

Herbert Fischer und Günter Ege

## Quantenchemische Berechnungen als Beitrag zur Konstitutionsaufklärung kondensierter Azulensysteme

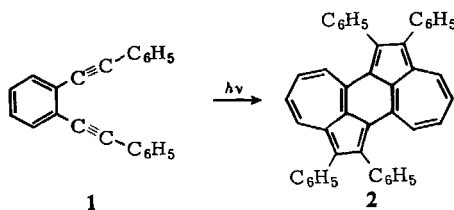
Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg und dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. Juni 1966)

Quantenchemische Berechnungen nach der semiempirischen SCF LCAO MO + CI-Methode lassen für die Verbindung **8**, deren Tetraphenylderivat Verden genannt wurde<sup>1)</sup>, kein azulenartiges Verhalten erwarten.

Ziel dieser Arbeit ist es, die semiempirische quantenchemische Rechnung als ein Hilfsmittel zur Konstitutionsaufklärung ungesättigter chemischer Verbindungen heranzuziehen, was unseres Wissens bisher noch nicht in nennenswertem Umfang geschehen ist. Zu diesem Zweck prüfen wir die Rechenergebnisse zuerst für eine Reihe von bekannten Vergleichsverbindungen, um dann zu Aussagen über Verbindungen, deren Konstitution noch nicht sicher feststeht, vorzustoßen.

*E. Müller* und Mitarbb.<sup>1)</sup> erhielten durch Belichten von 1.2-Bis-phenyläthynylbenzol (**1**) einen blaugrünen Kohlenwasserstoff (Verden), dem sie die Formel **2** zuschrieben. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Kohlenwasserstoffs zeigte große Ähnlichkeit mit den Spektren des Triphenylazulens, und auch andere Eigenschaften der Verbindung erinnerten an Azulene. Die Bildungsweise von **2** wäre analog der von Triphenylazulen aus Tolan über ein intermediär auftretendes Cyclobutadien<sup>2)</sup>. Nach Ansicht dieser Autoren sollen in **2** die beiden Azulensysteme über die Querbindungen nicht merklich miteinander in Konjugation treten.



Uns schien es nun nicht von vornherein klar, daß ein Kohlenwasserstoff der Formel **2** sich tatsächlich wie ein Azulen bzw. wie zwei lose aneinandergeschaltete Azulene verhalten sollte. Um dies zu untersuchen, haben wir das Elektronenspektrum und die C—C-Abstände der unsubstituierten Stammverbindung **8** nach der semiempirischen

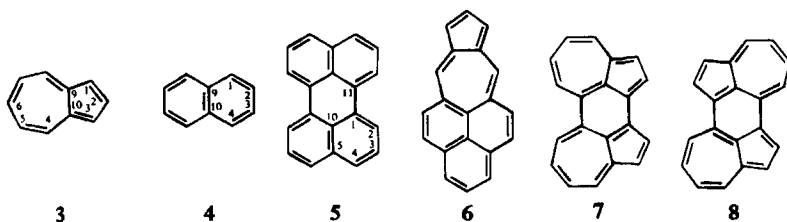
<sup>1)</sup> *E. Müller, M. Sauerbier und J. Heiß*, Tetrahedron Letters [London] 1966, 2473.

<sup>2)</sup> *G. Büchi, C. W. Perry und E. W. Robb*, J. org. Chemistry 27, 4106 (1962).

SCF LCAO MO + CI-Methode<sup>3)</sup> – oder kurz PPP-Methode genannt – berechnet. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß man Einelektronenmolekülorbitale (MO's) durch Linearkombination (LC) von Kohlenstoff-2p-Atomorbitalen (AO's) bildet und die MO's dann so lange iteriert, bis die mit ihnen berechneten Ladungsdichten und Bindungsordnungen selbstkonsistent geworden sind (SCF MO's). Aus den SCF MO's werden dann Slater-Determinanten aufgebaut und die Gesamt- $\pi$ -Eigenfunktionen des Moleküls werden als Linearkombinationen von Slater-Determinanten erhalten (CI); die zu diesen Gesamt- $\pi$ -Eigenfunktionen gehörigen Energieeigenwerte sind die erlaubten  $\pi$ -Energieniveaus des Moleküls. Integrale über AO's, die dabei auftreten, werden nicht exakt berechnet, sondern man setzt empirisch gewonnene Zahlenwerte dafür ein. Die Methode ist in den Büchern von Murrell<sup>4)</sup> und von Parr<sup>5)</sup> ausführlich beschrieben. Eine knappe Formulierung geben wir im Anhang.

### Wahl der Vergleichssubstanzen

Bei dem von uns gewählten Vorgehen treten drei empirische Parameter auf, nämlich das Resonanzintegral (Gleichung 1) und zwei weitere Konstanten, die die Elektronenwechselwirkungsintegrale nach Gleichung (5) bestimmen. Diese Parameter sind innerhalb gewisser Grenzen frei wählbar. Es ist deshalb nötig, eine Reihe schon bekannter Verbindungen zu berechnen, um zu prüfen, ob die getroffene Parameterwahl die experimentellen Ergebnisse zu reproduzieren vermag. Wir wählten hierzu die Verbindungen **3** bis **6**. Über die bisher nicht bekannten Verbindungen **7** und **8** wollen wir anschließend gewisse Vorhersagen treffen.



Naphthalin und Azulen sind seit den klassischen Arbeiten von Pariser<sup>6,7)</sup> mehrfach nach der PPP-Methode berechnet worden. Die jüngsten Berechnungen stammen von Dewar und Gleicher<sup>8)</sup>, von Skancke<sup>9)</sup> und von Bloor<sup>10)</sup>. Perylen wurde von Rueden-

<sup>3)</sup> J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953); R. Pariser und R. G. Parr, J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).

<sup>4)</sup> J. N. Murrell, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, Methuen, London 1963.

<sup>5)</sup> R. G. Parr, Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin, New York 1963.

<sup>6)</sup> R. Pariser, J. chem. Physics **24**, 250 (1956).

<sup>7)</sup> R. Pariser, J. chem. Physics **25**, 1112 (1956).

<sup>8)</sup> M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, J. Amer. chem. Soc. **87**, 685 (1965).

<sup>9)</sup> P. N. Skancke, Acta chem. scand. **18**, 1671 (1964).

<sup>10)</sup> J. E. Bloor, Canad. J. Chem. **43**, 3026 (1965).

berg<sup>11)</sup> und von Skancke<sup>12)</sup> berechnet. Der Kohlenwasserstoff **6** ist erst kürzlich von Jutz und Kirchlechner<sup>13)</sup> dargestellt worden. Sein Elektronenspektrum sowie die Ladungsdichten und Bindungsordnungen sind von G. Hohlneicher<sup>14)</sup> nach der PPP-Methode berechnet worden.

### Wahl der Parameter

Das Resonanzintegral für benachbarte  $\pi$ -Zentren wird häufig als konstant ( $\neq 0$ ) angenommen, während es für nicht benachbarte  $\pi$ -Zentren null gesetzt wird. Wir setzen

$$\beta_{\mu\nu} = \begin{cases} -2.22 \text{ eV, falls } \mu \text{ und } \nu \text{ sich auf benachbarte} \\ \pi\text{-Zentren beziehen} \\ 0, \text{ falls } \mu \text{ und } \nu \text{ sich auf nicht benachbarte} \\ \pi\text{-Zentren beziehen} \end{cases} \quad (1)$$

In einigen der Verbindungen **3** bis **8** sind starke Unterschiede in den Bindungslängen anzunehmen. Daher haben wir unsere Rechnungen auch mit einem vom Abstand abhängigen Resonanzintegral wiederholt. Rechnungen an Kumulenen zeigten<sup>15)</sup>, daß die von Pariser und Parr<sup>3)</sup> vorgeschlagene Abstandsabhängigkeit zu stark ist (vgl. auch l. c.<sup>16)</sup>). Wir verwendeten den in Formel (2) ausgedrückten Zusammenhang zwischen Abstand und Resonanzintegral.

$$\beta_{\mu\nu} = -64.4 \cdot e^{-2.41 r_{\mu\nu}} \quad 1.20 \text{ \AA} \leq r_{\mu\nu} \leq 1.52 \text{ \AA} \quad (2)$$

\(\beta\_{\mu\nu}\) in eV

Da in den Verbindungen **3** bis **8** die C—C-Abstände nicht sämtlich bekannt sind, benutzten wir den linearen Zusammenhang (3) zwischen den berechneten Bindungsordnungen  $P_{\mu\nu}$  und dem Abstand  $r_{\mu\nu}$  (vgl. l. c.<sup>9, 12, 16)</sup>:

$$r_{\mu\nu} = 1.517 - 0.180 \cdot P_{\mu\nu} \quad (3)$$

Dies ergibt beim Einsetzen in (2) die von uns benutzte Abhängigkeit des Resonanzintegrals von der Bindungsordnung:

$$\beta_{\mu\nu} = -1.664 \cdot e^{0.433 \cdot P_{\mu\nu}} \quad \beta_{\mu\nu} \text{ in eV} \quad (4)$$

Die in Gleichung (4) benutzten Bindungsordnungen waren diejenigen, die sich beim Zugrundelegen der Formel (1) berechneten.

Die Elektronenwechselwirkungsintegrale  $\gamma_{\mu\nu}$  berechneten wir nach der von Nishimoto und Mataga<sup>17)</sup> angegebenen Formel (5), wobei wir die im Formelschema gezeigte reguläre Geometrie der Moleküle zugrundelegten (bei den  $\gamma_{\mu\nu}$  fallen kleine Abweichungen vom mittleren Abstand nicht ins Gewicht):

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{14.30}{1.30 + r_{\mu\nu}} \quad (5)$$

$\gamma_{\mu\nu}$  in eV,  $r_{\mu\nu}$  = Abstand des  $\mu$ -ten vom  $\nu$ -ten  $\pi$ -Zentrum in  $\text{\AA}$ .

<sup>11)</sup> R. L. Hummel und K. Ruedenberg, J. phys. Chem. **66**, 2334 (1962).

<sup>12)</sup> P. N. Skancke, Acta chem. scand. **19**, 401 (1965).

<sup>13)</sup> Ch. Jutz und R. Kirchlechner, Angew. Chem. **78**, 493 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 516 (1966).

<sup>14)</sup> Privatmitteil. von Herrn Dr. Ch. Jutz, München.

<sup>15)</sup> G. Ege und H. Fischer, unveröffentlicht.

<sup>16)</sup> G. Ege und H. Fischer, Tetrahedron [London], im Druck.

<sup>17)</sup> K. Nishimoto und N. Mataga, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **12**, 335 (1957).

Es zeigte sich, daß die Hückel-MO's (d. h. die MO's der nullten Iteration) nach fünfmaliger Iteration praktisch selbstkonsistent geworden waren. Zur Bildung von einfach angeregten Konfigurationen wurden die fünf höchsten besetzten und die fünf niedersten unbesetzten Einelektronen-SCF-MO's herangezogen. Die CI-Matrix hatte demnach stets die Dimension 25.

### Rechenergebnisse

In den Tabellen 1 bis 9 sowie in den Moleküldiagrammen sind für die Verbindungen 3 bis 8 die von uns berechneten Anregungsenergien, die zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten (ausgedrückt durch die Oszillatorenstärke  $f$ ), Bindungsordnungen, Ladungsdichten und Dipolmomente den experimentellen Werten (soweit vorhanden) sowie früheren Berechnungen gegenübergestellt.

Tab. 1. Berechnetes und gemessenes Elektronenspektrum von Azulen (3)

Frühere Berechnung <sup>10)</sup>		Diese Arbeit $\beta_{\mu\nu} = -2.22$ eV				Experimentelle Werte <sup>7,10)</sup>	
$E$ (eV)	$f$	$E$ (eV)	$f$	$E$ (eV)	$f$	$E$ (eV)	$f$
1.96	0.03	1.77	0.02	1.94	0.02	1.79	0.01
3.48	0.01	3.29	0.006	3.36	0.003	3.50	0.08
4.49	0.13	4.15	0.09	4.15	0.14	4.05	?
4.74	1.13	4.52	1.73	4.58	1.81	4.52	1.10
5.19	0.54	5.36	0.38	5.37	0.37	5.24	0.38

Tab. 2. Berechnetes und gemessenes Elektronenspektrum von Naphthalin (4). Übergänge mit  $f = 0$  sind (mit einer Ausnahme) weggelassen

Frühere Berechnung <sup>6)</sup>		Diese Arbeit $\beta_{\mu\nu} = -2.22$ eV				Experimentelle Werte <sup>18)</sup>	
$E$ (eV)	$f$	$E$ (eV)	$f$	$E$ (eV)	$f$	$E$ (eV)	$f$
4.02	0	3.86	0	3.90	0	3.97	$\sim 0$
4.49	0.26	4.25	0.22	4.45	0.17	4.51	0.11
5.94	2.12	5.51	1.98	5.48	1.85	5.63	1.21
6.31	0.70			5.93	0.15		
				5.94	0.46		

Tab. 3. Berechnetes und gemessenes Elektronenspektrum von Perylen (5). Übergänge mit  $f = 0$  sind weggelassen

Frühere Berechnung <sup>11)</sup>		Diese Arbeit $\beta_{\mu\nu} = -2.22$ eV				Experimentelle Werte <sup>19)</sup>	
$E$ (eV)	$f$	$E$ (eV)	$f$	$E$ (eV)	$f$	$E$ (eV)	$f$
3.24	0.91	2.91	0.95	3.14	0.86	2.85	0.33
5.19	0.10	4.95	1.76	4.99	1.70	4.92	0.44
5.37	1.57					5.49	0.15
5.53	1.07	5.93	0.71	5.75	0.93	6.02	2.17
5.93	0.08						

<sup>18)</sup> A. Bree und T. Thirunamachandran, *Molecular Physics* **5**, 397 (1962).

<sup>19)</sup> J. Tanaka, *Bull. chem. Soc. Japan* **36**, 1237 (1963).

Tab. 4. Berechnetes und gemessenes Elektronenspektrum von Phenalenoazulen 6. Übergänge mit  $f = 0$  sind weggelassen

Frühere Berechnung <sup>14)</sup>		Diese Arbeit				Experimentelle Werte <sup>13,14), a)</sup>	
		$\beta_{\mu\nu} = -2.22 \text{ eV}$		$\beta_{\mu\nu}$ nach (4)			
$E \text{ (eV)}$	$f$	$E \text{ (eV)}$	$f$	$E \text{ (eV)}$	$f$	$E \text{ (eV)}$	$f$
2.02	0.07	1.77	0.03	1.87	0.03	1.70	0.02
2.58	0.56	2.56	0.67	2.65	0.54	2.74	0.66
3.72	0.09	3.42	0.02	3.46	0.04		
		3.84	0.02	3.95	1.96		
4.04	1.70	3.87	1.04	3.95	0.22		
4.22	0.65	4.02	0.71	4.06	0.47	3.94	1.80
4.26	0.56	4.04	1.10	4.06	0.38		
4.44	0.02	4.16	0.02	4.24	0.05		
4.64	0.48	4.39	0.47	4.33	0.46		
4.99	0.05	4.65	0.23	4.66	0.13		
		5.05	0.08	5.06	0.04	5.06	0.35
		5.27	0.03	5.23	0.01		

a) Analyse des Spektrums nur provisorisch.

Tab. 5. Berechnetes Elektronenspektrum des Bis-azulens 7

Diese Arbeit			
$\beta_{\mu\nu} = -2.22 \text{ eV}$		$\beta_{\mu\nu}$ nach (4)	
$E \text{ (eV)}$	$f$	$E \text{ (eV)}$	$f$
0.90	0.06	1.18	0.09
1.70	0.01	1.87	0.005
2.40	0.13	2.52	0.16
2.91	0.19	3.02	0.02
2.92	0.02	3.05	0.16
3.42	0.01	3.43	0.01
3.80	0.49	3.86	0.02
3.79	0.01	3.86	0.56
3.95	0.16	3.94	0.18
3.96	0.01	3.98	0.001
4.37	0.98	4.43	0.75
4.72	1.42	4.71	1.03
4.90	0.39	4.81	0.37
5.08	0.77	4.99	0.67
5.24	0.03	5.14	0.02
5.35	0.02	5.30	1.52
5.38	0.94	5.39	0.02

Tab. 6. Berechnetes Elektronenspektrum des Bis-azulens 8

Diese Arbeit			
$\beta_{\mu\nu} = -2.22 \text{ eV}$		$\beta_{\mu\nu}$ nach (4)	
$E \text{ (eV)}$	$f$	$E \text{ (eV)}$	$f$
1.99	0	1.98	0
2.11	0.33	2.07	0.36
2.27	0	2.20	0
2.88	0.38	2.82	0.34
3.25	0.08	3.30	0.12
3.47	0	3.53	0
3.85	0	3.84	0.77
3.90	0.82	3.88	0
4.16	0	4.05	0
4.36	1.50	4.36	1.65
4.42	0	4.64	0
4.66	0.73	4.67	0.31
4.79	0	4.86	0.66
4.91	0.48	5.44	0
5.48	0	5.48	0
5.57	0	5.53	1.27

Tab. 7. Berechnete Bindungsordnungen und gemessene C—C-Abstände für Azulen (3)

$\mu - \nu$	Frühere Berechnung <sup>10)</sup>	$\beta_{\mu\nu} = -2.22 \text{ eV}$	Diese Arbeit		Experi- mentelle Werte <sup>20</sup>
	$P_{\mu\nu}$		$P_{\mu\nu}$	$P_{\mu\nu}$	
				$r_{\mu\nu}$ nach (3)	$r_{\mu\nu}$
1—1	1.107	1.105	1.090		
2—2	1.004	1.003	1.002		
4—4	0.892	0.896	0.910		
5—5	1.019	1.020	1.017		
6—6	0.924	0.926	0.936		
9—9	1.017	1.016	1.015		
1—2	0.655	0.657	0.658	1.399	1.39
1—9	0.614	0.611	0.619	1.406	1.41
4—5	0.654	0.655	0.657	1.399	1.40
4—10	0.610	0.608	0.614	1.406	1.38
5—6	0.645	0.645	0.645	1.401	1.39
9—10	0.310	0.305	0.262	1.470	1.48
Dipolmoment	3.19	3.04	2.64		1.0

Tab. 8. Berechnete Bindungsordnungen und C—C-Abstände für Naphthalin (4)  
(alle  $P_{\nu\nu} = 1$ )

$\mu - \nu$	Frühere Berechnung <sup>9)</sup>	$\beta_{\mu\nu} = -2.22 \text{ eV}$	Diese Arbeit		Experi- mentelle Werte <sup>21)</sup>
	$P_{\mu\nu}$		$P_{\mu\nu}$	$P_{\mu\nu}$	
				$r_{\mu\nu}$ nach (3)	$r_{\mu\nu}$
1—2	0.794	0.743	0.769	1.379	1.363
1—9	0.494	0.538	0.517	1.424	1.421
2—3	0.518	0.585	0.552	1.418	1.415
9—10	0.613	0.544	0.578	1.413	1.418

Tab. 9. Berechnete Bindungsordnungen und gemessene C—C-Abstände für Perylen (5)  
(alle  $P_{\nu\nu} = 1$ )

$\mu - \nu$	Frühere Berechnung <sup>12)</sup>	$\beta_{\mu\nu} = -2.22 \text{ eV}$	Diese Arbeit		Experi- mentelle Werte <sup>22)</sup>
	$P_{\mu\nu}$		$P_{\mu\nu}$	$P_{\mu\nu}$	
				$r_{\mu\nu}$ nach (3)	$r_{\mu\nu}$
1—2	0.752	0.678	0.710	1.389	1.397
1—10	0.498	0.521	0.511	1.425	1.425
1—11	0.264	0.363	0.320	1.459	1.471
2—3	0.534	0.606	0.578	1.413	1.418
3—4	0.782	0.729	0.751	1.382	1.370
4—5	0.508	0.539	0.525	1.423	1.411
5—10	0.589	0.545	0.567	1.415	1.424

<sup>20)</sup> J. M. Robertson, H. M. M. Shearer, G. A. Sim und D. G. Watson, Acta crystallogr. [London] **15**, 1 (1962).

<sup>21)</sup> D. W. J. Cruikshank und R. A. Sparks, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **258**, 270 (1960).

<sup>22)</sup> A. Camerman und J. Trotter, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **279**, 129 (1964).



Das  $\pi$ -System des Kohlenwasserstoffs **8** besitzt ein Symmetriezentrum, im Gegensatz zum Azulen selbst. Daher gelten für **8** andere Auswahlregeln für die optischen Übergänge als für Azulen, so daß selbst bei gleichartig gelagerten Energieniveaus in beiden Verbindungen nicht mit dem gleichen Spektrum zu rechnen ist. Nach unseren Berechnungen sollte sich somit der Kohlenwasserstoff **8** deutlich von Azulen unterscheiden. Die große Ähnlichkeit des von E. Müller und Mitarbb.<sup>1)</sup> erhaltenen und Verden genannten Kohlenwasserstoffs mit Triphenylazulen ist somit vom quantenchemischen Standpunkt aus nicht zu verstehen, wenn ihm die Formel **2** zukommt.

Zu **7** sei lediglich bemerkt, daß wir für diesen Kohlenwasserstoff eine außerordentlich langwellige Absorptionsbande von mittlerer Intensität erwarten. Auch **7** kann u. E. nicht als System von lose gekoppelten Azulenen aufgefaßt werden.

### Anhang

1) *Berechnung der SCF MO's*: Die folgenden Ableitungen gelten für  $\pi$ -Systeme, die aus  $2N$   $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen bestehen.

Nach der Popleschen SCF-Methode hat man den Grenzwert der Matrizenfolge ( $F_{\mu\nu}^{(n)}$ ) aufzusuchen\*), deren Elemente  $F_{\mu\nu}^{(n)}$  folgendermaßen definiert sind:

$$F_{\mu\nu}^{(n)} = H_{\mu\nu} + (\delta_{\mu\nu} - 0.5) P_{\mu\nu}^{(n-1)} \gamma_{\mu\nu} + \delta_{\mu\nu} \sum_{\rho+\mu}^{2N} (P_{\rho\rho}^{(n-1)} - 1) \gamma_{\mu\rho}$$

$$F_{\mu\nu}^{(0)} = H_{\mu\nu} \quad \mu, \nu = 1, 2, \dots, 2N$$
(6)

( $H_{\mu\nu}$ ) heißt Hückel-Matrix; für ihre Elemente gilt:

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta_{\mu\nu}, & \text{falls } \mu \neq \nu, \beta_{\mu\nu} \text{ nach Formel (1) oder (4)} \\ 0, & \text{falls } \mu = \nu \end{cases}$$

( $P_{\mu\nu}^{(n)}$ ) heißt Bindungsordnungsmatrix der  $n$ -ten Iteration. Ist  $T^{(n)}$  eine orthogonale Matrix, die  $F^{(n)}$  diagonalisiert\*\*), dann gilt:

$$P^{(n)} = T^{(n)} \cdot B \cdot T^{(n)\prime}$$
(7)

$B$  ist eine Diagonalmatrix und wird Besetzungsmatrix genannt. Für neutrale  $\pi$ -Elektronensysteme mit insgesamt  $2N$   $\pi$ -Elektronen gilt:

$$B_{jk} = \delta_{jk} b_j \quad b_j = \begin{cases} 2 & \text{für } j = 1, 2, \dots, N \\ 0 & \text{für } j > N \end{cases}$$

$$\delta_{jk} = \begin{cases} 0 & \text{für } j \neq k \\ 1 & \text{für } j = k \end{cases}$$

( $\gamma_{\mu\nu}$ ) ist die Matrix der Elektronenwechselwirkungsintegrale, die nach Formel (5) berechnet werden kann.

Ist ein Grenzwert  $F$  von (6) vorhanden, dann wird dadurch ein Grenzwert  $T$  von  $T^{(n)}$  induziert:

$$T = (T_{jk}) = \lim T^{(n)}$$

\* Wir bezeichnen Matrizen mit den Symbolen  $F$  oder ( $F_{\mu\nu}$ ), das Element der  $\mu$ -ten Zeile und  $\nu$ -ten Spalte von  $F$  mit  $F_{\mu\nu}$ ;  $F^{\prime}$  bedeutet die Transponierte von  $F$ .

\*\*  $T^{(n)}$  enthält die normierten Eigenvektoren von  $F^{(n)}$  als Spaltenvektoren, geordnet nach zunehmenden Eigenwerten, d. h. in der ersten Spalte von  $T^{(n)}$  steht der zum kleinsten Eigenwert gehörige Eigenvektor usw.



$\mathbf{T}$  enthält definitionsgemäß die SCF MO's als Spaltenvektoren; die Eigenwerte  $\epsilon_j$  von  $\mathbf{F}$  heißen SCF MO-Energien.

2) *Berechnung der Gesamt- $\pi$ -Eigenfunktionen und der  $\pi$ -Energieniveaus:* Eine Slater-Determinante  $\Phi$  (die einfach angeregten Zuständen entspricht) ist durch ein Indexpaar gekennzeichnet:

$$\Phi \binom{r}{k} \quad 1 \leq k \leq N; \quad N < r \leq 2N$$

Die Gesamt- $\pi$ -Eigenfunktionen  $\Psi_i$  (die angeregten Zuständen entsprechen) sind Linearkombinationen von Slater-Determinanten:

$$\Psi_i = \sum \binom{r}{k} c \binom{r}{k} \Phi \binom{r}{k} \quad (8)$$

Die Koeffizienten  $c \binom{r}{k}$  ergeben sich als die Eigenvektoren der CI-Matrix, deren Elemente wie folgt definiert sind:

$$H \binom{r}{k} \binom{s}{l} = \delta_{kl} \delta_{rs} (\epsilon_r - \epsilon_k) + 2 \sum_{\mu, \nu=1}^{2N} T_{\mu k} T_{\mu l} \gamma_{\mu \nu} T_{\nu r} T_{\nu s} - \sum_{\mu, \nu=1}^{2N} T_{\mu k} T_{\mu r} \gamma_{\mu \nu} T_{\nu l} T_{\nu s} \quad (9^*)$$

Die Eigenwerte  $E_i$  der CI-Matrix sind die Anregungsenergien des Moleküls. Die Energie  $E_0$  des Grundzustands kann man willkürlich gleich null setzen.

Die Slater-Determinanten  $\Phi \binom{r}{k}$  treten als Basisvektoren, mit Hilfe deren die CI-Matrix gemäß Gleichung (9) definiert ist, sonst nicht weiter in Erscheinung, so daß von einer genaueren Definition hier abgesehen werden kann.

3) *Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten:* Es seien

$$x_\mu, y_\mu, z_\mu; \quad \mu = 1, \dots, 2N$$

die Komponenten des Ortsvektors des  $\mu$ -ten  $\pi$ -Zentrums, bezogen auf ein willkürliches Koordinatensystem. Dann gilt für die Wahrscheinlichkeit des Übergangs vom Grundzustand zum  $i$ -ten Anregungszustand:

$$f_i = E_i \cdot \rho \cdot \left[ \left( \sum \binom{r}{k} c \binom{r}{k} \sum_{\mu=1}^{2N} T_{\mu k} x_\mu T_{\mu r} \right)^2 + \left( \sum \binom{r}{k} c \binom{r}{k} \sum_{\mu=1}^{2N} T_{\mu k} y_\mu T_{\mu r} \right)^2 + \left( \sum \binom{r}{k} c \binom{r}{k} \sum_{\mu=1}^{2N} T_{\mu k} z_\mu T_{\mu r} \right)^2 \right] \quad (10)$$

Drückt man die Anregungsenergie in  $\text{cm}^{-1}$  und die Komponenten der Ortsvektoren in  $10^{-8} \text{ cm}$  ( $\text{\AA}$ ) aus, so wird die Konstante  $\rho = 2.17 \cdot 10^{-5} [\text{cm}^{-1}]$ . Im Falle ebener Moleküle sind alle  $z_\mu = 0$ , so daß der dritte Term von Gleichung (10) entfällt.

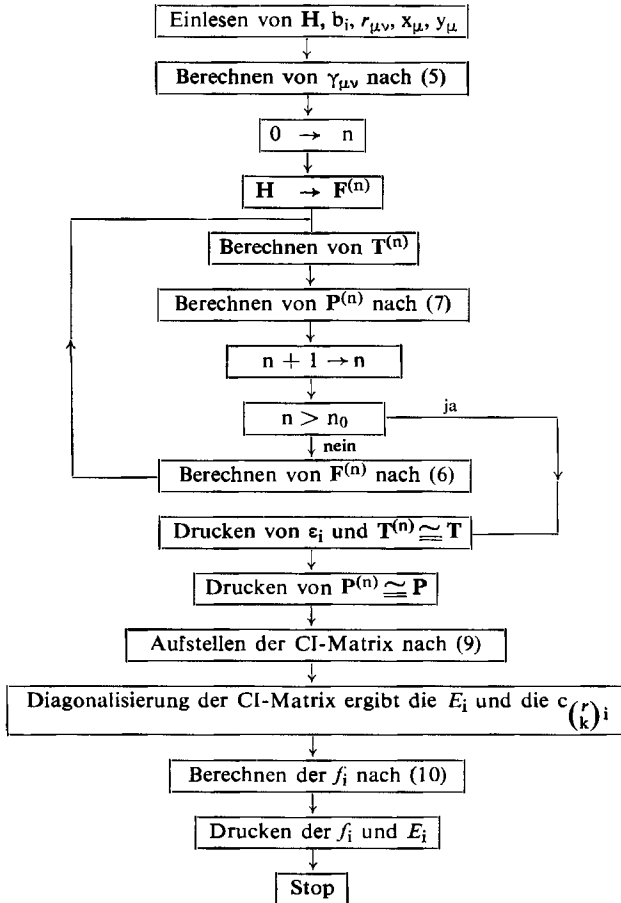
## Beschreibung des Rechenprogramms

Die Berechnungen wurden auf der Datenverarbeitungsanlage Siemens 2002 durchgeführt. Die Programmierung erfolgte in einem symbolischen Code mit symbolischen

\*) Setzt man abkürzend in den beiden letzten Termen von (9)  $T_{\mu k} T_{\mu l} = t_{\mu, kl}$  usw. ( $\mu = 1, \dots, 2N$ ), so erscheinen diese Ausdrücke als Bilinearformen der Formmatrix ( $\gamma_{\mu \nu}$ ).

Adressen. Die Diagonalisierung der  $F^{(n)}$ -Matrizen und der CI-Matrix wurde nach dem Jacobi-Verfahren vorgenommen. Ein Flußdiagramm zur Erläuterung des Programmablaufs zeigt Tab. 10.

Tab. 10. Flußdiagramm des Rechenprogramms



Den Herren Professoren Dr. R. Kuhn und Dr. H. A. Staab danken wir sehr herzlich für wertvolle Anregungen. Den Herren Dr. Ch. Jutz und Dr. G. Hohlneicher sind wir für die Überlassung von noch unveröffentlichtem Material außerordentlich zu Dank verpflichtet. Herrn Professor. Dr. W. Fricke danken wir für die Überlassung von Rechenzeit.