

## Charakterordnungen und *Brownsche* p-Lokalisierungsenergien linearer Polyacene

(Parsorbitalmethode, 3. Mitt.)

Von

H. Sofer, G. Derflinger und O. E. Polansky\*

Aus dem Institut für Theoretische Chemie an der Universität Wien, A-1090, und dem Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim (Ruhr), D-433

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juni 1968)

Die mit der Zahl der anellierten Ringe abnehmende Stabilität linearer Polyacene wird durch die Benzol-Charakterordnungen erklärt. Die *Brownschen* p-Lokalisierungsenergien und die Benzol-Charakterordnungen werden für den mittleren Ring ( $\rho = 0,800$ ,  $L_p = 3,12 \beta$ ) und für die randständigen Ringe ( $\rho = 0,885$ ,  $L_p = 3,61 \beta$ ) eines unendlich langen Polyacens berechnet. Diese Berechnung erfolgt auf Grund der Energieeigenwerte und Bindungsordnungen und führt auf elliptische Integrale.

The well known fact that the stability of linear polyacenes decreases with the number of anellated rings is explained by the benzene character orders. *Brown's* p-localisation energies and the benzene character orders for the middle ring ( $\rho = 0,800$ ,  $L_p = 3,12 \beta$ ) and for the endpositioned rings ( $\rho = 0,885$ ,  $L_p = 3,61 \beta$ ) of a polyacene with an infinite number of rings are calculated. This calculation, based on the energy eigenvalues and the bond orders, leads to elliptical integrals.

Die chemische Erfahrung lehrt, daß die mittleren Ringe eines Polyacens um so reaktiver werden, je größer die Anzahl der linear anellierten Benzolringe ist. Dies kann sich etwa bei *Diels—Alder*-Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid<sup>1, 2</sup> ausdrücken, oder darin, daß z. B. Pentacen

\* *H. S.*: Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien, A-1060; *G. D.*: dzt. Institut für Statistik an der Universität Wien, A-1010.

<sup>1</sup> 2. Mitt.: *H. Sofer, O. E. Polansky* und *G. Derflinger*, Mh. Chem. 99, 1879 (1968).

<sup>2</sup> *N. Tyutyulkov* und *P. Markov*, Mh. Chem. 99, 861 (1968).

schon beim Erhitzen in 6,13-Dihydro-pentacen übergeht, ferner Heptacen aus Dihydro-heptacen überhaupt nicht durch Dehydrierung darstellbar ist<sup>3</sup>; <sup>4b, c</sup>. *Clar*<sup>4a</sup> erklärt dies dadurch, daß in einem Polyacen — radikalische Strukturen ausgeschlossen — nur ein einziger Benzolring ein Elektronensextett besitzen könne; dieser ausgezeichnete Benzolring sei aber in dem Polyacen nicht lokalisiert, sondern fluktuire vielmehr über das ganze Molekül, so daß das Elektronensextett gewissermaßen auf alle Benzolringe des Moleküls verteilt sei. Eine unmittelbare Folge dieser Verteilung ist die Abnahme des benzolischen Charakters der lokalen Sechsringeinheiten mit zunehmender Länge des Acens.

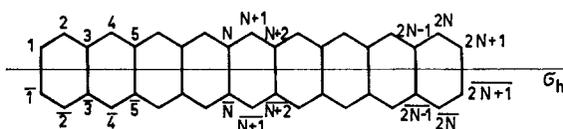


Abb. 1

Eine quantenchemische Begründung für die *Clarschen* Vorstellungen wurde kürzlich gegeben<sup>5</sup>. Als Maß für die Reaktivität an p-ständigen C-Atomen eines Benzolringes kann die p-Lokalisierungsenergie<sup>2</sup>  $L_p$  oder die mit ihr gut korrelierende Benzol-Charakterordnung<sup>1</sup>  $\rho_{\text{benzoid}}$  herangezogen werden. Ziel der vorliegenden Arbeit war die Berechnung der Benzol-Charakterordnungen<sup>5</sup> in Polyacenen und deren Diskussion. Wir benutzen hierbei die in Abb. 1 dargestellte Numerierung der C-Atome.

Im Moleküldiagramm eines unendlich langen Polyacens (Abb. 2) sind die Bindungsordnungen eines endständigen und eines mittleren\* Ringes dargestellt, in Tab. 1 sind die auf üblichem Wege numerisch berechneten benzolischen Charakterordnungen und die p-Lokalisierungsenergien der mittleren und äußeren Ringe für die ersten 20 linearen Polyacene angegeben. Beide Größen, benzolische Charakterordnung und p-Lokalisierungsenergie, ändern sich in charakteristischer Weise: Die benzolische Charakterordnung (Benzol:  $\rho_{\text{benzoid}} = 1,000$ ) nimmt rasch ab. Der für den äußeren Ring eines unendlich langen linearen Polyacens charakteristische Grenzwert von  $\rho_{\text{benzoid}} = 0,885$  wird — auf drei Stellen genau — bereits beim Hexacen erreicht. Obwohl die Abnahme der benzolischen Charakterordnung des mittleren Ringes rascher vor sich geht, wird der für ein un-

\* Vgl. Bemerkung im Kopf der Tab. 1.

<sup>3</sup> H. A. Staab, Einführung in die theoret. org. Chemie, 3. Aufl., S. 103 bis 104, Weinheim 1962.

<sup>4</sup> E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons I, London 1964, a) S. 34; b) S. 423 bis 436; c) S. 455—461.

<sup>5</sup> O. E. Polansky und G. Derflinger, Internat. J. Quantum Chem. 1, 379 (1967).

endlich langes Polyacen charakteristische Grenzwert von  $\rho_{\text{benzoid}} = 0,800$  erst beim Hexadecacen erreicht. In ähnlicher Weise verhalten sich die p-Lokalisierungsenergien, für den äußeren Ring erhält man bereits bei Pentacen den Grenzwert von 3,61  $\beta$ -Einheiten, für den mittleren Ring ist die Abnahme im allgemeinen schneller und stärker, das Erreichen des

Tabelle 1. Benzol-Charakterordnungen  $10^3 \cdot \rho_{\text{benzoid}}$  und p-Lokalisierungsenergien  $L_p$  linearer Polyacene

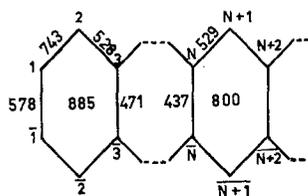
In der Spalte mit  $v = 1$  stehen die Charakterordnungen der randständigen, in der „Diagonale“ die der mittleren Benzolringe, berechnet nach dem Verfahren<sup>5</sup>  $f = m^+c$ . Ist N gerade, so sind als „mittlere Ringe“ jene zu verstehen, die die Bindung von  $N + 1$  zu  $\overline{N + 1}$  enthalten.

Anzahl d. Ringe, N	Ring- Nr.* v	$10^3 \cdot \rho_{\text{benzoid}}$										$L_p$ [[ $\beta$ ]]		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mitt- lerer Ring	endstän- diger Ring	
1		1000											4	4
2		912											3,68	3,68
3		893	840										3,31	3,63
4		888	825										3,25	3,62
5		886	821	811									3,18	3,61
6		885	819	807									3,16	3,61
7		885	819	806	804								3,14	3,61
8		885	819	806	803								3,13	3,61
9		885	819	806	802	802							3,13	3,61
10		885	819	806	802	801							3,12	3,61
11		885	819	806	802	801	801						3,12	3,61
12		885	819	806	802	801	801						3,12	3,61
13		885	819	806	802	801	801	801					3,12	3,61
14		885	819	806	802	801	801	801					3,12	3,61
15		885	819	806	802	801	801	801	801				3,12	3,61
16		885	819	806	802	801	801	800	800				3,12	3,61
17		885	819	806	802	801	801	800	800	800			3,12	3,61
18		885	819	806	802	801	801	800	800	800			3,12	3,61
19		885	819	806	802	801	801	800	800	800	800		3,12	3,61
20		885	819	806	802	801	801	800	800	800	800		3,12	3,61

\* Numerierung der Ringe vom Rand zur Mitte fortschreitend.

Grenzwertes (3,12  $\beta$ -Einheiten) erfolgt aber erst beim Undecacen. Einen ähnlichen Gang zeigen die Bindungsordnungen beim Übergang vom Benzol ( $p_{\text{ortho}} = 0,667$ ,  $p_{\text{meta}} = 0$ ,  $p_{\text{para}} = -0,333$ ) zum unendlich langen Polyacen (s. Abb. 2).

Diese Zahlen erklären, warum ein Acen bevorzugt an den mittleren Ringen angegriffen wird und aus welchem Grund ferner höhere Acene instabil sind: Die hohe Reaktivität der mittleren Ringe entspricht ihrer geringen benzolischen Charakterordnung, die Instabilität höherer Polyacene folgt aus der Zunahme der Zahl dieser hochreaktiven „mittleren“ Ringe. Da die benzolischen Charakterordnungen mit den p-Lokalisierungsenergien ziemlich streng korrelieren<sup>1</sup>, ergeben diese das gleiche Bild.



$$10^3 \cdot p_{1\bar{3}} = -207 \quad 10^3 \cdot p_{N, N+2} = -141$$

$$10^3 \cdot p_{2\bar{2}} = -371 \quad 10^3 \cdot p_{N+1, N+1} = -437$$

Abb. 2. Bindungsordnungen und Benzol-Charakterordnungen ( $\cdot 10^3$ )

### Ermittlung der Grenzwerte

Bei der Ausführung der Rechnungen benutzten wir die von zwei von uns (G. D. und H. S.) angegebenen<sup>6</sup> Ausdrücke für Molekülorbitale (MO) und Eigenwerte linear anellierter Polyacene

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

$${}^{(\gamma)}E_k^{(\sigma)} = \alpha + \frac{\beta}{2} (\sigma + \gamma W), \quad k = 1, 2, \dots, N + \frac{\sigma \gamma + 1}{2}; \quad (2)$$

$$W = \sqrt{9 + 8 \cos \frac{\pi k}{N+1}} = \sqrt{17} \cdot \sqrt{1 - \frac{16}{17} \sin^2 \frac{\pi k}{2(N+1)}}. \quad (3)$$

In den Gl. (1) und (2) bezeichnen  $\varphi_m$  bzw.  $\bar{\varphi}_m$  die  $2p_\pi$ -Atomorbitale (AO) an den Zentren  $m$  bzw.  $\bar{m}$  (s. Abb. 1);  $N$  ist die Zahl der anellierten Ringe.

$\sigma$  besitzt die Werte:

$$\sigma = \begin{cases} +1 & \text{für MO, die bezüglich } \sigma_h \text{ symmetrisch,} \\ -1 & \text{für MO, die bezüglich } \sigma_h \text{ antisymmetrisch sind.} \end{cases}$$

<sup>6</sup> G. Derflinger und H. Sofer, Mh. Chem. 99, 1866, (1968).

$\gamma$  besitzt die Werte:

$$\gamma = \begin{cases} +1 & \text{für bindende MO,} \\ -1 & \text{für gegenbindende MO.} \end{cases}$$

$\delta_{ij}$  stellt die *Kronecker-Delta-Funktion* dar:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} +1, & \text{wenn } i = j, \\ 0, & \text{wenn } i \neq j. \end{cases}$$

Im weiteren ist  $N$  ungerade zu verstehen; die Modifizierung der Formeln für Acene mit einer geraden Anzahl von Benzolringen ist trivial und wird daher nicht explizit vorgenommen.

### p-Lokalisierungsenergien

Um die p-Lokalisierungsenergie  $L_p$  für den mittleren Benzolring eines Polyacens mit  $4N + 2$  Atomen zu berechnen, hat man von der Gesamtenergie des Acens mit  $N$  Ringen die Energie der beiden Acen-Bruchstücke mit je  $(N - 1)/2$  Ringen abzuziehen. Die Gesamtenergie  $E_\pi$  eines Acens mit  $N$  Ringen beträgt, wie sich aus den Energieeigenwerten (2) ergibt:

$$\begin{aligned} E_\pi &= 2 \left\{ \sum_{k=1}^{N+1} \left[ \alpha + \frac{\beta}{2} (1 + W) \right] + \sum_{k=1}^N \left[ \alpha + \frac{\beta}{2} (-1 + W) \right] \right\} = \\ &= (4N + 2) \alpha + 2\beta \left( 1 + \sum_{k=1}^N W \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Im weiteren setzen wir den Ursprung der Energieskala so an, daß  $\alpha = 0$  ist. Damit ergibt sich  $L_p$  des mittleren Ringes:

$$\begin{aligned} L_p^{\text{mittl}} &= 2\beta \sum_{k=1}^{N+1} (-1)^{k+1} \sqrt{9 + 8 \cos \frac{\pi k}{N+1}} = \\ &= 2\beta \sum_{k=1,3}^N \left( \sqrt{9 + 8 \cos \frac{\pi k}{N+1}} - \sqrt{9 + 8 \cos \frac{\pi (k+1)}{N+1}} \right). \end{aligned} \quad (5)^*$$

\* Wenn bei einer Summe  $\Sigma$  nur die untere und obere Summationsgrenze angegeben sind, dann durchläuft der Summationsindex alle natürlichen Zahlen innerhalb dieser Grenzen. Läuft die Summation nur über ungerade bzw. gerade Werte des Indexes, so deuten wir dies durch Angabe der ersten beiden Werte des Summationsindex an:  $\Sigma$  bzw.  $\Sigma$ ; in diesen Symbolen ist hier die obere Grenze nicht angegeben.

$k=1,3$        $k=2,4$

Durch Erweitern der Differenz in (5) mit der Summe der beiden Wurzeln folgt:

$$L_p^{\text{mittl}} = 2\beta \sum_{k=1,3}^N \frac{8 \left( \cos \frac{\pi k}{N+1} - \cos \frac{\pi(k+1)}{N+1} \right)}{\sqrt{9 + 8 \cos \frac{\pi k}{N+1}} + \sqrt{9 + 8 \cos \frac{\pi(k+1)}{N+1}}}$$

Die Entwicklung der zweiten Wurzel des Nenners als Taylor-Reihe an der Stelle  $\pi k/(N+1)$  führt zu:

$$\begin{aligned} L_p^{\text{mittl}} &= 16\beta \sum_{k=1}^N \frac{\cos \frac{\pi k}{N+1} - \cos \frac{\pi k}{N+1} \cos \frac{\pi}{N+1} + \sin \frac{\pi k}{N+1} \sin \frac{\pi}{N+1}}{2W \left( 1 - \frac{2\pi}{N+1} \frac{\sin \frac{\pi k}{N+1}}{9 + 8 \cos \frac{\pi k}{N+1}} + \dots \right)} = \\ &= 8\beta \sum_{k=1,3}^N \left[ \frac{\left( 1 - \cos \frac{\pi}{N+1} \right) \cos \frac{\pi k}{N+1}}{W(1 - \dots)} + \sin \frac{\pi}{N+1} \frac{\sin \frac{\pi k}{N+1}}{W(1 - \dots)} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Beim Übergang zum Polyacen mit unendlicher Ringzahl ( $N \rightarrow \infty$ ) reduzieren sich die Nenner in (6) einfach zu  $W$ . Ferner können wir die von der Laufzahl  $k$  unabhängigen Faktoren  $\left( 1 - \cos \frac{\pi}{N+1} \right)$  durch  $\frac{\pi^2}{2(N+1)^2}$  und  $\sin \frac{\pi}{N+1}$  durch  $\frac{\pi}{N+1}$  ersetzen und vor das Summationszeichen ziehen. Damit erhält man

$$L_p^{\text{mittl}} = 8\beta \left[ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\pi^2}{2(N+1)^2} \sum_{k=1,3}^N \frac{1}{W} \cos \frac{\pi k}{N+1} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\pi}{N+1} \sum_{k=1,3}^N \frac{1}{W} \sin \frac{\pi k}{N+1} \right]. \quad (7)$$

Wegen  $\left| \frac{1}{W} \cos \frac{\pi k}{N+1} \right| < 1$  ist der erste Grenzwert gleich Null. Da ferner allgemein für jede stetige Funktion  $f$

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N+1} \sum_{k=1}^N f \left( \frac{k}{N+1} \right) &= 2 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N+1} \sum_{k=1,3}^N f \left( \frac{k}{N+1} \right) = \\ &= 2 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N+1} \sum_{k=2,4}^N f \left( \frac{k}{N+1} \right) = \int_0^1 f(x) dx \quad (8) \end{aligned}$$

gilt\*, folgt aus (7):

$$\begin{aligned} L_p^{\text{mittl}} &= 4\beta \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\pi}{N+1} \sum_{k=1}^N \frac{1}{W} \sin \frac{\pi k}{N+1} = \\ &= \frac{16\beta}{\sqrt{17}} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin x \cos x \, dx}{\sqrt{1 - \frac{16}{17} \sin^2 x}} = 3,123105626 \beta. \end{aligned} \quad (9)$$

Im Anhang ist die Auswertung dieses Integrals angegeben.

Zur Berechnung der p-Lokalisierungsenergie für den endständigen Benzolring (Stellung 2 und  $\bar{2}$  in Abb. 1) ist von der Energie des Polyacens ( $4N+2$ ) Atome jene des Acens mit ( $4N-2$ ) Atomen und jene von Äthylen ( $2\beta$ ) abzuziehen. Im Gegensatz zu  $L_p$  des mittleren Ringes sind hier die Eigenschaften des N-Acens und des  $(N-1)$ -Acens für große  $N$  sehr ähnlich, so daß man auf dem Wege über die mittlere Energie eines  $\pi$ -Elektrons ( $\varepsilon_\pi$ ) zum gesuchten  $L_p$  kommt: Aus

$$\begin{aligned} \varepsilon_\pi &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{E_\pi}{4N+2} = \beta \cdot \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2(N+1)} \sum_{k=1}^N \sqrt{9 + 8 \cos \frac{\pi k}{N+1}} = \\ &= \frac{\beta \sqrt{17}}{\pi} \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - \frac{16}{17} \sin^2 x} \, dx = \\ &= \beta (9U + 8G) = \frac{\beta}{2} (17T_0 - 16T_2) = 1,402835526 \beta \end{aligned} \quad (10)$$

folgt für  $L_p^{\text{endst}}$ :

$$L_p^{\text{endst}} = 4\varepsilon_\pi - 2\beta = 3,611342102 \beta. \quad (11)$$

Das in (10) auftretende Integral sowie die Hilfsgrößen  $U$ ,  $G$  und  $T_\nu$  sind im Anhang erläutert; sie werden hier und in der Folge übersichtlichkeithalber angeführt.

### *Bindungsordnungen des mittleren Benzolringes*

Die Bindungsordnung  $p_{ij}$  ist bekanntlich definiert durch

$$p_{ij} = \sum_k n_k c_{ik} c_{jk},$$

worin die Besetzungszahl  $n_k$  für besetzte MO den Wert 2 und für nicht-besetzte den Wert 0 hat; in diesem Falle sind alle bindenden MO ( $\gamma = +1$ ) doppelt besetzt, alle gegenbindenden MO unbesetzt. Die allgemeinen Ausdrücke für die LCAO-MO-Koeffizienten  $c_{ik}$  können Gl. (1) entnommen werden.

\* Die Summen in (8) können als *Riemannsche* Summen aufgefaßt werden.

Da die Polyacene alternierende Kohlenwasserstoffe sind, ergibt sich eine Reihe von Bindungsordnungen zu Null<sup>7</sup>:

$$p_{uu} = p_{\bar{u}\bar{u}} = p_{gg} = p_{\bar{g}\bar{g}} = p_{u\bar{g}} = p_{\bar{u}g} = 0. \quad (12)$$

Hierin stehen  $u$  und  $\bar{u}$  allgemein für die ungeradzahigen,  $g$  und  $\bar{g}$  für die geradzahigen Zentren in Abb. 1.

Unter Verwendung der in Gl. (1) enthaltenen Ausdrücke für die sechs LCAO-MO-Koeffizienten der den mittleren Benzolring aufbauenden Atome erhalten wir für die Bindungsordnung zwischen dem sekundären und dem benachbarten tertiären C-Atom des mittleren Ringes

$$\frac{1}{2} p_{N, N+1} = \frac{2}{2N+2} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=1,3}^N \sqrt{1 - \frac{1}{9 + 8 \cos \frac{\pi k}{N+1}}} \sin \frac{\pi}{2} \frac{Nk}{N+1} \sin \frac{\pi}{2} \frac{N+1}{N+1} k. \quad (13)$$

Wegen des letzten Faktors  $\sin \frac{\pi k}{2}$  fallen alle Glieder für gerade  $k$  weg.

Unter Verwendung der für ungerade  $k$  geltenden Identität

$$\sqrt{1 - \frac{1}{9 + 8 \cos \frac{\pi k}{N+1}}} \sin \frac{\pi}{2} \frac{Nk}{N+1} = \frac{2}{W} \left( 1 + \cos \frac{\pi k}{N+1} \right) \quad (14)$$

kann (13) umgeformt werden in

$$p_{N, N+1} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{4}{N+1} \sum_{k=1,3}^N \frac{1}{W} \left( 1 + \cos \frac{\pi k}{N+1} \right) = \\ = 4(U + G) = 4(\mathbf{T}_0 - \mathbf{T}_2) = 0,5921682745. \quad (15)$$

Analog erhält man für die Bindungsordnung zwischen zwei benachbarten tertiären C-Atomen des mittleren Ringes:

$$\frac{1}{2} p_{N, \bar{N}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N+1} \sum_{k=1}^N \frac{1}{W} \sin^2 \frac{\pi}{2} \frac{Nk}{N+1} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2(N+1)} \sum_{k=1}^N \left( \frac{1}{W} - \frac{1}{W} \cos \frac{\pi Nk}{N+1} \right).$$

Wegen  $\cos \frac{\pi Nk}{N+1} = (-1)^k \cos \frac{\pi k}{N+1}$  lassen sich die Glieder mit  $\cos \frac{\pi Nk}{N+1}$  in zwei Summen, und zwar in eine mit geraden  $k$  und in eine mit ungeraden  $k$ , zusammenfassen, wobei wegen (8) die entsprechenden Grenzwerte entgegengesetzt gleich sind und daher zusammen Null ergeben. Daher erhalten wir schließlich

$$p_{N, \bar{N}} = 2U = \mathbf{T}_0 = 0,4369979531. \quad (16)$$

<sup>7</sup> L. Salem, Molecular Orbital Theory of Conjug. Systems, S. 38—39; New York und Amsterdam.

Für die para-Bindungsordnungen zwischen den tertiären ( $p_{N, \overline{N+2}}$ ) bzw. sekundären C-Atomen ( $p_{N+1, \overline{N+1}}$ ) des mittleren Benzolringes erhalten wir auf gleiche Art:

$$p_{N, \overline{N+2}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N+1} \sum_{k=1,3}^N \frac{-1}{W} \sin^2 \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} = 2G = T_0 - 2T_2 = -0,1409138158, \quad (17)$$

$$p_{N+1, \overline{N+1}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{-2}{N+1} \sum_{k=1,3}^N \frac{1}{W} = -2U = -T_0 = -0,4369979531. \quad (18)$$

Die anderen Bindungsordnungen sind wegen (12) Null.

Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, nähern sich die Charakterordnungen der Benzolringe, wenn man vom Rand ins Innere fortschreitet, sehr rasch denen des mittleren Benzolringes. Dasselbe gilt auch für die Bindungsordnungen<sup>8, 9</sup>. Daher ist es sinnvoll, auch die mittlere ortho-Bindungsordnung  $\bar{p}$  eines unendlich langen Polyacens zu berechnen:

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \frac{1}{5} (4p_{N, N+1} + p_{N, \bar{N}}) = \frac{2}{5} (9U + 8G) = \frac{1}{5} (17T_0 - 16T_2) = \\ &= 0,5611342102. \end{aligned} \quad (19)^*$$

#### Bindungsordnungen des endständigen Benzolringes

Durch Umformung von

$$\frac{1}{2} p_{12} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{2(N+1)} \sum_{k=1}^N \sqrt{1 - \frac{1}{9 + 8 \cos \frac{\pi k}{N+1}}} \sin \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} \sin \frac{\pi}{2} \frac{2k}{N+1}$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} p_{12} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N+1} \sum_{k=1}^N \frac{8}{W} \cos^2 \frac{\pi k}{2(N+1)} \sin^2 \frac{\pi k}{2(N+1)} = 16(T_2 - T_4) = \\ &= 0,7425864274. \end{aligned} \quad (20)$$

\* Wir weisen auf den Zusammenhang zwischen  $\varepsilon_\pi$  [Gl. (10)] und  $\bar{p}$  hin; für Kohlenwasserstoffe gilt

$$\varepsilon_\pi = 2\beta \bar{p} \cdot \frac{\text{Anzahl der Bindungen}}{\text{Anzahl der bindenden Elektronen}},$$

in unserem Fall ergibt sich:

$$\varepsilon_\pi = 2\beta \bar{p} \cdot \frac{5}{4} = \frac{5}{2} \beta \bar{p}.$$

<sup>8</sup> C. A. Coulson und A. Streitwieser, Dictionary of  $\pi$ -Electron Calculat., S. 39, 44 und 59, Oxford und London 1965.

<sup>9</sup> Heilbronner-Straub, Hückel Molecular Orbitals, Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg-New York 1966.

Für  $p_{23}$  erhält man aus

$$\frac{1}{2} p_{23} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{2(N+1)} \sum_{k=1}^N \sqrt{1 - \frac{1}{9 + 8 \cos \frac{\pi k}{N+1}}} \sin \frac{\pi}{2} \frac{2k}{N+1} \sin \frac{\pi}{2} \frac{3k}{N+1}$$

in analoger Weise

$$\begin{aligned} p_{23} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N+1} \sum_{k=1}^N \frac{8}{W} \cos^2 \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} \sin \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} \left( 3 \sin \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} - 4 \sin^3 \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} \right) = \\ &= 16 [(3 T_2 - 3 T_4) - (4 T_4 - 4 T_6)] = 16 (3 T_2 - 7 T_4 + 4 T_6) = \\ &= 0,5281992785. \end{aligned} \quad (21)$$

Ebenso ergibt sich:

$$\begin{aligned} p_{1\bar{1}} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N+1} \sum_{k=1}^N \frac{1}{W} \sin^2 \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} = 2 T_2 = 2 (U - G) = \\ &= 0,5779117689. \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} p_{3\bar{3}} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N+1} \sum_{k=1}^N \frac{1}{W} \sin^2 \frac{\pi}{2} \frac{3k}{N+1} = \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N+1} \sum_{k=1}^N \frac{1}{W} \left( 3 \sin \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} - 4 \sin^3 \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} \right)^2 = \\ &= 2 (9 T_2 - 24 T_4 + 16 T_6) = 0,4707181945. \end{aligned} \quad (23)$$

Für die para-Bindungsordnungen des endständigen Benzolringes folgt:

$$\begin{aligned} p_{1\bar{3}} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N+1} \sum_{k=1}^N \frac{1}{W} \sin \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} \sin \frac{\pi}{2} \frac{3k}{N+1} = \\ &= 2 (3 T_2 - 4 T_4) = -0,2066185552, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} p_{2\bar{2}} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N+1} \sum_{k=1}^N \frac{-1}{W} \sin^2 \frac{\pi}{2} \frac{2k}{N+1} = \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{8}{N+1} \sum_{k=1}^N \frac{-1}{W} \sin^2 \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} \cos^2 \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} = \\ &= -8 (T_2 - T_4) = -0,3712932137. \end{aligned} \quad (25)$$

Die anderen Bindungsordnungen sind wegen (12) Null.

*Berechnung der Benzolcharakterordnungen*

Es wird die von zwei von uns (O. E. P. und G. D.) abgeleitete Formel<sup>5</sup> angewendet:

$$\rho_{\text{benzoid}} = \frac{1}{9} (2 \Sigma \rho_{\text{ortho}} - \Sigma \rho_{\text{para}}). \quad (26)$$

Setzt man für den mittleren Ring die in den Gln. (15) bis (18), für den endständigen Ring die in den Gln. (20) bis (25) angegebenen Bindungsordnungen in Gl. (26) ein, so erhält man

$$\rho_{\text{benzoid}}^{\text{mittl}} = 0,8004626215, \quad (27)$$

$$\rho_{\text{benzoid}}^{\text{endst}} = 0,8849925638. \quad (28)$$

*Bradburn, Coulson* und *Rushbrooke*<sup>10</sup> geben für  $\varepsilon_{\pi}$  den Wert 1,4028  $\beta$  und für die mittlere Bindungsordnung  $\bar{p} = 0,5611$  an. Diese auf vier Dezimalen angegebenen Werte stimmen mit den von uns berechneten [Gl. (10) und (19)] überein.

Um die numerischen Rechnungen ausführen zu können, mußten Programme in Fortran IV für die Berechnung der Charakterordnung, der hypergeometrischen Reihe und der Betafunktion  $B(\mu, \lambda)$  mit  $(\mu \div \lambda)$  ganzzahlig verfaßt werden, welche bei einem von uns (*H. S.*) angesprochen werden können.

Dem Vorstand des Instituts für Numerische Mathematik an der Technischen Hochschule Wien, Herrn Prof. Dr. *H. J. Stetter* danken wir für die Bereitstellung von Rechenzeiten an der elektronischen Rechenanlage IBM 7040 der Technischen Hochschule Wien.

**Anhang***Berechnung einiger elliptischer Integrale*

Die vollständigen *Legendreschen* Normalintegrale erster<sup>11; 13b, c</sup> und zweiter<sup>11; 12a, 13b, c</sup> Gattung sind gegeben durch

<sup>10</sup> *M. Bradburn, C. A. Coulson* und *G. S. Rushbrooke*, Proc. Roy. Soc. (Edinburgh) **62 A**, 336 (1946).

<sup>11</sup> *E. Jahnke* und *F. Emde*, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven, Leipzig und Berlin 1923, Kapitel XI: Elliptische Integrale und Funktionen.

<sup>12</sup> *W. Gröbner* und *N. Hofreiter*, Integraltafel I, Wien 1961, a) S. 59; b) S. 64.

<sup>13</sup> *W. Gröbner* und *N. Hofreiter*, Integraltafel II, Wien 1961, a) S. 1—2; b) S. 39—40; c) S. 104—106; d) S. 171.

$$\begin{aligned} \mathbf{K}(x) &= \int_0^{\pi/2} \frac{dx}{\sqrt{1-x^2 \sin^2 x}} = \frac{\pi}{2} \left[ 1 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 x^2 + \left(\frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}\right)^2 x^4 + \left(\frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6}\right)^2 x^6 + \dots \right] = \\ &= \frac{\pi}{2} \mathbf{F}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1; x^2\right), \quad |x| < 1 \end{aligned} \quad (29)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(x) &= \int_0^{\pi/2} \sqrt{1-x^2 \sin^2 x} dx = \frac{\pi}{2} \left[ 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^2 \frac{x^2}{1} - \left(\frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}\right)^2 \frac{x^4}{3} - \left(\frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6}\right)^2 \frac{x^6}{5} - \dots \right] \\ &= \frac{\pi}{2} \mathbf{F}\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1; x^2\right), \quad |x| < 1. \end{aligned} \quad (30)$$

Die darin auftretende hypergeometrische Reihe  $\mathbf{F}(\dots)$  ist definiert als<sup>13a</sup>

$$\mathbf{F}(\alpha, \beta, \gamma; y) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(\alpha; 1; \nu)(\beta; 1; \nu)}{\nu! (\gamma; 1; \nu)} y^{\nu}; \quad |y| < 1, \quad \gamma \neq 0, -1, -2, \dots, \quad (31)$$

die einzelnen Glieder enthalten Ausdrücke der Form

$$(m; d; \nu) = m(m+d)(m+2d) \dots [m + (\nu-1)d] \quad (32)$$

mit

$$(m; d; 0) = 1. \quad (33)$$

Bildet man von den öfters auftretenden Summen des Typs  $\frac{1}{N+1} \sum_{k=1}^N \frac{\sin^{\nu} x}{W}$  den Grenzübergang für  $N \rightarrow \infty$ , so ergibt sich allgemein:

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N+1} \sum_{k=1}^N \frac{1}{W} \sin^{\nu} \frac{\pi k}{2(N+1)} &= \frac{2}{\pi \sqrt{17}} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^{\nu} x dx}{\sqrt{1 - \frac{16}{17} \sin^2 x}} = \\ &= \frac{2}{\pi \sqrt{17}} \left[ \frac{1}{2} \mathbf{B}\left(\frac{\nu+1}{2}, \frac{1}{2}\right) \mathbf{F}\left(\frac{\nu+1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{\nu+2}{2}; \frac{16}{17}\right) \right]. \end{aligned} \quad (34)$$

Das in (34) auftretende Integral ist ein elliptisches wie in (29) und (30). Führt man anstelle des hier konstanten Wertes  $16/17$  den Parameter  $x^2$  ein (statt  $\frac{1}{\sqrt{17}}$  ist  $\sqrt{1-x^2}$  zu setzen), so ergibt sich eine Funktion von  $x$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{\nu}(x) &= \frac{2\sqrt{1-x^2}}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 x dx}{\sqrt{1-x^2 \sin^2 x}} = \\ &= \frac{2\sqrt{1-x^2}}{\pi} \left[ \frac{1}{2} \mathbf{B}\left(\frac{\nu+1}{2}, \frac{1}{2}\right) \mathbf{F}\left(\frac{\nu+1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{\nu+2}{2}; x^2\right) \right]. \end{aligned} \quad (34a)$$

Der Parameter  $\kappa$  berücksichtigt also eine Flexibilität des in (34 a) enthaltenen Integrals; für unsere Zwecke ist stets  $\kappa^2 = 16/17$ , und deshalb kann in der Folge auf die Angabe von  $\kappa$  zumeist verzichtet werden.

Die Betafunktion (*Eulersches Integral 1. Gattung*)<sup>13a, d</sup> ist gegeben durch

$$B(\mu, \lambda) = B(\lambda, \mu) = \int_0^1 x^{\mu-1} (1-x)^{\lambda-1} dx. \quad (35)$$

In den Betafunktionen, die uns hier interessieren, sind sowohl  $\mu$  als auch  $\lambda$  halbzahlig,  $n = \mu + \lambda$  aber ganzzahlig; sie werden am einfachsten berechnet gemäß

$$B(\mu, n-\mu) = \binom{n-\mu-1}{n-1} \frac{\pi}{\sin \mu\pi}, \quad \mu \neq 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (36)$$

Die Werte der Betafunktionen, der hypergeometrischen Reihen und der  $T_v$  sind für einige Argumente in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2.

Werte für  $B\left(\frac{v+1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ , für  $F\left(\frac{v+1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{v+2}{2}; \frac{16}{17}\right)$  und für  $T_v$

$v$	$B/\pi$	F	$T_v$
0	1	1,801788719	0,4369979531
2	1/2	2,382791265	0,2889558844
4	3/2 <sup>3</sup>	2,666761307	0,2425442327
6	5/2 <sup>4</sup>	2,849740298	0,2159886076
8	35/2 <sup>7</sup>	2,982029854	0,1977632548
10	63/2 <sup>8</sup>	3,084037045	0,1840753816
12	231/2 <sup>10</sup>	3,166036050	0,1732221474
14	429/2 <sup>11</sup>	3,233910526	0,1642974712
16	6435/2 <sup>15</sup>	3,291333703	0,1567639047
18	12155/2 <sup>16</sup>	3,340746016	0,1502775240
20	46189/2 <sup>18</sup>	3,383847024	0,1446055289
22	88179/2 <sup>19</sup>	3,421864878	0,1395833597
24	676039/2 <sup>22</sup>	3,455713936	0,1350906122
26	1300075/2 <sup>23</sup>	3,486091875	0,1310366780
28	5014575/2 <sup>25</sup>	3,513542140	0,1273517583
30	9694845/2 <sup>26</sup>	3,538495552	0,1239810117
32	300540195/2 <sup>31</sup>	3,561298866	0,1208806145
34	583401555/2 <sup>32</sup>	3,582234892	0,1180150297
36	2268783825/2 <sup>34</sup>	3,601536988	0,1153550690
38	4418157975/2 <sup>35</sup>	3,619399704	0,1128764852

$E(x)$  kann auf ein  $K(x)$  und ein  $T_v(x)$  gemäß (29) und (34) zurückgeführt werden:

$$\begin{aligned} E(x) &= \int_0^{\pi/2} \frac{dx}{\sqrt{1-x^2 \sin^2 x}} - x^2 \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 x dx}{\sqrt{1-x^2 \sin^2 x}} = \\ &= K(x) - x^2 \cdot \frac{1}{2} B\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) \cdot F\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 2; x^2\right) = \\ &= K(x) - x^2 \frac{\pi}{2\sqrt{1-x^2}} T_2(x). \end{aligned} \tag{37}$$

Für zwei häufig auftretende Grenzwerte werden eigene Symbole verwendet

$$U = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N+1} \sum_{k=1,3}^N \frac{1}{W} = \frac{1}{\pi\sqrt{17}} K\left(\sqrt{\frac{16}{17}}\right) = \frac{T_0}{2} = 0,2184989765 \tag{38}$$

$$G = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N+1} \sum_{k=1,3}^N \frac{1}{W} \cos \frac{\pi k}{N+1} = \frac{T_0}{2} - T_2 = 0,07045690792. \tag{39}$$

Zur numerischen Berechnung wurden die Werte der Tab. 2 herangezogen; sie enthalten u. a. die Hilfsintegrale  $T_v$  für das Argument  $x^2 = 16/17$ .

Das für (9) benötigte Integral läßt sich elementar auswerten:

$$\begin{aligned} L_p^{\text{mittl}} &= \frac{16\beta}{\sqrt{17}} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin x \cos x dx}{\sqrt{1 - \frac{16}{17} \sin^2 x}} = \frac{16\beta}{\sqrt{17}} \left[ -\frac{17}{16} \sqrt{1 - \frac{16}{17} \sin^2 x} \right]_0^{\pi/2} = \\ &= (\sqrt{17} - 1) \beta = 3,123105626 \beta. \end{aligned} \tag{40}$$

In (10) tritt der Ausdruck

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2(N+1)} \sum_{k=1}^N \sqrt{9 + 8 \cos \frac{\pi k}{N+1}} \tag{41}$$

auf. Dieser kann mit  $x = \frac{\pi k}{2(N+1)}$  umgeformt werden in

$$= \frac{\sqrt{17}}{\pi} \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - \frac{16}{17} \sin^2 x} dx = \frac{\sqrt{17}}{\pi} E\left(\sqrt{\frac{16}{17}}\right), \tag{42}$$

darin ist

$$E\left(\sqrt{\frac{16}{17}}\right) = 1,068887916. \tag{43}$$