

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Göttingen

## Zur Behandlung der Bindungsalternierung als Störung in der Hückelschen MO-Theorie

Von

WERNER KUTZELNIGG

Es wird gezeigt, wie man den möglichen Einfluß der Bindungsalternierung auf die Spektren ungesättigter organischer Moleküle störungstheoretisch im Rahmen der Hückelschen MO-Methode in einfacher Weise behandeln kann, wobei das Modell mit idealisierter Geometrie als nullte Näherung dient und das Ausmaß der Bindungsalternierung als natürlicher Störparameter auftritt. An den diskutierten Beispielen (Polyene, Polymethine und zyklische Polyene als Modellfälle) erkennt man, daß die Störung 1. Ordnung der langwelligsten Elektronenübergangsfrequenz entweder verschwindet oder einen innerhalb einer Reihe praktisch konstanten Wert liefert. Die bekannte Tatsache, daß die im Rahmen der Hückel-Methode berechneten Frequenzen gegen die experimentellen aufgetragen i. a. Regressionsgeraden ergeben, die nicht durch den Nullpunkt gehen, läßt sich so, jedenfalls z. T., verstehen. Besondere Beachtung findet die Diskussion der Konvergenz der Störungsentwicklung.

It is shown how the possible effect of bond alternation on the spectra of unsaturated molecules can be accounted for in a simple way by a perturbation treatment in the framework of the Hückel MO-scheme. In zeroth approximation one assumes idealized geometry and the measure of bond alternation appears as a natural perturbation parameter. One sees from the examples discussed here in detail (polyenes, polymethines, and cyclic polyenes) that the 1<sup>st</sup> order perturbation correction to the largest wave length absorption frequency either vanishes or is roughly constant within a series. The known fact that absorption frequencies calculated by the Hückel method versus the experimental ones can in general be fitted by a regression line that does not pass the origin, finds a partial explication. Special attention is given to the problem of convergency of the perturbation series.

Il est démontré comment on peut tenir compte de l'influence possible de l'alternance des liaisons sur les spectres des molécules organiques non saturées. On commence par idéaliser la géométrie et fait intervenir une mesure de l'alternance comme parameter naturel de la perturbation. Les exemples étudiés en détail (les polyenes, les polymethines et les polyenes cycliques) suggèrent qu'il y a deux classes de molécules dont pour les unes il n'y a pas de correction de perturbation du premier ordre aux plus basses fréquences de transition électronique tandis que pour les autres ces corrections sont à peu près constantes pour une serie. Cela explique en partie le fait que les lignes de régression entre les fréquences calculées par la methode de Hückel et les valeurs experimentales correspondantes ne passent en general pas l'origine. Le problème de la convergence de la serie de perturbation est discuté en particulier.

### 1. Einleitung

Im Sinne der Hückelschen MO-Methode konjugierter organischer Systeme [18] sollte für eine gegebene Verbindungsklasse die Frequenz  $\nu$  des langwelligsten Elektronenübergangs (oder genauer das Mittel von Singlett-Singlett und Singlett-Triplett-Übergang) näherungsweise proportional der Energiedifferenz  $\beta(x_g - x_f)$  zwischen höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten MO sein. Es zeigt sich indessen (vgl. z. B. [15, 20—22, 50]), daß man in vielen Fällen eine wesentlich geringere Streuung zwischen theoretischen und experimentellen Werten erhält,

wenn man statt der einfachen Proportionalität zwischen  $\nu$  und  $(x_g - x_f)$  eine Beziehung der folgenden Form ansetzt:

$$\nu = \beta (x_g - x_f) + b \quad (1)$$

wobei  $\beta$  und  $b$  als empirische Parameter aufzufassen sind.

Das Auftreten eines konstanten Gliedes  $b$  ist im Rahmen der Hückel-Theorie eigentlich unverständlich. Daß die Beziehung (1) besser ist als eine solche mit verschwindendem  $b$ , beruht offenbar auf einem der beiden folgenden Effekte:

1. Bindungsalternierung. In einigen Verbindungsklassen, z. B. den Polyenen, findet man abwechselnd kurze und lange Bindungen [24, 35, 51]. Dieser Tatsache wird in der Hückel-Theorie bei Verwendung eines einzigen Resonanzintegrals  $\beta$  für sämtliche Bindungen nicht Rechnung getragen. Wie KÜHN [23] mit Hilfe des Elektronengasmodells zeigen konnte (vgl. auch [7, 10, 32, 37]), lassen sich die besonderen Eigenheiten im Spektrum der Polyene (im Gegensatz etwa zu den Cyaninen) verstehen, wenn man die Bindungsalternierung durch ein periodisches Potential berücksichtigt.

2. Elektronenwechselwirkung. Insbesondere KOUTECKÝ u. Mitarb. [20—22] fanden an einer großen Zahl von alternierenden und nichtalternierenden ringförmigen und kondensierten Kohlenwasserstoffen, daß sich eine Gerade durch den Nullpunkt ergibt, wenn man die nach der Pariser-Parrschen-Methode berechneten Übergangsenergien gegen die experimentell gefundenen aufträgt — selbst dann, wenn man mit idealisierter Geometrie, d. h. gleichen C-C-Abständen, rechnet. Nur bei Verbindungen mit ausgeprägter Bindungsalternierung wie den Polyenen ergibt sich auch bei Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung eine Beziehung der Form (1) mit nicht verschwindendem  $b$ . Bei aromatischen Kohlenwasserstoffen hat demnach die Bindungsalternierung — soweit sie auftritt — offenbar keinen wesentlichen Einfluß auf das Spektrum.

Es soll in dieser Arbeit gezeigt werden, daß im Rahmen einer störungstheoretischen Version der Hückel-Theorie die Bindungsalternierung bei *kettenförmigen* Verbindungen mit einer *geraden* Zahl von C-Atomen in *erster* Näherung zum Auftreten einer (von der Kettenlänge unabhängigen) Konstante  $b$  in Gl. (1) führt, wenn  $\beta (x_g - x_f)$  die ohne Berücksichtigung der Bindungsalternierung berechnete Differenz zwischen der jeweiligen Energie des höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbitals und  $\beta$  der Mittelwert der Parameter für kurze und lange Bindungen ist. Mit anderen Worten: in erster Näherung kann man die Bindungsalternierung unberücksichtigt lassen, sofern man statt der Proportionalität zwischen  $\nu$  und  $(x_g - x_f)$  eine Beziehung (1) ansetzt und die Konstante  $b$  empirisch bestimmt. In der gleichen Näherung der Störungsrechnung 1. Ordnung ergibt sich für *ringförmige* Polyene und für *ungeradzahlige* Ketten, daß die Bindungsalternierung ohne Einfluß auf das Spektrum ist.

Die störungstheoretische Berücksichtigung der Bindungsalternierung ist nicht unbedenklich, da die Störungsentwicklung einen endlichen Konvergenzradius hat, der sowohl vom Ausmaß der Alternierung als von der Kettenlänge (bzw. Ringgröße) abhängt. Dieses Ergebnis ist interessant auch im Hinblick auf Anwendungen der störungstheoretischen Version der Hückelschen MO-Methode [5, 11, 29] auf chemische Probleme, wie sie, insbesondere von DEWAR [8], empfohlen wurden.

Das hier angegebene Verfahren erscheint geeignet, auch dem mit der Quantenchemie weniger vertrauten Chemiker den Einfluß der Bindungsalternierung auf die Spektren verständlich zu machen. Es läßt sich auch auf Variationen von Bindungslängen von komplizierterer Art als den Fall abwechselnd kurzer und langer Bindungen übertragen, wie sie neuerdings bei Ringpolyenen gefunden wurden [1].

## 2. Bindungsalternierung als Störung

Unter der Annahme idealisierter Geometrie (d. h. gleicher Bindungslängen zwischen benachbarten Atomen) ist im Rahmen der Hückelschen MO-Theorie (HMO-Theorie) ein  $\pi$ -Elektronensystem mit  $n$  C-Atomen und  $n$   $\pi$ -Elektronen vollständig durch seine topologische Matrix (Strukturmatrix)  $\mathcal{T}$  [14, 18, 42] charakterisiert, deren Matrixelemente  $T_{\mu\nu}$  ( $\mu, \nu = 1, 2, \dots, n$ ) gleich 1 sind, wenn das  $\mu$ -te und  $\nu$ -te Atom benachbart sind, und gleich 0 in allen anderen Fällen. Heteroatome kann man durch von 0 verschiedene Diagonalelemente berücksichtigen.

Die Bindungsalternierung soll ebenfalls idealisiert werden, derart, daß nur zwei verschiedene Bindungslängen vorkommen sollen, denen zwei Resonanzintegrale  $\beta_1$  und  $\beta_2$  für kurze bzw. lange Bindungen entsprechen. ( $|\beta_1| \geq |\beta_2|$ ). Wir definieren eine Alternierungsmatrix  $\mathfrak{A}$ , deren Matrixelemente  $A_{\mu\nu}$  gleich +1 sind, wenn zwischen  $\mu$  und  $\nu$  eine kurze Bindung besteht, gleich -1 für eine lange Bindung und gleich 0 sonst. Bezeichnen wir mit  $\varphi$  die Einheitsmatrix und mit  $\alpha$  das Coulomb-Integral und führen wir ein:

$$\beta = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} \qquad \delta = \frac{\beta_1 - \beta_2}{2} \quad (2)$$

so ergibt sich die Hückelsche Einelektronenenergiematrix zu:

$$\mathfrak{H} = \alpha \mathfrak{E} + \beta \mathfrak{T} + \delta \mathfrak{A} = \mathfrak{H}_0 + \delta \mathfrak{A}. \quad (3)$$

Wir teilen die Matrix in einen ungestörten Anteil  $\mathfrak{H}_0$ , der idealisierter Geometrie entspricht, und eine Störung  $\delta \mathfrak{A}$  auf, mit  $\delta$  als natürlichem Störparameter.

Die Eigenvektoren von  $\mathfrak{H}_0$  seien als  $c_i^0$  bezeichnet, die entsprechenden Eigenwerte mit  $\varepsilon_i^0$ . Die  $c_i^0$  sind gleichzeitig Eigenvektoren von  $\mathcal{T}$  mit den Eigenwerten  $x_i^0$ .

$$\mathfrak{H}_0 c_i^0 = \varepsilon_i^0 c_i^0; \qquad \mathfrak{T} c_i^0 = x_i^0 c_i^0. \quad (4)$$

Die Komponenten von  $c_i^0$  seien  $(c_{i\mu}^0, \dots, c_{in}^0, \dots, c_{i1}^0)$ . Das  $i$ -te ungestörte MO schreibt sich dann:

$$\varphi_i^0 = \sum_{\mu=1}^n c_{i\mu}^0 \chi_{\mu}, \quad (5)$$

wenn  $\chi_{\mu}$  das  $2p\pi$ -AO des  $\mu$ -ten Atoms ist.

Die „ungestörte“ spektrale Übergangsenergie entsprechend dem Übergang eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Orbital  $\varphi_f$  in das niedrigste unbesetzte Orbital  $\varphi_g$  ist:

$$h\nu^{(0)} = \varepsilon_g^0 - \varepsilon_f^0 = \beta (x_g - x_f). \quad (6)$$

Hier benutzen wir nach dem Vorschlag von PLATT [36] die Indizes  $f$  für das höchste besetzte und  $g$  für das niedrigste unbesetzte MO. Die Störungsenergie 1. Ordnung dieses Übergangs ist dann:

$$h \Delta\nu^{(1)} = \delta \{c_g^{0\dagger} \mathfrak{A} [c_g^0 - c_f^{0\dagger} \mathfrak{A} c_f^0]\} = \delta \{\tilde{A}_{gg} - \tilde{A}_{ff}\}. \quad (7)$$

Führt man eine Koordinatentransformation der Alternierungsmatrix von den AO's auf die ungestörten MO's als Basis durch, so sollen die Matrixelemente in der neuen Basis als  $\tilde{A}_{ij}$  bezeichnet werden. Wenn wir uns im folgenden auf geradzählige alternierende Kohlenwasserstoffe beschränken wollen, so folgt aus den Paarungseigenschaften [6], daß

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{gg} &= -\tilde{A}_{ff} \\ h \Delta v^{(1)} &= -2\delta \tilde{A}_{ff} = -2\delta \sum_{\mu, \nu=1}^n c_{f\mu}^* A_{\mu\nu} c_{f\nu}. \end{aligned} \quad (8)$$

Die Störung senkt (erhöht)  $\varepsilon_f$  um den gleichen Betrag, um den sie  $\varepsilon_g$  erhöht (senkt), oder allgemeiner: Die Paarungseigenschaften bleiben bei der Störung in 1. Näherung erhalten.

Hat man routinemäßig mit idealisierter Geometrie die Eigenvektoren  $c_i^0$  berechnet, so ist es ein leichtes, mit Hilfe von Gl. (7) die Störung 1. Ordnung zu berechnen.

Die Störung 2. Ordnung (im Sinne der Rayleigh-Schrödingerschen (R. S.) Theorie) ergibt sich bekanntlich zu:

$$h \Delta v^{(2)} = \delta^2 \sum_{k (\neq f)} \frac{|\tilde{A}_{fk}|^2}{\varepsilon_f^0 - \varepsilon_k^0} - \delta^2 \sum_{k (\neq g)} \frac{|\tilde{A}_{gk}|^2}{\varepsilon_g^0 - \varepsilon_k^0}. \quad (9)$$

Ferner läßt sich auch die Störung der Orbitale sowie diejenige der Ladungs- und Bindungsordnungen störungstheoretisch am besten unter Benutzung der Bindungs-Atom und Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten [5] bestimmen.

Alle diese Anwendungen der Störungstheorie sind nur gültig, sofern die Störungsreihe konvergiert [40]. Sowohl der Konvergenzradius der R.S.-Reihe als auch Fehlerschranken lassen sich für dieses Beispiel aber verhältnismäßig leicht abschätzen.

### 3. Polyene in Störungsrechnung 1. Ordnung

Die Zahl der C-Atome und der  $\pi$ -Elektronen sei  $n$  (gerade). Dann ist

$$T_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \nu = \mu \pm 1; \mu, \nu = 1, 2, \dots, n \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (9')$$

$$A_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \mu = 2k - 1, \nu = 2k \text{ oder umgekehrt; } k = 1, 2, \dots, n/2 \\ -1 & \text{wenn } \mu = 2k, \nu = 2k - 1 \text{ oder umgekehrt; } k = 1, 2, \dots, n/2 - 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Lösungen des ungestörten Problems sind bekannt [26]

$$\begin{aligned} c_{j\mu} &= \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{j\mu}{n+1} \pi \\ x_j &= 2 \cos \frac{\pi}{n+1} j, \quad f = \frac{n}{2}, g = \frac{n}{2} + 1 \\ h\nu^{(0)} &= 4 |\beta| \sin \frac{\pi}{2(n+1)}. \end{aligned} \quad (10)$$

Die Störung 1. Ordnung des langwelligsten Übergangs ergibt sich aus (7), wenn man die  $c_{j\mu}$  aus (10) einsetzt, nach einer elementaren, aber langwierigen Umfor-

mung zu:

$$\hbar \Delta\nu^{(1)} = \frac{4|\delta|}{n+1} \cos^2 \frac{\pi}{2n+2} \sin^{-1} \frac{\pi}{2n+2} . \quad (11)$$

Wenn  $n$  genügend groß ist, kann man  $\cos \frac{\pi}{2n+2} \sim 1$  setzen und  $\sin \frac{\pi}{2n+2} \sim \frac{\pi}{2n+2}$ . Man erhält

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \hbar \Delta\nu^{(1)} = \frac{8|\delta|}{n+1} \cdot \frac{n+1}{\pi} = \frac{8|\delta|}{\pi} . \quad (12)$$

Für genügend großes  $n$  ist also die Störungsenergie 1. Ordnung von  $n$  unabhängig. Eine numerische Auswertung zeigt, daß bereits für  $n = 10$  die Ergebnisse nach Gl. (11) und (12) sich um weniger als 2% unterscheiden. Die Konstante  $b$  aus Gl. (1) kann demnach für die Reihe der Polyene mit  $\frac{8|\delta|}{\pi}$  identifiziert werden (wenn man bereits in dieser Näherung die Übereinstimmung mit dem Experiment erzielen will). Berücksichtigt man ferner, daß für  $n \geq 6$   $\sin \frac{\pi}{2(n+1)}$  und  $\frac{\pi}{2(n+1)}$  sich um weniger als 1% unterscheiden, so erhält man für die langwelligste Absorption der Polyene den Ausdruck:

$$\hbar\nu = \frac{2|\beta|\pi}{n+1} + \frac{8|\delta|}{\pi} . \quad (13)$$

Tabelle. In erster störungstheoretischer Ordnung berechnete Absorptionswellenlängen (in  $m\mu$ ) der Polyene, verglichen mit den experimentellen Werten

$n$	$\lambda_1$	$\lambda'_1$	$\lambda_{exp}$	
2	155	143	163	
4	217	209	217	
6	267	261	268	
8	308	303	302	
10	341	338	334	
12	370	367	364	
14	394	392	390	
16	415	413	410	
18	433	431	439	
20	449	448	448	$\alpha$ -Carotin
22	463	462	462	$\gamma$ -Carotin
24	476	475	475	Dehydro- $\beta$ -Carotin
26	487	486	495	
28	497	496	500	Anhydro-escholtzxanthin
30	507	506	504	Dehydro-Lycopin
38	536	536	531	Dodecapreno- $\beta$ -Carotin

$n$  ist die Zahl der C-Atome des Polyensystems, d. h. gleich der doppelten Zahl der konjugierten Doppelbindungen.

$\lambda_1$  ist das Reziproke der Frequenz berechnet nach Gl. (10) u. (11).

$\lambda'_1$  ist das Reziproke der Frequenz berechnet nach der vereinfachten Gl. (13).

In beiden Fällen wurde  $\beta_1 = -4,0$  eV;  $\beta_2 = -2,6$  eV verwendet. Die experimentellen Daten stammen von BRAUDE [2] sowie KARRER und ENGSTER [19], z. T. beziehen sie sich nicht auf einfache Polyene, sondern Naturstoffe, die ein Polyen-System enthalten.

Eine ähnliche Beziehung erhielt KUHN [23] aus dem Elektronengasmodell mit einem sinusförmigen Störpotential. Faßt man  $\beta$  und  $\delta$  (oder damit gleichbedeutend  $\beta_1$  und  $\beta_2$ ) als semiempirische Parameter auf und paßt sie den empirischen Frequenzen an, so findet man für die Polyene als günstige Werte  $\beta_1 = -4,1$  eV;  $\beta_2 = -2,7$  eV (d. h.  $\beta = -3,4$  eV,  $\delta = -0,7$  eV). Die mit diesen Werten berechneten Frequenzen sowohl unter Benutzung von (12) als von (9) und (10) sind in der Tabelle mit den beobachteten Frequenzen zusammengestellt. Die Werte für  $\beta_1$  und  $\beta_2$  sind nicht unvernünftig, wenn man bedenkt, daß SALEM [45] bei einer strengen, d. h. nicht störungstheoretischen Behandlung der Polyene im Rahmen der HMO-Methode,  $\beta_1 = -4,0$  eV,  $\beta_2 = -2,88$  eV als besonders günstig fand. Der formale Vergleich zwischen störungstheoretischer und strenger HMO-Behandlung sei aber jetzt noch zurückgestellt (s. Kap. 6).

#### 4. Polymethine in Störungsrechnung 1. Ordnung

Struktur- und Alternierungsmatrix sind wieder durch (9') gegeben, nur mit dem Unterschied, daß jetzt  $k$  in beiden Fällen von 1 bis  $\frac{n-1}{2}$  läuft ( $n$  ist ungerade). Für  $c_{j\mu}$  und  $x_j$  gilt (10), nicht jedoch für  $h\nu^{(0)}$ . Bei einem Polymethin-Kation ist  $f = \frac{n-1}{2}$ ,  $g = \frac{n+1}{2}$ , bei einem Anion  $f = \frac{n+1}{2}$ ,  $g = \frac{n+3}{2}$ . In beiden Fällen ergibt sich [3]

$$h\nu^{(0)} = 2 |\beta| \left| \sin \frac{\pi}{n+1} \right|$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} h\nu^{(0)} = \frac{2 |\beta| \pi}{n+1} \quad (14)$$

Daß die Störung 1. Ordnung der Eigenwerte *verschwindet*, ist leicht ohne Rechnung einzusehen, da die Störung antisymmetrisch in Bezug auf das topologische Zentrum des Moleküls ist und deshalb alle Matrixelemente des Typs

$$\tilde{A}_{ii} = c_i^0 + \mathcal{A} c_i^0$$

verschwinden müssen.

Höhere Ordnungen der Störungsrechnung seien noch zurückgestellt.

#### 5. Zyklische Polyene in Störungsrechnung

Die Zahl der Atome sei wieder  $n$  (gerade). Topologische und Alternierungsmatrix ergeben sich zu:

$$T_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \nu = \mu \pm 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (15)$$

$$A_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \mu = 2k-1, \nu = 2k \text{ oder umgekehrt} \\ -1 & \text{wenn } \mu = 2k, \nu = 2k+1 \text{ oder umgekehrt} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Dabei ist  $k$  beliebig und die Gleichheitszeichen in (15) sind Modulo  $n$  zu verstehen. Die Lösungen des ungestörten Problems sind:

$$\begin{aligned}
 c_{j\mu} &= \sqrt{\frac{1}{n}} e^{2\pi i \mu j/n} & j &= -\frac{n}{2}, -\frac{n}{2} + 1, \dots, +\frac{n}{2} \\
 x_j &= 2 \cos \frac{2\pi j}{n} \\
 h\nu^{(0)} &= 4 \left| \beta \right| \sin \frac{\pi}{n} \\
 f &= \pm \frac{n-2}{4}, g = \pm \frac{n+2}{4}.
 \end{aligned} \tag{16}$$

Es ist leicht zu beweisen, daß

$$h \Delta\nu^{(1)} = -4 \left| \delta \right| \operatorname{Re} \sum_{(\mu < \nu)=1}^n c_{\mu\mu}^* A_{\mu\nu} c_{\mu\nu} = 0 \tag{17}$$

d. h., daß die Störung 1. Ordnung des Übergangs verschwindet.

Da die Störung 1. Ordnung verschwindet, liegt es nahe, diejenige 2. Ordnung zu berechnen. Die einzigen nichtverschwindenden Matrixelemente des Störoperators sind die folgenden:

$$A_{j, j + \frac{n}{2}} = 2 i \sin \frac{2\pi j}{n}.$$

Speziell für die Störung des langwelligsten Einelektronenübergangs erhält man:

$$h \Delta\nu^{(2)} = 2 \delta^2 \frac{\left| A_{j, j + \frac{n}{2}} \right|^2}{\varepsilon_f^0 - \varepsilon_{f + \frac{n}{2}}^0} = \frac{8 \delta^2 \sin^2 \frac{2\pi j}{n}}{4 \left| \beta \right| \cos \frac{2\pi j}{n}} = 2 \frac{\delta^2 \cos^2 \frac{\pi}{n}}{\left| \beta \right| \sin \frac{\pi}{n}}. \tag{18}$$

Für großes  $n$  können wir wieder  $\cos \pi/n \sim 1$  und  $\sin \pi/n \sim \pi/n$  setzen, d. h.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} h \Delta\nu^{(2)} = \frac{\delta^2}{\left| \beta \right|} \frac{2n}{\pi}. \tag{19}$$

D. h. aber, die Störung 2. Ordnung ist proportional der Zahl der Atome  $n$  im Ring — ein überraschendes Ergebnis, denn es scheint zu bedeuten, daß für großes  $n$  die Störung und damit die Frequenz des Übergangs beliebig groß wird, während für kleines  $n$   $\nu$  ja etwa wie  $1/n$  geht. Die Erklärung für dieses merkwürdige Resultat liegt darin, daß die Störungsentwicklung für beliebig großes  $n$  nicht konvergiert.

### 6. Vergleich zwischen Störungsrechnung und strenger Berücksichtigung der Bindungsalternierung bei Ring-Polyenen

Transformiert man die Hückelmatrix eines zyklischen Polyens auf die ungeordneten MO als Basis, so ist sie in  $2 \times 2$ -Blocks der Form

$$\begin{pmatrix}
 2\beta \cos \frac{2\pi j}{n} & 2\delta i \sin \frac{2\pi j}{n} \\
 -2\delta i \sin \frac{2\pi j}{n} & -2\beta \cos \frac{2\pi j}{n}
 \end{pmatrix}$$

faktoriert, woraus sich die Eigenwerte einfach ergeben zu (s. auch [26, 27, 51])

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_j &= \alpha \pm \sqrt{4\beta^2 \cos^2 \frac{2\pi j}{n} + 4\delta^2 \sin^2 \frac{2\pi j}{n}} \\
 &= \alpha \pm 2\beta \cos \frac{2\pi j}{n} \sqrt{1 + \left(\frac{\delta}{\beta}\right)^2 \operatorname{tg}^2 \frac{2\pi j}{n}}.
 \end{aligned} \tag{20}$$

Die Wurzel läßt sich innerhalb ihres Konvergenzradius in eine Reihe entwickeln:

$$\begin{aligned} \varepsilon_j &= \alpha \pm 2\beta \cos \frac{2\pi j}{n} \left( 1 + \frac{\delta^2}{2\beta} \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{2\pi j}{n} + \dots \right) \\ &= \alpha \pm 2\beta \cos \frac{2\pi j}{n} + \frac{\delta^2}{\beta} \sin^2 \frac{2\pi j}{n} \cos^{-1} \frac{2\pi j}{n}. \end{aligned} \quad (21)$$

Diese Entwicklung ist (als eine solche nach Potenzen von  $\delta$ ) identisch mit derjenigen der Rayleigh-Schrödingerschen Störungstheorie. Der Konvergenzradius, für den diese Entwicklung gültig ist, ist gegeben durch:

$$\left| \frac{\delta}{\beta} \operatorname{tg} \frac{2\pi j}{n} \right| < 1. \quad (22)$$

oder speziell für

$$j = f = \frac{n-2}{4} : \left| \operatorname{ctg} \frac{\pi}{n} \right| < \left| \frac{\beta}{\delta} \right|. \quad (23)$$

Für großes  $n$  entspricht das näherungsweise:

$$n < \pi \left| \frac{\beta}{\delta} \right|. \quad (24)$$

Es gibt also für gegebenes  $\beta$  und  $\delta$  ein maximales  $n$ , für das die Störungsentwicklung gerade noch konvergiert. Da  $\delta/\beta$  zwischen 0,1 und 0,2 liegt, kann man abschätzen, daß das maximale  $n$  in der Größenordnung von 20 liegt, Schlüsse für beliebig großes  $n$  sind störungstheoretisch nicht möglich. Übrigens ist der Konvergenzradius für die verschiedenen Eigenwerte der Hückel-Matrix verschieden groß. Für den  $(f-k)$ -ten Eigenwert ( $k \ll n$ ) konvergiert die Störungsreihe, sofern  $n \geq (2k+1)\pi\beta/\delta$ , andererseits für den  $j$ -ten  $(en)$  Eigenwert ( $j \ll n$ ) sofern  $n \geq 2\pi j$  und für  $j = n/8$ , sofern  $\delta/\beta < 1$ .

Für großes  $n$  kann man die Wurzel in einer anderen Weise entwickeln:

$$\begin{aligned} \varepsilon_j &= \alpha \pm 2\delta \sin \frac{2\pi j}{n} \sqrt{1 + \left(\frac{\beta}{\delta}\right)^2 \operatorname{ctg}^2 \frac{2\pi j}{n}} \\ &= \alpha \pm 2\delta \sin \frac{2\pi j}{n} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{\delta}\right)^2 \operatorname{ctg}^2 \frac{2\pi j}{n} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (25)$$

Diese Entwicklung hat nichts mit Störungstheorie zu tun, zumal der Fall  $\beta/\delta = 0$  physikalisch unsinnig ist. Immerhin kann man erkennen, wie  $h\nu$  für großes  $n$  von  $n$  abhängt. Mit  $j = f$  erhält man:

$$\begin{aligned} h\nu &= 4|\delta| \cos \frac{\pi}{n} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{\delta}\right)^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\pi}{n} + \dots \right] \\ \lim_{n \rightarrow \infty} h\nu &= 4|\delta| \left( 1 - \frac{\pi^2}{2n^2} \right) \left[ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{\delta}\right)^2 \frac{\pi^2}{n^2} + \dots \right] \\ &= 4|\delta| \left[ 1 + \frac{\pi^2}{2n^2} \left( \frac{\beta^2}{\delta^2} - 1 \right) + \dots \right]. \end{aligned} \quad (26)$$

Die Frequenz geht also wie  $a + \frac{b}{n^2}$ . Anders als bei kettenförmigen Polyenen, wo die Bindungsalternierung ein wesentliches Merkmal auch — und besonders — für kleines  $n$  ist, sollte diese bei Ringen erst für großes  $n$  auftreten [27, 35, 51], nur

der Fall von großem  $n$  — für den die Störungstheorie divergiert — ist also von Interesse. Zur Deutung der Spektren ringförmiger Verbindungen reicht bekanntlich das Modell der Eielektronenübergänge nicht aus.

Der Übergang  $f \rightarrow g$  entspricht trotzdem näherungsweise der sog.  $p$ -Bande in der Clarschen, bzw.  $L_a$ -Banden in der Plattaschen Nomenklatur, die nicht immer die längstwellige Absorption darstellt und die i. a. intensitätsschwach ist (s. z. B. [34]).

In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß die stabilste Anordnung ringförmiger Polyene wahrscheinlich weder gleichen Bindungslängen noch einfacher Alternierung entspricht, sondern, jedenfalls beim 18-Annulen [1], einer Struktur mit abwechselnd zwei kurzen und einer langen Bindung. Aber auch eine solche Alternierung sollte in erster störungstheoretischer Näherung ohne Einfluß auf die Spektren sein. Neuere eingehende quantenchemische Rechnungen zu den Annulenen [4, 12, 44, 52] lassen erkennen, daß das Verständnis von deren Spektren noch große Schwierigkeiten bereitet, und daß Bindungsalternierung für deren Besonderheiten offenbar nicht verantwortlich ist.

### 7. Vergleich zwischen störungstheoretischer und strenger Behandlung bei linearen Polyenen. Abschätzung des Konvergenzradius

Auch für lineare Polyene mit idealisierter Bindungsalternierung lassen sich die Eigenwerte der Hückel-Matrix angeben [26]:

$$\varepsilon_j = \alpha \pm 2\beta \cos \frac{\vartheta_j}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{\delta}{\beta}\right)^2 \operatorname{tg}^2 \frac{\vartheta_j}{2}}. \quad (28)$$

Nur sind die  $\vartheta_j$  jetzt nicht a priori bekannt, sondern als Lösung aus der transzendenten Gleichung:

$$(\beta + \delta) \sin \frac{n}{2} \vartheta_j = (\beta - \delta) \sin \left(\frac{n}{2} + 1\right) \vartheta_j \quad (29)$$

zu bestimmen. Anders als bei Ringpolyenen hängt  $\vartheta_j$  noch von  $\delta/\beta$  ab. Es liegt an dieser Abhängigkeit, daß in der Entwicklung von  $\varepsilon_j$  nach  $\delta/\beta$  ein lineares Glied auftritt. Der Konvergenzradius der Störungsentwicklung läßt sich jetzt nicht so ohne weiteres bestimmen, aber man kann ihn abschätzen.

Wir bedienen uns einer von SCHRÖDER [46] angegebenen Abschätzung (s. auch RELLICH [40]). Es gilt allgemein (wovon man sich leicht selbst überzeugt) für nicht verzweigte Systeme, daß

$$\|\mathfrak{U}u\| \leq 2 \|u\|, \quad (30)$$

wenn  $\mathfrak{U}$  die Alternierungsmatrix und  $u$  ein beliebiger Vektor ist und die Doppelstriche das Bilden der Norm bedeuten. (Bei verzweigten Systemen hat man den Faktor 2 durch 3 zu ersetzen.) Sei ferner  $d$  der Abstand des ungestörten Eigenwertes  $x_f$  von  $\mathfrak{X}$ , für den wir uns interessieren, zum nächsten Eigenwert, so erhält man als untere Schranke für den Konvergenzradius der Entwicklung nach Potenzen von  $\delta/\beta$

$$\varrho \geq \left| \frac{d}{3 \cdot 2 + \tilde{A}_{ff}} \right|. \quad (31)$$

Diese Abschätzung soll bei zyklischen Polyenen getestet werden, wo wir den strengen Konvergenzradius kennen. Hierbei ist

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{ff} &= 0 \\ d &= \text{Min} \{ |x_f - x_g|; |x_f - x_e| \} = \text{Min} \left\{ 4 \sin \frac{\pi}{n}; 4 \sin \frac{\pi}{n} \cos \frac{2\pi}{n} \right\} \quad (32) \\ &= 4 \sin \frac{\pi}{n} \cos \frac{2\pi}{n}; \quad \rho \geq \frac{2}{3} \sin \frac{\pi}{n} \cos \frac{2\pi}{n}. \end{aligned}$$

Diese Schranke ist um einen Faktor  $\frac{2}{3} \cos \frac{2\pi}{n} \cos \pi/n$ , d. h.  $\sim \frac{2}{3}$  für genügend großes  $n$  kleiner als der tatsächliche Konvergenzradius\*.

Bevor wir eine analoge Abschätzung für *kettenförmige Polyene* machen, bedenken wir, daß sowohl die topologische als auch die Alternierungsmatrix invariant sind gegenüber einer Inversion am Symmetriezentrum des Moleküls und daß beide Matrizen bei der Transformation zu Symmetriekoordinaten in je zwei Blocks faktorisiert werden, entsprechen symmetrischen und antisymmetrischen Eigenvektoren. Wir können demnach die symmetrischen und antisymmetrischen Lösungen getrennt behandeln. Gl. (30) gilt für jeden der beiden Blocks. Als  $d$  in Gl. (31) ist jetzt der Abstand von  $x_f$  zum nächsten Eigenwert, der zu einem Eigenvektor der gleichen Symmetrie gehört, zu nehmen.

$$\tilde{A}_{ff} = \frac{4}{n+1} \cos^3 \frac{\pi}{2(n+1)} \sin^{-1} \frac{\pi}{n+1}. \quad (33)$$

$$\begin{aligned} d &= \text{Min} \{ |x_f - x_h|; |x_f - x_d| \} = \text{Min} \left\{ 4 \sin \frac{\pi}{n+1} \cos \frac{\pi}{2(n+1)}; 4 \sin \right. \\ &\quad \left. \frac{\pi}{n+1} \cos \frac{3\pi}{2(n+1)} \right\} = 4 \sin \frac{\pi}{n+1} \cos \frac{3\pi}{2(n+1)}. \quad (34) \end{aligned}$$

$$\rho \geq \left| \frac{4 \sin \frac{\pi}{n+1} \cos \frac{3\pi}{2(n+1)}}{6 + \frac{4}{n+1} \cos^3 \frac{\pi}{2(n+1)} \sin^{-1} \frac{\pi}{n+1}} \right|. \quad (35)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \rho \geq \frac{2 \frac{\pi}{n+1}}{3 + \frac{2}{n+1} \cdot \frac{n+1}{\pi}} = \frac{2\pi}{\left(3 + \frac{2}{\pi}\right)(n+1)} \approx \frac{2}{n+1}. \quad (36)$$

Die Abschätzung für  $\rho$  ist also etwa die gleiche wie im Falle der zyklischen Polyene. Nimmt man an, daß das Verhältnis zwischen dieser Abschätzung und dem wahren Konvergenzradius ebenfalls gleich ist (d. h. 2:3), so bedeutet das — unter der Annahme  $\delta/\beta \sim 0,15$  — daß die Störungsentwicklung für etwa  $n \leq 20$  konvergiert.

\* *Zusatz bei der Korrektur.* Eine etwas bessere Abschätzung wurde von T. KATO [J. Fac. Sci. Tokyo I/6, 145 (1951)] angegeben. Danach kann man den Faktor 3 im Nenner in (31) durch 2 ersetzen und  $\tilde{A}_{ff}$  weglassen. Die im Anschluß an (36) geäußerte Vermutung, daß der tatsächliche Konvergenzradius mindestens um einen Faktor 1,5 größer ist als der nach der SCHRÖDERSCHEN Abschätzung folgt streng aus derjenigen von KATO.

### 8. Vergleich verschiedener Störungsreihen

Im Falle der zyklischen Polyene ist, weil die Säkulargleichung in  $2 \times 2$ -Blocks faktorisiert ist, das Ergebnis der Brillouin-Wignerschen Störungsrechnung, wie das für  $2 \times 2$ -Matrizen allgemein gilt, gleich dem der strengen Lösung der Säkulargleichung.

$$\Delta \varepsilon_j^{(2)} = \varepsilon_j - \varepsilon_j^0 = \frac{|A_{j,j+\frac{n}{2}}|^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_{j,j+\frac{n}{2}}} = \varepsilon_j - 2\beta \cos \frac{2\pi j}{n} = \frac{4\delta^2 \sin^2 \frac{2\pi j}{n}}{\varepsilon_j - 2\beta \cos \frac{2\pi j}{n}} \quad (37)$$

führt zu einer quadratischen Gleichung für  $\varepsilon_j$  mit der Lösung

$$\varepsilon_j = 2\beta \sqrt{\cos^2 \frac{2\pi j}{n} + \frac{\delta}{\beta} \sin^2 \frac{2\pi j}{n}}. \quad (38)$$

Die Brillouin-Wignersche (B.W.) Reihe bricht nach der 2. Ordnung ab und konvergiert (im Gegensatz zur Rayleigh-Schrödinger-Reihe) für alle positiven Werte von  $\delta/\beta$ .

Dieses günstige Abschneiden der Brillouin-Wignerschen Reihe legt nahe, sie auch bei linearen Polyenen zu verwenden, — mit der Erwartung, daß man den Konvergenzradius so entscheidend vergrößern könnte. Das Ergebnis ist eher enttäuschend. In Fig. 1 sind u. a. die Frequenzen des langwelligsten Übergangs der Polyene in verschiedener Näherung unter Annahme des plausiblen Wertes  $\delta/\beta = 0,15$  verglichen. Während die 2. Ordnung der Rayleigh-Schrödingerschen Störungstheorie erst für unendliche Kettenlänge unendlich wird, zeigt die 2. Ordnung der Brillouin-Wignerschen Reihe bereits für endliche  $n$  Singularitäten. Diese

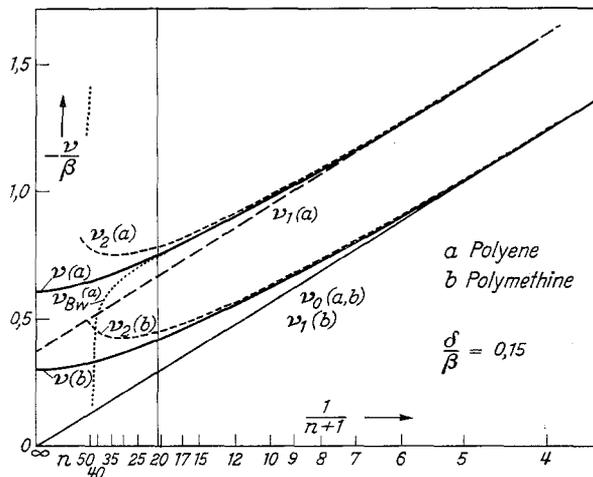


Fig. 1. Frequenz des langwelligsten Elektronenübergangs der Polyene und Polymethine in Abhängigkeit von der Kettenlänge in verschiedenen Näherungen.

- $\nu_0$ : gerechnet mit idealisierter Geometrie
  - $\nu_1$ : wie  $\nu_0$ , aber mit Berücksichtigung der Störung 1. Ordnung
  - $\nu_2$ : einschließlich der 2. Ordnung der Rayleigh-Schrödingerschen Störungstheorie
  - $\nu_{BW}$ : einschließlich der 2. Ordnung der Brillouin-Wignerschen Störungstheorie
  - $\nu$ : strenge Berücksichtigung der Alternierung im Rahmen der Hückelschen MO-Methode
- der senkrechte Strich bei  $n = 20$  markiert den Konvergenzradius der R.S.-Entwicklung

kommen immer dann zustande, wenn die gestörte Energie  $\varepsilon_f$  mit der ungestörten Energie eines „niedriger“ liegenden Orbitals  $\varepsilon_j^0$  zusammenfällt — je größer  $n$  ist, um so dichter liegen die ungestörten  $\varepsilon_j^0$ -Werte — so daß die gestörte Energie des höchsten besetzten Orbitals über eine ungestörte Energie nach der anderen hinwegwandert. Daran ändert sich auch nichts wesentlich, wenn man statt der einfachen Brillouin-Wignerschen Reihe die modifizierte Reihe verwendet, bei der der Diagonalanteil des Störoperators zum ungestörten Problem geschlagen wird.

Es sei bemerkt, daß die Störungsenergien nicht iterativ berechnet wurden, wie sich das eigentlich gehört, sondern unter Einsetzen der in diesem Falle bekannten exakten Eigenwerte im Nenner der Störungssumme (zur Konvergenz der B.W.-Reihe vgl. LÖWDIN [28]).

Aus den bekannten strengen Lösungen dieses Problems geht hervor, daß die Reihenfolge der Energieniveaus bei Variation des Parameters  $\delta/\beta$  erhalten bleibt [26]. Bricht man die Reihe nach einer bestimmten Ordnung ab, kann sich die Reihenfolge aber durchaus ändern. Die Energie  $\varepsilon_f^{(1)}$  des höchsten besetzten Orbitals bis zur 1. Ordnung der R.S.-Reihe ist bei Polyenen für großes  $n$  gegeben durch

$$\varepsilon_f^{(1)} = \alpha + \frac{\beta\pi}{n+1} + \frac{4\delta}{\pi} \quad (39)$$

diejenige  $\varepsilon_e$  des zweithöchsten Orbitals zu:

$$\varepsilon_e^{(1)} = \alpha + \frac{3\beta\pi}{n+1} + \frac{4\delta}{3\pi}. \quad (40)$$

Die beiden Kurven  $\varepsilon_f^{(1)}(\delta/\beta)$  und  $\varepsilon_e^{(1)}(\delta/\beta)$  überschneiden sich, wenn

$$n = \frac{3\pi^2}{4} \cdot \frac{\delta}{\beta} - 1 \quad (41)$$

d. h. für  $\delta/\beta = 0,15$ , wenn  $n = 5\pi^2 - 1 \sim 50$ , also für Werte, für die sowieso keine der diskutierten Störungsentwicklungen mehr konvergiert.

Es lassen sich Störungsentwicklungen definieren (FEENBERG, FREDHOLM [33]), die für beliebig große Werte des Störungsparameters konvergieren und die bis zur ersten Ordnung mit der R.S.- und B.W.-Reihe übereinstimmen. Man kann darin eine Rechtfertigung dafür erblicken, daß die Störungsenergie 1. Ordnung im Gegensatz derjenigen 2. Ordnung auch dann noch einen Sinn hat, wenn die konventionellen Störungsentwicklungen divergieren und daß deshalb — bei genügender Vorsicht — auch Schlüsse für  $n$  gegen unendlich möglich sind.

### 9. Allgemeine Diskussion und Schlußfolgerungen

Es wurde gezeigt, daß sich ungesättigte organische Verbindungen mit alternierenden Bindungslängen in einfacher Weise im Rahmen der Hückelschen Methode so behandeln lassen, daß man zuerst die Rechnung unter der Annahme idealisierter Geometrie durchführt und anschließend die Bindungsalternierung störungstheoretisch berücksichtigt.

An drei repräsentativen Verbindungsklassen wurden zwei Möglichkeiten für den Einfluß der Bindungsalternierung auf die langwelligste Absorptionsbande gefunden:

a) Die Störung 1. Ordnung, die proportional zu  $\delta/\beta = \frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1 + \beta_2}$  ist, verändert die Frequenz 0-ter Ordnung um einen Betrag, der in einer homologen Reihe unab-

hängig von der Zahl  $n$  der ungesättigten Atome ist. (Beispiel Polyene oder auch etwa Polyacetylene.)

b) Die Störung 1. Ordnung verschwindet (Beispiel Polymethine, zyklische Polyene oder Annulene, ferner auch Kumulene, schließlich „basische“ Farbstoffe, wie Triphenylcarboniumsalze).

Man kann dieses unterschiedliche Ergebnis qualitativ verstehen (s. Fig. 2). Im Falle a) eines Polyens hat das höchste besetzte Orbital dort Bäuche, wo die kurzen Bindungen sind (in der Abbildung als Doppelbindung idealisiert), die ein stärker attraktives Potential für die Elektronen bedeuten. Das Orbital wird deshalb in 1. Ordnung energetisch stabilisiert. Für das niedrigste unbesetzte Orbital ist es genau umgekehrt, die Absorptionsfrequenz wird insgesamt erhöht, die Absorptionswellenlänge verkleinert. Bei längeren Ketten ist die Amplitude an

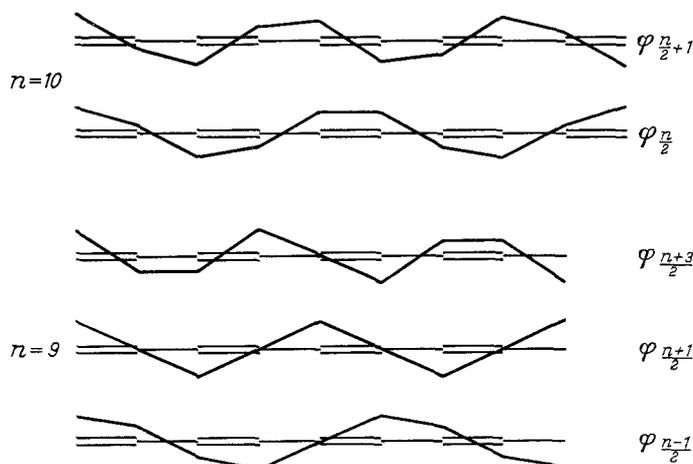


Fig 2. Veranschaulichung des Einflusses der Bindungsalternierung auf die Energien des höchsten besetzten und des niedrigsten unbesetzten Hückel-MO für eine geradzahlige und eine ungeradzahlige Kette von ungesättigten C-Atomen

den Bäuchen wegen der Normierung proportional  $\sqrt{\frac{2}{n+1}}$ , ihr Quadrat  $\sim \frac{2}{n+1}$ , die Zahl der kurzen Bindungen proportional  $n$ , so daß auch anschaulich verständlich ist, warum die energetische Stabilisierung insgesamt von  $n$  praktisch unabhängig ist.

Im Fall b) eines Polymethins (für Annulene ist es ähnlich) haben — unter der Voraussetzung, daß auch hier abwechselnd kurze und lange Bindungen auftreten, was theoretisch erst für  $n > 30$  vorausgesagt wurde — Alternierung und höchstes besetztes Orbital auch nahezu die gleiche Periodizität, aber die Störung ist antisymmetrisch. Einem Bauch über einer kurzen Bindung auf der einen Seite entspricht ein solcher über einer langen Bindung spiegelbildlich dazu, so daß insgesamt die Störung 1. Ordnung verschwindet.

Man erkennt anschaulich auch leicht, daß Orbitale mit einer anderen Periodizität als derjenigen von zwei Bindungslängen wesentlich störungsunempfindlicher sind und daß umgekehrt eine andere Unregelmäßigkeit in den Bindungslängen als Alternierung zwischen kurzen und langen Bindungen sich auf die langwelligste Absorption nur minimal auswirken kann.

Folgendes Nebenergebnis ist noch von Interesse. Zumindest bei den kürzeren Polyenen findet man im 1. angeregten Zustand im Gleichgewicht dort kurze Bindungen, wo im Grundzustand lange sind und umgekehrt (s. z. B. [38]). Für die 0-0-Übergänge ergibt sich damit, daß sowohl die Energie des höchsten besetzten als die des niedrigsten unbesetzten MO's stabilisiert wird, die Differenz also nahezu unverändert bleibt. Für die 0-0-Übergänge sollte — im Gegensatz zu vertikalen Übergängen — die Frequenz in erster Näherung tatsächlich proportional zu  $\frac{1}{n+1}$  sein.

Sowohl bei Polymethinen als bei Ringpolyenen wirkt sich eine eventuelle Bindungsalternierung in 1. Näherung nicht auf das Spektrum aus. Daraus folgt, daß es nicht ganz einfach sein muß, aus den Spektren eindeutig zu schließen, ob Bindungsalternierung vorliegt oder nicht. Die Schwierigkeiten, die man mit den Spektren des 18-Annulens hatte, sprechen ganz in diesem Sinn.

Ganz gleich, welcher der beiden erwähnten Fälle vorliegt, so wirkt sich die Bindungsalternierung in 1. Näherung nur so aus, daß sie zur Frequenz 0-ter Ordnung des langwelligsten Übergangs eine additive Konstante hinzufügt, die für die Verbindungsklasse charakteristisch ist. Damit ist das in der Einleitung erwähnte Verfahren, in dem das Auftreten einer solchen Konstante *ad hoc* gesetzt wird [50], jedenfalls teilweise gerechtfertigt.

Es liegt nahe, den Einfluß der Bindungsalternierung in ähnlicher Weise im Rahmen der Pariser-Parrschen Methode zu diskutieren, um auf diese Weise wahrscheinlich rechtfertigen zu können, daß das Rechnen mit idealisierter Geometrie i. a. nicht zu nennenswerten Fehlern in den berechneten Spektren führt. Hierzu bietet sich z. B. die „doppelte Störungstheorie“ von DALGARNO et al. und SCHWARTZ an (bzg. Einzelheiten s. [17]), oder im Rahmen einer SCF-Theorie — da der Störoperator ein Einelektronenoperator ist, McWEENY's Störungstheorie der Dichtematrix [31] (s. ferner [25, 49]).

Die obigen Überlegungen machen es qualitativ verständlich, daß in den katakondensierten Kohlenwasserstoffen, die sich durch ein gestörtes Perimeter-Modell [16, 36] beschreiben lassen, die Abweichungen von der idealisierten Geometrie keinen wesentlichen Einfluß auf die Spektren haben können.

In Bild 1 sind für einen plausiblen Wert von  $\delta/\beta = 0,15$  die langwelligsten Absorptionsfrequenzen für Polyene und Polymethine gegen  $\frac{1}{n+1}$  aufgetragen. Ohne Berücksichtigung der Alternierung erhalten wir für beide Verbindungsklassen praktisch die gleiche Kurve, die nahezu eine Gerade ist, die durch den Nullpunkt geht. Bei Polyenen wird diese in 1. Näherung parallel verschoben, während sie bei Polymethinen unverändert bleibt. Neben der strengen Lösung des gestörten Problems (die bei Polymethinen  $h\nu = 2\beta \sin \frac{\pi}{n+1} \sqrt{1 + \left(\frac{\delta}{\beta}\right)^2} \operatorname{ctg}^2 \frac{\pi}{n+1}$  lautet [3]) sind auch die Ergebnisse der Rayleigh-Schrödingerschen Störungsrechnung bis zur 2. Ordnung (die innerhalb ihres Konvergenzradius sehr befriedigend ist) und der Brillouin-Wignerschen Störungsrechnung angegeben. Angesichts der Tatsache, daß man den Konvergenzradius oft nicht kennt, und daß die Formeln für die höheren Störungsbeiträge recht kompliziert sind, wird man auf deren Berechnung, von Ausnahmen abgesehen, i. a. verzichten.

Man kann natürlich fragen: wozu Störungsrechnung, wenn bei den hier diskutierten Beispielen doch die strengen Lösungen bekannt sind? In diesen speziellen Fällen kennen wir sogar geschlossene Formeln; eine strenge Lösung der Hückelschen Säkulargleichungen mit verschiedenen  $\beta$ -Werten ist natürlich numerisch für jedes beliebige Problem möglich. Für die Störungsrechnung sprechen aber doch einige Argumente.

1. Den Wert von  $\delta/\beta$ , der der tatsächlichen Bindungsalternierung entspricht, kennt man i. a. nicht a priori, man wäre also bei einer herkömmlichen Lösung der Säkulargleichung darauf angewiesen, die Rechnung für eine Reihe von  $\delta/\beta$ -Werten getrennt durchzuführen, während die Störungstheorie (jedenfalls diejenige nach Rayleigh-Schrödinger) das Ergebnis für alle möglichen Werte der Alternierung gleichzeitig liefert.

2. Das Verfahren ist von großer Allgemeinheit und kostet viel weniger Rechenzeit als eine vollständige Lösung der Säkulargleichung.

3. Die Störungstheorie gibt an, wie sich z. B. die Eigenwerte der Hückelmatrix verändern, wenn man von der idealisierten Geometrie zum Fall alternierender Bindungen übergeht. Diese Änderungen sind nicht so sehr davon abhängig, ob die Methode, in deren Reihe man sich befindet (hier die Hückelsche MO-Methode), absolut gesehen eine gute Näherung ist oder nicht.

4. Angesichts der grob vereinfachenden Annahmen, auf denen die Hückelsche Methode beruht, ist es nicht sehr problematisch, noch eine weitere Vereinfachung einzuführen, indem man sich auf eine störungstheoretische Version 1. Ordnung beschränkt — sofern letztere durch die Erfahrung bestätigt wird [7]. Auch die Hückelsche Methode als solche leitet ihre Berechtigung von der Bestätigung durch das Experiment her.

5. Die störungstheoretische Behandlung der Bindungsalternierung ist anschaulich und deshalb besonders von didaktischem Interesse.

Auf die grundlegende Leistung KUHNS [23], der die Besonderheiten im Spektrum der Polyene auf die Bindungsalternierung im Rahmen des Elektronengasmodells zurückführen konnte, wurde schon hingewiesen. Man kann sich nun angesichts der von RUEDENBERG herausgestellten Äquivalenz zwischen Hückelscher MO- und Elektronengas (FE)-Methode [41, 43, 47] fragen, wieweit es sinnvoll ist, das gleiche Problem im Rahmen der MO-Methode noch einmal aufzurollen. Dazu ist aber zu antworten, daß die Äquivalenz von MO- und FE-Schema im Falle alternierender Bindungen a priori gar nicht gegeben ist sowie ferner, daß in der Praxis des organischen Chemikers die Hückelsche Methode bekannter und leichter anzuwenden ist, so daß Argumentationen im Rahmen der ersteren schon aus didaktischen Gründen vorzuziehen sind.

Es soll natürlich nicht übersehen werden, daß es zur Berechnung der Elektronenstruktur ungesättigter Verbindungen und ihrer Spektren Methoden gibt, die wesentlich besser als die einfachen Hückelschen MO-Methoden sind. Bei Polyenen hat sich z. B. besonders die Methode der „Moleküle in Molekülen“ [39, 48] bewährt, bei der die Wellenfunktion des Systems aus denjenigen von Äthyleneinheiten aufgebaut wird. Damit gelingt es auch, die Frequenzen der höheren Anregungen richtig zu erfassen, was im Rahmen der Hückelschen MO-Methode nicht möglich ist.

Bei der Diskussion der Unterschiede zwischen Polyenen und Polymethinen bzw. Annulenen spielte die Tatsache eine Rolle, daß letztere im Gegensatz zu ersteren sich durch zwei „äquivalente“ Resonanzstrukturen beschreiben lassen (s. z. B. [38]). Das ist aber ein Zirkelschluß, denn die beiden Resonanzstrukturen sind nur dann äquivalent, wenn die Bindungslängen gleich sind, und ob diese gleich sind oder nicht, hängt von mehreren Faktoren ab, u. a. auch der Energie der  $\sigma$ -Bindungen und wahrscheinlich auch der Elektronenwechselwirkung. (Bzüglich einer Kritik an der Überschätzung der Resonanz vgl. [9]).

Diese Arbeit sollte vor allem im Zusammenhang mit den heute wichtigen Versuchen gesehen werden, kritisch zu prüfen, in welcher Weise man ein Modell vereinfachen oder idealisieren darf, ohne die Ergebnisse entscheidend zu ändern. Im Rahmen der Hückeltheorie kann die Bindungsalternierung vernachlässigt werden, wenn man nicht einfache Proportionalität, sondern eine allgemeine lineare Beziehung zwischen berechneten und experimentellen langwelligsten Absorptionsfrequenzen fordert.

Der Verfasser möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. W. A. BINGEL herzlich für sein Interesse an dieser Arbeit danken. Dank gebührt ferner den Mitgliedern des „Laboratoire de Chimie Quantique“ in Paris, mit denen der Verfasser Gelegenheit hatte, während eines Besuches in Paris über das Thema dieses Artikels zu diskutieren. Dieser Besuch wurde im Rahmen des „Nato research grant“ Nr. 223 möglich gemacht.

Die erforderlichen numerischen Rechnungen wurden auf der Göttinger IBM 7040 durchgeführt.

### Literatur

- [1] BEEZER, A. E.: *J. chem. Soc.* **1965**, 216.
- [2] BRAUDE, E. A.: *Ann. Rep. chem. Soc.* **42**, 111 (1945).
- [3] COULSON, C. A.: *Proc. Roy. Soc. A* **164**, 383 (1938).
- [4] —, and W. T. DIXON: *Tetrahedron* **17**, 215 (1962).
- [5] —, and H. C. LONGUET-HIGGINS: *Proc. Roy. Soc. A* **191**, 39; **192**, 16 (1947); **193**, 447, 456; **195**, 188 (1948).
- [6] —, and G. S. RUSHBROOKE: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **36**, 193 (1940).
- [7] DEWAR, M. J. S.: *J. chem. Soc.* **1950**, 2329; **1952**, 3532, 3544.
- [8] — *J. Am. chem. Soc.* **74**, 3341 ff. (1951).
- [9] — *Tetrahedron* **5**, 166 (1959).
- [10] FÖRSTER, TH.: *Z. Elektrochem.* **45**, 548 (1939).
- [11] FUKUI, K., C. NAGATA, T. YONEZAWA, H. KATO, and K. MOROKUMA: *J. chem. Physics* **31**, 287 (1959); *Bl. Chem. Soc. Japan* **33**, 963 (1960).
- [12] GOUTERMAN, M., and A. WAGNIERE: *J. chem. Physics* **36**, 1188 (1962).
- [13] HAM, N. S., and K. RUEDENBERG: *J. chem. Physics* **29**, 1199 (1958).
- [14] HARTMANN, H.: *Z. Naturforsch.* **15a**, 993 (1960).
- [15] HEILBRONNER, E., and J. N. MURELL: *J. chem. Soc.* **1962**, 2611.
- [16] —, and J. N. MURREL: *Mol. Physics* **6**, 1 (1963).
- [17] HIRSCHFELDER, J., W. BYERS-BROWN, and S. T. EPSTEIN: *Adv. Quantum Chem.* **1**, 256 (1965).
- [18] HÜCKEL, E.: *Z. Physik* **70**, 704; **72**, 310 (1931); **76**, 628 (1932); **83**, 632 (1933).
- [19] KARRER, P., and C. H. EUGSTER: *Helv. chim. Acta* **34**, 1805 (1951).
- [20] KOUTECKY, J., J. PALDUS, and R. ZAHRADNIK: *J. chem. Physics* **36**, 3129 (1962).
- [21] —, P. HOCHMANN, and J. MICHL: *J. chem. Physics* **40**, 2439 (1964).
- [22] —, J. PALDUS, and V. VITEK: *Coll. Czech. Chem. Comm.* **28**, 1468 (1963).
- [23] KUHN, H.: *J. chem. Physics* **17**, 1198 (1948).
- [24] LABHART, H.: *J. chem. Physics* **27**, 957, 963 (1957)
- [25] LEBEVRE, R., et C. MOSER: *Calculs des fonctions d'onde moleculaire*, Paris, CNRS **1958**, 109.

- [26] LENNARD-JONES, J. E.: Proc. Roy. Soc. A **158**, 280 (1937).  
[27] LONGUET-HIGGINS, H. C., and L. SALEM: Proc. Roy. Soc. A **251**, 172 (1959).  
[28] LÖWDIN, P. O.: J. math. Physics **3**, 969 (1962).  
[29] MASSE, J. L.: Cahiers de Physique **70**, 31 (1956).  
[30] MATSEN, F. A.: J. Am. chem. Soc. **72**, 5243 (1950).  
[31] McWEENY, R.: Physic. Rev. **126**, 1028 (1962).  
[32] MORSE, P. M.: Physic. Rev. **35**, 1310 (1930).  
[33] —, and H. FESHBACH: Methods of theoretical physics, Vol. II. New York: McGraw-Hill 1953.  
[34] MURRELL, J. N.: The theory of the electronic spectra of organic molecules. London: Methuen 1963.  
[35] OSHIKA, Y.: J. Phys. Soc. Japan **12**, 1238, 1246 (1957).  
[36] PLATT, J. R.: J. chem. Physics **17**, 484 (1949).  
[37] — J. chem. Physics **25**, 80 (1956).  
[38] — Handbuch der Physik, Bd. 37/2, S. 173 ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1961.  
[39] POPLE, J. A., and S. H. WALMSLEY: Trans. Farad. Soc. **58**, 441 (1961).  
[40] RELICH, F.: Math. Ann. **113**, 600, 677 (1936); **116**, 555 (1939); **117**, 356 (1940).  
[41] RUEDENBERG, K.: J. Chem. Physics **22**, 1878 (1954); **23**, 401 (1955).  
[42] — J. chem. Physics **34**, 1884 (1961).  
[43] —, and C. W. SCHERR: J. chem. Physics **21**, 1565 (1953).  
[44] SALEM, L.: Proc. Cambr. Phil. Soc. **57**, 353 (1961).  
[45] — Zitiert nach MURRELL [34].  
[46] SCHRÖDER, J.: Math. Nachr. **10**, 113 (1953).  
[47] SIMPSON, W. T.: J. chem. Physics **17**, 1218 (1949).  
[48] — J. Am. chem. Soc. **73**, 5363 (1951); **77**, 6164 (1955).  
[49] STEVENS, R. M., and W. N. LIPSCOMB: J. chem. Physics **38**, 550 (1963); **40**, 2238; **41**, 184, 3710 (1964).  
[50] STREITWIESER, A.: Molecular orbital theory for organic chemistry. New York: Wiley 1962.  
[51] TSUI, M., S. HUZINAGA, and T. HASINO: Rev. mod. Physics **32**, 425 (1960).  
[52] WEISS, C., and M. GOUTERMAN: J. chem. Physics **43**, 1838 (1965).

(Eingegangen am 7. Februar 1966)