

## Nova Methodus Adhibendi Approximationem Molecularium Orbitalium ad Plures Iuxtapositas Unitates

MICHÈLE SUARD et GASTON BERTHIER

Laboratoire de Chimie Quantique de la Faculté des Sciences, Paris

GIUSEPPE DEL RE

Gruppo Chimica Teorica del CNR, Roma

Acceptum a. d. XVIII Kal. Ianuarias a. MCMLXVII p. chr. n.

The study of the electronic structure of a chain formed by repetition of polyatomic monomers and the interpretation of the resulting polymer are made much easier if the interaction terms relating to neighbouring units can be reduced to a single parameter. This problem has been treated in the MO scheme by a procedure which makes it possible to take into account the modifications of the monomer within the polymer and only neglects minor contributions.

The interaction between two monomers  $i$  and  $j$  is represented by the  $n \times n$  submatrix  $B_{ij}$  formed by the corresponding non diagonal terms of the energy matrix. By appropriate unitary transformations it is possible to bring the submatrices  $B_{ij}$  of neighbouring monomers to a diagonal form. In general, one of the diagonal elements thus obtained is much higher than the others, and can be taken as a measure of the  $i$ - $j$  interaction. A numerical application has been made in the case of a fictitious polymer formed by  $H_2$  molecules, and in the case of a polypeptide formed by HNCO groups interacting through hydrogen bonds. The validity of the approximations introduced for different values of interaction can be tested on a dimer whose units are placed at different distances. In the case of a polymer the transformations mentioned above require that the atomic orbitals of a monomer be replaced by orbitals extending over two neighbouring units. Taking as a new unit the corresponding pair of monomers, the interaction between the units can be represented by a single term. The reduction of the  $B_{ij}$  matrices to a single term each gives energy bands whose positions are in perfect agreement with those obtained directly by the classical techniques of solid-state physics [7].

Das Studium der elektronischen Struktur von linearen Polymeren vereinfacht sich sehr, wenn die Wechselwirkung zwischen benachbarten Monomeren durch *einen* Parameter beschrieben werden kann. Entsprechend wird im MO-Schema ein Verfahren entwickelt, das auf der Veränderung der Monomeren im Polymeren fußt.

Die Wechselwirkung zwischen zwei Monomeren  $i, j$  des Polymer wird durch eine aus Nichtdiagonalelementen der Hamiltonmatrix bestehende Untermatrix  $B_{ij}$  beschrieben. Für alle benachbarten Monomerenpaare lassen sich diese durch unitäre Transformationen diagonalisieren. I. a. ist eines der so erhaltenen Diagonalelemente von  $B$  merklich größer und dient als Maß für die Wechselwirkung der beiden Monomeren. Angewendet wird die Methode auf ein fiktives Polymer aus  $H_2$ -Molekülen und auf ein Polymer aus durch H-Brücken verbundenen Peptidgruppen. Der Einfluß der Näherungen wird zunächst an einem Dimeren für verschiedene Abstände getestet.

Im Falle eines Polymeren sind als Monomere Einheiten von zwei benachbarten Molekülen mit entsprechend ausgedehnten Orbitalen zu betrachten. Die Rechnung führt hier auf Energiebänder, deren Lage voll mit der nach klassischen Methoden der Festkörperphysik [7] erhaltenen übereinstimmt.

L'étude de la structure électronique d'une chaîne constituée par la répétition d'un motif polyatomique et l'interprétation des propriétés du polymère ainsi formé sont grandement facilitées, s'il est possible de ramener les termes d'interaction entre unités voisines à un paramètre d'interaction unique. Ce problème a été traité en méthode des orbitales moléculaires par un procédé qui permet de tenir compte des modifications du monomère à l'intérieur du polymère et ne néglige que de faibles contributions.

L'interaction entre deux monomères  $i$  et  $j$  est représentée par la sous-matrice  $B_{ij}$  de dimension  $n \times n$  formée par les termes non-diagonaux correspondants de la matrice-énergie. Par des transformations unitaires appropriées, il est possible de mettre sous forme diagonale les sous-matrices  $B_{ij}$  entre monomères voisins. En général, la diagonale de la matrice transformée contient un terme prépondérant qu'on peut considérer comme mesurant l'interaction  $(i, j)$ . Une application numérique a été effectuée dans le cas d'un polymère fictif formé par des molécules  $H_2$  et dans le cas d'un polymère peptidique formé par des groupements HNCO en interaction par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. La validité des approximations introduites selon l'importance de l'interaction peut être vérifiée sur l'exemple d'un dimère dont les deux unités sont placées à des distances variables. Dans le cas d'un polymère les transformations effectuées conduisent à remplacer les orbitales atomiques du monomère par des orbitales s'étendant sur deux unités voisines; en prenant comme motif structural de la chaîne le monomère double formé par deux unités successives, on peut représenter l'interaction entre deux motifs adjacents par un seul terme.

La réduction de la matrice  $B_{ij}$  à un seul terme fournit des bandes d'énergie dont la position est en très bon accord avec celles obtenues directement par les techniques classiques de calcul de l'état solide [7].

Cum conductionem transmissionemque electronum in moleculis polypeptidum consideravissimus [10], id nobis dignum studio visum est, statum uniuscuiusque partis seu monomeris [6] totius moleculae ita describere ut, quantum fieri posset, interactio monomeris cum monomere singula mensura repraesentaretur. Cuius problematis duo sunt proposita: primum, ut status monomeris in polymere simpliciore modo describatur; alterum, ut quaedam tantum parvae contributiones negligantur, cum proprietates longioris polymeris per extrapolationem deducere velimus. Utrumque propositum est persequendum, etiamsi longissimum polymeres methodo Egr. Vir. KOUTECKÝ [7] possit tractari directe, id quod inter alios Egr. Vir. LADIK [8] ostendit; habet enim extrapolatio virtutem quandam e simplicibus ad complicata procedendi, itaque, dummodo caute adhibeatur, simul ad bonam descriptionem et ad claram interpretationem phenomenorum ducit.

## I. Propositiones Generales

Quomodo status monomeris et polymeris sit describendus theoretice, ante omnia statuamus.

Descriptionem status monomeris et polymeris per linearem combinationem atomicorum orbitalium (LCAO) obtentam adhibebimus; paulum hic nostra interest, quomodo coefficientes linearis combinationis obtenti sint, quia non valores elementorum matricum in quavis data basi magni sunt momenti, sed eorum variatio atque commixtio, quae tum fiunt, cum vel basis vel ligamina variantur. Iuxtaposita fingamus nunc aliquot monomera non interagentia, quasi in diversis universis posita. Matrix  $A$  totius ficti polymeris ita obtenti erit *summa directa* ( $\sum$ ) minorum matricum (quae vocentur  $A_1, A_2$ , etc.) alia cum alio monomere ab aliis seiuncto correspondente.

Ligamina inter monomera hoc efficiunt, ut mutantur  $\mathbf{A}_1$ ,  $\mathbf{A}_2$ , etc., et in  $\mathbf{A}$  aliquot nova elementa extra matrices  $\mathbf{A}_i$  appareant:

$$\mathbf{A} = \sum \mathbf{A}_i \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \sum \Delta \mathbf{A}_i + \mathbf{R}, \quad (\text{I})$$

ubi

$$\mathbf{R} = \begin{vmatrix} 0 & \mathbf{B}_{12} & \mathbf{B}_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \mathbf{B}_{12}^\dagger & 0 & \mathbf{B}_{23} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}.$$

Quemadmodum illi solent, qui moleculas Hückelii methodo tractant, matrices  $\mathbf{B}_{ij}$  interactionem inter monomera describere assumimus; illae autem, quibus nomen  $\Delta \mathbf{A}_i$  dedimus, primum, adaptationem status monomeris ab aliis seiuncti novae spatii structurae ac conformationi, ut ita dicam, significant; secundum, "promotiones" quasdam electronum a proximitate aliorum monomerium inductas, e. g. mutationes earum energiarum, quae ad extrahendos electrones ex monomere ab aliis seiuncto opus sunt, quodammodo numerice expriment. Breviter, secundum Cl. Vir. MULLIKEN [9],  $\mathbf{A}_i + \Delta \mathbf{A}_i$  matrix hamiltoniana monomeris "in situ" potest vocari. Definitio autem monomeris in situ ex ante dictis clare apparet; quaestio, num revera monomeres in situ univoce cum monomere ab aliis seiuncto respondeat, hic non considerabitur, etsi maximi momenti est, quia nostra nunc interest specialiter de  $\mathbf{B}_{ij}$  matricibus tractare. In hac enim dissertatiuncula problematis supra positi tantum id, quod ad interactionem monomeris cum monomere refertur, examinabitur, aliis rebus ad alias dissertationes remissis.

Unam ex multiplicitate basium aliarum aliis per unitarias transformationes aequivalentium eligere non oportet, dum aut  $\mathbf{A}$  aut  $\mathbf{A} + \sum \Delta \mathbf{A}_i$  considerentur. Cum tamen usui  $\mathbf{B}_{ij}$  attendimus, vel ad res melius describendas et interpretandas, vel ad simpliciores calculos efficiendos, electioni basis maxima cura est adhibenda. Cuius rei causa haec est, matrices  $\mathbf{B}_{ij}$  simplicissimas esse, id est ex uno elemento consistere, si simplicissima systemata (e. g.,  $\pi$  electrones coniugatae moleculae) tractentur; ex multis contra elementis consistere, cum monomera non sint atomi unum orbitale parantes, sed complicatae moleculae; unde illic facile est  $\mathbf{B}_{ij}$  tamquam mensuram interactionis interpretari, hic difficillimum.

Aliquid tamen, nostra quidem sententia, facere possumus, ut saepe matrix interactionis inter vicina monomera\*, etiamsi non sit primi ordinis, ad unum elementum reducat. Nam, ut alio loco dictum est [3], semper per reales transformationes unitarias quaelibet realis matrix  $\mathbf{B}_{ij}$  ad diagonalem  $\mathbf{b}_{ij}$  reduci potest:

$$\mathbf{V}_i^\dagger \mathbf{B}_{ij} \mathbf{V}_j = \mathbf{b}_{ij}, \quad (\text{II})$$

dummodo  $\mathbf{V}_i$  matricem  $(\mathbf{B}_{ij} \mathbf{B}_{ji})$ ,  $\mathbf{V}_j$  matricem  $(\mathbf{B}_{ji} \mathbf{B}_{ij})$  ad diagonalem reducat:

$$\begin{aligned} (\mathbf{B}_{ij} \mathbf{B}_{ji}) \mathbf{V}_i &= \mathbf{V}_i (\mathbf{b}_{ij})^2, \\ (\mathbf{B}_{ji} \mathbf{B}_{ij}) \mathbf{V}_j &= \mathbf{V}_j (\mathbf{b}_{ij})^2. \end{aligned} \quad (\text{II, bis})$$

\*  $\mathbf{B}_{ij}$  infra semper ad interactionem inter vicina monomera referetur; interactiones autem inter non vicina monomera neglegentur.

Itaque possumus assumere matricem  $\mathbf{B}_{ij}$ , cuius ordo generaliter  $n$  est (si  $n$  numerum significat orbitalium monomeris), non  $n^2$  sed  $n$  tantum elementa habere, transformationibus  $\mathbf{V}_i$  atque  $\mathbf{V}_j$  adhibitis. In plerisque casibus, unum tantum elementum matricis diagonalis  $b_{ij}$  a nullo multum differt: quod elementum tamquam mensuram interactionis vere, quamvis approximate, assumere possumus.

Matrix  $\mathbf{V}$ , quae summa directa matricum  $\mathbf{V}_i$  est,

$$\mathbf{V} = \sum \mathbf{V}_i, \tag{III}$$

transformationem unitariam eius basis, ad quam  $\mathbf{A}$  initio est relata, definit; quid exacte  $\mathbf{V}$  efficiat, ad matricem  $\mathbf{A}$  adhibita, est nunc considerandum.

## II. Casus Duorum Monomerium

Dimeres ante consideremus. Matrix  $\mathbf{A}'$  sit igitur

$$\mathbf{A}' = \begin{vmatrix} \mathbf{A}_1 + \Delta\mathbf{A}_1 & \mathbf{B}_{12} \\ \mathbf{B}_{12}^\dagger & \mathbf{A}_2 + \Delta\mathbf{A}_2 \end{vmatrix}. \tag{IV}$$

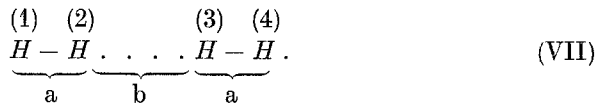
Transformatio autem  $\mathbf{V}$  erit:

$$\mathbf{V} = \begin{vmatrix} \mathbf{V}_1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{V}_2 \end{vmatrix}, \tag{V}$$

unde

$$\bar{\mathbf{A}}' = \mathbf{V}^\dagger \mathbf{A}' \mathbf{V} = \begin{vmatrix} \mathbf{V}_1^\dagger (\mathbf{A}_1 + \Delta\mathbf{A}_1) \mathbf{V}_1 & \mathbf{V}_1^\dagger \mathbf{B}_{12} \mathbf{V}_2 \\ \mathbf{V}_2^\dagger \mathbf{B}_{12}^\dagger \mathbf{V}_1 & \mathbf{V}_2^\dagger (\mathbf{A}_2 + \Delta\mathbf{A}_2) \mathbf{V}_2 \end{vmatrix}. \tag{VI}$$

Ut rem definiamus, duas hydrogeni molculas, ita iuxtapositas ut nuclei in eadem recta iaceant, fingamus:



Referentiam energiarum unitatemque ita eligamus, ut diagonalia elementa matricis  $\mathbf{A}'$  nulla sint, atque ut constans  $k$  sequentis formulae [4] sit unitas:

$$A'_{ij} = -k \frac{S_{ij}(R)}{1 - S_{ij}^2(R)} = k \eta_{ij}(R), \quad i \neq j; \tag{VIII}$$

quae autem formula, integralia superpositionis  $S_{ij}$  orbitalium  $i$  et  $j$ , quorum centra  $R$  distant, introducens, apte efficit, ut  $A'_{ij}$  possit aestimari approximate cum  $R$  mutatur.

Quibus rebus positis, matrix  $\mathbf{A}'$  dimeris (VII) huiusmodi erit:

$$\mathbf{A}' = \begin{vmatrix} 0 & \eta(a) & \eta(a+b) & \eta(2a+b) \\ \eta(a) & 0 & \eta(b) & \eta(a+b) \\ \eta(a+b) & \eta(b) & 0 & \eta(a) \\ \eta(2a+b) & \eta(a+b) & \eta(a) & 0 \end{vmatrix} \tag{IX}$$

valoribus  $\eta(R)$  in tabula I datis [in praesenti instantia,  $i$  et  $j$  semper  $1s$  orbitalia hydrogeni sunt, unde tantum  $\eta(R)$  pro  $\eta_{ij}(R)$  scribere licet].

Tabula I. *Valores elementorum extra diagonalium  $\eta$  duorum 1s hydrogeni orbitalium, quorum centra  $R$  distant. Unitas energiaram  $\sim 2.24$  eV est [2];  $a = 0.74$  Å*

$R$	$a$	$2a$	$3a$	$4a$	$5a$
$S$	0.753	0.390	0.166	0.063	0.025
$\eta$	-1.738	-0.460	-0.171	-0.063	-0.025

Sit  $b = a$ ; transformatione  $V$  adhibita, matrix  $A'$  hoc modo mutatur:

$$A' = \begin{vmatrix} 0 & -1.738 & -0.460 & -0.171 \\ & 0 & -1.738 & -0.460 \\ & & 0 & -1.738 \\ & & & 0 \end{vmatrix} \rightarrow V^\dagger A' V = \begin{vmatrix} 0.879 & -1.499 & 0 & -0.045 \\ & -0.879 & -1.863 & 0 \\ & & -0.879 & -1.499 \\ & & & 0.879 \end{vmatrix} \quad (X)$$

ubi illa elementa extradiagonalia, quae nulla sunt considerata, minora quam  $10^{-7}$  sunt. Si autem  $b = 2a$ , in quadrato extradiagonali matricis transformatae tantum elementum (2—3), quod valet  $-0.523$ , a nihilo differt; elementum enim (1—4) circa  $10^{-4}$  est.

Ut melius effectus transformationis  $V$  eiusque significatio pateat, duos calculos comparemus, calculum I ad valores propios matricis  $A'$ , calculum II ad valores propios matricis  $V^\dagger A' V$ , elemento (1—4) neglecto, perducentem. Serius apparebit (in columnis 2 et 3 Tab. II) maximum errorem tantum 3% esse, et hoc quidem fieri si  $b$  et  $a$  equales sint.

### III. Casus Generalis Polymeris Cuiusvis

Generaliter polymeres constructum e pluribus monomeribus, e.g. moleculis hydrogeni in recta iacentibus, eodem modo ac (VII) ostendit, nunc consideremus. Transformationes  $V_i$ , si matrices  $B_{ij}$  non variantur, eadem sunt ac illae, quibus in paragrapho precedente usi sumus; attamen impossibile erit, omnes matrices  $B_{ij}$  ad formam, quam in (X) habent, perducere. Cuius rei causam in hoc agnoscere licet, quod matrices  $V_1, V_2, \dots$ , e quibus  $V$  consistit, alternate cum duobus matricibus  $W_1$  et  $W_2$  coincidunt; unde, ex matricibus  $B_{ij}$ ,  $V$  adhibita,  $W_1^\dagger B_{ij} W_2$  et  $W_2^\dagger B_{ij} W_1$  alternate fiunt, quarum, quamvis  $B_{ij}$  semper eadem matrix  $B_{12}$  sit, altera tantum formam diagonalem  $b_{12}$  habet; quod ex formula sequenti clare apparet:

$$V^\dagger A' V = \begin{vmatrix} W_1^\dagger A W_1 & W_1^\dagger B W_2 & & & \\ W_2^\dagger B^\dagger W_1 & \boxed{W_2^\dagger A W_2} & \boxed{W_2^\dagger B W_1} & & \\ & \boxed{W_1^\dagger B^\dagger W_2} & \boxed{W_1^\dagger A W_1} & & W_1^\dagger B W_2 \cdots \\ & & & \vdots & \\ & & & & \dots \end{vmatrix}$$

Duplex igitur monomeres considerandum esse oportet ut concedamus; qua re autem concessa nullo modo casus plurium monomerium a casu duorum differt. Tunc enim per transformationem  $V$  matrix  $A'$  ad formam

$$\mathbf{A}'' = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \mathbf{A}_0 & \mathbf{0} & & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{A}_0 & \mathbf{0} & \\ \hline & \mathbf{0} & \mathbf{A}_0 & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & & \mathbf{0} & \mathbf{A}_0 \\ \hline \end{array} \quad (\text{XI})$$

reducetur, quibusdam parvis elementis ut antea neglectis.

Reductioni ad diagonalem matricis  $\mathbf{A}''$  methodus Cl. Vir. COULSON et RUSH-BROOKE [1] adhiberi potest; sicut autem quilibet numerus monomerium semper cum eadem forma structuraque matricis  $\mathbf{A}''$  correspondere debet, licet extrapolationem iuxtamodum adhibere, ad longioris polymeris energias (id est valores proprios maioris  $\mathbf{A}''$ ) aestimandas (vide col. III Tab. II). Extrapolationem demum ad graves errores non ducere probari potest infinitum polymeres iuxta methodum Egr. Vir. KOUBECKÝ [7] tractando, quod etiam ostendet, num revera liceat aliquot elementa matricis  $\mathbf{V}^\dagger \mathbf{A}' \mathbf{V}$  negligere, id est  $\mathbf{A}''$  pro  $\mathbf{V}^\dagger \mathbf{A}' \mathbf{V}$  considerare (vide col. IV Tab. II).

Tabula II. *Energiae orbitales polymeris linearis molecularum hydrogeni secundum varias methodos tractati*

	(1)	(2)	(2 bis)	(3)	(4)
$b = a$	+1.738	2.454 1.379	2.432 1.420	2.694 1.079	2.728 1.091
	-1.738	-0.545 -3.289	-0.569 -3.283	+0.784 -4.556	+0.749 -4.568
$b = 2a$	1.738	1.842 1.658	1.842 1.658	1.920 1.557	1.920 1.557
	-1.738	-1.318 -2.181	-1.319 -2.181	-0.874 -2.603	-0.874 -2.604

(1) Energiae orbitales monomeris.

(2) Energiae orbitales dimeris exacte tractati (calculus I huius dissertationis).

(2 bis) Idem (calculus II huius dissertationis).

(3) Limina fasciarum energiae infiniti polymeris per extrapolationem tractati (vide aequationem XII).

(4) Idem, sec. Adn. [7].

*Nota.* Extrapolatio ad polymeres infinitum ad interruptiones spurias in fasciis energiae ducit, quae tamen ita angustae sunt, ut earum non physica natura clare pateat: e.g. in fascia superiore polymeris cum  $b = a$  correspondentis, limina apud 2.386 et 2.323 apparent, quae nihil significant; si  $b = 2a$ , limina cum illis correspondentia 1.7834 et 1.7831 sunt, ideoque fasciam angustissimam definiunt; id quod ostendit interruptionem a magnitudine elementorum neglectorum pendere.

Quas res Tab. II illustrat in simplicissimo casu plurium hydrogeni molecularum\*. Ibi specialiter est notandum, quod errores ab absentia parvorum elementorum et ab extrapolatione inducti a numero monomerium pendere non videntur.

Infra ostendemus methodum in Adn. [I] propositam ad alia non simplicia polymera posse adhiberi, eodem modo ac ad polymeres molecularum hydrogeni: id est, matrices  $B_{ij}$  per transformationem  $V$  ad diagonales perductas saepe unum elementum  $r = b_{ij}^{\max}$  habere quod multo maius ceteris sit, immo adeo excellat, ut illud tamquam mensuram interactionis monomeris cum monomere possimus interpretari.

In polymere generali, sicut diximus, dimeres est considerandum, quocum e matrice  $A''$  submatrix  $A_d''$  correspondet:

$$A_d'' = \begin{vmatrix} W_1^\dagger(A_1 + \Delta A_1)W_1 & W_1^\dagger B_{12}W_2 \\ W_2^\dagger B_{21}W_1 & W_2^\dagger(A_2 + \Delta A_2)W_2 \end{vmatrix}.$$

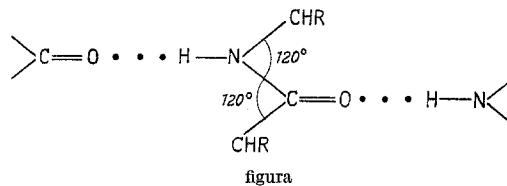
(Hic, sicut diximus,  $W_1$  et  $W_2$  tales transformationes sunt ut  $W_2^\dagger B_{12}W_1$ , certa quadam permutatione adhibita, diagonalis matrix  $b_{12}$  sit.)  $A_d''$  nova est descriptio monomeris duplicis in polymere, cui hoc est peculiare, quod eius interactiones cum vicinis monomeribus matrix  $b_{12}$  repraesentat, quae ex minimo numero elementorum non nullorum consistit, itaque unice est definita.

Physice igitur novam basim, quae ex priore per transformationem  $V$  existit, licet interpretari tamquam commixtionem orbitalium atomicorum perducentem ad electricae polaritatis orbitalia unum monomeres simplex tantum involventia, quorum interactiones cum orbitalibus eius monomeris, quod est altera pars monomeris duplicis, sunt complicatae, interactiones vero cum orbitalibus ceterorum monomerium simplices.

Ex autem orbitalibus novae basis, unum pro dimere ad interactionem maximam inter dimera ducet; adeoque, si matricis  $b_{12}$  unum tantum elementum multum a nihilo differt, interactionem duorum monomerium duobus orbitalibus tantum adscribere licet.

#### IV. Exemplum Polypeptidum

Describamus nunc calculos quos fecimus ad fascias energiae peptidum (v. fig.) determinandas. In his calculis, basim orbitalium  $\pi$  Slaterii aliorum erga alia symmetrice orthogonalium factorum adhibuimus; cum autem coniugatio inter



unitates NCO, quam Egr. Vir. EVANS et GERGELY consideraverant [5], minime contribuisset energiae catenae, quid maior coniugatio efficeret investigavimus, effectum hydrogenici pontis tractando tamquam si existeret ex coniugatione orbitalium  $2p$  hydrogeni [11].

\* In Tab. II integralia superpositionis neglecta sunt; quae si introduxissemus, fasciae superiores latiores, non angustiores quam fasciae inferiores essent [11].

Tabula III. *Valores proprii matricum  $B_{12}^\dagger B_{12}$  cum diversis unitatibus correspondentium*

NCOH	HNCO	COHN	OHNC
27.99	19.03	20.00	44.78
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	10.75	11.19
$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$4 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$

Si elementa matricis Hamiltonianae ad basim supra definitam relatae methodo MO-SCF calculamus, catenam quattuor monomerium considerantes, matrices centrales tanquam matrices monomerium "in situ" eorumque interactionis in longissima catena sumi possunt.

Nova tamen quaestio hic apparet, quae inter unitates NCOH, HNCO, COHN, OHNC tamquam monomeres sit consideranda. Ut eam solvamus, matrices  $B_{12}^\dagger B_{12}$  cum quattuor casibus correspondentes ad diagonales secundum aequationem (II, bis) reducamus: elementa matricum  $(b_{12})^2$  ita obtenturam Tab. III indicat; e qua apparet unitatem NCOH seligendam esse, si unum tantum elementum sit in  $b_{12}$  servandum. Tunc enim id elementum matricis  $b_{12}$ , quod maximum valorem absolutum habet,  $b_{12}^{\max} = -5.291$  eV est; cetera autem elementa eiusdem matricis non maiora sunt absolute quam illae inter non vicinas atomos interactiones, quas omnes solent negligere.

Tab. IV, tandem, quod ex calculo efficitur monstrat. Calculus autem ita perductus est. Methodus citata [I], ad matricem (XI) adhibita, dat inaequationem:

$$(a - r^2d)^2 - 4r^2(bc - ad) < 0, \quad (\text{XII})$$

ubi  $a$  est determinans matricis  $A_0 - eI$ , valoribus propriis  $e$  vocatis;  $b, c, d$ ,

Tabula IV. *Energiae orbitales polypeptidum. Vide etiam Adn. [II] et Tab. II*

1	2	3	4
	+ 6.087	+14.110	+14.117
		+ 2.477	+ 2.441
1.244	+ 1.595	+ 1.258	+ 1.294
	+ 0.504	- 0.343	- 0.345
-12.681	-12.227	-12.495	-12.456
	-13.214	-12.719	-12.786
-15.052	-14.815	-15.081	-15.036
	-15.771	-15.989	-16.014

- (1) Energiae orbitales monomeris.
- (2) Energiae orbitales dimeris exacte tractati (calculus I huius dissertationis).
- (3) Limina fasciarum energiae infiniti polymeris per extrapolationem tractati (vide aequationem XII).
- (4) Idem, sec. Adn. [7].



determinantia sunt earum matricum, quae ex  $A_0$  existunt tum, cum vel prima linea primaque columna, vel ultima linea ultimaque columna, vel utraeque lineae columnaeque supprimuntur. Ex inaequatione (XII) valores proprii  $e$ , qui limina sunt fasciarum energiae, inveniri possunt, aequatione gradus  $4n$  resoluta (quod minimis erroribus fieri potest, postquam  $A_0$  ad diagonalem reducta est).

Possimus nunc quaestionem solvere, quomodo ex dipeptide ad polymeres infinitum energiae orbitales varientur, et quid absentia parvorum elementorum matricis  $b_{12}$  efficiat, energias per nostram methodum obtentas cum energiis obtentis per methodum in Adn. [7] propositam comparando, eodem modo ac in Tab. II pro hydrogenicis catenis fecimus.

In Tab. IV plures casus comparantur: calculi ad pauca polymera spectantes, vel directe vel secundum formulam (XII) perducti; calculi ad infinita polymera spectantes, vel secundum (XII) vel secundum Adn. [7] perducti. Comparatio ostendit neque absentiam parvorum elementorum quae neglecta sunt, neque extrapolationem ad magnos errores ducere.

Exemplum peptidicae catenae proprietates utilitatemque methodi hic propositae bene illustrat; quae praecipue in hoc consistunt, quod, illa methodo, perturbatio valorum energiae monomeris a proximitate aliorum monomerium inducta velut functio unius quantitatis  $b_{12}^{\max}$  tractari potest, quamvis non sine approximatione, et quod generalius simplicissima forma matricis interactionis monomerium cum monomeribus praebere potest.

Quid autem physice status monomeris in situ, transformatione  $V$  adhibita, significet, et quid investigatio mutationis energiarum, interactione mutante, possit docere, alio loco, aliis certis exemplis dicemus, non desperantes fore ut lectores ipsos huius dissertatiunculae propositiones et exempla, quamvis minima, ad novas inventiones stimulent.

Gratias agimus Cl. Vir. RAPHAELI DEL RE, qui nos, quod ad usum linguae latinae attinet, consilio benigne adiuvit.

### Adnotationes

- [1] COULSON, C. A., et R. S. RUSHBROOKE: Proc. Cambridge philos. Soc. **44**, 272 (1948).
- [2] DAUDEL, R., R. LEFEBVRE, et C. MOSER: Quantum Chemistry. New York: Interscience Publishers 1959.
- [3] DEL RE, G.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 188 (1963).
- [4] DEL RE, G.: Electronic Aspects of Biochemistry, p. 227. New York: Academic Press 1964.
- [5] EVANS, M. G., et J. GERGELY: Biochim. biophys. Acta **3**, 188 (1949).
- [6] FORCELLINI, A.: Monomeres et polymeres: Totius Latinitatis Lexicon, p. 168, Prati 1868.
- [7] KOUTECKY, J., et R. ZAHRADNIK: Coll. Czechoslov. chem. Commun. **25**, 811 (1960).
- [8] LADIK, J.: Acta physica Acad. Sci. hung. **15**, 287 (1963).
- [9] MULLIKEN, R. S.: J. Chim. physique **46**, 675 (1949).
- [10] SUARD, M., G. BERTHIER, et B. PULLMAN: Biochim. biophys. Acta **52**, 254 (1961).
- [11] SUARD, M.: J. Chim. physique **62**, 89 (1965).

Prof. Dr. G. DEL RE  
Gruppo Chimica Teorica del CNR  
Via Cornelio Celso 7  
Roma, Italia