kanonischen Strukturen des Benzols und die aus ihnen abgeleiteten Matrixelemente eine trigonale Bipyramide innerhalb dieses Schemas, welche leicht, bei trivialen Erweiterungen der Regeln für den räumlichen Fall, in ihre Faltungsteilstücke zerlegt werden kann.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Es wird ein graphisches Verfahren zur Faktorisierung der Säkular-determinante aromatischer Ringsysteme im Rahmen der LCAO-MO-Theorie beschrieben, welches sich vor allem in didaktischer Hinsicht innerhalb des organisch-theoretischen Unterrichts gut eignet.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

116. Molecular Orbitals in homologen Reihen mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe:

I. Die Eigenwerte von LCAO-MO's in homologen Reihen

von E. Heilbronner.

(10. III. 54.)

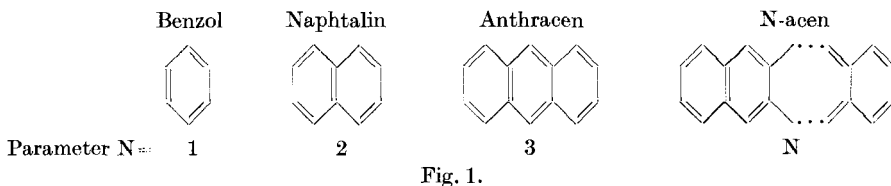
Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind in zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen eingehend behandelt worden¹). Es ergab sich dabei, dass die MO-Theorie, auch in ihrer einfachsten, von *Hückel* eingeführten LCAO-Näherung²), bereits zu einer erstaunlich guten Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Daten führt.

Ausserdem konnte auf rein empirischem Wege festgestellt werden, dass viele physikalische und chemische Eigenschaften der aromatischen Kohlenwasserstoffe innerhalb einer homologen Reihe (z. B.

¹) Aus der grossen Zahl dieser Arbeiten seien hier einzig die beiden wesentlichsten, zusammenfassenden Werke erwähnt: *E. Clar*, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Berlin 1952. *B. Pullman & Mme. A. Pullman*, *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*, Paris 1952.

²) *E. Hückel*, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Berlin 1938.

derjenigen der Acene, Fig. 1) oft als eine einfache Funktion des Parameters N dargestellt werden können. Dieser funktionelle Zusammenhang kommt in der grössten Zahl der MO-theoretischen Arbeiten insofern nicht immer deutlich zum Ausdruck, als man die Glieder N einer solchen homologen Reihe meist einzeln berechnet, wodurch in vielen Fällen der Überblick über den Zusammenhang zwischen dem Parameter N und den berechneten Grössen verloren geht.



In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, das Gewicht der Berechnungen mehr auf diesen funktionellen Zusammenhang zu verlegen. Zu diesem Zweck stellen wir uns die Aufgabe, die Eigenwerte der Glieder N einer homologen Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe, im Rahmen der LCAO-MO-Theorie *Hückel'scher* Näherung, als Funktion des Parameters N zu erhalten, soweit dies durch die Symmetrie der entsprechenden homologen Reihe gewährleistet ist. In allen Fällen aber sollen Formeln gefunden werden, die für die höheren Glieder der homologen Reihe gute Näherungen der Eigenwerte und speziell für den Fall $N = \infty$, innerhalb der durch die Theorie gesteckten Grenzen, jeweils die richtigen Eigenwert-Bänder liefern.

Im vorliegenden Teil I werden im Abschnitt A mit Hilfe der Gruppentheorie Resultate abgeleitet, die bereits auf anderem Wege gewonnen wurden¹⁾. Dabei ergibt sich aber eine speziell einfache Methodik zur Behandlung der gestellten Aufgabe für den allgemeinen Fall einer beliebigen homologen Reihe, worüber in den Abschnitten B und C berichtet wird.

A. Berechnung der Eigenwerte einer Kette von N AO's.

Ein regelmässiger n -gliedriger Ring²⁾, der ebenen Symmetrie C_{nv} , bestehend aus n identischen AO's³⁾ $\chi_0, \chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{n-1}$ besitzt im Rahmen der LCAO-MO-Theorie n MO's $\Phi^{(0)}, \Phi^{(1)}, \Phi^{(2)}, \dots, \Phi^{(n-1)}$ der folgenden Form:

$$\Phi^{(j)} = \sum_{r=0}^{n-1} c_{jr} \chi_r. \quad (1)$$

¹⁾ Siehe z. B. *H. Eyring, J. Walter & G. E. Kimball, Quantum Chemistry, New York 1944, Seite 255.*

²⁾ n soll in der Folge immer eine gerade Zahl sein. Dies bedeutet für die vorliegende Arbeit keine Einschränkung.

³⁾ Darunter sollen stets 2 $p_z(\pi)$ -AO's verstanden werden.

Jede einzelne dieser n MO's $\Phi^{(j)}$ ist einer der n irreduziblen, ein-dimensionalen Darstellungen $\Gamma^{(j)}$ der Untergruppe C_n von C_{nv} zuzuordnen, da in diesem einfachsten Fall die n MO's $\Phi^{(j)}$ mit den richtigen Linearkombinationen $\varphi^{(j)}$ identisch sind:

$$\varphi^{(j)} \equiv \Phi^{(j)} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{r=0}^{n-1} \Gamma^{(j)}(A^r) \chi_r. \tag{2}$$

Dabei bedeuten die $\Gamma^{(j)}(A^r)$ die Elemente der Darstellung $\Gamma^{(j)}$ der mit C_n holoedrisch isomorphen Gruppe C_n :

$$A^0 = A^n = E, A, A^2, \dots, A^r, \dots, A^{n-1} \in C_n. \tag{3}$$

Die Charakteren-Tabellen dieser Gruppe C_n (die in diesem Fall mit derjenigen der irreduziblen Darstellungen identisch ist) soll in folgender Form angenommen werden:

	E	A	A^{n-1}
$\Gamma^{(0)}$	$\Gamma^{(0)}(E)$	$\Gamma^{(0)}(A)$	$\Gamma^{(0)}(A^{n-1})$
$\Gamma^{(1)}$	$\Gamma^{(1)}(E)$	$\Gamma^{(1)}(A)$	$\Gamma^{(1)}(A^{n-1})$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$\Gamma^{(n-1)}$	$\Gamma^{(n-1)}(E)$	$\Gamma^{(n-1)}(A)$	$\Gamma^{(n-1)}(A^{n-1})$

(4)

Da für die einzelnen Elemente der Charakteren-Tabelle (4) die folgende Relation (5) gilt

$$\Gamma^{(j)}(A^r) = \exp \frac{2\pi\sqrt{-1}}{n} \cdot j \cdot r = \epsilon^{jr}, \tag{5}$$

kann aus der Tabelle (4) die folgende Matrix N_n gewonnen werden:

	²⁾	E	A	A^2	A^{n-1}
$\Gamma^{(0)}$	A	$1/\sqrt{n}$	$1/\sqrt{n}$	$1/\sqrt{n}$	$1/\sqrt{n}$
$\Gamma^{(1)}$	E_1	$1/\sqrt{n}$	ϵ/\sqrt{n}	ϵ^2/\sqrt{n}	ϵ^{n-1}/\sqrt{n}
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$\Gamma^{(\frac{n}{2})}$	B	$1/\sqrt{n}$	$\epsilon^{\frac{n}{2}}/\sqrt{n}$	$1/\sqrt{n}$	$\epsilon^{\frac{n}{2}}/\sqrt{n}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$\Gamma^{(n-1)}$	E_1	$1/\sqrt{n}$	ϵ^{n-1}/\sqrt{n}	ϵ^{n-2}/\sqrt{n}	ϵ/\sqrt{n}

(6)

$$= N_n.$$

¹⁾ Vgl. *Hs. H. Günthard, E. Heilbronner & B. Messikommer, Helv. 35, 2149 (1952).*

²⁾ Internationale Bezeichnung der irreduziblen Darstellungen. Siehe u.a.: *G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, New York 1945.* In dieser Nomenklatur erhalten die Darstellungen $\Gamma^{(j)}$ und $\Gamma^{(n-j)}$ ($j \neq 0$) jeweils das gleiche Symbol E_j .

Diese Matrix \mathbf{N}_n erzeugt aus dem Kolonnenvektor $\{\chi_r\}$ der n AO's χ_r den Kolonnenvektor $\{\varphi^{(j)}\}$ der gesuchten, richtigen Linearkombinationen $\varphi^{(j)}$, die in unserem Fall mit den MO's $\Phi^{(j)}$ identisch sind (siehe (2)):

$$\{\varphi^{(j)}\} = \mathbf{N}_n \{\chi_r\}. \quad (7)$$

Der zu jeder MO $\Phi^{(j)}$ gehörige Eigenwert $W^{(j)}$ ($j = 0, 1, 2, \dots, n-1$) beträgt:

$$W^{(j)} = \frac{1}{n} \int_{\mathfrak{R}} \sum_{r=0}^{n-1} \Gamma^{(j)}(A^r)^* \chi_r^* H_{op} \sum_{r'=0}^{n-1} \Gamma^{(j)}(A^{r'}) \chi_{r'} d\tau. \quad (8)$$

Unter Berücksichtigung der üblichen Vereinfachungen (Overlap-Integral $S_{rs} = \delta_{rs} = \text{Kronecker'sches Symbol}$, Vernachlässigung aller Resonanz-Integrale zwischen nicht gebundenen AO's) und bei Verwendung der Symbole (9)

$$\alpha = \int_{\mathfrak{R}} \chi_r^* H_{op} \chi_r d\tau, \quad (9)$$

$$\beta = \int_{\mathfrak{R}} \chi_r^* H_{op} \chi_{r \pm 1} d\tau; \quad (r \text{ und } r \pm 1 \text{ gebundene AO's}),$$

lautet die Relation (8):

$$W^{(j)} = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{n} j \quad (j = 0, 1, 2, \dots, n-1). \quad (10)$$

Die Reihenfolge der Eigenwerte $W^{(j)}$ nach ihrer Grösse geordnet und ihre Zugehörigkeit zu den einzelnen irreduziblen Darstellungen lautet:

$$\begin{array}{ccccccc} W^0 < \underbrace{W^{(1)} = W^{(n-1)}}_{E_1} < \underbrace{W^{(2)} = W^{(n-2)}}_{E_2} < \dots < \underbrace{W^{(\frac{1}{2}n-1)} = W^{(\frac{1}{2}n+1)}}_{E_{\frac{n}{2}-1}} < W^{(\frac{1}{2}n)} \\ \downarrow & & & & & & \downarrow \\ A & & & & & & B \end{array}$$

Es lässt sich nun leicht zeigen, dass die $n/2 - 1$ Eigenwerte $W^{(j)}$ ($j = 1, 2, \dots, \frac{1}{2}n - 1$ mit n geradzahlig) einer Kette von $n/2 - 1$ AO's gerade den $n/2 - 1$ entarteten Eigenwerten $W^{(j)}$ ($j \neq 0, \frac{1}{2}n$) eines geradzahliges Ringes von n AO's entsprechen, so dass für eine solche Kette die Eigenwerte $W^{(j)}$ in geschlossener Form als Funktion von j erhalten werden können.

Am einfachsten lässt sich dieser Beweis dadurch erbringen, dass man durch die AO's 0 und $n/2$ des Ringes von n AO's eine Gerade legt und nun die zu dieser Geraden antisymmetrischen MO's nach einem früher beschriebenen Verfahren¹⁾ sucht. Es ergibt sich, dass das bei der negativen Faltung erhaltene Teilstück gerade der gesuchten Kette von $n/2 - 1$ AO's entspricht und deshalb genau $\frac{1}{2}n - 1$ voneinander

¹⁾ E. Heilbronner, Helv. **37**, 913 (1954).

verschiedene Eigenwerte des Ringes von n AO's liefern muss. Dies können aber nur die entarteten Eigenwerte des Ringes sein, da das bei der positiven Faltung entstehende Teilstück $\frac{1}{2}n + 1$ voneinander verschiedene Eigenwerte liefern muss.

Diese Resultate sind wohlbekannt. Die hier gegebene Ableitung erlaubt aber, unter gewissen Voraussetzungen, das Verfahren für andere homologe Reihen zu verallgemeinern und eine einfache Regel für die Berechnung der Eigenwerte solcher Reihen aufzustellen.

B. Berechnung der Eigenwerte von eindimensionalen homologen Reihen.

Wir denken uns das Glied N einer eindimensionalen homologen Reihe als aus N untereinander identischen Motiven r ($r = 1, 2, 3, \dots, N$) aufgebaut¹⁾. Wir wollen eine solche homologe Reihe deshalb als eindimensional bezeichnen, weil sich die einzelnen Glieder N der Reihe durch die Angabe einer einzigen Zahl (eben N) eindeutig kennzeichnen lassen.

Die AO's der Motive r seien in ihrer natürlichen Reihenfolge durch die römischen Zahlen R ($R = I, II, III, \dots, K$) gekennzeichnet. Im Beispiel der Fig. 2 enthält jedes Motiv r vier AO's ($K = IV$). Ausserdem haben wir hier, sowie in der Folge, Einfachheit halber angenommen, dass das Motiv r nur mit den Motiven $r - 1$ und $r + 1$ verknüpft sei²⁾.

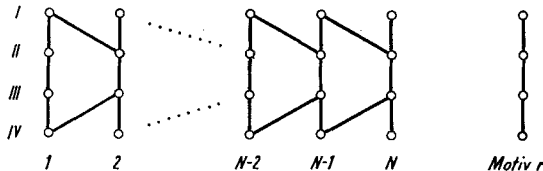


Fig. 2.

Wir stellen uns nun die Aufgabe, sämtliche Eigenwerte des Gliedes N der eindimensionalen homologen Reihe in geschlossener Form als Funktion der Parameter N und j ($j = 1, 2, 3, \dots, N$) zu berechnen.

Zu diesem Zweck werden zwei Glieder N der homologen Reihe über zwei weitere Motive 0 und $N + 1$ zu einem Ring der ebenen Symmetrie $C_{nv} = C_{2N+2, v}$ geschlossen, wobei vorausgesetzt wird, dass sich dieser, primär die Symmetrie $C_n = C_{2N+2}$ aufweisende Ring zum höher symmetrischen Gebilde deformieren lässt. (Vgl. dazu die Fuss-

¹⁾ Die einzelnen Motive r dürfen immer als lineare Ketten von K AO's geschrieben werden, da das hier zugrunde gelegte LCAO-Verfahren nullter Näherung, der eingeführten Vereinfachungen wegen, gegen topologische Verformungen unempfindlich ist.

²⁾ Dies kann ohne Verlust an Allgemeinheit immer erreicht werden.

note 2, Seite 925)). (Siehe Fig. 3.) Dieser Ring besteht nun aus K (in unserem Beispiel ist K gleich IV) Sätzen R , äquivalenter AO's. Die zu diesen Sätzen R gehörigen richtigen Linearkombinationen $\varphi^{(i)}$ sind für die Symmetrie-Untergruppe C_n des Ringes durch (2), resp. durch (7) definiert.

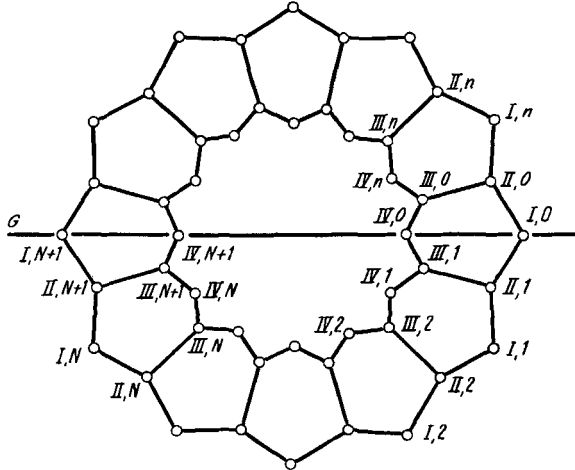


Fig. 3.

Ring der ebenen Symmetrie C_{12v} , erhalten durch Schluss zweier Glieder $N = 5$ der homologen Reihe der Fig. 2 über zusätzliche Motive $r = 0$ und $r = N + 1$. Bei der negativen Faltung entlang der Geraden G erhält man ein Faltungsteilstück, welches dem π -Elektronensystem des Pentacens (Fig. 1, Glied $N = 5$) entsprechen würde.

Die zu jeder irreduziblen Darstellung $I^{(j)}$ gehörigen K Eigenwerte $W^{(j)P}$ ($P = I, II, III, \dots, K$) erhält man in der üblichen Art durch Auflösen der Säkulardeterminante (11), die vom Grade K ist.

$$0 = \|\mathbf{H}_{RR'}^{(j)} - \delta_{RR'} W^{(j)}\|. \quad (11)$$

In (11) weisen die Matrixelemente $\mathbf{H}_{RR'}^{(j)}$, die folgende Form auf:

$$\mathbf{H}_{RR'}^{(j)} = \int_{\mathfrak{R}} \varphi_R^{(j)*} H_{op} \varphi_{R'}^{(j)} d\tau. \quad (12)$$

Setzt man die Beziehungen (2) und (5) in (12) ein, so erhält man:

$$\mathbf{H}_{RR'}^{(j)} = \frac{1}{n} \sum_{r_R=0}^{n-1} \sum_{r_{R'}=0}^{n-1} \varepsilon^j(r_{R'} - r_R) \mathbf{H}_{r_R r_{R'}} \quad (13)$$

worin $\mathbf{H}_{r_R r_{R'}}$ entweder ein *Coulomb*-Integral ($r_R = r_{R'}$) oder ein Resonanz-Integral zwischen den AO's r_R und $r_{R'}$ der Sätze R und R' darstellt.

Aus Symmetriegründen vereinfacht sich die Formel (13) zur Formel (14)

$$\mathbf{H}_{RR'}^{(j)} = \sum_{r_R=0}^{n-1} e^{j r_R} \mathbf{H}_{r_R 0_{R'}} \quad (14)$$

worin nun $H_{r_0 r'}$ entweder ein *Coulomb*-Integral ($r_R = 0_{R'}$) oder ein Resonanz-Integral zwischen den AO's r und 0 der Sätze R und R' darstellt.

Führt man schliesslich die Vereinfachungen (9) in die durch (14) definierten Matrixelemente $H_{RR}^{(j)}$ der Säkulardeterminante (11) ein, so erhält man folgende einfache

Rechenregel:

Man zeichne zuerst das sich im Ring periodisch wiederholende Motiv allein auf (Fig. 4). Dann verbindet man durch einen Pfeil (gerichtete Bindung) jene AO's, zwischen denen im Ring (Fig. 3), und damit auch im Glied N der homologen Reihe, diejenigen Bindungen liegen, welche die Motive r und $r+1$ untereinander verbinden. Dies hat so zu geschehen, dass der Pfeil jenes AO verlässt, welches im Motiv r liegt, und bei jenem AO endigt, welches im Motiv $r+1$ liegt.

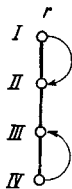


Fig. 4.

Nun behandle man das so erweiterte Motiv nach der üblichen LCAO-MO-Methode als eine gewöhnliche Molekel, wobei man den Pfeilbindungen für die Matrixelemente $H_{RR'}^{(j)}$ ($R' > R$, $R' \equiv R$) folgende fiktive Resonanz-Integrale zuordnet:

1. $\beta \varepsilon^{+j}$ wenn R an der Pfeilspitze $> R$ am Pfeilende;
2. $\beta \varepsilon^{-j}$ wenn R an der Pfeilspitze $< R$ am Pfeilende;
3. $2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{n} j\right)$ wenn R an der Pfeilspitze $\equiv R$ am Pfeilende.

Diese Integrale gelten, wie bereits gesagt, für die Matrixelemente $H_{RR'}^{(j)}$ ($R' > R$) über und auf der Hauptdiagonale der Säkulardeterminante. Die Matrixelemente $H_{RR'}^{(j)}$ ($R' < R$), die unter der Hauptdiagonale liegen, ergeben sich aus denjenigen über der Hauptdiagonale, indem man beachtet, dass die Matrix der $H_{RR'}^{(j)}$ hermitesch ist.

So lautet beispielsweise die Säkulardeterminante (11) für das erweiterte Motiv der Fig. 2 und 3 (siehe Fig. 4):

$$\begin{vmatrix} \alpha - W^{(j)} & \beta(1 + \varepsilon^j) & 0 & 0 \\ \beta(1 + \varepsilon^{-j}) & \alpha - W^{(j)} & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - W^{(j)} & \beta(1 + \varepsilon^{-j}) \\ 0 & 0 & \beta(1 + \varepsilon^j) & \alpha - W^{(j)} \end{vmatrix} = 0. \quad (15)$$

Diese Determinante lässt sich leicht faktorisieren, was man auch aus der Symmetrie des erweiterten Motivs der Fig. 4 ablesen kann:

$$\left\| \begin{array}{cc|cc} \alpha - W^{(j)} & \beta(1 + \varepsilon^j) & & 0 \\ \beta(1 + \varepsilon^{-j}) & \alpha + \beta - W^{(j)} & & \\ \hline & 0 & \alpha - \beta - W^{(j)} & \beta(1 + \varepsilon^j) \\ & & \beta(1 + \varepsilon^{-j}) & \alpha - W^{(j)} \end{array} \right\| = 0. \quad (16)$$

Die Wurzeln dieser Säkulardeterminante lauten für den allgemeinen Fall:

$$W^{(j)} = \alpha + \frac{1}{2} \left\{ \pm 1 \pm \sqrt{9 + 8 \cos\left(\frac{2\pi}{n}j\right)} \right\} \beta. \quad (17)$$

$$j = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

Mit Hilfe des Faltungsverfahrens (l. c.) lässt sich nun auch hier wieder beweisen, dass durch eine negative Faltung entlang einer Geraden, die durch die AO's I und IV der Motive 0 und $n/2$ des Ringes geht, das Glied N ($N = n/2 - 1$) der uns interessierenden homologen Reihe geliefert wird. (Vgl. Fig. 3.) Ein gleiches Argument wie das bereits weiter oben im Abschnitt B angegebene ergibt, dass KN Eigenwerte dieses Gliedes N mit den entarteten Eigenwerten des Ringes aus $2N + 2$ Motiven identisch sein müssen.

Der Ring weist $(2N + 2)K$ Eigenwerte auf, von denen $2NK$ entartet sind. Das Teilstück, das bei der positiven Faltung entstanden ist, weist $NK + 2K - t$ untereinander verschiedene Eigenwerte auf (abgesehen von zufälligen Entartungen), da es höchstens der Symmetriegruppe D_{2h} angehört, welche nur eindimensionale irreduzible Darstellungen besitzt¹⁾. Das Teilstück aus der negativen Faltung weist aus den gleichen Gründen $NK + t$ untereinander verschiedene Eigenwerte auf. Daraus ergibt sich sofort, dass die $NK + t$ untereinander verschiedenen Eigenwerte des bei der negativen Faltung erhaltenen Teilstückes, welches genau dem interessierenden Glied N der homologen Reihe entspricht, die entarteten Eigenwerte des Ringes aus $2N + 2$ AO's enthalten müssen.

Auf unser Beispiel der Fig. 2 zurückkommend ist damit die gestellte Aufgabe gelöst, da die $4N$ Eigenwerte des Gliedes N , dessen Motiv N über zwei zusätzliche AO's kurzgeschlossen ist, der homologen Reihe in geschlossener Form erhalten werden können:

$$W^{(j)} = \alpha + \frac{1}{2} \left\{ \pm 1 \pm \sqrt{9 + 8 \cos\left(\frac{\pi}{N+1}j\right)} \right\} \beta. \quad (18)$$

$$j = 1, 2, 3, \dots, N.$$

¹⁾ Im Beispiel der Fig. 3 (d. h. der homologen Reihe der Fig. 2) nimmt t den Wert 2 an.

Es ist von Interesse, darauf hinzuweisen, dass diese Formel (18), welche bereits von *Coulson* auf anderem Wege abgeleitet wurde¹⁾, die Eigenwerte der Acene (mit Ausnahme der Eigenwerte $W = \alpha + \beta$ und $W = \alpha - \beta$) im Rahmen der einfachsten LCAO-MO-Theorie ergibt.

C. Berechnung der Eigenwerte von zweidimensionalen homologen Reihen.

Unter einer zweidimensionalen homologen Reihe soll eine solche Reihe verstanden werden, welche zur Charakterisierung der einzelnen Glieder zwei Parameter \mathfrak{R} und N benötigt. Am besten lässt sich das an einem einfachen Beispiel klar machen: Die Poly-phenyle ($N = 1$), Poly-rylene ($N = 2$), Poly-anthene ($N = 3$) usw. bilden eine solche zweidimensionale, homologe Reihe. (Vgl. Fig. 5.)




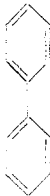
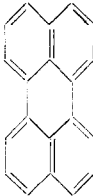
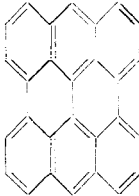

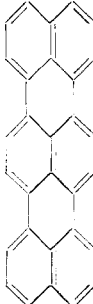
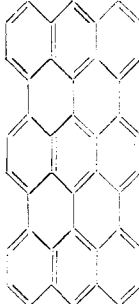
$\mathfrak{R} \backslash N$	1	2	3	
1			
2			
3			
⋮	⋮	⋮	⋮	

Fig. 5.

¹⁾ C. A. Coulson, Proc. Phys. Soc. **60**, 257 (1948).

In der Folge sei jene Verallgemeinerung der Rechenregel von Seite 927 abgeleitet, welche die einfache Berechnung der Eigenwerte zweidimensionaler homologer Reihen und damit auch die weitere Ausdehnung der Rechenregel auf mehrdimensionale homologe Reihen erlaubt.

n · n äquivalente AO's auf einem Torus mit n-zähliger z-Achse.

Ein Torus mit n-zähliger z-Achse (siehe Fig. 6) der durch n-malige Wiederholung eines Ringes r ($r = 0, 1, 2, \dots, n - 1$), bestehend aus n identischen AO's $\chi_{r,r}$ ($r = 0, 1, 2, \dots, n - 1$) erzeugt wird, besitzt, wie sich unter Verallgemeinerung der im Abschnitt B angeführten Argumente zeigen lässt, im Rahmen der LCAO-MO-Theorie n · n MO's $\Phi^{(i)(j)}$ der folgenden Form:

$$\Phi^{(i)(j)} = \frac{1}{n \cdot n} \sum_{r=0}^{n-1} \sum_{r=0}^{n-1} \Gamma^{(i)}(q^r) \Gamma^{(j)}(A^r) \chi_{r,r}. \quad (19)$$

Dabei sollen sich die gotischen Buchstaben immer auf die zur Symmetriegruppe C_n (Drehung des Torus um die z-Achse) holoedrisch isomorphe Gruppe \mathfrak{C}_n , die gewöhnlichen Buchstaben auf die zur Symmetriegruppe C_n der einzelnen Ringe holoedrisch isomorphe Gruppe \mathbf{C}_n beziehen. (Vgl. (2), (3), (4), (5) und (6).)

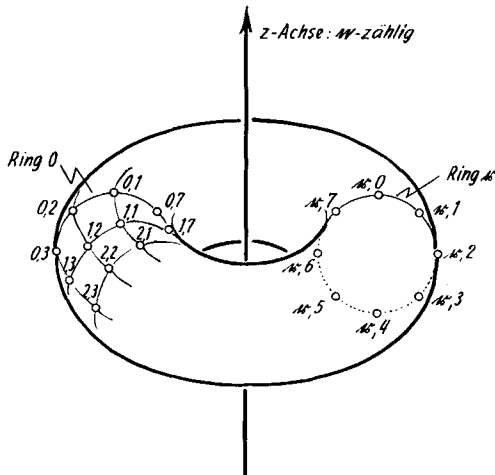


Fig. 6.

Unter Berücksichtigung der in die LCAO-MO-Theorie eingeführten Vereinfachungen ergibt sich, dass jene abstrakte Gruppe, deren irreduziblen Darstellungen die einzelnen MO's $\Phi^{(i)(j)}$ zugeordnet werden können, das direkte Produkt $\mathfrak{C}_n \times \mathbf{C}_n = \mathbf{C}_n \times \mathfrak{C}_n$ ist. Die

irreduziblen Darstellungen dieses Produktes sind die direkten Produkte der irreduziblen Darstellungen $\Gamma^{(i)}$ und $\Gamma^{(j)}$ der Gruppen \mathfrak{C}_n und \mathfrak{C}_n .

Ordnen wir die AO's $\chi_{r,r}$ so in einem Kolonnenvektor $\{\chi_{r,r}\}$ an, dass sie der alphabetischen Reihenfolge der Indizes r und r entsprechen¹⁾, so lassen sich aus diesem Kolonnenvektor die richtigen Linearkombinationen $\varphi^{(i)(j)}$ durch linksseitige Multiplikation mit einer Matrix \mathbf{N} (n, n) erzeugen:

$$\{\varphi^{(i)(j)}\} = \mathbf{N}(n, n) \{\chi_{r,r}\}, \tag{20}$$

wobei die Matrix $\mathbf{N}(n, n)$ das direkte Produkt der beiden Matrizen $\mathbf{N}_n \times \mathbf{N}_n$ (definiert durch die Beziehung (7)) bedeuten soll.

Der Aufbau der Matrix $\mathbf{N}(n, n)$ ist unter (22) näher beschrieben, wobei neben dem durch (5) definierten Symbol ε (bezogen auf jeden einzelnen Ring r des Torus (Längenkreise)) auch noch das folgende Symbol ξ benutzt wird, das sich auf die Breitenkreise r des Torus bezieht:

$$\Gamma^{(i)}(q^r) = \exp \frac{2\pi}{n} jr = \xi i^r. \tag{21}$$

Matrix $\mathbf{N}(n, n)$:

$$\frac{1}{\sqrt{n \cdot n}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 & | & 1 & 1 & \dots & 1 & | & \dots \\ 1 & \varepsilon & \dots & \varepsilon^{n-1} & | & 1 & \varepsilon & \dots & \varepsilon^{n-1} & | & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & | & \vdots & \vdots & & \vdots & | & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & | & \vdots & \vdots & & \vdots & | & \\ 1 & \varepsilon^{n-1} & \dots & \varepsilon & | & 1 & \varepsilon^{n-1} & \dots & \varepsilon & | & \\ \hline 1 & 1 & \dots & 1 & | & \xi & \xi & \dots & \xi & | & \\ 1 & \varepsilon & \dots & \varepsilon^{n-1} & | & \xi & \xi \varepsilon & \dots & \xi \varepsilon^{n-1} & | & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & | & \vdots & \vdots & & \vdots & | & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & | & \vdots & \vdots & & \vdots & | & \\ 1 & \varepsilon^{n-1} & \dots & \varepsilon & | & \xi & \xi \varepsilon^{n-1} & \dots & \xi \varepsilon & | & \\ \hline \vdots & \vdots & & \vdots & | & \vdots & \vdots & & \vdots & | & \\ \vdots & \vdots & & \vdots & | & \vdots & \vdots & & \vdots & | & \\ & & & & | & \xi & \xi & \dots & \xi & | & \\ & & & & | & \xi & \xi \varepsilon & \dots & \xi \varepsilon^{n-1} & | & \\ & & & & | & \vdots & \vdots & & \vdots & | & \\ & & & & | & \xi & \xi \varepsilon^{n-1} & \dots & \xi \varepsilon & | & \end{pmatrix} \tag{22}$$

Der zu jeder durch (20) definierten richtigen Linearkombination $\varphi^{(i)(j)}$ – welche in diesem Fall mit den MO's $\Phi^{(i)(j)}$ identisch sind –

¹⁾ Als alphabetisch bezeichnen wir eine Reihenfolge von AO's ,in der stets $\chi_{r,r}$ vor $\chi_{r',r'}$ kommt, wenn entweder $r < r'$ oder, falls $r = r'$, wenn $r < r'$ ist.

gehörige Eigenwert $W^{(i)(j)}$ ergibt sich unter Berücksichtigung der Formeln (5) und (21) zu:

$$W^{(i)(j)} = \frac{1}{n \cdot n} \sum_{r=0}^{n-1} \sum_{r'=0}^{n-1} \sum_{r''=0}^{n-1} \sum_{r'''=0}^{n-1} e^{i(r'-r)} e^{j(r''-r)} \int_{\mathfrak{R}} \chi_{r'r}^* H_{op} \chi_{r''r''} d\tau. \tag{23}$$

Denkt man sich beispielsweise jedes AO $\chi_{r,r}$ ausschliesslich mit den vier AO's $\chi_{r,r+1}$, $\chi_{r,r-1}$, $\chi_{r+1,r}$ und $\chi_{r-1,r}$ durch eine Bindung verknüpft, so lauten die Eigenwerte eines solchen, den Torus bedeckenden Netzes von AO's:

$$W^{(i)(j)} = \alpha + 2\beta \left(\cos \frac{2\pi}{n} j + \cos \frac{2\pi}{n} j \right) \tag{24}$$

$$j = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad j = 0, 1, 2, \dots, n-1,$$

da die in der Summation (23) enthaltenen Integrale nur dann existieren, wenn $r' = r + 1$ resp. $r - 1$ und wenn $r'' = r + 1$ resp. $r - 1$ (Bindungs-Integral) oder wenn $r' = r$ und $r'' = r$ (Coulomb-Integral) sind.

Ist $n = 2 \mathfrak{R} + 2$ und $n = 2 N + 2$, so lässt sich auch hier wieder zeigen, dass die $4 \mathfrak{R}N$ vierfach entarteten Eigenwerte $W^{(i)(j)}$, $W^{(i)(n-j+1)}$, $W^{(n-i+1)(j)}$ und $W^{(n-i+1)(n-j+1)}$ gerade den Eigenwerten eines rechteckigen Netzes von \mathfrak{R} mal N AO's (Knoten) entsprechen. (Siehe Fig. 7.)

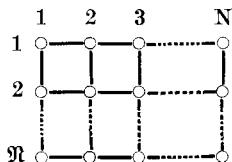


Fig. 7.

$$W^{(i)(j)} = \alpha + 2\beta \left(\cos \frac{\pi}{\mathfrak{R}+1} j + \cos \frac{\pi}{N+1} j \right) \tag{25}$$

$$j = 1, 2, 3, \dots, \mathfrak{R}. \quad j = 1, 2, 3, \dots, N.$$

Damit haben wir die im Abschnitt B für einen n -zähligen Ring ($n = 2 N + 2$) und eine Kette von N -Gliedern angegebenen Resultate für einen Torus mit n -zähliger z -Achse ($n = 2 \mathfrak{R} + 2$) und mit n -zähligen Längenkreisen ($n = 2 N + 2$) sowie für ein rechteckiges Netz von \mathfrak{R} mal N Knoten (AO's) verallgemeinert.

Der Schritt, welcher nun diese Verallgemeinerungen mit den zweidimensionalen homologen Reihen verknüpft, ist demjenigen analog, welcher uns vom Abschnitt A zur Rechenregel des Abschnittes B führte. Aus diesem Grund soll dieser Schritt hier nur kurz skizziert werden.

Wir betrachten das Glied \mathfrak{R}, N der zweidimensionalen homologen Reihe als aus $\mathfrak{R}N$ untereinander identischen Motiven r, r ($r = 1, 2, 3, \dots, \mathfrak{R} \cdot r = 1, 2, 3, \dots, N$) aufgebaut (siehe Fig. 8, wo wir als Beispiel

das gleiche Motiv wie für die eindimensionale, homologe Reihe der Fig. 2 annehmen wollen). Die AO's der Motive r, r seien wie vorher durch römische Zahlen R ($R = I, II, III, \dots, K$) gekennzeichnet. (In unserem Beispiel ist $K = IV$.) Auch hier sei wieder angenommen, dass das Motiv r, r nur mit den Motiven $(r-1, r), (r+1, r), (r, r-1), (r, r+1)$ verknüpft sei. (Vgl. Fussnote 2, Seite 925) Die zweidimensionale homologe Reihe besteht also aus Zeilen r von untereinander identischen, eindimensionalen homologen Reihen, nämlich dem Gliede 1, N (d. h. $\mathfrak{R} = 1$) der zweidimensionalen homologen Reihe.

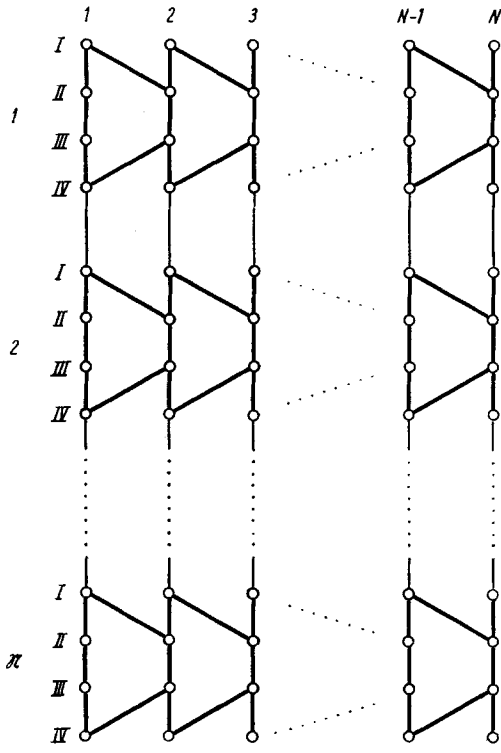


Fig. 8.

Zur Berechnung der Eigenwerte $W^{(j)P}$ ($P = I, II, III, \dots, K$) als Funktion von j, j und P für ein gegebenes Glied \mathfrak{R}, N der zweidimensionalen homologen Reihe, denken wir uns in Analogie zum im Abschnitt B beschriebenen Verfahren vier solcher Glieder \mathfrak{R}, N der homologen Reihe über $4(\mathfrak{R} + N + 1)$ Motive dergestalt geschlossen, dass alle AO's mit gleichem Index R auf einen Torus mit $(2\mathfrak{R} + 2)$ -zähliger Achse und $(2N + 2)$ -zähligen Längenkreisen zu liegen kommen. Die AO's mit verschiedenen Werten von R liegen dann auf konzentrischen Torusflächen, d. h. auf Torusflächen mit gemeinsamer

z-Achse und mit gemeinsamer Ringachse. Allen AO's mit gemeinsamem R entsprechen gemäss der Formel (20) $(2 \mathfrak{R} + 2) (2 \mathfrak{N} + 2)$ richtige Linearkombinationen $\varphi_{\mathfrak{R}}^{(i)(j)}$ ($\mathfrak{R} = \text{I, II, III, } \dots, \text{K}$). Die Formeln (11) und (12) können deshalb, mit trivialen Änderungen in den Indizes direkt verwendet werden, wobei dann schliesslich die folgende Formel erhalten wird:

$$\mathbf{H}_{\mathfrak{R}\mathfrak{R}'}^{(i)(j)} = \sum_{\tau_{\mathfrak{R}}=0}^{n-1} \sum_{\tau_{\mathfrak{R}'}=0}^{n-1} \epsilon^j \tau_{\mathfrak{R}} \xi^i \tau_{\mathfrak{R}'} \mathbf{H}_{\tau_{\mathfrak{R}}\tau_{\mathfrak{R}'}, o_{\mathfrak{R}}, o_{\mathfrak{R}'}} \quad (26)$$

In dieser Formel ist $\mathbf{H}_{\tau_{\mathfrak{R}}\tau_{\mathfrak{R}'}, o_{\mathfrak{R}}, o_{\mathfrak{R}'}}$ entweder ein *Coulomb*-Integral ($\tau_{\mathfrak{R}}\tau_{\mathfrak{R}'} = o_{\mathfrak{R}}, o_{\mathfrak{R}'}$) oder ein Resonanz-Integral zwischen den AO's τ, r und o, o der Sätze R und R'.

Die sich so ergebenden Verallgemeinerungen der Rechenregel von Seite 927 lässt sich zusammenfassen in folgendem

Zusatz zur Rechenregel, für zweidimensionale homologe Reihen.

Ist die homologe Reihe zweidimensional (vgl. Fig. 8), so sind dem erweiterten Motiv der in ihr enthaltenen eindimensionalen Reihe (1, N) gerichtete Bindungen (Pfeile) zuzufügen, welche jene AO's verbinden, zwischen denen diejenigen Bindungen liegen, die die Motive gleichen r's der Zeile r und der Zeile r + 1 verbinden. (Siehe Fig. 9 für den Fall unseres Beispiels.)

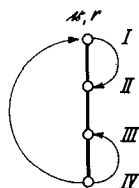


Fig. 9.

Diesen neuen gerichteten Bindungen sind für die Matrixelemente $\mathbf{H}_{\mathfrak{R}\mathfrak{R}'}^{(i)(j)}$ ($\mathfrak{R}' > \mathfrak{R}$, $\mathfrak{R}' \equiv \mathfrak{R}$) folgende fiktive Resonanz-Integrale zuzuordnen:

1. $\beta \xi^{+j}$ wenn R an der Pfeilspitze $>$ R am Pfeilende;
2. $\beta \xi^{-j}$ wenn R an der Pfeilspitze $<$ R am Pfeilende;
3. $2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) j$ wenn R an der Pfeilspitze \equiv R am Pfeilende.

Auch hier ist die Hermitizität der Matrix zu berücksichtigen.

So lautet beispielsweise die Säkulardeterminante (11) für das erweiterte Motiv der Fig. 9:

$$\begin{vmatrix} \alpha - W^{(i)(j)} & \beta(1 + \epsilon^j) & 0 & \beta \xi^{-j} \\ \beta(1 + \epsilon^{-j}) & \alpha - W^{(i)(j)} & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - W^{(i)(j)} & \beta(1 + \epsilon^{-j}) \\ \beta \xi^{+j} & 0 & \beta(1 + \epsilon^j) & \alpha - W^{(i)(j)} \end{vmatrix} = 0. \quad (27)$$

Durchlaufen nun j und i die Werte $j = 0, 1, 2, \dots, n$ respektive die Werte $i = 0, 1, 2, \dots, n$, so erhält man für jedes P ($P = I, II, III, \dots, K$) die K_{nn} -Eigenwerte des Torus welcher aus nn äquivalenten Motiven besteht.

Die vierfach entarteten Eigenwerte entsprechen auch hier wieder den Eigenwerten des Gliedes \mathfrak{R}, N der zweidimensionalen homologen Reihe, welche man dadurch erhält, dass man n durch $2\mathfrak{R} + 2$ und n durch $2N + 2$ in den gefundenen Eigenwerten ersetzt und die Indizes j und i nur von 1 bis \mathfrak{R} respektive von 1 bis N laufen lässt. Auch hier ist es wiederum notwendig, dass die Ebenen, welche die Ringachse oder die z -Achse enthalten, Spiegelebenen des Torus aus nn -äquivalenten Motiven sind.

Die Verallgemeinerung der Rechenregel für dreidimensionale homologe Reihen, d. h. Raumgitter, besteht einzig in der zweimaligen Erweiterung des Motives, entsprechend dem oben angegebenen Zusatz zur Rechenregel.

Herrn Prof. Dr. *Hs. H. Günthard* danke ich bestens für die Durchsicht des Manuskriptes und der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Zusammenfassung.

Unter Verwendung gruppentheoretischer Methoden wird eine einfache Regel zur Berechnung der Eigenwerte von LCAO-MO's nullter Näherung ein- oder mehrdimensionaler homologer Reihen aromatischer Kohlenwasserstoffe abgeleitet. Mittels dieser Regel gelingt es in vielen Fällen diese Eigenwerte in geschlossener Form zu erhalten.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.
