

Die HMO-Koeffizienten der linearen Polyacene in geschlossener Form

Von

G. Derflinger und H. Sofer*

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien, A-1090

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. April 1968)

Unter Benützung der Gruppentheorie wird eine allgemeine Formel für die *Hückel*-Molekularorbitale der linearen Polyacene abgeleitet.

By means of group theory a general formula for the *Hückel* molecular orbitals of the linear polyacenes is derived.

Im Zuge theoretischer Untersuchungen an linearen Polyacenen (vgl. eine nachfolgende Arbeit¹) schien es uns zweckmäßig, allgemeine Ausdrücke für deren HMO-Koeffizienten verwenden zu können. Da diese unseres Wissens bisher nicht in der Literatur angegeben wurden**, leiten wir sie unter Benützung der Gruppentheorie ab.

Bekanntlich kann man allgemeine Ausdrücke für die HMO-Koeffizienten des linearen Polyens C_nH_{n+2} auf einfache Weise erhalten, falls man das Cyclo-Polyen $C_{2n+2}H_{2n+2}$ betrachtet, für dessen Koeffizienten

* G. D., derzeit am Institut für Statistik der Universität Wien, A-1010; H. S., Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien, A-1060.

** Es finden sich aber bei *Heilbronner*² und *Coulson*³ Ableitungen der allgemeinen Formel für die HMO-Eigenwerte der Polyacene; *Tschistjakow*⁴ gibt eine Rekursionsformel für die charakteristischen Polynome an.

¹ 3. Mitt., H. Sofer, G. Derflinger und O. E. Polansky, Mh. Chem. **99**, 1895 (1968).

² E. Heilbronner, Helv. chim. acta **37**, 921 (1954).

³ C. A. Coulson, Proc. Phys. Soc. [London] **60**, 257 (1947).

⁴ A. L. Tschistjakow, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. khim. Nauk **1959**, 1349.

aus der Gruppentheorie einfache Formeln folgen. Denn die Molekülorbitale des cyclischen Polyens, die in bezug auf eine durch zwei gegenüberliegende Atome senkrecht auf die Molekülebene gelegte Symmetrieebene σ_v antimetrisch sind, sind — abgesehen vom Normierungsfaktor — identisch mit den Molekülorbitalen des linearen Polyens^{2, 5}.

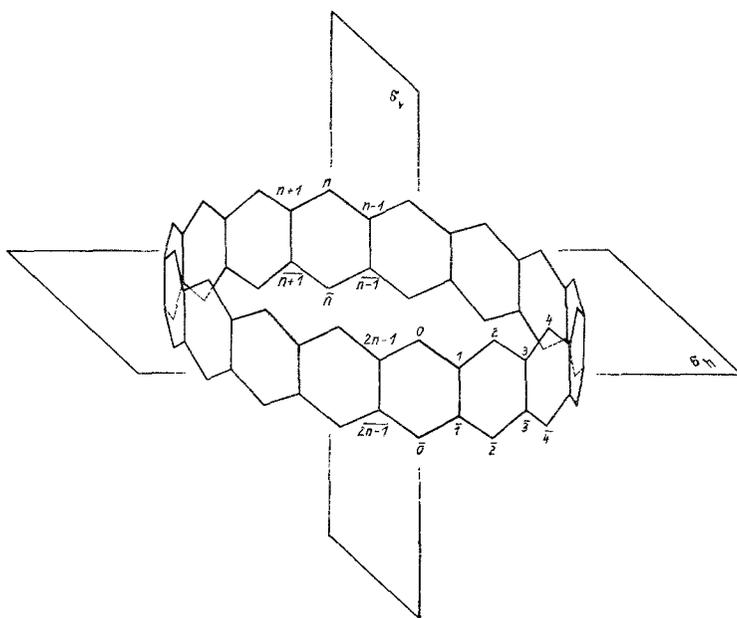


Abb. 1

Analog wollen wir im Falle von Polyacenen, wie Abb. 1 zeigt, eine geschlossene Kette von n regelmäßigen Sechsecken betrachten, deren Ebenen den Mantel eines geraden n -seitigen Prismas bilden und von denen je zwei Sechsecke an einer gemeinsamen zur Prismenachse parallelen Kante zusammenhängen („Doppelkrone“)*. Legt man nun wieder eine Symmetrieebene σ_v durch den Prismenmantel, so daß von zwei gegenüberliegenden Sechsecken je zwei sekundäre C-Atome auf der σ_v liegen, nämlich 0 und $\bar{0}$ bzw. n und \bar{n} , dann sind die bezüglich dieser σ_v antimetrischen Orbitale (abgesehen vom Normierungsfaktor) identisch mit den Molekülorbitalen des aus $N = n/2 - 1$ Benzolringen bestehenden linear anellierten Polyacens. Wie aus der Numerierung (s. Abb. 1) folgt, muß n stets gerade sein.

* In ähnlicher Weise betrachtet Heilbronner² ein ebenes System von Sechsecken, um daraus die Energie-Eigenwerte zu berechnen.

⁵ O. E. Polansky, Mh. Chem. **91**, 916 (1960).

Bei dieser Art der Betrachtung ist allerdings die Molekülebene nicht mehr Symmetrieebene. Da aber die Symmetrieeigenschaften durch die in bezug auf diese Ebene antimetrischen π -Orbitale ohnedies festgelegt sind, spielt dies keine Rolle. Da ferner bei der HMO-Rechnung nur die Topologie (Art der Verknüpfung der Atome im Molekül) in die Berechnung eingeht, ist die in unserem Modell auftretende Deformation der Molekülebene ohne Einfluß auf die Ergebnisse. Deshalb können daraus die entsprechenden Molekülorbitale der ebenen Polyacene abgeleitet werden.

Die Doppelkrone ist von der Symmetriegruppe D_{nh} , wobei n , wie oben erwähnt, geradzahlig ist. Um ihre Symmetrieorbitale zu finden, wollen wir aber der Einfachheit halber nicht D_{nh} selbst, sondern ihre Untergruppe C_{nh} zugrunde legen, die als Direktprodukt $\sigma_h \times C_n$ aufgefaßt werden kann. In Tab. 1 sind die Charaktere der irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe angegeben. Alle Darstellungen Γ_k^s und Γ_k^a

$$\left[k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \left(\frac{n}{2} - 1 \right), \frac{n}{2} \right]$$

sind eindimensional.*

Die oberhalb der σ_h liegenden Atome des „Doppelkronenmoleküls“ bezeichnen wir mit den fortlaufenden Nummern $0, 1, 2, \dots, 2n - 1$, die aus diesen durch Spiegelung an der σ_h hervorgehenden Atome mit $\bar{0}, \bar{1}, \bar{2}, \dots, \bar{2n - 1}$. Die entsprechenden Atomorbitale sind $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{2n-1}$ bzw. $\bar{\varphi}_0, \bar{\varphi}_1, \bar{\varphi}_2, \dots, \bar{\varphi}_{2n-1}$ (Vgl. Abb. 1).

Alle mit geraden Indizes bezeichneten Atome sind in bezug auf die Symmetrieeoperationen einander äquivalent, ebenso alle mit ungeraden Indices. Für jede irreduzible Darstellung Γ_k^s bzw. Γ_k^a erhalten wir daher zwei Symmetrieorbitale. Diese bezeichnen wir, je nachdem, ob sie aus Atomorbitalen aufgebaut sind, die gerade bzw. ungerade Indizes tragen,

* Bei geradzahligem n wird C_{nh} in der Regel als Direktprodukt $i \times C_n$ beschrieben; wie sich aus dem folgenden ergibt, ist jedoch für unsere Zwecke die Beschreibung gemäß $C_{nh} = \sigma_h \times C_n$ günstiger. Die hieraus folgende und in Tab. 1 verwendete Benennung der irreduziblen Darstellungen hängt mit der üblichen Nomenklatur zusammen wie folgt:

$$\Gamma_{\pm k}^s = \begin{cases} \Gamma_{\pm k}^g, & \text{wenn } k \text{ gerade} \\ \Gamma_{\pm k}^u, & \text{wenn } k \text{ ungerade} \end{cases}$$

$$\Gamma_{\pm k}^a = \begin{cases} \Gamma_{\pm k}^u, & \text{wenn } k \text{ ungerade} \\ \Gamma_{\pm k}^g, & \text{wenn } k \text{ gerade.} \end{cases}$$

Der obere Index s bzw. a bedeutet symmetrisch bzw. antimetrisch bezüglich σ_h .

Tabelle 1.

$$C_{nh} = \sigma_h \times C_n$$

C_{nh}	E	C_n	C_n^2	...	C_n^j	...	C_n^{n-1}	σ_h	$\sigma_h C_n$	$\sigma_h C_n^2$...	$\sigma_h C_n^j$...	$\sigma_h C_n^{n-1}$
Γ_0^s	1	1	1	...	1	...	1	1	1	1	...	1	...	1
Γ_0^a	1	1	1	...	1	...	1	-1	-1	-1	...	-1	...	-1
$\Gamma_{\pm 1}^s$	1	$\rho^{\pm 1}$	$\rho^{\pm 2}$...	$\rho^{\pm j}$...	$\rho^{\pm(n-1)}$	1	$\rho^{\pm 1}$	$\rho^{\pm 2}$...	$\rho^{\pm j}$...	$\rho^{\pm(n-1)}$
$\Gamma_{\pm 1}^a$	1	$\rho^{\pm 1}$	$\rho^{\pm 2}$...	$\rho^{\pm j}$...	$\rho^{\pm(n-1)}$	-1	$-\rho^{\pm 1}$	$-\rho^{\pm 2}$...	$-\rho^{\pm j}$...	$-\rho^{\pm(n-1)}$
$\Gamma_{\pm k}^s$	1	$\rho^{\pm k}$	$\rho^{\pm 2k}$...	$\rho^{\pm jk}$...	$\rho^{\pm(n-1)k}$	1	$\rho^{\pm k}$	$\rho^{\pm 2k}$...	$\rho^{\pm jk}$...	$\rho^{\pm(n-1)k}$
$\Gamma_{\pm k}^a$	1	$\rho^{\pm k}$	$\rho^{\pm 2k}$...	$\rho^{\pm jk}$...	$\rho^{\pm(n-1)k}$	-1	$-\rho^{\pm k}$	$-\rho^{\pm 2k}$...	$-\rho^{\pm jk}$...	$-\rho^{\pm(n-1)k}$
$\Gamma_{n/2}^s$	1	-1	1	...	$(-1)^j$...	-1	1	-1	1	...	$(-1)^j$...	-1
$\Gamma_{n/2}^a$	1	-1	1	...	$(-1)^j$...	-1	-1	1	-1	...	$(-1)^j$...	1

$$\rho = e^{\frac{2\pi i}{n}}, \quad n \text{ gerade}$$

mit ξ_k^s und ξ_k^a bzw. mit η_{jk}^s und η_{jk}^a . Aus den irreduziblen Darstellungen folgt:

$$\left. \begin{aligned} \xi_k^s \\ \xi_k^a \end{aligned} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2n}} [(\varphi_0 + \rho^k \varphi_2 + \rho^{2k} \varphi_4 + \dots) \pm (\bar{\varphi}_0 + \rho^k \bar{\varphi}_2 + \rho^{2k} \bar{\varphi}_4 + \dots)]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2n}} \sum_{j=0}^{n-1} \rho^{kj} (\varphi_{2j} \pm \bar{\varphi}_{2j}) \tag{1}$$

und

$$\left. \begin{aligned} \eta_{jk}^s \\ \eta_{jk}^a \end{aligned} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2n}} \left[\left(\rho^{\frac{k}{2}} \varphi_1 + \rho^{\frac{3k}{2}} \varphi_3 + \dots \right) \pm \left(\rho^{\frac{k}{2}} \bar{\varphi}_1 \pm \rho^{\frac{3k}{2}} \bar{\varphi}_3 + \dots \right) \right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2n}} \sum_{j=0}^{n-1} \rho^{k(j+\frac{1}{2})} (\varphi_{2j+1} \pm \bar{\varphi}_{2j+1}). \tag{2}$$

Hierbei wird in (2) für η_{jk}^s und η_{jk}^a noch zusätzlich ein Phasenfaktor $\rho^{k/2}$ berücksichtigt, wodurch vermieden wird, daß in den weiter unten aufzustellenden Säkularmatrizen komplexe Glieder auftreten.

Gemäß den Voraussetzungen der HMO-Methode (alle Coulombintegrale von Atomorbitalen gleich α und alle Resonanzintegrale benachbarter Atomorbitale gleich β , die übrigen Resonanzintegrale gleich Null)

ergibt sich entsprechend unserer Bezeichnungswise der Atomorbitale (Abb. 1):

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{2j} | \mathcal{S} | \varphi_{2l} \rangle &= \langle \bar{\varphi}_{2j} | \mathcal{S} | \bar{\varphi}_{2l} \rangle = \alpha \delta_{jl} \\ \langle \varphi_{2j+1} | \mathcal{S} | \varphi_{2l+1} \rangle &= \langle \bar{\varphi}_{2j+1} | \mathcal{S} | \bar{\varphi}_{2l+1} \rangle = \alpha \delta_{jl} \\ \langle \varphi_{2j} | \mathcal{S} | \varphi_{2l+1} \rangle &= \langle \bar{\varphi}_{2j} | \mathcal{S} | \bar{\varphi}_{2l+1} \rangle = \beta (\delta_{jl} + \delta_{j-1, l} + \delta_{n+j-1, l}) \quad (3) \\ \langle \varphi_{2j} | \mathcal{S} | \bar{\varphi}_{2l} \rangle &= \langle \bar{\varphi}_{2j} | \mathcal{S} | \varphi_{2l} \rangle = 0 \\ \langle \varphi_{2j+1} | \mathcal{S} | \bar{\varphi}_{2l+1} \rangle &= \langle \bar{\varphi}_{2j+1} | \mathcal{S} | \varphi_{2l+1} \rangle = \beta \delta_{jl} \\ \langle \varphi_{2j} | \mathcal{S} | \bar{\varphi}_{2l+1} \rangle &= \langle \bar{\varphi}_{2j} | \mathcal{S} | \varphi_{2l+1} \rangle = 0 \\ j &= 0, 1, \dots, n-1 \\ i &= 0, 1, \dots, n-1. \end{aligned}$$

$\delta_{jl} = 1$, wenn $j = l$ bzw. $\delta_{jl} = 0$, wenn $j \neq l$.

Unter Verwendung dieser Formeln (3) erhalten wir für die Integrale der 2×2 -Säkularmatrix zur Darstellung $\Gamma_k^s \left(k = 0, \pm 1, \dots, \pm \left(\frac{n}{2} - 1 \right), \frac{n}{2} \right)$:

$$\begin{aligned} \langle \xi_k^s | \mathcal{S} | \xi_k^s \rangle &= \frac{1}{2n} \left\langle \sum_{j=0}^{n-1} \rho^{kj} (\varphi_{2j} + \bar{\varphi}_{2j} | \mathcal{S} | \sum_{l=0}^{n-1} \rho^{kl} (\varphi_{2l} + \bar{\varphi}_{2l})) \right\rangle \\ &= \frac{1}{2n} \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{l=0}^{n-1} \rho^{k(-j+l)} \langle \varphi_{2j} + \bar{\varphi}_{2j} | \mathcal{S} | \varphi_{2l} + \bar{\varphi}_{2l} \rangle = \alpha \quad (4a) \end{aligned}$$

$$\langle \eta_k^s | \mathcal{S} | \eta_k^s \rangle = \frac{1}{2n} \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{l=0}^{n-1} \rho^{k(-j+l)} \langle \varphi_{2j+1} + \bar{\varphi}_{2j+1} | \mathcal{S} | \varphi_{2l+1} + \bar{\varphi}_{2l+1} \rangle = \alpha + \beta \quad (4b)$$

$$\begin{aligned} \langle \xi_k^s | \mathcal{S} | \eta_k^s \rangle &= \langle \eta_k^s | \mathcal{S} | \xi_k^s \rangle = \frac{1}{2n} \left\langle \sum_{j=0}^{n-1} \rho^{kj} (\varphi_{2j} + \bar{\varphi}_{2j}) | \mathcal{S} | \sum_{l=0}^{n-1} \rho^{k(l+\frac{1}{2})} (\varphi_{2l+1} + \bar{\varphi}_{2l+1}) \right\rangle \\ &= \frac{1}{2n} \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{l=0}^{n-1} \rho^{k(-j+l+\frac{1}{2})} \langle \varphi_{2j} + \bar{\varphi}_{2j} | \mathcal{S} | \varphi_{2l+1} + \bar{\varphi}_{2l+1} \rangle \\ &= \frac{1}{2n} \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{l=0}^{n-1} \rho^{k(-j+l+\frac{1}{2})} 2\beta (\delta_{jl} + \delta_{j-1, l} + \delta_{n+j-1, l}) \\ &= \frac{\beta}{n} \sum_{j=0}^{n-1} \left(\rho^{\frac{k}{2}} + \rho^{-\frac{k}{2}} \right) = 2\beta \cos \frac{\pi k}{n}. \quad (4c) \end{aligned}$$

In analoger Weise folgt für die Integrale in der Säkularmatrix zur Darstellung Γ_k^a :

$$\langle \xi_k^a | \mathcal{S} | \xi_k^a \rangle = \alpha \quad (5a)$$

$$\langle \eta_k^a | \mathcal{S} | \eta_k^a \rangle = \alpha - \beta \quad (5b)$$

$$\langle \xi_k^a | \mathcal{S} | \eta_k^a \rangle = \langle \eta_k^a | \mathcal{S} | \xi_k^a \rangle = 2\beta \cos \frac{\pi k}{n} \quad (5c)$$

Die Säkularmatrizen für Γ_k^s bzw. Γ_k^a haben daher die Form:

$$H^s = \begin{pmatrix} \alpha & 2\beta \cos \frac{\pi k}{n} \\ 2\beta \cos \frac{\pi k}{n} & \alpha + \beta \end{pmatrix}; \quad H^a = \begin{pmatrix} \alpha & 2\beta \cos \frac{\pi k}{n} \\ 2\beta \cos \frac{\pi k}{n} & \alpha - \beta \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \left(\frac{n}{2} - 1 \right), \frac{n}{2}.$$

Die aus ihnen erhältlichen Eigenwerte und Eigenfunktionen sind — klassifiziert nach dem Symmetrieverhalten bezüglich der σ_h und ihren Bindungseigenschaften — in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2. Eigenwerte und Eigenfunktionen des „Doppelkronenmoleküls“

Symmetrieverhalten bez. der σ_h	Bindungsverhalten	Eigenwerte	Eigenfunktionen
symmetrisch	bindend	${}_b E_k^s = \alpha + \frac{\beta}{2}(1 + W)$	${}_b \chi_k^s = S \xi_k^s + C \eta_k^s$
	gegenbindend	${}_g E_k^s = \alpha + \frac{\beta}{2}(1 - W)$	${}_g \chi_k^s = C \xi_k^s - S \eta_k^s$
antimetrisch	bindend	${}_b E_k^a = \alpha + \frac{\beta}{2}(-1 + W)$	${}_b \chi_k^a = C \xi_k^a + S \eta_k^a$
	gegenbindend	${}_g E_k^a = \alpha + \frac{\beta}{2}(-1 - W)$	${}_g \chi_k^a = S \xi_k^a - C \eta_k^a$

$$W = \sqrt{1 + 16 \cos^2 \frac{\pi k}{n}} = \sqrt{9 + 8 \cos \frac{2\pi k}{n}};$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{W}\right)}, \quad C = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{W}\right)}.$$

Hierbei wurden die Abkürzungen

$$W = \sqrt{9 + 8 \cos \frac{2\pi k}{n}}; \quad S = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{W}\right)}, \quad C = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{W}\right)} \quad (7)$$

verwendet. Führen wir zur Charakterisierung der Symmetrie bezüglich der σ_n und der Bindungseigenschaften die Variablen σ und γ mit

$$\sigma = \begin{cases} 1 & \text{für symmetrische Orbitale} \\ -1 & \text{für antisymmetrische Orbitale} \end{cases}$$

bzw.

$$\gamma = \begin{cases} 1 & \text{für bindende Orbitale} \\ -1 & \text{für gegenbindende Orbitale} \end{cases}$$

ein, so können die in Tab. 2 angegebenen Gleichungen zusammengefaßt werden als

$${}_{(\gamma)}E_k^{(\sigma)} = \alpha + \frac{\beta}{2} (\sigma + \gamma W) \quad (8)$$

$${}_{(\gamma)}\chi_k^{(\sigma)} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\sigma\gamma}{W}\right)} \zeta_k^{(\sigma)} + \gamma \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sigma\gamma}{W}\right)} \eta_k^{(\sigma)}. \quad (9)$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke (1) und (2) in Gl. (9) ergibt sich

$${}_{(\gamma)}\chi_k^{(\sigma)} = \frac{1}{2\sqrt{n}} \left\{ \sqrt{1 - \frac{\sigma\gamma}{W}} [(\varphi_0 + \bar{\varphi}_0) + \rho^k (\varphi_2 + \bar{\varphi}_2) + \rho^{2k} (\varphi_4 + \bar{\varphi}_4) + \dots] + \right. \\ \left. + \gamma \sqrt{1 + \frac{\sigma\gamma}{W}} \left[\rho^{\frac{k}{2}} (\varphi_1 + \bar{\varphi}_1) + \rho^{\frac{3k}{2}} (\varphi_3 + \sigma \bar{\varphi}_3) + \dots \right] \right\},$$

was zusammengefaßt werden kann in

$$\chi_k = \frac{1}{2\sqrt{n}} \sum_{m=0}^{2n-1} \gamma^m \sqrt{1 - \frac{(-1)^m \sigma\gamma}{W}} \rho^{\frac{km}{2}} (\varphi_m + \sigma \bar{\varphi}_m), \quad (10)$$

wobei die Atomnummer m als neuer Summationsindex eingeführt wurde. In (10) und im folgenden werden die Indices ${}_{(\gamma)}$ und ${}^{(\sigma)}$ der Molekülorbitale χ_k , welche die Bindungseigenschaft und das Symmetrieverhalten bezüglich σ_n beschreiben, nicht mehr angeführt, wenn keine Verwechslung möglich ist.

Da diese mit χ_k bezeichneten Eigenfunktionen jedoch im allgemeinen komplex sind, wollen wir durch Umformung aus ihnen reelle Eigenfunktionen aufbauen.

Wegen

$$\cos \frac{2\pi k}{n} = \cos \left(-\frac{2\pi k}{n} \right)$$

sind alle Eigenwerte mit $k \neq 0$ und $k \neq \frac{n}{2}$ zweifach entartet. Wie (10) zeigt, sind die zu je zwei entarteten Eigenwerten gehörenden Funktionen zueinander konjugiert komplex; aus ihnen können durch die Linearkombinationen

$${}_{(\gamma)}\widehat{\Phi}_k^{(\sigma)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_k + \chi_{-k}) \quad (11a)$$

und

$${}_{(\gamma)}\Phi_k^{(\sigma)} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (\chi_k - \chi_{-k}) \quad (11b)$$

$$\left(k = 1, 2, \dots, \frac{n}{2} - 1 \right)$$

reelle Funktionen ${}_{(\gamma)}\widehat{\Phi}_k^{(\sigma)}$ und ${}_{(\gamma)}\Phi_k^{(\sigma)}$ erhalten werden.

Die in (11 a) und (11 b) angegebenen Orbitale ${}_{(\gamma)}\widehat{\Phi}_k^{(\sigma)}$ und ${}_{(\gamma)}\Phi_k^{(\sigma)}$ unterscheiden sich wesentlich in ihrem Symmetrieverhalten bezüglich der durch die Atome $0, \bar{0}, n$ und \bar{n} der Doppelkrone gelegten Symmetrieebene σ_v (vgl. Abb. 1). Die $\widehat{\Phi}_k$ sind symmetrisch, die Φ_k antimetrisch bezüglich der σ_v . Aus den letzteren werden, wie weiter unten zu zeigen ist, die Polyacene-Molekülorbitale erhalten.

Für $k = 0$ folgt aus (10) und (11 a), daß die betreffenden vier Orbitale ${}_{(\gamma)}\Phi_0^{(\sigma)}$ ohnedies reell sind. Da sie symmetrisch bezüglich der oben charakterisierten Symmetrieebene σ_v sind, brauchen wir sie im Rahmen unseres Problems nicht weiter zu untersuchen.

Der Fall $k = n/2$ bedarf einer näheren Betrachtung. Hier wird $W = 1$ und $\rho^{k/2} = i$. Es folgt aus Gl. (10)

$${}_{(\gamma)}\chi_{n/2}^{(\sigma)} = \frac{1}{2\sqrt{n}} \sum_{m=0}^{2n-1} \gamma^m \sqrt{1 - (-1)^m \sigma \gamma i^m} (\varphi_m + \sigma \bar{\varphi}_m). \quad (12)$$

Hier unterscheiden wir die Fälle $\sigma \gamma = -1$ und $\sigma \gamma = 1$.

Für $\sigma \gamma = -1$ haben nur geradzahlig bezifferte Atomfunktionen $\bar{\varphi}_m$ und φ_m von Null verschiedene Koeffizienten. Die betreffenden Molekül-

orbitale sind also symmetrisch bezüglich der σ_v und haben für die Berechnung der Polyacen-Molekülorbitale keine Bedeutung.

Für $\sigma\gamma = 1$ ist

$$\sqrt{1 - (-1)^m \sigma\gamma} = \begin{cases} 2, & \text{wenn } m \text{ ungerade} \\ 0, & \text{wenn } m \text{ gerade.} \end{cases}$$

Die betreffenden Orbitale können also in der Form

$${}_{(\gamma)}\chi_{n/2}^{(\sigma)} = \frac{i\gamma}{\sqrt{2n}} \sum_{\substack{m=1 \\ m \text{ ungerade}}}^{2n-1} (-1)^{\frac{m-1}{2}} (\varphi_m + \sigma\bar{\varphi}_m), \quad \sigma\gamma = 1 \quad (13a)$$

angegeben werden.

Wegen

$$(-1)^{\frac{m-1}{2}} = -(-1)^{\frac{(2n-m)-1}{2}} \quad \text{für ungerade } m \text{ (} n \text{ gerade)}$$

sind diese Orbitale antimetrisch in bezug auf σ_v . Die Funktionen $\chi_{-n/2}$, die rein formal dadurch erhalten werden, daß man in (10) für k den Wert $-n/2$ einsetzt, sind mit den Funktionen (13 a) bis auf den Faktor (-1) identisch:

$${}_{(\gamma)}\chi_{-n/2}^{(\sigma)} = \frac{-i\gamma}{\sqrt{2n}} \sum_{\substack{m=1 \\ m \text{ ungerade}}}^{2n-1} (-1)^{\frac{m-1}{2}} (\varphi_m + \sigma\bar{\varphi}_m), \quad \sigma\gamma = 1. \quad (13b)$$

Daher können in Analogie zu (11 b) reelle Funktionen

$${}_{(\gamma)}\Phi_{n/2}^{(\sigma)} = \frac{-i}{2} (\chi_{n/2} - \chi_{-n/2}), \quad \sigma\gamma = 1 \quad (14)$$

gebildet werden.

Die Gl. (11 b) und (14), durch die alle bezüglich σ_v antimetrischen Orbitale dargestellt sind, können zusammengefaßt werden in

$${}_{(\gamma)}\Phi_k^{(\sigma)} = \frac{-i}{\sqrt{2(1 + \delta_{k, n/2})}} (\chi_k - \chi_{-k}), \quad (15)$$

$$k = 1, 2, \dots, n/2 \quad \text{für } \sigma\gamma = 1$$

$$k = 1, 2, \dots, n/2 - 1 \quad \text{für } \sigma\gamma = -1.$$

Durch Einsetzen von (10) in (15) folgt weiter

$${}_{(\gamma)}\Phi_k^{(\sigma)} = \frac{1}{\sqrt{1 + \delta_{k, n/2}}} \frac{1}{\sqrt{2n}} \sum_{m=1}^{2n-1} \gamma^m \sqrt{1 - \frac{(-1)^m \sigma\gamma}{W}} \sin \frac{\pi k m}{n} (\varphi_m + \sigma\bar{\varphi}_m) \quad (16)$$

$$k = 1, 2, \dots, (n - 1 + \sigma\gamma)/2.$$

Um aus diesen bezüglich σ_v antimetrischen Orbitalen ${}_{(\gamma)}\Phi_k^{(\sigma)}$ die Polyacen-Molekularorbitale in Analogie zu ² und ⁵ herzuleiten, dürfen wir nur jene Hälfte der Doppelkrone betrachten, die auf *einer* Seite der σ_v liegt, was bedeutet, daß die Summation nur über die Atome 1, 2, ..., $n - 1$ bzw. $\bar{1}, \bar{2}, \dots, \bar{n} - 1$ zu erstrecken ist. Um die Normierung beizubehalten, muß daher mit $1/\sqrt{2}$ multipliziert werden. Außerdem wollen wir die Anzahl n der Ringe in der Doppelkrone durch

$$n = 2N + 2 \quad (17)$$

ersetzen, wobei N die Zahl der anellierten Ringe des Polyacens ist. Wir erhalten daher aus (16)

$${}_{(\gamma)}\Psi_k^{(\sigma)} = \frac{1}{\sqrt{1 + \delta_{k, N+1}}} \frac{1}{\sqrt{2N+2}} \sum_{m=1}^{2N+1} \gamma^m \sqrt{1 - \frac{(-1)^m \sigma \gamma}{W}} \sin \frac{\pi k m}{2N+2} (\varphi_m + \sigma \bar{\varphi}_m) \quad (18)$$

$$k = 1, 2, \dots, N + \frac{\sigma \gamma + 1}{2},$$

wobei

$$W = \sqrt{9 + 8 \cos \frac{\pi k}{N+1}}. \quad (19)$$

Die zugehörigen Eigenwerte sind durch (8) angegeben. Ausführlicher kann (18) geschrieben werden als

$$\begin{aligned} {}_b\Psi_k^s &= \frac{1}{\sqrt{1 + \delta_{k, N+1}}} \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \sum_{m=1}^{2N+1} \gamma^m \sqrt{1 - \frac{(-1)^m}{W}} \sin \frac{\pi k m}{2N+2} (\varphi_m + \bar{\varphi}_m) \\ & \quad k = 1, 2, \dots, N+1 \\ {}_b\Psi_k^a &= \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \sum_{m=1}^{2N+1} \gamma^m \sqrt{1 + \frac{(-1)^m}{W}} \sin \frac{\pi k m}{2N+2} (\varphi_m - \bar{\varphi}_m) \\ & \quad k = 1, 2, \dots, N \\ {}_g\Psi_k^a &= \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \sum_{m=1}^{2N+1} (-1)^m \sqrt{1 + \frac{(-1)^m}{W}} \sin \frac{\pi k m}{2N+2} (\varphi_m + \bar{\varphi}_m) \\ & \quad k = 1, 2, \dots, N \\ {}_g\Psi_k^s &= \frac{1}{\sqrt{1 + \delta_{k, N+1}}} \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \sum_{m=1}^{2N+1} (-1)^m \sqrt{1 - \frac{(-1)^m}{W}} \sin \frac{\pi k m}{2N+2} (\varphi_m - \bar{\varphi}_m) \\ & \quad k = 1, 2, \dots, N+1. \end{aligned} \quad (20)$$

Dem Vorstand des Instituts für Theoretische Chemie der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky, danken wir für zahlreiche anregende Diskussionen im Zusammenhang mit dieser Arbeit.