

Zu den Spektren aromatischer Azine. I

Berechnung der Energierterme des Benzalazins mit Hilfe der LCAO-MO-Methode*

Von
O. Polansky

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Mai 1957)

Mit Hilfe der einfachen LCAO-MO-Methode werden die Energierterme der π -Elektronen des Benzalazins, seiner Ammoniumionen und die von 12 weiteren Strukturen, die durch Verdrehung bestimmter Teile des Moleküls als isolierte Systeme auftreten können, berechnet. Die Diskussion der Lage der Energierterme im Termschema des Benzalazins und seiner Ionen an Hand der Säkulardeterminanten und der aus ihnen abgeleiteten Größen führt zu einer Eingrenzung der einzelnen Energierterme und der Anregungsenergien.

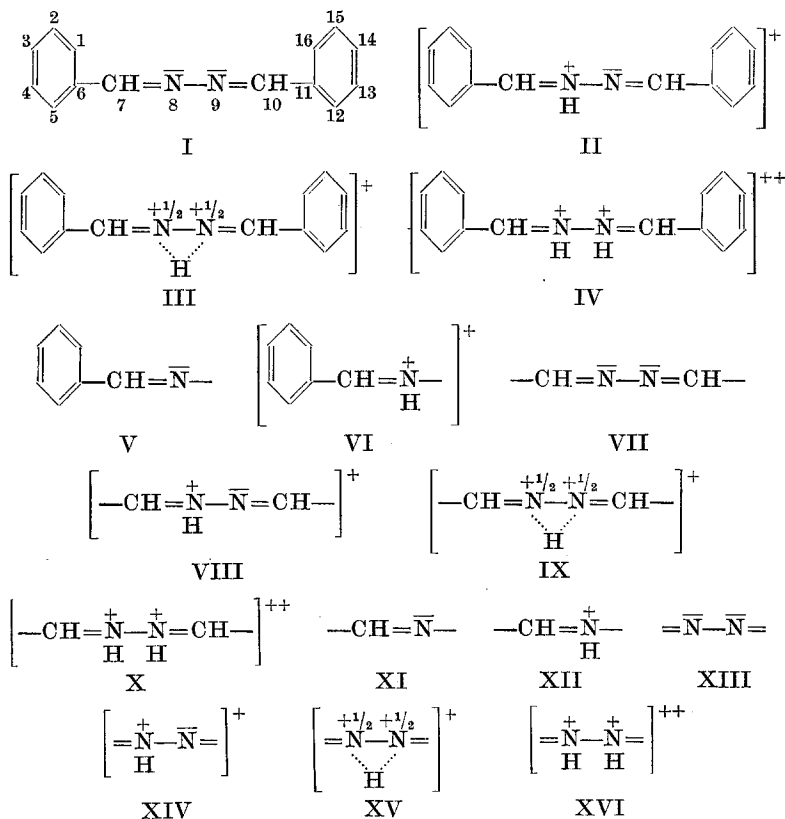
Für die Deutung der Spektren des Benzalazins (I) und seiner Derivate¹ war die Kenntnis der Energierterme des Benzalazins wünschenswert. Da die Spektren in Alkohol bzw. in konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel vermessen wurden, waren neben dem Benzalazin (I) selbst auch sein Mono- bzw. Di-ammonium-ion (II bzw. IV) zu berücksichtigen. Das Mono-ammonium-ion konnte unter Umständen mit einer H-Brücke zwischen den beiden N-Atomen vorliegen (III). Durch Verdrehungen und vollständige Entkopplung bestimmter Teile dieser Moleküle bzw. Ionen konnten isolierte Systeme der Strukturen V bis XVI entstehen, die ebenfalls in den Kreis der Betrachtung zu ziehen waren.

Die Energierterme der π -Elektronen dieser Strukturen wurden mit Hilfe der einfachen LCAO-MO-Methode (deren Prinzip in einer früheren

* Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Wessely, zum 60. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet.

¹ Siehe die folgenden Mitteilungen II und III.

Formelübersicht



Arbeit² kurz referiert worden war) berechnet. Zur Berechnung wurden außer den dort angegebenen üblichen vereinfachenden Näherungen³ folgende weitere Annahmen getroffen:

1. Die der Berechnung zugrunde gelegten Strukturen sind *eben*.

2. Das *Coulomb*-Integral α_N und das Resonanzintegral $\beta_{C=N}$ des N-Atoms bzw. der C=N-Bindung besitzen die von *M. J. S. Dewar*⁴ angegebenen Werte:

$$\alpha_N = \alpha + 0,5\beta, \quad (1)$$

$$\beta_{C=N} = \beta, \quad (2)$$

worin α und β das *Coulomb*- bzw. das Resonanzintegral des C im Benzol bedeuten.

² O. Polansky, Mh. Chem. 88, 91 (1957).

³ Ziffer 1 bis 5 auf S. 95 der letztzitierten Arbeit².

⁴ J. Chem. Soc. London 1950, 2329.

3. Für das N^{+1} in den Ammoniumionen II und IV sowie den Strukturen VI, VIII, X, XII, XIV und XVI bzw. für das $N^{+1/2}$ in III, IX und XV werden diese Integrale auf dem von *C. Sandorff*⁵ angegebenen Wege abgeschätzt zu:

$$\alpha_{N^{+1}} = \alpha + 0,75 \beta, \quad (3)$$

$$\alpha_{N^{+}} = \alpha + 0,66 \beta, \quad (4)$$

$$\beta_{C=N^{+1}} = \beta_{C=N^{+}} = \beta. \quad (5)$$

4. Das Resonanzintegral der N—N-Bindung sei von der Ladung der N-Atome unbeeinflusst und gleich β :

$$\beta_{\bar{N}-\bar{N}} = \beta_{N^{+}-\bar{N}} = \beta_{N^{+}-N^{+}} = \beta_{N^{+1/2}-N^{+1/2}} = \beta. \quad (6)$$

5. Die Atome des C—N-Gerüsts der Strukturen I bis XVI seien in der für I in der Formelübersicht angegebenen Weise numeriert.

1. Energieterme des Benzalazins (I) und seiner Ammoniumionen II, III und IV

Das Grundgerüst dieser 4 Strukturen wird von 14 C- und 2 N-Atomen gebildet, die je 1 π -Elektron zu dem Gesamt- π -Elektronensystem beisteuern. Die einsamen Elektronenpaare des N bleiben unberücksichtigt. Die Wellenfunktion des Molekülorbitals (MO) lautet daher:

$$\Phi_k = \sum_1^{16} c_{ik} \varphi_i, \quad (8)$$

worin φ_i die normalisierten Atomorbitale (AO) der π -Elektronen der Atome 1 bis 16 und c_{ik} deren Koeffizienten in der Linearkombination (8) bedeuten. Die letzteren werden so gewählt, daß

$$\sum_k c_{ik}^2 = 1 \quad (9)$$

ist und durch

$$\partial E / \partial c_i = 0 \quad (10)$$

die Energie E des MO ein Minimum wird.

Da die Strukturen I, III und IV symmetrisch gebaut sind, so daß das i -te Atom dem $(17-i)$ -tem Atom vollständig entspricht, ist der Beitrag, den einander entsprechende AO zu einem bestimmten MO leisten, dem Betrage nach gleich:

$$c_{ik} \varphi_i = \pm (c_{(17-i)k} \varphi_{(17-i)}). \quad (11)$$

Da die AO einander entsprechen, also

$$\varphi_i = \varphi_{17-i} \quad (12)$$

folgt daraus

$$c_{ik} = \pm c_{(17-i)k}. \quad (13)$$

⁵ Bull. soc. chim. France [5] **16**, 615 (1949).

In Gl. (8) lassen sich daher die Beiträge des i -ten und des $(17-i)$ -ten AO zusammenfassen zu

$$c_{ik} {}_s\Phi_i = c_{ik} (\varphi_i + \varphi_{17-i}) \quad (14)$$

bzw.

$$c_{ik} {}_a\Phi_i = c_{ik} (\varphi_i - \varphi_{17-i}),$$

wodurch sich Gl. (8) für die Strukturen I, III und IV vereinfacht zu

$${}_*\Phi_k = \sum_1^8 c_{ik} {}_*\Phi_i. \quad (15)$$

Man erhält dadurch zwei MO-Wellenfunktionen ${}_s\Phi_k$ und ${}_a\Phi_k$, von denen die erstere dem symmetrischen, die letztere dem asymmetrischen π -Elektronenzustand in den Strukturen I, III und IV entspricht. Die zu erwartenden 16spaltige Säkulardeterminanten lassen sich für diese Strukturen daher in das Produkt zweier 8spaltiger Determinanten aufspalten:

$$D = D_s \cdot D_a = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & {}_s x_8 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & {}_a x_8 \end{vmatrix} = 0 =$$

$$= [(x^2 - 1)(x^6 + Ax^5 + Bx^4 + Cx^3 + Dx^2 + Ex + F)] \cdot [(x^2 - 1)(x^6 + Ax^5 + Bx^4 + Cx^3 + Dx^2 + Ex + F)]. \quad (16)$$

In Gl. (16) bedeuten x bzw. ${}_*x_8$:

$$x = (\alpha - E)/\beta, \quad (17)$$

$${}_*x_8 = x + {}_*\omega_8. \quad (18)$$

${}_*x_8$ wird aus ${}_*x_8 = (1/2\beta) ({}_*H_{88} - 2E)$ gebildet. Darin ist ${}_*H_{88} = \int {}_*\Phi_8 \mathbf{H} {}_*\Phi_8 d\tau = \int (\varphi_8 \pm \varphi_9) \mathbf{H} (\varphi_8 \pm \varphi_9) d\tau = 2\alpha_8 \pm 2\beta_{89}$, wobei sich das „+“-Zeichen auf die symmetrische und das „-“-Zeichen auf die asymmetrische π -Elektronenanordnung bezieht. Für ${}_*x_8$ folgt daher ${}_*x_8 = (1/\beta) [(\alpha_8 - E) \pm \beta]$. Die Gl. (1), (3) und (4) geben die Werte für α_8 bei verschiedenem Ladungszustand des N-Atoms an; sie können allgemein zusammengefaßt werden zu $\alpha_8 = \alpha + \delta_8 \beta$. Da nach Gl. (6) $\beta_{89} = \beta_{N-N} = \beta$ ist, folgt für ${}_*x_8 = (\alpha - E)/\beta + \delta_8 \pm 1 = x + (\delta_8 \pm 1)$. Der Ausdruck $(\delta_8 \pm 1)$ ist in Gl. (18) mit ${}_*\omega_8$ abgekürzt.

${}_*\omega_8$ und die Koeffizienten $A, B, C \dots$ der Gl. (16) sind in Tabelle 1 für die Strukturen I, III und IV angegeben. Die Wurzeln x_k der Gl. (16) sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Aus ihnen ergeben sich in Umkehrung von Gl. (17) die Energierme der MO zu

$$E_k = \alpha - x_k \cdot \beta. \quad (19)$$

Die so berechneten Energierme sind in Abb. 1 dargestellt.

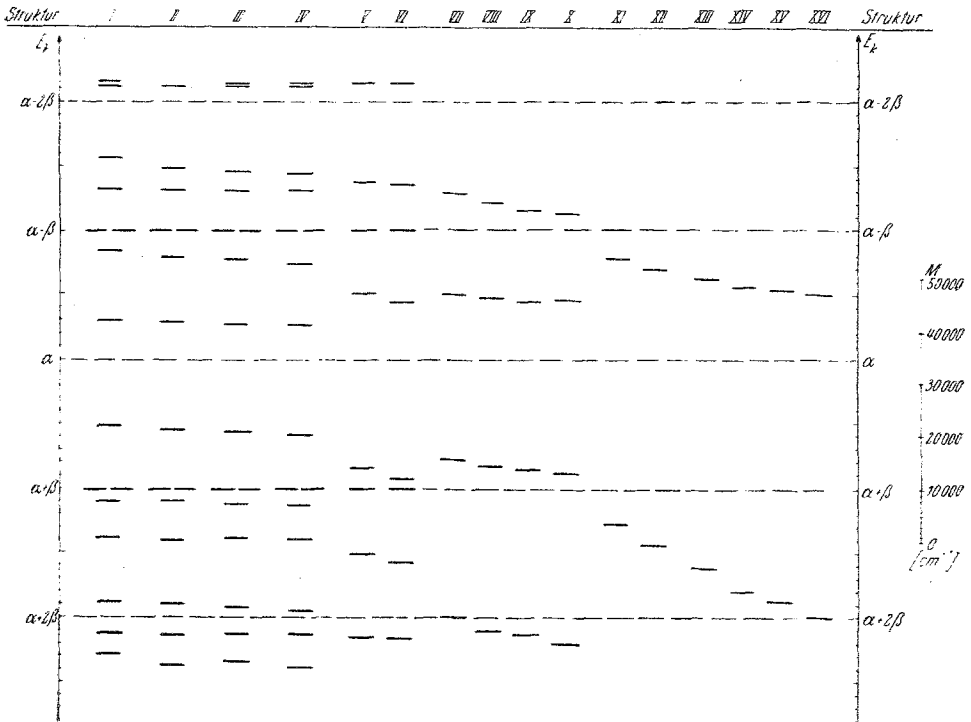


Abb. 1. Energierterme der π -Elektronen in Einheiten von α und β
 $M =$ Maßstab für Energiedifferenzen in $[\text{cm}^{-1}]$

Tabelle 1

Struktur	I		III		IV	
	s	a	s	a	s	a
ω_8	+ 1,5	- 0,5	+ 1,6	- 0,3	+ 1,75	- 0,25
A	+ 1,5	- 0,5	+ 1,6	- 0,3	+ 1,75	- 0,25
B	- 7,0	- 7,0	- 7,0	- 7,0	- 7,00	- 7,00
C	- 9,0	+ 3,0	- 10,0	+ 2,0	- 10,50	+ 1,50
D	+ 12,0	+ 12,0	+ 12,0	+ 12,0	+ 12,00	+ 12,00
E	+ 10,5	- 3,5	+ 11,6	- 2,3	+ 12,25	- 1,75
F	- 4,0	- 4,0	- 4,0	- 4,0	- 4,00	- 4,00

Für die Interpretation von Termschemata benutzte *M. J. S. Dewar*⁴ für β den Wert $\beta = -73,2$ [kcal/Mol], der $\nu' = 25600$ $[\text{cm}^{-1}]$ entspricht. An Stelle dieses etwas zu hohen Wertes wurde hier mit $\beta = -70,6$ [kcal/Mol] entsprechend $\nu' = 24700$ $[\text{cm}^{-1}]$ gerechnet.

Da das Mono-ammonium-ion II nicht symmetrisch gebaut ist (N_8 entspricht nicht $N_9!$), lassen sich bei diesem die Vereinfachungen der

Gl. (11) bis (15) nicht durchführen. Für II folgt daher als Säkular-determinante mit $x_8 = x + 0,75$ und $x_9 = x + 0,50$

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x_8 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x_9 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \end{vmatrix} =$$

$$= (x^2 - 1)^2 (x^{12} + 1,25 x^{11} - 14,625 x^{10} - 16,25 x^9 + 80,5 x^8 + 76,25 x^7 - 207,25 x^6 - 156,25 x^5 + 252,5 x^4 + 135 x^3 - 126,125 x^2 - 35 x + 16) = 0. \quad (20)$$

Tabelle 2

*	k	x_k bei Struktur			
		I	II	III	IV
s	1	-2,280	-2,372	-2,341	-2,385
a	2	-2,128	-2,139	-2,130	-2,130
s	3	-1,875	-1,895	-1,919	-1,952
a	4	-1,368	-1,397	-1,381	-1,388
s	5	-1,094	-1,092	-1,115	-1,124
a	6	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000
s	7	-1,000	-1,000	-1,000	-1,000
a	8	-0,503	-0,539	-0,558	-0,578
s	9	+0,304	+0,298	+0,283	+0,274
a	10	+0,845	+0,797	+0,784	+0,753
s	11	+1,000	+1,000	+1,000	+1,000
a	12	+1,000	+1,000	+1,000	+1,000
s	13	+1,325	+1,320	+1,321	+1,319
a	14	+1,566	+1,491	+1,467	+1,451
s	15	+2,120	+2,102	+2,118	+2,118
a	16	+2,153	+2,195	+2,145	+2,140

* Symmetrieeigenschaften der MO der Strukturen I, III und IV.

x_8 bzw. x_9 berechnen sich dabei aus $H_{88} = \int \varphi_8 H \varphi_8 d\tau = \alpha_8$ bzw. aus H_{99} entsprechend. Die Wurzeln der Gl. (20) sind ebenfalls in Tabelle 2, die Energieterme von II in Abb. 1 angegeben.

Im Grundzustand der Verbindungen I, II, III und IV sind die acht niedrigsten Energieniveaus ($k = 1, 2, 3 \dots 8$) mit je 2 π -Elektronen besetzt.

2. Energieterme der isolierten Strukturen V und VI

Für diese beiden Strukturen folgt die Säkulardeterminante

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x_8 \end{vmatrix} =$$

$$= (x^2 - 1)(x^6 + Ax^5 + Bx^4 + Cx^3 + Dx^2 + Ex + F) = 0, \quad (21)$$

worin $x_8 = x + \omega_8$. Die Koeffizienten $A, B, C \dots$ und ω_8 besitzen für V bzw. VI die in Tabelle 3 angegebenen Werte. Die Wurzeln der Gl. (21) sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Die daraus folgenden Energieterme sind in Abb. 1 eingetragen. Im Grundzustand der isolierten Strukturen V und VI sind die 4 niedrigsten Energieterme ($k = 1, 2, 3, 4$) mit je 2 π -Elektronen besetzt.

Tabelle 3

Struktur	ω_8	A	B	C	D	E	F
V	+ 0,50	+ 0,50	- 7	- 3,0	+ 12	+ 3,50	- 4
VI	+ 0,75	+ 0,75	- 7	- 4,5	+ 12	+ 5,25	- 4

Tabelle 4

Struktur	k							
	1	2	3	4	5	6	7	8
V	-2,150	-1,503	-1,000	-0,845	+ 0,503	+ 1,000	+ 1,368	+ 2,128
VI	-2,162	-1,575	-1,000	-0,929	+ 0,439	+ 1,000	+ 1,347	+ 2,125

3. Energieterme der isolierten Strukturen VII, VIII, IX und X

Die Symmetrie der Strukturen VII, IX und X gestattet wie bei den Strukturen I, III und IV die 4spaltige Säkulardeterminante in das

Produkt zweier 2spaltiger Determinanten zu zerlegen; bei Struktur VIII ist eine derartige Aufspaltung nicht möglich. Es folgt daher für die Strukturen VII, IX und X

$$D = D_s \cdot D_a = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & {}_s\omega_8 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & {}_a\omega_8 \end{vmatrix} = \\ = (x^2 + {}_s\omega_8 x - 1)(x^2 + {}_a\omega_8 x - 1) = 0, \quad (22)$$

worin ${}_s\omega_8 = x + {}_s\omega_8$. Der Wert von ${}_s\omega_8$ für VII, IX und X ist in Tabelle 5 angegeben. Er berechnet sich auf dem gleichen Wege wie für die Strukturen I, III und IV (siehe oben).

Tabelle 5

Struktur	VII	IX	X
${}_s\omega_8$	+ 1,5	+ 1,6	+ 1,75
${}_a\omega_8$	- 0,5	- 0,3	- 0,25

Für die Struktur VIII folgt mit $x_8 = x + 0,75$ und $x_9 = x + 0,5$

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x_8 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x_9 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^4 + 1,25 x^3 - 2,625 x^2 - 1,25 x + 1 = 0. \quad (23)$$

Die Wurzeln der Gl. (22) und (23) sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Aus ihnen folgen die in Abb. 1 eingetragenen Energierterme E_k , von denen die beiden niedrigsten ($k = 1, 2$) im Grundzustand der isolierten Strukturen VII, VIII, IX und X mit je 2 π -Elektronen besetzt sind.

Tabelle 6

*	k	Struktur			
		VII	VIII	IX	X
s	1	- 2,000	- 2,108	- 2,135	- 2,204
a	2	- 0,781	- 0,827	- 0,847	- 0,883
s	3	+ 0,500	+ 0,476	+ 0,435	+ 0,454
a	4	+ 1,281	+ 1,209	+ 1,147	+ 1,133

4. Energierterme der isolierten Strukturen XI und XII

Für diese beiden Strukturen folgt mit $x_8 = x + \omega_8$ die Säkular-determinante

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x_8 \end{vmatrix} = x^2 + \omega_8 x - 1 = 0, \quad (24)$$

worin für Struktur

$$\begin{array}{ll} \text{XI:} & \omega_8 = + 0,50; \quad x_1 = - 1,281, \quad x_2 = + 0,781; \\ \text{XII:} & \omega_8 = + 0,75; \quad x_1 = - 1,443, \quad x_2 = + 0,693 \end{array}$$

* Symmetrieeigenschaften der MO der Strukturen VII, IX und X.

sind. Die sich daraus ergebenden Energieterme sind in Abb. 1 eingetragen. Im Grundzustand ist der niedrigste Term ($k = 1$) mit je zwei π -Elektronen besetzt.

5. Energieterme der isolierten Strukturen XIII, XIV, XV und XVI

In diesen Strukturen wird je 1 π -Elektron je N-Atom berücksichtigt. Für sie ist mit $x_8 = x + \omega_8$ bzw. $x_9 = x + \omega_9$ die Säkulardeterminante

$$D = \begin{vmatrix} x_8 & 1 \\ 1 & x_9 \end{vmatrix} = x^2 + (\omega_8 + \omega_9) \cdot x - (1 - \omega_8 \cdot \omega_9) = 0 \quad (25)$$

anzusetzen. Die Werte von ω_8 bzw. ω_9 , die Koeffizienten ($\omega_8 + \omega_9$) sowie die Wurzeln x_k der Gl. (25) sind für diese 4 Strukturen in Tabelle 7 angegeben. Die daraus folgenden Energieterme E_k sind in Abb. 1 eingetragen. Im Grundzustand dieser isolierten Strukturen ist der niedrigste Energieterm ($k = 1$) mit je 2 π -Elektronen besetzt.

Tabelle 7

Struktur	XIII	XIV	XV	XVI
ω_8	+ 0,5	+ 0,75	+ 0,6	+ 0,75
ω_9	+ 0,5	+ 0,50	+ 0,6	+ 0,75
$\omega_8 + \omega_9$	+ 1,0	+ 1,25	+ 1,3	+ 1,50
x_1	- 1,500	- 1,633	- 1,667	- 1,750
x_2	+ 0,500	+ 0,383	+ 0,333	+ 0,250

Diskussion

Die mit den Spektren des Benzalazins und seiner Derivate in Zusammenhang stehenden Fragen werden an anderer Stelle¹ diskutiert werden. Hier soll sich die Diskussion nur auf die Energieterme des Benzalazins (I) und seiner Ionen II, III und IV beschränken.

Die Lage eines bestimmten Energieterms E_k im Termschema (Abb. 1) hängt nach Gl. (19) von dem mit E_k korrespondierenden x_k ab, wobei x_k bei den Strukturen I, III und IV eine der Nullstellen der Gl. (16), bei Struktur II eine der Gl. (20) ist. Bei den Strukturen I, III und IV, die zuerst abgehandelt werden sollen, ist x_k also eine Nullstelle der Funktion $D = (x^2 - 1)^2 \cdot D_s \cdot D_a = 0$, in der D_a und D_s (für die in der Folge allgemein D_* gesetzt wird) Funktionen von x und ω_8 sind.

Nach den Regeln der Determinantenrechnung läßt sich die Funktion D_* in einen von ω_8 unabhängigen und einen von ω_8 abhängigen Summanden zerlegen und nimmt dabei die Form (26) an:

$$D_* = D + \omega_8 \cdot W = 0. \quad (26)$$

Darin bedeuten D und W von x allein abhängige Funktionen, nämlich:

$$D = \frac{1}{x^2 - 1} \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} =$$

$$= (x^4 - 5x^2 + 2)(x^2 - 2) = x^6 - 7x^4 + 12x^2 - 4. \quad (27)$$

$$W = \frac{1}{x^2 - 1} \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^5 - 6x^3 + 7x. \quad (28)$$

In Abb. 2 sind die Funktionen $D = D(x) = 0$ und $W = W(x) = 0$ im Bereiche $-3 < x < +3$ dargestellt. Außerhalb des dargestellten Bereiches verlaufen die Funktionen stetig steigend bzw. fallend und sind ohne weiteres Interesse.

Für $\omega_8 = 0$ wird $D_* = D$ und besitzt dieselben Nullstellen wie D , nämlich:

$$x_{1,2} = \pm 0,662; \quad x_{3,4} = \pm 1,414; \quad x_{5,6} = \pm 2,136.$$

Von diesen Nullstellen der Funktion $D = D(x) = 0$ gelangt man zu den Nullstellen jeder beliebigen Funktion $D_* = D_*(x) = 0$, wenn ω_8 die entsprechenden, von Null verschiedenen Werte annimmt. Bei einer Zu- bzw. Abnahme von ω_8 um $\pm \Delta\omega_8$ erhält man dann eine Verschiebung der Nullstelle vom Betrage Δx_k , so daß die neue Nullstelle bei $(x_k \pm \Delta x_k)$ liegt. Wie sich aus Gl. (19) unmittelbar ergibt, ist $\Delta x_k = (\Delta E_k)/\beta$, also der Verschiebung des Energiterms direkt proportional. Die weitere Diskussion wird sich mit diesen Verschiebungen befassen und darlegen, in welche Richtung und in welchem Bereiche sie erfolgen können.

Vorerst soll die *Richtung der Verschiebung* der Nullstelle bzw. des Energiterms festgestellt werden. Zu diesem Zwecke sei $\Delta\omega_8$ als differentialkleine Größe $d\omega_8$ gewählt, der die differentialkleine Verschiebung dx_k entsprechen soll. Aus Gl. (26) folgt nun

$$dx_k = - \frac{W(x_k)}{D'(x_k) + \omega_8 \cdot W'(x_k)} \cdot d\omega_8, \quad (29)$$

worin $D'(x_k)$ bzw. $W'(x_k)$ die ersten Ableitungen der Funktionen D bzw. W nach x an der Stelle x_k sind. Da von Nullstellen ausgegangen wird, für die $\omega_8 = 0$ ist, vereinfacht sich Gl. (29) zu

$$dx_k = \frac{-W(x_k)}{D'(x_k)} \cdot d\omega_8. \quad (30)$$

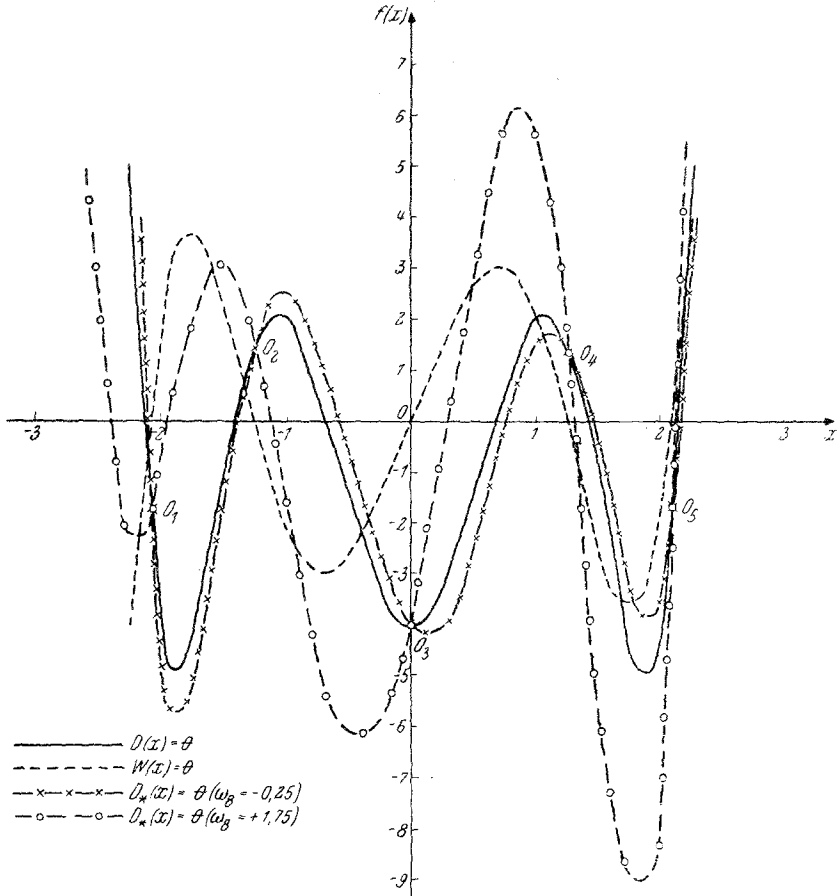


Abb. 2. D - und W -Funktionen im Bereiche $-3 < x < +3$

Wie Abb. 2 zeigt, besitzen $W(x_k)$ und $D'(x_k)$ an den Nullstellen der Funktion $D = D(x) = 0$ gleiches Vorzeichen. Es folgt daher aus Gl. (30), daß beim Übergang von $\omega_8 = 0$ zu einem $\omega_8 < 0$ die Nullstellen der daraus resultierenden Determinante $D_* = D_*(x) = 0$ in positiver Richtung, beim Übergang zu einem $\omega_8 > 0$ in negativer Richtung verschoben werden. Betrachtet man Übergänge zwischen zwei endlich großen ω_8 -Werten, muß anstatt der einfachen Gl. (30) die etwas kompliziertere Gl. (29)

herangezogen werden. Wie weiter unten gezeigt wird, tritt aber auch bei Benutzung von Gl. (29) keine Umkehr der Verschiebungsrichtung ein, so daß ganz allgemein eine Zunahme von ω_8 eine Verschiebung der Nullstellen zu kleineren Werten und damit eine Erniedrigung der mit diesen korrespondierenden Energieterme der π -Elektronen bewirkt. Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, nimmt ω_8 in der Reihe der Strukturen I, III und IV zu. Dementsprechend findet eine Erniedrigung der Nullstellen (vgl. Tabelle 2) bzw. der Energieterme (siehe Abb. 1) in derselben Reihe statt. Auch die Strukturen V und VI ordnen sich entsprechend ihren ω_8 -Werten in diese Reihe ein.

Außer der Richtung der Verschiebung der Nullstellen x_k bzw. der mit ihnen korrespondierenden Energieterme E_k interessiert auch noch der *Bereich*, in dem diese Verschiebung erfolgen kann. Die folgende Überlegung läßt dies aus Abb. 2 unmittelbar erkennen: Zufolge Gl. (26) haben alle Determinanten $D(x)$ mit der Determinante $D(x)$ jene Punkte gemeinsam, an denen $W(x) = 0$ ist, nämlich

$$x_{0_3} = 0; \quad x_{0_{4,2}} = \pm 1,259; \quad x_{0_{5,1}} = \pm 2,101.$$

In Abb. 2 sind diese Punkte mit $0_1, 0_2, 0_3, 0_4$ und 0_5 bezeichnet. Beim Ablauf der Funktion $D_*(x)$ zwischen zwei benachbarten Punkten dieser Reihe wird jeweils eine Nullstelle durchlaufen. Die vier „inneren“ Nullstellen liegen daher in den durch die Koordinaten $x_{0_1}, x_{0_2} \dots x_{0_5}$ beiderseitig geschlossenen Bereichen, während die Bereiche der beiden „äußeren“ Nullstellen von x_{0_1} gegen $-\infty$ bzw. von x_{0_5} gegen $+\infty$ hin offen sind. Wegen der Beschränkung, der die Größe ω_8 unterliegt, können auch in den einseitig offenen Bereichen die äußeren Nullstellen nicht allzu weit verschoben werden. Drückt man nämlich ω_8 nach Gl. (26) aus

$$\omega_8 = -\frac{D(x)}{W(x)} = -\frac{(x^2 - 2)(x^4 - 5x^2 + 2)}{x(x^4 - 6x^2 + 7)}, \quad (31)$$

wird für dem absoluten Betrage nach große x -Werte näherungsweise

$$\omega_8 \approx -x, \quad (32)$$

das heißt, die äußeren Nullstellen liegen dann bei etwa $-\omega_8$.

Unter Benutzung der Gl. (19) folgen hiermit für die Energieterme der Determinanten D_* die nachstehenden Bereiche:

$$\omega_8 > 0 \quad \omega_8 = 0 \quad \omega_8 < 0$$

$$\begin{aligned} (\alpha + |\omega_8| \beta) &\approx E_1 < (\alpha + 2,136 \beta) < E_1 < (\alpha + 2,101 \beta) \\ (\alpha + 2,101 \beta) &< E_2 < (\alpha + 1,414 \beta) < E_2 < (\alpha + 1,259 \beta) \\ (\alpha + 1,259 \beta) &< E_3 < (\alpha + 0,662 \beta) < E_3 < \alpha \\ \alpha &< E_4 < (\alpha - 0,662 \beta) < E_4 < (\alpha - 1,259 \beta) \\ (\alpha - 1,259 \beta) &< E_5 < (\alpha - 1,414 \beta) < E_5 < (\alpha - 2,101 \beta) \\ (\alpha - 2,101 \beta) &< E_6 < (\alpha - 2,136 \beta) < E_6 \approx (\alpha - |\omega_8| \beta) \end{aligned}$$

Die obenstehende Übersicht ist so angeordnet, daß links die untere und rechts die obere Grenze des Bereiches angegeben ist. Den in der Mitte stehenden Wert durchläuft E_k , wenn $\omega_8 = 0$ ist.

Die Strukturen I, III und IV besitzen je 2 Terme in jedem dieser 6 Bereiche, und zwar je einen Term in deren unteren Teil, der der symmetrischen, und je einen in deren oberen Teil, der der asymmetrischen Anordnung der π -Elektronen entspricht.

Wie eine einfache Überlegung an Hand der Abb. 2 lehrt, können sich die Energieterme bei entsprechender Variierung von ω_8 beliebig in ihrem Bereich verschieben; die Grenzen ihres Bereiches können sie aber erst mit $\omega_8 = \pm \infty$ erreichen, was sich also nie realisieren läßt. Da aber auch für eine entsprechend enge Annäherung an die Bereichsgrenze ω_8 große Absolutwerte annehmen muß, werden die oben angegebenen Bereiche im allgemeinen wesentlich enger sein, worauf später noch eingegangen wird.

Auffallend eng sind die Bereiche für den (im Grundzustand mit 2 π -Elektronen besetzten) niedrigsten asymmetrischen Energieterm E_1 ($\omega_8 < 0$) und den (im Grundzustand nicht besetzten) höchsten symmetrischen Energieterm E_6 ($\omega_8 > 0$). Ihre Breite beträgt 0,035 β , was rund 2,5 [kcal/Mol] bzw. 865 [cm^{-1}] entspricht.

Die Energieterme $E_k = \alpha + \beta$ und $E_k = \alpha - \beta$, die in den Strukturen I bis IV jeweils doppelt vorkommen, werden durch ω_8 nicht beeinflusst.

Die für die Struktur II aufgestellte Säkulardeterminante Gl. (20) läßt sich zerlegen zu

$$D = (x^2 - 1)^2 \cdot D_{II} = (x^2 - 1)^2 [(D + \omega_8 W)(D + \omega_9 W) - W^2] = \\ = (x^2 - 1)^2 (D_8 D_9 - W^2), \quad (33)$$

worin D und W durch die Gl. (27) bzw. (28) definiert sind.

Das Produkt $D_8 D_9$ besitzt alle Nullstellen, die $D_8(x) = 0$ und $D_9(x) = 0$ besitzen. Durch das Glied $-W^2$ werden diese Nullstellen verschoben. Da an den Stellen $x_{O_1}, x_{O_2} \dots x_{O_5}$ die Funktion $W(x_{O_i}) = 0$ ist, ist dort D_{II} durch das Produkt $D_8 D_9$ allein definiert. Dieses ist aber wegen $W = 0$ und Gl. (26) gegeben durch $D_8(x_{O_i}) \cdot D_9(x_{O_i}) = [D(x_{O_i})]^2 > 0$, also stets positiv. Da x_{O_i} die Grenzen der Bereiche definiert, in denen die Energieterme liegen können, läßt sich formulieren: *D_{II} ist an den Grenzen der Bereiche der Energieterme stets positiv.* Da in jedem Bereich je ein Energieterm der Funktion D_8 und je einer der Funktion D_9 liegt, sind in jedem Bereich je zwei Energieterme der Funktion D_{II} .

An allen anderen Stellen als an den Bereichsgrenzen ist D_{II} stets kleiner als das Produkt $D_8 D_9$, da $-W^2$ stets negativ ist. Da aber D_{II}

an den Bereichsgrenzen stets positiv ist und wegen $D_{II} < D_8 D_9$ rascher gegen Null abfällt als das Produkt $D_8 D_9$, folgt, daß die *Energieterm*e beim Übergang von $D_8 D_9$ zu D_{II} zu den Grenzen ihres Bereiches hin verschoben werden, und zwar der untere Term zur unteren und der obere Term zur oberen Grenze. Abb. 3 zeigt diese Verhältnisse für eine Bereichsgrenze x_{0_i} schematisch. Die Verschiebungen durch $-W^2$ werden von

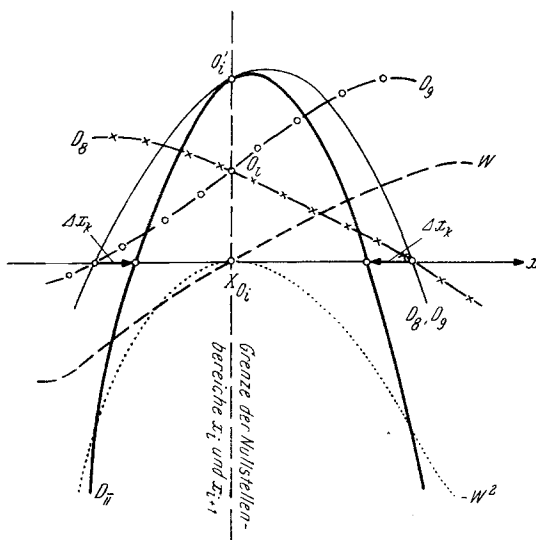
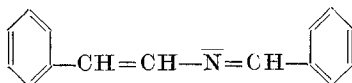


Abb. 3. Verlauf von $D_{II} = D_8 D_9 - W^2$ bei der Bereichsgrenze x_{0_i} (schematisch)

den Nullstellen der Funktion $D(x) = 0$ nicht betroffen und können daher über diese hinweg erfolgen.

Beim Übergang von einer symmetrisch gebauten Struktur mit entsprechenden ω_8 -Werten zu Struktur II ist daher ein *alternierendes Auseinander- und Zusammenrücken der Energieterm*e zu erwarten. Trotz der starken Unterschiede der ω_8 -Werte in Struktur I bzw. II trifft dies, wie Abb. 1 zeigt, auch für den Übergang von Struktur I zu Struktur II im allgemeinen zu.

Die für Struktur II angestellten Überlegungen lassen sich grundsätzlich für alle jene Systeme verallgemeinern, die wie II eine „gestörte Symmetrie“ besitzen. Die Störung der Symmetrie kann wie bei II durch Änderung des Ladungszustandes oder durch Änderung des betreffenden Atoms hervorgerufen werden. Eine Störung der letzteren Art würde in einem System wie z. B.



vorliegen. Schließlich kann die Symmetrie des Moleküls auch noch durch unsymmetrische Verdrehungen gestört werden, bei denen keine vollständige Entkopplung der verdrehten Teile eintritt. Eine derartige Störung würde beim Benzalazin z. B. dann eintreten, wenn die Atome 1 bis 9 in einer Ebene und die Atome 10 bis 16 in einer dazu parallelen Ebene liegen und der Winkel, den diese Ebenen mit der Ebene der Atome 8, 9 und 10 einschließen, nicht 90° beträgt.

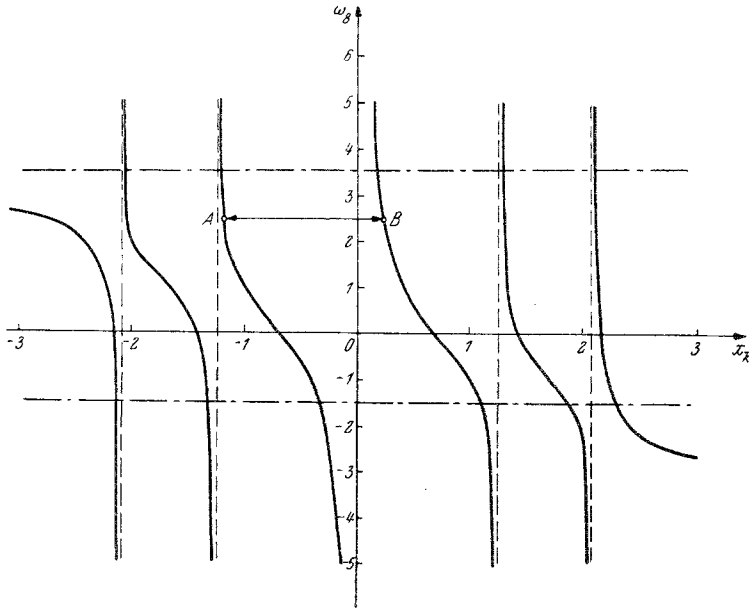


Abb. 4. $\omega_8(x)$ im Bereich $-3 < x < +3$

Eine gewisse Beachtung verdient noch Gl. (31), in der ω_8 als Funktion von x ausgedrückt ist und die daher gestattet, denjenigen Wert für ω_8 zu berechnen, der zu einer bestimmten Nullstelle führt. In Abb. 4 ist Gl. (31) graphisch dargestellt. An den Bereichsgrenzen besitzt $\omega_8 = \pm \infty$. Innerhalb jeden Bereiches verläuft der Kurvenast stetig und eindeutig; das heißt, daß innerhalb eines jeden Bereiches einer Abnahme von ω_8 eine Zunahme von x_k entspricht, diese Verschiebungsrichtung nie umkehrt (worauf bereits früher hingewiesen wurde) und jeder Nullstelle x_k nur ein bestimmtes ω_8 entspricht.

Die Neigung der Kurvenäste in Abb. 4 läßt die Leichtigkeit erkennen, mit der sich eine Nullstelle und damit der mit dieser korrespondierende Energieterm durch eine Änderung von ω_8 verschoben wird. Je flacher die Kurve in Abb. 4 ist, desto größer ist an dieser Stelle die Verschiebung $\Delta x_k \sim \Delta E_k$, die durch ein bestimmtes $\Delta \omega_8$ verursacht wird.

Da N-Atome kaum größere formale Ladungen als ± 2 besitzen können, wird sich ω_8 in den Grenzen $-1,5 < \omega_8 < +3,5$ bewegen. Wie aus Abb. 4 unmittelbar folgt, bewirkt diese Begrenzung von ω_8 eine Verengung der Bereiche der Nullstellen bzw. der mit diesen korrespondierenden Energieterme, worauf bereits früher hingewiesen wurde.

Die Entfernung zweier Punkte (z. B. *A* und *B* in Abb. 4), die auf benachbarten Kurvenästen liegen und die den gleichen ω_8 -Wert besitzen, ist der Entfernung der entsprechenden, benachbarten Nullstellen für dieses ω_8 gleich, also $(x_{k+1} - x_k)$. Da aber diese Größe der Anregungsenergie $E_A = (E_{k+1} - E_k) = (x_{k+1} - x_k) \cdot \beta$ direkt proportional ist, sich anderseits aus Abb. 4 leicht die kleinste und die größte horizontale (das heißt zur x_k -Achse parallele) Entfernung zwischen zwei benachbarten Kurvenästen entnehmen läßt, folgt aus Abb. 4 unmittelbar die Eingrenzung der Anregungsenergien E_A . Wie weit dieser Zusammenhang zur Bestimmung von nur schlecht abschätzbaren ω -Werten herangezogen werden kann, bedarf wahrscheinlich in jedem speziellen Falle der Überprüfung.

Herrn Ing. Dr. *J. Derkosch* vom II. Chemischen Institut und Herrn *F. Grass* vom I. Chemischen Institut der Universität Wien danke ich auch an dieser Stelle für viele anregende Diskussionen.