

Relationes

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien

Benützung der Symmetrie von Molekülteilen zur Faktorisierung von Säkular determinanten in den einfachen LCAO-MO-Methoden

Von

PETER SCHUSTER

Bei der Berechnung der π -Elektronenverteilung organischer Moleküle von Hand aus oder mit Hilfe kleiner elektronischer Rechenanlagen ist es von entscheidender Bedeutung, die Säkular determinante aufzuspalten. Am besten gelingt dies im allgemeinen durch Anwendung der Gruppentheorie [4]. Häufig besitzen organische Moleküle nur geringe Symmetrie — C_{1h} —, so daß auf diese Weise keine entscheidende Verkürzung der Rechenzeit erzielt werden kann.

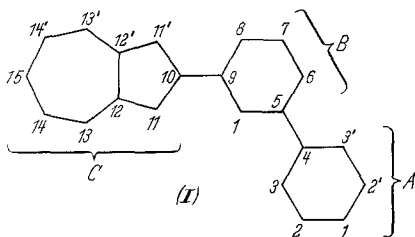
In der einfachen Hückelmethode ist eine weitere Faktorisierung von Säkular determinanten möglich, wenn Molekülteile höhere Symmetrie als das Gesamtmolekül besitzen, und diese Molekülteile nur durch kovalente Bindungen mit dem Molekülrest verbunden sind, welche gegenüber den zusätzlichen Symmetrieelementen des betreffenden Molekülteiles invariant sind. Entscheidend dafür ist die Vereinfachung der Resonanzintegrale [3].

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | \mathfrak{H} | \varphi_j \rangle = \beta \quad i, j \text{ Nachbaratome,} \quad (1)$$

$$= 0 \quad i, j \text{ keine Nachbarn.}$$

An zwei Beispielen soll dies erläutert werden:

2-(3'-Biphenyl)-azulen (I) besitzt C_{1h} -Symmetrie, also nur eine Symmetrieebene σ_h , die in (I) mit der Papierebene zusammenfällt:



Jeder der drei Molekülteile A, B und C für sich besitzt zwei weitere Symmetrieelemente, eine C_2 -Achse und eine Symmetrieebene σ_v' senkrecht zur Papierebene, und gehört demnach der C_{2v} -Symmetriegruppe an (aus σ_h in C_{1h} wird σ_v in C_{2v}). Während in A und C die neuen Symmetrieelemente die Bindungen 4 — 5 bzw. 9 — 10 zum Molekülrest unverändert lassen, gilt dies für B nicht: Hier führen die C_2 -Achse und die Symmetrieebene σ_v' , durch die Atome 7 und 16, die Bindungen 4 — 5 und 10 — 9 ineinander über.

Setzt man als Basisfunktionen anstelle der üblichen $2p\pi$ -AO's φ_i Kombinationen von diesen an, welche bezüglich der Ebene σ_v' des betreffenden Molekülteiles symmetrisch bzw. antisymmetrisch sind:

$$s\chi_j = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_j + \varphi'_j) \quad (2)$$

$$a\chi_j = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_j - \varphi'_j) \quad (3)$$

so sind für die antisymmetrischen Kombinationen (3) der $2p\pi$ -AO's von A , die in der Symmetrieebene σ_v' des Molekülteiles A eine Knotenfläche besitzen, infolge von (1) die Gln. (4) und (5) erfüllt.

$$\langle a\chi_2 | \mathfrak{H} | \varphi_i \rangle = 0 \quad i = 1, 4, 5 \dots 16 \quad (4)$$

$$\langle a\chi_3 | \mathfrak{H} | \varphi_i \rangle = 0 \quad i = 1, 4, 5 \dots 16. \quad (5)$$

Dies bedeutet eine Faktorisierung der Säkulardeterminante $|22 \times 22|$ in zwei Determinanten $|20 \times 20| \cdot |2 \times 2|$. Analog geht man für den Azulenrest C vor und erhält eine Faktorisierung in drei Determinanten $|4 \times 4| \cdot |16 \times 16| \cdot |2 \times 2|$.

Für den mittleren Phenylring B verschwinden nicht alle Resonanzintegrale der antisymmetrischen Kombinationen (7) und (9) mit den benachbarten Molekülteilen A und C :

$$s\chi_{5,9} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_5 + \varphi_9) \quad (6)$$

$$a\chi_{5,9} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_5 - \varphi_9) \quad (7)$$

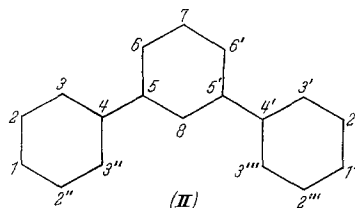
$$s\chi_{6,8} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_6 + \varphi_8) \quad (8)$$

$$a\chi_{6,8} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_6 - \varphi_8) ; \quad (9)$$

durch die Kombination der Atomorbitale φ_5 , φ_6 , φ_8 und φ_9 zu den Basisfunktionen (6) bis (9) kann keine weitere Faktorisierung erzielt werden.

Man wird daher zweckmäßig, wie in (I) durch die Bezifferung der Zentren angedeutet, für die AO's $2,2'$; $3,3'$; $11,11'$; $12,12'$; $13,13'$ und $14,14'$ Kombinationen gemäß Gl. (2) und (3) ansetzen. Da der Rechenaufwand mit ungefähr der dritten Potenz der Dimension der Determinante ansteigt [6], bedeutet eine Erniedrigung der Dimension der größten Determinante um sechs eine Verringerung der Rechenzeit auf etwa 40%.

m -Terphenyl (II) besitzt C_{2v} -Symmetrie. Daher kann die Säkulardeterminante zu zwei kleineren, den irreduziblen Repräsentationen A_2 und B_1 entsprechenden Determinanten aufgespalten



werden. Die „Teilsymmetrie“ der beiden äußeren Phenylringe gestattet aber auch hier, weiter zu vereinfachen. Verwendet man anstelle der durch die C_{2v} -Symmetrie begründeten Basisfunktionen

$$\chi_j^{(B1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_j + \varphi_{j'}) \quad j = 2, 3, 2'', 3''; 1, 4 \dots \quad (10)$$

$$\chi_j^{(A2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_j - \varphi_{j'}) \quad j' = 2', 3', 2''', 3'''; 1', 4' \dots \quad (11)$$

die folgenden, gemäß (2) und (3):

$$s\chi_j^{(B1)} = \frac{1}{2} [(\varphi_j + \varphi_{j''}) + (\varphi_{j'} + \varphi_{j'''})] \quad j = 2, 3 \quad (12)$$

$$s\chi_j^{(A2)} = \frac{1}{2} [(\varphi_j + \varphi_{j''}) - (\varphi_{j'} + \varphi_{j'''})] \quad (13)$$

$$a\chi_j^{(B1)} = \frac{1}{2} [(\varphi_j - \varphi_{j''}) + (\varphi_{j'} - \varphi_{j'''})] \quad (14)$$

$$a\chi_j^{(A2)} = \frac{1}{2} [(\varphi_j - \varphi_{j''}) - (\varphi_{j'} - \varphi_{j'''})] \quad (15)$$

so verschwinden die Resonanzintegrale von (14) und (15) mit allen übrigen Basisfunktionen. Das führt zu zwei zweizeiligen Determinanten mit den beiden zweifach entarteten Energieniveaus

$$\varepsilon_{1, 2} = \alpha + \beta \quad (16)$$

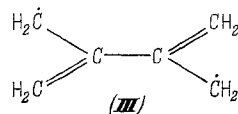
$$\varepsilon_{3, 4} = \alpha - \beta \quad (17)$$

Die zu $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ und ε_4 gehörenden Molekülorbitale erstrecken sich nur über die Zentren 2, 2', 2'' und 2''' und 3, 3', 3'' und 3''' [1].

Die Näherungen (1) bewirken also eine höhere kombinatorische Symmetrie, als der Geometrie des Moleküls entspricht.

Die Erweiterung der einfachen Hückelmethode durch Berücksichtigung der Überlappungsintegrale von benachbarten Atomorbitalen ändert die Aufspaltbarkeit der Säkular determinante nicht. Ebenso kann eine auf der einfachen Hückelmethode basierende Pariser-Parr-Rechnung mit den diskutierten Vereinfachungen durchgeführt werden, wenn man sich auf die Berücksichtigung von Nachbarwechselwirkungen beschränkt [5].

Eine ähnliche Faktorisierung der Säkular determinante tritt gelegentlich bei der LCMO-Methode von M. J. S. DEWAR [2] auf, ist aber dort von der Wahl der Molekülteile — im Falle von Entartungen einzelner Molekülorbitale in den Teilsystemen auch von der Orientierung deren Knotenflächen — abhängig. Bei der Anwendung der Dewarmethode auf das 2,3-Dimethylenobutadien-Biradikal (III) tritt Faktorisierung der Säkular determinante auf, wenn (III) aus zwei Allylresten aufgebaut wird, nicht jedoch, wenn die Molekülorbitale des Butadiens und die beiden Atomorbitale der Methylengruppen benutzt werden:



Die günstigste Wahl der Molekülteile und Orientierung der Knotenflächen führt zur gleichen Faktorisierung der Säkular determinante wie die oben beschriebene „Teilsymmetrisierung“.

Herrn Univ.-Doz. Dr. O. E. POLANSKY danke ich für die Diskussion dieses Themas.

Literatur

- [1] BUU-HOI, C. A. COULSON, P. und R. DAUDEL, M. MARTIN, A., and B. PULLMAN: Rev. Scient. **85**, 1041 (1947).
- [2] DEWAR, M. J. S.: Proc. Cambridge philos. Soc. **45**, 638 (1949).
- [3] HARTMANN, H.: Theorie der chem. Bindung, 1. Aufl., p. 250. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1954.
- [4] HEINE, V.: Group Theory in Quantum Mechanics, 1. Aufl., p. 206. Cambridge: Pergamon Press 1960.
- [5] WELTIN, E., J.-P. WEBER und E. HEILBRONNER: Theoret. chim. Acta **2**, 114 (1964).
- [6] ZURMÜHL, R.: Matrizen, 3. Aufl., p. 70. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1961.

(Eingegangen am 30. 11. 1964/17. 5. 1965)