

### *Commentationes*

## Die Bestimmung von Orbitalreihenfolgen in symmetrischen Molekülen auf Grund der Topologie und Struktur

HANS-HERBERT SCHMIDTKE

Cyanamid European Research Institute, 1223 Cologny, Genf, Schweiz

Eingegangen am 14. August 1967

Group theory supplies the number and the degeneracies of orbital terms in a symmetrical molecule. The order of orbital energies is determined by the topology (incidence) and structural properties (conformation) of the molecule. Fundamental definitions of the topological and structural matrices are given and their relations to phenomenological properties are discussed. Symmetry and molecular structure can only be represented in a bi-unique way by the structural matrix if topologically equivalent symmetries are considered as not essentially different. The method is illustrated for a tetrahedron and some applications are mentioned.

Die Gruppentheorie liefert die Anzahl und den Entartungsgrad der Orbitalterme eines symmetrischen Moleküls. Die Reihenfolge von Orbitalenergien läßt sich auf Grund der Topologie (Inzidenzeigenschaften) und Molekülstruktur (Konformation) bestimmen. Grundsätzliche Probleme der topologischen Matrix und der Strukturmatrix und Zusammenhänge mit phänomenologischen Eigenschaften werden besprochen. Symmetrie- und Molekülstruktur können nur dann umkehrbar eindeutig durch die Strukturmatrix dargestellt werden, wenn topologisch äquivalente Symmetrien nicht als wesentlich verschieden angesehen werden. Das Verfahren wird am Beispiel eines Tetraeders demonstriert und einige Anwendungsbereiche aufgezeigt.

La théorie des groupes permet de trouver le nombre et les dégénérescences des niveaux des orbitales dans les molécules symétriques. La succession des énergies des orbitales est déterminée par les propriétés topologiques (incidence) et structurales de la molécule. Les problèmes fondamentaux associés aux matrices topologiques et structurales ainsi que leur lien avec les propriétés phénoménologiques sont discutés. La symétrie et la structure moléculaire ne peuvent être représentés que d'une façon bilatérale par la matrice de structure, si les symétries topologiquement équivalentes ne sont pas considérées comme étant essentiellement différentes. La méthode est décrite pour le tétraèdre et quelques applications sont mentionnées.

### Einleitung

Die Aufgabe der Theorie ist es nicht nur, die experimentellen Ergebnisse durch immer aufwendigere Rechnungen beliebig gut zu reproduzieren, sondern sie sollte daneben auch bemüht sein, Zusammenhänge aufzuzeigen, die zwischen den beobachteten Phänomenen und deren physikalischen Ursachen bestehen. Bekanntlich lassen sich eine Reihe von Eigenschaften eines symmetrischen Moleküls auf die Punktsymmetrie der Kerne zurückführen. Die in diesem Fall relevanten Aussagen der Gruppen- und Darstellungstheorie (Zahl der Termniveaus, Entartungsgrad usw.) sind zwar eindeutig und exakt richtig, aber in der Regel nicht sehr ergiebig. Dadurch ist der Aussagewert von solch reinen Symmetriebetrachtungen relativ

begrenzt. Es besteht mithin der Wunsch, über den Informationsbereich der Gruppentheorie hinaus weitere Resultate zu erhalten, die nach Möglichkeit exakt oder zumindest im Rahmen einer gegebenen, wohl definierten Theorie richtig sind.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Reihenfolge von Orbitalenergien im Termschema für hochsymmetrische Moleküle zu bestimmen, die die Gruppentheorie allein nicht liefern kann. Dadurch wird dem reinen Symmetrieproblem ein energetischer Aspekt hinzugefügt. Im allgemeinen liegt aber jeder Energieberechnung — und das gilt besonders für Mehrelektronenprobleme — ein wellenmechanisches Näherungsverfahren zugrunde. Es ist also zu erwarten, daß Aussagen über Orbitalreihenfolgen, die in dieser Arbeit besprochen werden sollen, nicht wie die der Gruppentheorie exakt gültig und von der verwendeten Theorie unabhängig, sondern nur im Rahmen eines Näherungsverfahrens uneingeschränkt richtig sind. Dies Problem ist eng verknüpft mit Fragen, die die Definition von Orbitalen (Einklektronenniveaus) in Mehrelektronensystemen betreffen.

Vor einiger Zeit sind im Rahmen der Hückel-Theorie Orbital schemata von  $\pi$ -Elektronensystemen aus ihren topologischen Eigenschaften (gemeint ist hier die Verbundenheit der Atome im Molekül) abgeleitet worden [1, 2]. Kürzlich wurde über eine Erweiterung dieses Verfahrens auf die allgemeine (elektronenwechselwirkungsfreie) Theorie der Molekülzustände (MO-LCAO) berichtet [3]. Die Wechselwirkung der Atome im Molekül ist in diesem Falle darstellbar durch einen Graphen und durch die dazugehörige Matrix. Mit Hilfe der Methode lassen sich Orbitalfolgen für eine Reihe symmetrischer Moleküle mit gleichen Atomen angeben, die im Rahmen der einfachen MO-LCAO-Theorie Gültigkeit haben [4]. Es stellt sich die Frage, ob die so bestimmten Orbitalreihenfolgen auch im Rahmen einer Theorie erhalten bleibt, die die Elektronenwechselwirkung in guter Näherung explizite berücksichtigt und in der sich jedes Elektron in einem selbstkonsistenten Feld aller anderen Elektronen (SCF) bewegt. Eine Diskussion dieses Problems läßt sich auf Grund gruppentheoretischer, topologischer oder struktureller Gesichtspunkte nicht führen, da der Begriff des SC-Feldes und dessen Stärke der Natur nach auf energetischen Effekten beruht. Jedoch weiß man aus der Erfahrung, daß *ab initio* MO-SCF- und einfache MO-LCAO-Rechnungen bemerkenswerte Übereinstimmungen liefern hinsichtlich Orbitalreihenfolgen, der Knotenebenen der Wellenfunktionen, der Molekülstruktur und anderes mehr [5]. Deshalb ist zu erwarten, daß Vorhersagen über Orbitalfolgen, die auf Grund topologischer und struktureller Überlegungen gemacht werden, auch noch für SCF-Orbitale Gültigkeit haben. In der Tat wird dies für eine Reihe hochsymmetrischer Moleküle bestätigt, die mit Hilfe eines SCF-Verfahrens mit analytischen Funktionsansätzen berechnet wurden. Darüber wollen wir jedoch an anderer Stelle berichten [6].

In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst einige grundsätzliche Probleme der topologischen Matrix und der Strukturmatrix besprochen werden. Dies betrifft vor allem Fragen über die Eindeutigkeit der Darstellung von Symmetrie und Molekülstruktur. Außerdem werden Fragen über die Zusammenhänge zwischen gewissen phänomenologischen Eigenschaften und der Molekültopologie und der Struktur behandelt. Schließlich wird das Verfahren am Beispiel eines tetraedrischen Moleküls (Symmetriegruppe  $T_d$ ) eingehend durchgesprochen und einige Anwendungsbereiche aufgezeigt.

### Topologie und Struktur

Die Topologie ist die Lehre von jenen Eigenschaften einer Figur, die bei einer Deformation invariant bleiben [7]. Topologisch äquivalent sind alle die Figuren, die durch kontinuierliche Transformationen umkehrbar eindeutig ineinander übergeführt werden können. Zur Beschreibung topologischer Eigenschaften eines Moleküls betrachten wir Netze, die durch Punkte (Atome) und Verbindungen (Bindungen oder andere atomare Wechselwirkungen) definiert sind. Die Eigenschaft, die uns vor allem interessiert, ist also die Gesamtheit der Verbindungen (Verbundenheit), die zwischen einer Menge von Punkten gezogen sind. Eine solche topologische Situation läßt sich etwa durch einen Graphen [4] oder durch die zugehörige Inzidenzmatrix [2] darstellen. Zum Beispiel hat das Vierbein in Fig. 1 ebenso wie alle anderen durch Deformation daraus hervorgehenden Figuren eine 5-dimensionale Inzidenzmatrix, die nur dort von Null verschiedene Elemente — etwa Eins-Elemente — hat, wo die Enden einer Verbindung mit zwei Punkten inzident sind. Diese Definition enthält also keine geometrischen Eigenschaften der Figur und ist von einer gegebenenfalls vorhandenen Symmetrie unabhängig. Dieselbe Matrix wurde in der Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme als topologische Matrix bezeichnet [8]. Es ist jedoch konsequenter, von einer Inzidenzmatrix zu sprechen, da die Topologie auch andere Eigenschaften einer Figur als nur die Verbundenheit beinhalten kann.

Natürlich läßt sich für jedes Molekül eine Inzidenzmatrix angeben. Diese beschreibt im allgemeinen nicht gleichzeitig auch die Symmetrie des Moleküls [3, 4], wie es bei den in der Regel ebenen  $\pi$ -Elektronensystemen der Fall ist. Brauchbare Aussagen über Orbitalschemata lassen sich naturgemäß nur dann machen, wenn die Symmetrie in der betreffenden Matrix richtig wiedergegeben ist, und zwar nach Möglichkeit in umkehrbar eindeutiger Weise. Diese Forderung erfüllt nur eine speziellere Matrix, die neben den Inzidenzeigenschaften auch die Symmetrie des Problems beschreibt. Beim Aufsuchen einer solchen Matrix müssen demgemäß neben der topologischen auch geometrische Eigenschaften des Moleküls (das sind Kernabstände, Valenzwinkel) herangezogen werden. Durch die Geometrie ist gleichzeitig die Symmetrie eines Moleküls bestimmt. Die Verbundenheit der Atome in einem Molekül und dessen Symmetrie nennen wir, wenn einmal von der Verteilung der Atome auf die Punkte des Netzes abgesehen wird, die Struktur des Moleküls. Eine Matrix, die umkehrbar eindeutig beide Eigenschaften (Verbundenheit und Symmetrie) richtig wiedergibt, sei dann die zu dieser Struktur gehörige Strukturmatrix. Die Symmetrie einer Matrix ist durch die Permutationseigenschaften ihrer Zeilen und Spalten gegeben. Eine Matrix und ein Körper hat dieselbe Symmetrie, wenn die Permutationen der Matrix gleich der Gruppe aller Permutationen ist, die den Symmetrieoperationen des Körpers entsprechen. Eine notwendige Bedingung für die gesuchte Strukturmatrix  $\mathbf{N}$  ist ihre Vertauschbarkeit mit allen Permutationsmatrizen  $\mathbf{G}$ , die zur Punktgruppe  $G$  des Moleküls gehören:

$$[\mathbf{G}, \mathbf{N}] = 0. \quad (1)$$

Diese Bedingung ist noch nicht hinreichend. Vielmehr ist zusätzlich zu fordern, daß die Strukturmatrix nicht noch mit anderen Matrizen vertauschbar ist, die nicht zu der gegebenen Gruppe  $G$  gehören. Gibt es solche zusätzlichen Matrizen

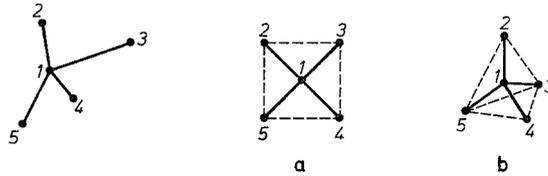


Fig. 1. Vierbein, symmetrielos bzw. mit quadratischer (a) und tetraedrischer (b) Symmetrie

bzw. Operationen, dann hat die betreffende Matrix eine Struktur höherer Symmetrie. Die Gruppe  $G$  ist in diesem Fall Untergruppe einer größeren Gruppe.

Zum Beispiel nehme das Vierbein Fig. 1 einmal quadratische Symmetrie  $D_{4h}$ , das andere Mal Tetraedersymmetrie  $T_d$  an. Die zu beiden Figuren gehörende Inzidenzmatrix ist jedoch nur Strukturmatrix des Tetraeders, denn die Gruppe aller mit dieser Inzidenzmatrix vertauschbaren Permutationen (von vier Dingen — die Punkte 2 bis 5) ist isomorph mit der Symmetriegruppe des Tetraeders.

Es besteht die Frage, ob es möglich ist, die oben definierte Strukturmatrix in umkehrbar eindeutiger Weise einer bestimmten Symmetrie zuzuordnen. Man kann an Hand eines Beispiels leicht zeigen, daß ein und dieselbe Strukturmatrix zu zwei verschiedenen Symmetrien gehören kann. Die beiden Symmetriegruppen sind dann aber isomorph. Wir gehen aus von einem einfachen Quadrat (Fig. 2), biegen dasselbe entlang einer Diagonalen und lassen die ganze Figur gleichzeitig in der Weise schrumpfen, daß die beiden Diagonalen gleich lang bleiben. Dadurch wird aus dem Quadrat (Gruppe  $D_{4h}$ ) ein längs einer zweizähligen Achse gestauchtes Tetraeder (Gruppe  $D_{2d}$ ). Beide Figuren haben die gleiche Strukturmatrix, nämlich

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \varkappa & 1 \\ 1 & 0 & 1 & \varkappa \\ \varkappa & 1 & 0 & 1 \\ 1 & \varkappa & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

in der  $\varkappa$  ein Parameter ist mit  $0 \leq \varkappa < 1$ . Es läßt sich leicht nachprüfen, daß diese Matrix mit den Permutationsmatrizen vertauschbar ist, die zu den Gruppen  $D_{4h}$  oder  $D_{2d}$  gehören. Wegen der Identität gewisser Operationen „entartet“ die Punktsymmetriegruppe des Quadrates von  $D_{4h}$  zu  $D_4$ . Da allen Elementen aus  $D_4$  umkehrbar eindeutig Elemente aus  $D_{2d}$  zugeordnet werden können, sind beide Gruppen isomorph, d. h. sie haben die gleiche abstrakte Gruppe. Ebenso ist etwa die Gruppe des regulären 6-Ecks  $D_6$  mit der Gruppe eines in analoger Weise längs der Diagonalen verbogenen 6-Ecks  $D_{3d}$  äquivalent. Isomorphe Gruppen, die die Symmetrie von Körpern beschreiben, welche durch Deformation ineinander überführt werden können, nennen wir *topologisch äquivalent*. Die Struktur eines Moleküls ist dann in umkehrbar eindeutiger Weise auf die Strukturmatrix abbildbar, wenn topologisch äquivalente Gruppen nicht als wesentlich verschieden angesehen werden. Da die Zahl der Permutationen der Zeilen und Spalten stets endlich ist (nämlich  $n!$ , wenn  $n$  die Dimension der Matrix ist), läßt sich immer die Symmetrie einer Strukturmatrix durch Untersuchung ihrer Permutationseigenschaften in einfacher Weise bestimmen.

Wenn im Laufe der Deformation des Quadrates (Fig. 2) die Länge der Diagonalen gleich der der Seiten wird [d. h.  $\varkappa = 1$  in der Strukturmatrix  $\mathbf{N}$  Gl. (2)], liegt

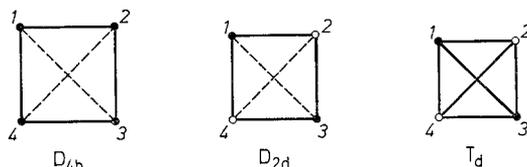


Fig. 2. Vier Punkte und deren Verbundenheit in quadratischer Anordnung  $D_{4h}$ , als gestauchtes Tetraeder  $D_{2d}$  und mit Tetraedersymmetrie  $T_d$

eine völlig andere Situation, nämlich Tetraedersymmetrie vor. Diese Matrix ist invariant gegenüber allen  $4!$  Permutationen der vier Tetraederpunkte. Die Eigenwerte der Strukturmatrizen für die drei besprochenen Symmetrien sind:

$$\begin{array}{llll}
 & D_{4h} & D_{2d} & T_d \\
 \varrho_1 & = 2 + \kappa & (a_{1g}) & (a_1) & \varrho_1 = 3 & (a_1) \\
 \varrho_{2,3} & = -\kappa & (e_u) & (e) & \varrho_{2,3,4} = -1 & (t_2) \\
 \varrho_4 & = -2 + \kappa & (b_{2g}) & (b_2) & & 
 \end{array} \quad (3)$$

Wegen der Gruppenisomorphie und der Identität der Strukturmatrizen unterscheidet sich das Eigenwertspektrum der Symmetrien  $D_{4h}$  und  $D_{2d}$  nur durch die Termbezeichnungen. Die Zahl der Terme, ihr Entartungsgrad und die Orbitalreihenfolge  $a_{1g} < e_u < b_{2g}$  sind für beide Symmetrien die gleichen. Das vorliegende Beispiel beschreibt eine typisch topologische Situation: im Laufe der Deformation einer Figur bleibt eine Reihe von Eigenschaften invariant. Die gleiche Orbitalreihenfolge in beiden Symmetrien ist somit eine Folge der gemeinsamen Topologie beider Figuren. Die Orbitalbasis ist in diesem Fall nicht durch die Symmetriegruppe, sondern durch die Topologie (Inzidenz) bestimmt. Die Orbitalreihenfolge liefert zusammen mit der Anzahl der Elektronen, die nach dem Aufbauprinzip in die Orbitale von unten her eingefüllt werden, die Elektronenkonfiguration eines Moleküls. Diese bestimmt wiederum die zu erwartenden Mehrelektronenterme des Grund- und der ersten angeregten Zustände, die für die Interpretation von Spektren und der magnetischen Eigenschaften in Frage kommen. Die topologische Betrachtungsweise erlaubt es also, Vorhersagen über gewisse Moleküleigenschaften zu machen, ohne daß eine explizite Berechnung von Energiegrößen dazu notwendig wäre. Es steht ferner zu erwarten, daß auch die Form der Spektren für gewisse Moleküle mit gleichartiger Topologie identisch ist. Mit der Form eines Spektrums ist die Anzahl der Banden und eventuell der relative Abstand dieser Banden im Spektrum gemeint. Die genaue Lage und die Intensitäten der Banden ergeben sich aus dem energetischen Teil des Problems.

Es sei weiter darauf hingewiesen, daß die Knotenregel automatisch eine Folge der Struktureigenschaften (d. h. Symmetrie und Inzidenz) eines Moleküls ist. Bekanntlich besagt diese Regel, daß knotenlose Molekülorbitale im Energieschema am tiefsten liegen, gefolgt von Zuständen mit wachsender Anzahl von Knoten, die energetisch destabilisierend wirken. Diese Regel ergibt sich auf Grund der Erfahrung, die bei Rechnungen an Molekülen mit gleichen Atomen gemacht wurden. Aus der Strukturmatrix läßt sich leicht ersehen, daß die totalsymmetrische Linearkombination den energetisch tiefsten Orbitalzustand liefert. Und zwar ist in einem Molekül aus gleichen Atomen in topologisch äquivalenter Anordnung [4] die Summe der Strukturmatrixelemente einer Zeile oder Spalte für alle Zeilen und

Spalten identisch und zwar gleich dem größten Eigenwert der Matrix

$$\varrho_{\max} = \sum_j a_{ij} \quad \text{für jedes } i. \quad (4)$$

Dieser Eigenwert repräsentiert das tiefste Orbitalniveau und gehört zur total-symmetrischen Darstellung. Alle anderen dazu orthogonalen Linearkombinationen müssen dann Knoten besitzen. Und zwar wächst die Knotenzahl mit steigender Orbitalenergie. In folgendem geben wir Orbitalreihenfolgen zusammen mit ihren Knotenzahlen (in Klammern) an, wie sie sich aus der topologischen Betrachtungsweise ergeben:

$$\begin{aligned} D_{4h}(D_{2d}): & a_{1g}(0) < e_u(1) < b_{2g}(2) \\ T_d: & a_1(0) < t_2(1) \\ O_h: & a_{1g}(0) < t_{1u}(1) < e_g(2) \\ D_{3h}: & a'_1(0) < a''_2(1) < e'(1) < e''(2) \quad (\text{trig. Prisma}) \\ D_6: & a_1(0) < e_1(1) < e_2(2) < b_1(3). \end{aligned} \quad (5)$$

Die destabilisierende Wirkung von Knotenlinien rührt von der Eigenschaft der Strukturmatrix und der mit ihr verbundenen Orthogonalitätsbedingung für die Funktionen her, sie ist keine unmittelbare Folge der erhöhten kinetischen Energie, wie gelegentlich angenommen wird (vgl. [9]). Die kinetische Energie erhält dort ihre wesentlichen Energiebeiträge, wo die Krümmung der Wellenfunktion und der Funktionswert gleichzeitig groß sind, insbesondere also in der Nähe der Kerne, wo die Funktion in der Regel ausgeprägte Bögen hat.

Der Wertbereich von  $\kappa$  in der Strukturmatrix ist weiteren Einschränkungen unterworfen. Setzen wir etwa  $\kappa = 0$ , dann bleibt zwar die Symmetrie der Strukturmatrix in den meisten Fällen erhalten [etwa wie beim Quadrat Gl. (2)], jedoch ist in diesem Fall der physikalische Geltungsbereich der Matrix begrenzt. Dies erklärt sich wie folgt. Offensichtlich läßt sich die Strukturmatrix so wählen, daß sie mit der Überlappungsmatrix, das ist die Matrix der Überlappungsintegrale zwischen allen Atomfunktionen, wie folgt zusammenhängt:

$$\mathbf{S} = \mathbf{1} + \mathbf{SN}, \quad (6)$$

wo  $\mathbf{1}$  die Einheitmatrix bedeutet und  $S$  ein charakteristisches Überlappungsintegral ist (etwa das größte zwischen zwei direkten Nachbaratomen). Bekanntlich gelten gewisse einschränkende Bedingungen für solche Überlappungsmatrizen. Sie dürfen keine verschwindende oder negative Eigenwerte haben, wenn eine linear unabhängige Funktionenbasis existieren soll. Dies hat gewisse Konsequenzen für die Wahl der Parameter in der Strukturmatrix. Die Eigenwertbedingung der Matrix Gl. (6) lautet

$$\begin{aligned} |\mathbf{S} - \mathbf{1}\lambda| &= |\mathbf{SN} - \mathbf{1}(\lambda - 1)| = 0, \quad \text{d. h.} \\ |\mathbf{N} - \mathbf{1}\frac{\lambda - 1}{S}| &= 0 \quad \text{für } S \neq 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Mit  $\varrho = (\lambda - 1)/S$  ist das die Eigenwertgleichung der Strukturmatrix. Wenn die Überlappungsmatrix nur positive Eigenwerte haben darf, muß gelten

$$1 + S\varrho > 0. \quad (8)$$

Da die Strukturmatrix in der Regel auch negative Eigenwerte  $\varrho$  hat, muß stets gelten

$$S < |\varrho_{\min}|^{-1}, \quad (9)$$

wo  $\varrho_{\min}$  der kleinste, d. h. der negativste Eigenwert der Strukturmatrix ist. Bei der Wahl der Strukturmatrix nach Gl. (6) liegt nur dann eine physikalisch sinnvolle Orbitalbasis zugrunde, wenn das größte Überlappungsintegral  $S$  und der niedrigste Eigenwert  $\varrho_{\min}$  der Strukturmatrix die Gl. (9) erfüllen\*.

Wählt man anstelle von Atomorbitalen andere Basisfunktionen, etwa einen Satz von Hybridfunktionen, so liefert die zugehörige Strukturmatrix Orbitalreihenfolgen von äquivalenten Orbitalen, die an einer Reihe von Symmetrien studiert wurden [12, 13]. In diesem Fall geht die Inzidenz von Seiten oder Flächen des Symmetriekörpers in die Strukturmatrix ein. Im Vergleich zur Struktur-

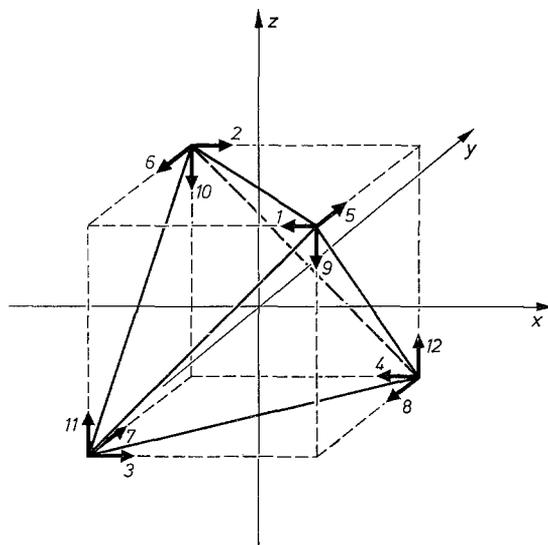


Fig. 3. Wahl des Koordinatensystems und der  $p$ -Funktionen auf den Eckpunkten eines Tetraeders

matrix der Atomorbitale gibt es interessante Analogien. Da die sechs Kanten des Tetraeders gleiche Inzidenzeigenschaften wie die Ecken eines Oktaeders oder die Flächen eines Würfels haben, gehört zu all diesen Fällen die gleiche Strukturmatrixform. Ebenso transformieren sich die vier Eckpunkte eines Tetraeders wie ihre Flächen. Die Strukturmatrix, welche aus der Basis der dreizentrierten Flächenorbitale eines Tetraeders resultiert, ist also identisch mit der Matrix, die sich aus den Atomorbitalen ergibt. Weiter transformieren sich die acht Flächenorbitale eines Oktaeders genau so wie die Ecken eines Würfels, nämlich nach  $a_{1g}$ ,  $a_{2u}$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{2g}$ . Die zwölf Kanten eines Oktaeders oder eines Würfels transformieren sich wie die Ecken eines Kubo-Oktaeders, nämlich nach  $a_{1g}$ ,  $e_g$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{2g}$ ,  $t_{2u}$  [14]. In allen Fällen führen gleiche Transformations- und Inzidenzeigenschaften zu gleichen Strukturmatrixformen. Auf solche Äquivalenzen wollen wir jedoch hier nicht weiter eingehen.

\* Diese Bedingung ist im Zusammenhang mit der erweiterten Hückeltheorie von Bedeutung [10]. Der Schluß von HOFFMANN und LIPSCOMB [11], daß  $S$  stets kleiner als  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{5}$  usw. sein muß für vier bzw. fünf nächste Atomnachbarn, ist für dreidimensionale Moleküle falsch, da die Ruedenbergsche Beweisführung nur für alternierende  $\pi$ -Elektronensysteme gilt.

### Das Tetraeder

In folgendem sei das vorliegende Verfahren am Beispiel des Tetraeders eingehend besprochen, das in den vorhergehenden Veröffentlichungen nicht näher diskutiert wurde [3, 4]. Für einfache  $\sigma$ -Wechselwirkungen (d. h. eine Funktion auf jedem Zentrum) zwischen den vier Atomen ist das Ergebnis Gl. (3), das sich aus der Strukturmatrix ergibt, trivial. Von der Gruppentheorie wissen wir, daß die Energieterme zu den irreduziblen Darstellungen  $a_1$  und  $t_2$  gehören. Da die total-symmetrische Darstellung einen positiven Eigenwert hat, folgt nach der Diagonalsummenregel und dem Entartungsgrad der Terme (oder aus dem Schwerpunktsatz)  $\varrho(a_1) = 3$  und  $\varrho(t_2) = -1$ . Komplizierter sind die Verhältnisse, wenn die Atomorbitale in den Tetraedereckpunkten  $p$ -Funktionen sind. Wählen wir die drei  $p$ -Funktionen ( $p_x, p_y, p_z$ ) an jeder Ecke so, wie es in Fig. 3 dargestellt ist, dann wird die zugehörige  $3 \cdot 4 = 12$  dimensionale Strukturmatrix

$$N = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & \kappa & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & \kappa & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & \kappa & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \kappa & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \kappa & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & \kappa & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \kappa & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & \kappa & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \kappa & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & \kappa & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & \kappa \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & \kappa & 0 \end{bmatrix} \quad (10)$$

besonders einfach. Das Matrixelement 1 beschreibt eine Wechselwirkung, die zur Hälfte aus  $\sigma$ - und zur anderen Hälfte aus  $\pi$ -Wechselwirkungen besteht. Der Parameter  $\kappa$  bedeutet eine reine  $\pi$ -Wechselwirkung. Damit ist  $\kappa$  ein dimensionsloser Parameter in den Grenzen  $0 < \kappa < 1$ . Eine Null steht an den Stellen schwacher Wechselwirkung, für die das Überlappungsintegral zwischen den betreffenden Atomfunktionen wegen der durchlaufenden Knotenflächen Null ist. Wegen der hohen Symmetrie des Körpers ist die Summe aus den Matrixelementen einer Spalte oder einer Zeile jeweils gleich, und zwar dem Eigenwert der totalsymmetrischen Linearkombination. Das Eigenwertspektrum der Matrix Gl. (10) ist

$$\begin{aligned} \varrho(a_1) &= 4 + \kappa \\ \varrho(e) &= 1 + \kappa \\ \varrho(t_1) &= -1 - \kappa \\ \varrho(2 t_2) &= -\frac{1}{2} \pm \sqrt{4 \frac{1}{4} - 3\kappa + \kappa^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Die zugehörigen Eigenvektoren bestimmen sich aus den Symmetriefunktionen, die sich aus der Lit. [15] mit Hilfe der Transformation

$$\begin{aligned} p_\sigma &= \sqrt{\frac{1}{3}} (p_x + p_y + p_z) \\ p_{\pi_x} &= -\sqrt{\frac{1}{6}} p_x + \sqrt{\frac{2}{3}} p_y - \sqrt{\frac{1}{6}} p_z \\ p_{\pi_y} &= \sqrt{\frac{1}{2}} (-p_x + p_z) \end{aligned} \quad (12)$$

errechnen. Da die Strukturmatrix kein Diagonalelement speziell auszeichnet, sind

ihre Wurzeln nur dann ein quantitatives Maß für die Orbitalenergien, wenn die Diagonalelemente  $H_{\sigma\sigma}$  und  $H_{\pi\pi}$  der Energiematrix für  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkungen gleich sind. Für verschiedene Diagonalelemente bleibt jedoch die durch die Strukturmatrix bestimmte Orbitalreihenfolge erhalten, wenn  $|H_{\sigma\sigma} - H_{\pi\pi}|$  kleiner als das Nichtdiagonalelement  $|H_{xy}|$  ist. Dies ist für Moleküle mit gleichen Atomen stets hinreichend gut erfüllt, wie sich bei einem Vergleich der betreffenden Coulomb- und Resonanzintegrale zeigen läßt. Deshalb kann die Strukturmatrix nur Aussagen über Reihenfolgen von Orbitalen und nicht über Differenzen von Orbitalenergien machen.

Die aus Gl. (11) resultierende Orbitalreihenfolge für  $p$ -Funktionensysteme lautet dann

$$a_1 < t_2 < e < t_1 < t_2. \quad (13)$$

Mit wachsenden  $\pi$ -Bindungseffekten (ab  $\kappa > \frac{1}{3}$ ) kehrt sich die Reihenfolge von  $t_2$  und  $e$  um. Dagegen bleibt die Reihe aller anderen Orbitalenergien unverändert. Bei zusätzlicher Berücksichtigung von  $s$ -Funktionen ( $a_1 < t_2$ ) ergibt sich eine Folge, die mit der von Rechnungen am  $B_4H_4$  [11] identisch ist. Das Ergebnis stimmt dagegen nur bedingt mit den Vorhersagen von KETTLE [13] überein, die auf der Basis von äquivalenten Hybridorbitalen gemacht wurden. SCF-Rechnungen mit einer Gaußfunktionsbasis, durchgeführt am gleichen Molekül [6], bestätigt die auf Grund der Inzidenz zwischen Atomorbitalen bestimmte Reihenfolge Gl. (13). Dasselbe gilt auch für die Orbitalreihenfolge in einem Oktaeder, die in entsprechender Weise bestimmt wurde [3]:

$$a_{1g} < t_{1u} < t_{2g} < t_{2u} < t_{1g} = e_g < t_{1u}. \quad (14)$$

### Anwendbarkeit

Der Anwendungsbereich solcher auf Grund topologischer Eigenschaften bestimmten Orbitalfolgen ist vielseitig. Neben der schon oben erwähnten Nützlichkeit bei der Interpretation von Spektren und der magnetischen Eigenschaften lassen sich vor allem Aussagen über die Orbitalstruktur [12, 13] oder Voraussagen über die Stabilität von symmetrischen Molekülen machen. Zum Beispiel befinden sich alle Elektronen der hypothetischen Moleküle  $B_4H_4$ ,  $B_4H_4^{2-}$  oder  $C_4H_4$  in bindenden Orbitalen, für die die Eigenwerte der Strukturmatrix  $\rho > 0$  sind. Diese Eigenschaft weist auf eine mögliche Existenz dieser Moleküle hin. Das gleiche Argument gilt für Moleküle wie Cuban [16, 17] oder hochsymmetrische Borhydride wie  $B_{10}H_{10}^{2-}$  und  $B_{12}H_{12}^{2-}$  [18, 19], die kürzlich dargestellt und deren Molekülstruktur bestimmt wurde.

Von speziellem Interesse sind in diesem Zusammenhang die Orbitalreihenfolgen von Koordinationsverbindungen des Typs  $MX_n$ . In der Regel bildet das Ligandensystem  $X_n$  symmetrische oder nahezu symmetrische Konfigurationen folgender Anordnung:

$X_n: n = 3$	gleichseitiges Dreieck
$n = 4$	Tetraeder oder Quadrat
$n = 5$	trigonale Bipyramide
$n = 6$	Oktaeder oder trigonales Prisma
$n = 8$	Würfel.

In all diesen Fällen läßt sich die Strukturmatrix leicht angeben und die Orbitalreihenfolge des Ligandensystems bestimmen. Jeweils im Zentrum jedes dieser Körper befindet sich außerdem das Zentralion  $M$ , dessen Funktionen mit den Ligandenfunktionen gleicher Rasse kombinieren und die Termfolge im allgemeinen verändern. Trotzdem lassen sich noch gewisse Aussagen über das Orbitalschema auch in Molekülkomplexen machen. Etwa bleiben alle ungeraden Terme in Symmetrien mit Inversionszentrum bei Kombination mit  $s$ - oder  $d$ -Funktionen unverändert. Die Kombination mit höheren  $p$ -Funktionen des Zentralatoms ist unerheblich, wenn die Wechselwirkung zwischen den  $p$ -Funktionen der Liganden groß ist. Dies führt zur richtigen Interpretation von Ladungsübergangsbanden in Oktaederkomplexen [4], deren Intensität wegen des paritätserlaubten Übergangs besonders hoch ist. Im Falle der oben besprochenen Tetraedersymmetrie ist die Zuordnung wegen des fehlenden Symmetriezentrums nicht in gleicher Weise durchführbar. Hier gewinnen die Orbitalzustände  $e$  und  $t_2$  durch Kombination mit den  $d$ -Orbitalen des Zentralions an Energie. Je nach der Stärke der Wechselwirkung ist einmal der  $t_2$ -Term (bei großer Liganden-Liganden Wechselwirkung), das andere Mal der  $t_1$ -Term (bei starker Wechselwirkung zwischen den Liganden und dem Zentralion) der energetisch höchste. Da alle Ligandenterme in der Orbitalreihenfolge durch Elektronen besetzt sind (abgeschlossene Elektronenschalen), sollte der energetisch günstigste Ladungsübergangsprozeß im ersten Fall von  $t_2$ , im zweiten Fall von  $t_1$  zum niedrigsten leeren Orbital  $e$  des Zentralions führen. In Permanganat ( $KMnO_4$ ) und Chromat ( $K_2CrO_4$ ) wird die langwelligste Bande gemeinhin dem Orbitalübergang  $t_1 \rightarrow e$  zugeordnet (vgl. [20, 21]). In diesem Fall ist die abstoßende Wirkung der Sauerstoffatome also nicht groß genug, den  $t_2$ -Orbitalterm so zu destabilisieren, daß er auch in der Komplexverbindung der höchste Term in der Orbitalreihenfolge der Liganden ist.

Herrn Prof. E. HEILBRONNER, Zürich, danke ich für eine Reihe von Diskussionen.

### Literatur

1. RUEDENBERG, K.: J. chem. Physics **22**, 1878 (1954).
2. GÜNTHARD, H. H., u. H. PRIMAS: Helv. chim. Acta **39**, 1645 (1956).
3. SCHMIDTKE, H.-H.: J. chem. Physics **45**, 3920 (1966).
4. — Coordin. Chem. Rev. **2**, 3 (1967).
5. vgl. ALLEN, L. C., and J. D. RUSSELL: J. chem. Physics **46**, 1029 (1967); dort findet sich weitere Literatur.
6. SCHMIDTKE, H.-H., H. PREUSS und G. DIERCKSEN: Wird demnächst veröffentlicht.
7. ARNOLD, B. H.: Intuitive concepts in elementary topology. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, Inc. 1962.
8. HAM, N. S., and K. RUEDENBERG: J. chem. Physics **29**, 1215 (1958).
9. JØRGENSEN, C. K., u. W. PREETZ: Z. Naturforsch. **22a**, 945 (1967).
10. RUEDENBERG, K.: J. chem. Physics **34**, 1884 (1961).
11. HOFFMANN, R., and W. N. LIPSCOMB: J. chem. Physics **36**, 2179 (1962).
12. KETTLE, S. F. A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **3**, 211 (1965).
13. — Theoret. chim. Acta (Berl.) **4**, 150 (1966).
14. SCHMIDTKE, H.-H.: Z. Naturforsch. **19a**, 1502 (1964).
15. WOLFSBERG, M., and L. HELMHOLZ: J. chem. Physics **20**, 837 (1952).
16. EATON, P. E., and T. W. COLE, Jr.: J. Amer. chem. Soc. **86**, 3157 (1964).
17. FLEISCHER, E. B.: J. Amer. chem. Soc. **86**, 3889 (1964).

18. LIPSCOMB, W. N., A. R. PITOCELLI, and M. F. HAWTHORNE: J. Amer. chem. Soc. **81**, 5833 (1959).
19. WUNDERLICH, J. A., and W. N. LIPSCOMB: J. Amer. chem. Soc. **82**, 4427 (1960).
20. SCHATZ, P. N., A. J. McCAFFERY, W. SUËTAKA, G. N. HENNING, and A. B. RITCHIE: J. chem. Physics **45**, 722 (1966).
21. HOLT, S. L., u. C. J. BALLHAUSEN: Theoret. chim. Acta (Berl.) **7**, 313 (1967).

Dr. H.-H. SCHMIDTKE  
Cyanamid European Research Institute  
91 Route de la Capite  
CH-1223 Coligny, Genf