

## 169. Notiz über die Berechnung des längstwelligigen $\pi$ - $\pi^*$ -Überganges nach dem Verfahren von E. HÜCKEL

von H. Götz und E. Heilbronner

(20. V. 61)

Es ist bekannt, dass man einen befriedigenden Einblick in die Struktur der Elektronenspektren ungesättigter und aromatischer Verbindungen – insbesondere was deren höher angeregte Zustände betrifft – nur bei expliziter Berücksichtigung der Elektronen- und Konfigurationswechselwirkungen erhält<sup>1)</sup>. Dessen ungeachtet findet man meist dann eine gute Übereinstimmung zwischen der experimentell beobachteten Lage des längstwelligigen  $\pi$ - $\pi^*$ -Überganges solcher Verbindungen mit der entsprechenden Elektronensprung-Energie  $\Delta E_\pi = \Delta w \beta^2$ ), wie sie sich nach dem auf HÜCKEL<sup>3)</sup> zurückgehenden Verfahren berechnen lässt, wenn alle zum Vergleich herangezogenen Verbindungen vom gleichen Typ sind<sup>4)</sup>. Diese Parallelität zwischen  $\Delta w$  und der experimentell beobachtbaren Energie des ersten angeregten Zustandes solcher  $\pi$ -Elektronensysteme ist deshalb bemerkenswert, weil im erwähnten Modell, neben einschneidenden Vereinfachungen, der Wechselwirkung zwischen den Elektronen nur innerhalb des Aufbauprinzips (PAULI-Verbot) Rechnung getragen wird. Allerdings verlangt jede zu einem bestimmten Verbindungstyp gehörige Gruppe von Molekeln einen speziellen Wert für  $\beta$ , der von Gruppe zu Gruppe recht unterschiedlich ausfallen kann.

Die Güte dieser, durch die Berechnung von  $\Delta w$  erzielbaren Voraussagemöglichkeit wird allerdings ganz beträchtlich verringert, wenn man versucht, die skizzierte Methode unter Benützung eines *einzig*en  $\beta$ -Wertes auf eine Reihe von Systemen anzuwenden, die sich aus Stichproben von Verbindungen zusammensetzt, die verschiedenen Typen angehören. So sind beispielsweise in Fig. 2a für Repräsentanten der benzenoiden Kohlenwasserstoffe, der sich aus ihnen ableitenden Kationen, der Azulene, der Fulvene, der Polyene und der Tropylium-Kationen die beobachteten Bandenlagen (charakterisiert durch die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_{max}$  der betreffenden Maxima) des längstwelligigen  $\pi$ - $\pi^*$ -Überganges gegen die nach dem üblichen HÜCKEL'schen Verfahren berechneten  $\Delta E_\pi$ -Werte aufgetragen. Der niedrige Grad der so erreichbaren Korrelation ist offensichtlich.

Ein wichtiger Grund für das Versagen liegt zweifelsohne in der stark vereinfachenden Annahme, dass sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand alle Zentren einander äquivalent (konstanter Parameter  $\alpha$ ) und alle Abstände zwischen gebundenen Zentren einander gleich (konstanter Parameter  $\beta$ ) gesetzt werden; und dies sowohl innerhalb eines bestimmten  $\pi$ -Elektronensystems als auch von einem System zum ändern.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, wie weit sich durch eine störungstheoretische Erfassung der Unterschiede in den Parameterwerten, die den einzelnen Zentren und Bindungen zugeordnet werden müssen, eine Verbesserung der beobachteten Korrelation zwischen berechneten und beobachteten Bandenlagen des längstwelligigen Überganges erzielen lässt.

**A. Das HÜCKEL'sche Modell.** – Unter den üblichen Voraussetzungen der HÜCKEL'schen Näherung sind die LCAO-MO's  $\psi_j$  eines sich über  $n$  Zentren erstrecken-

1) Vgl. z. B. M. J. S. DEWAR & H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. phys. Soc. A 67, 795 (1954); J. A. POPLE, *ibid.* 68, 81 (1955); C. SANDORFY, Les Spectres Electroniques en Chimie Théorique, Paris 1959.

2)  $\Delta w$  hängt nur von der Topologie des  $\pi$ -Elektronensystems ab und lässt sich demzufolge für eine gegebene Verbindung voraussetzungslos berechnen.  $\beta$  ist ein Energieparameter, der anhand experimenteller Daten geeicht wird.

3) E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938.

4) Vgl. z. B. B. PULLMAN & A. PULLMAN, Les Théories Electroniques de la Chimie Organique, Paris 1952; B. PULLMAN, Chimia 15, 4 (1961).

den  $\pi$ -Elektronensystems und die ihnen zugeordneten Eigenwerte  $\varepsilon_j$  durch (1) und (2) definiert, worin die  $\phi_\mu$  die  $2p_z$ -AO's,  $\alpha$  das COULOMB-Integral und  $\beta$  das Resonanz-Integral bedeuten.

$$\psi_j = \sum_{\mu=1}^n c_{j\mu} \phi_\mu \quad (1)$$

$$\varepsilon_j = \alpha - w_j \beta \quad (2)$$

Die Quantenzahl des obersten bindenden MO's sei  $j=b$ , jene des untersten antibindenden MO's  $j=a$ .

Im Singulett-Grundzustand des Systems sind die  $b$  untersten MO's mit je zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt (Besetzungszahlen  $\mathbf{b}_j = 2$  für  $j = 1, 2, \dots, b$ , und  $\mathbf{b}_j = 0$  für  $j = a, a+1, \dots, n$ ). Der erste angeregte Singulett-Zustand unterscheidet sich vom Grundzustand einzig darin, dass ein Elektron von  $\psi_b$  nach  $\psi_a$  promoviert worden ist ( $\mathbf{b}_b^* = 1$  und  $\mathbf{b}_a^* = 1$ , sonst wie vorher)<sup>5)</sup>.

Bezeichnet man die für eine vorgegebene feste Lage der  $n$  Zentren im  $\sigma$ -Skelett<sup>6)</sup> aufgestapelte Energie mit  $E_\sigma$ , so ist die Energie des Grundzustandes ( $\mathbf{E}$ ) bzw. die des angeregten Zustandes ( $\mathbf{E}^*$ ) durch (3) bzw. (4) festgelegt, wobei zu berücksichtigen ist, dass wegen der Annahme fester interatomarer Abstände  $E_\sigma = E_\sigma^*$  bleibt.

$$\mathbf{E} = \bar{E}_\pi + E_\sigma = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + \dots + 2\varepsilon_b + E_\sigma \quad (3)$$

$$\mathbf{E}^* = \mathbf{E}_\pi^* + E_\sigma = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_b + \varepsilon_a + E_\sigma \quad (4)$$

Die  $\pi$ -Elektronendichten und die Bindungsordnungen der beiden Zustände der Energie  $\mathbf{E}$  bzw.  $\mathbf{E}^*$  sind definitionsgemäss:

$$q_\mu = \sum_{j=1}^n \mathbf{b}_j c_{j\mu}^2 \quad q_\mu^* = \sum_{j=1}^n \mathbf{b}_j^* c_{j\mu}^2 \quad (5)$$

$$p_{\mu\nu} = \sum_{j=1}^n \mathbf{b}_j c_{j\mu} c_{j\nu} \quad p_{\mu\nu}^* = \sum_{j=1}^n \mathbf{b}_j^* c_{j\mu} c_{j\nu} \quad (6)$$

Alle nachstehend mit  $\Delta$  bezeichneten Grössen stellen Änderungen dar, die als Folge der Promotion eines Elektrons von  $\psi_b$  nach  $\psi_a$  auftreten. Demnach gilt:

$$\Delta q_\mu = q_\mu^* - q_\mu \quad (7)$$

$$\Delta p_{\mu\nu} = p_{\mu\nu}^* - p_{\mu\nu} \quad (8)$$

Die Anregungsenergie für den längstwelligsten  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang beträgt unter Berücksichtigung von (3) und (4):

$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}^* - \mathbf{E} = \varepsilon_a - \varepsilon_b = \Delta \varepsilon \quad (9)$$

$$\Delta \varepsilon = \beta (w_a - w_b) = \beta \Delta w \quad (10)$$

**B. Das Korrekturverfahren von WHELAND & MANN.** – In alternierenden  $\pi$ -Elektronensystemen weisen die  $\pi$ -Elektronendichten  $q_\mu$  aller Zentren im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand den Wert  $q_\mu = 1$  (bzw.  $q_\mu^* = 1$ ) auf, während sie in nicht alternierenden Systemen im allgemeinen von diesem Wert abweichen<sup>7)</sup>. Dadurch wird aber die der HÜCKEL'schen

<sup>5)</sup> In der Folge sollen alle sich auf den angeregten Zustand beziehenden Grössen durch einen Stern (als oberer Index) ausgezeichnet werden.

<sup>6)</sup> Es wird angenommen, dass Wechselwirkungen zwischen dem  $\sigma$ -Skelett und dem  $\pi$ -Elektronensystem nur auf dem Weg über Änderungen der interatomaren Abstände auftreten können.

<sup>7)</sup> C. A. COULSON & G. S. RUSHBROOKE, Proc. Cambridge philos. Soc. 36, 193 (1940).

Näherung zugrunde liegende Annahme, dass  $\alpha_\mu$  für alle  $\mu$  den konstanten Wert  $\alpha$  habe, hinfällig. Von WHELAND & MANN<sup>8)</sup> wurde deshalb ein iteratives Korrekturverfahren vorgeschlagen, in welchem die während eines Iterationsschrittes zu verwendenden  $\alpha_\mu$  auf Grund der im vorhergehenden Schritt berechneten  $q_\mu$ -Werte entsprechend der Formel (11) berechnet werden, wobei  $k$  einen frei wählbaren Faktor darstellt.

$$\alpha_\mu = \alpha + k(1 - q_\mu) \quad (11)$$

Ausserdem werden von einem Schritt zum nächsten die Resonanz-Integrale  $\beta_{\mu\nu}$  den Bindungsordnungen  $p_{\mu\nu}$  (bzw. den durch diese bestimmten Bindungslängen  $R_{\mu\nu}$ ) aus der vorhergehenden Rechnung angepasst. Dieses Verfahren wird im Prinzip bis zur Konvergenz der Resultate durchgeführt, eine langwierige Rechnung, da in jedem Schritt ein vollständiges Eigenwert-Eigenvektor-Problem gelöst werden muss. In manchen Fällen wurde beobachtet, dass man so zu Resultaten kommt, die oszillieren und nicht konvergieren<sup>9)</sup>. In vereinfachter Form ist diese Methode verschiedentlich für die Berechnung der Lage spektroskopischer Übergänge nicht alternierender Kohlenwasserstoffe verwendet worden, wobei man es bei einem einzigen Iterationsschritt bewenden liess<sup>10)</sup>. Der Ansatz (11) führt dabei, basierend auf einem HÜCKEL'schen Modell des Systems (alle  $\alpha_\mu$  bzw.  $\beta_{\mu\nu}$  untereinander gleich), direkt zu einer Säkulardeterminante, deren Lösung ein als verfeinerte Näherung betrachtetes Modell liefert. (Die optimale Grösse der Proportionalitätskonstante  $k$  wird durch Vergleich mit den experimentellen Daten bestimmt.)  $\Delta e' = \epsilon'_a - \epsilon'_b$  (worin  $\epsilon'_j$  die Eigenwerte aus der zweiten Näherung bedeuten) gilt als verbesserte Schätzung des zu erwartenden Wertes für den längstwelligsten Übergang.

Abgesehen von der erwähnten Eigenschaft der Nichtkonvergenz des iterativen Verfahrens liegt dieser Art der Berücksichtigung der inhomogenen Ladungsverteilung in nicht alternierenden  $\pi$ -Elektronensystemen ein prinzipieller Fehler zugrunde: da sich, im Gegensatz zu alternierenden Systemen, bei der Promotion eines Elektrons von  $\psi_b$  nach  $\psi_a$  in nicht alternierenden Systemen  $q_\mu$  ändert<sup>11)</sup> ( $\Delta q_\mu \neq 0$ ), müsste  $\epsilon_a$  einer zweiten Rechnung entnommen werden, in der die Korrektur (11) entsprechend  $q_\mu^*$  (und nicht  $q_\mu$ ) ausgeführt wurde. Dies ist aber mit der Schwierigkeit verknüpft, dass bei dieser Art von Berechnung die notwendige Orthogonalität von  $\psi_b$  und  $\psi_a$  verlorengeht. In erster Näherung lässt sich dies vermeiden, wenn man die entsprechenden Korrekturen nach einem Störungsverfahren berechnet, wie es im folgenden Abschnitt beschrieben ist.

**C. Störungstheoretische Behandlung des WHELAND-MANN-Verfahrens.** – Im Grundzustand setzt sich, wie erwähnt (Formel (3)), die Gesamtenergie einer ungesättigten oder aromatischen Verbindung aus den  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteilen zusammen:  $E = E_\pi + E_\sigma$ . Erfährt das System eine Störung, so ändert sich die Gesamtenergie des Grundzustandes um den Betrag

$$\delta E = \delta E_\pi + \delta E_\sigma. \quad (12)$$

Teilt man diese Beträge weiter in jene Anteile auf, die durch Änderungen der  $\alpha_\mu$  (inhomogene Ladungsverteilungen) und der interatomaren Abstände  $R_{\mu\nu}$  hervorgerufen werden, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \delta E_\pi &= \sum_{\mu=1}^n \left( \frac{\partial E_\pi}{\partial \alpha_\mu} \right) \delta \alpha_\mu + \sum_{\text{Bdg. } \mu\nu} \delta E_\pi(R_{\mu\nu}) = \delta E_\pi(\alpha) + \delta E_\pi(R), \\ \delta E_\sigma &= \sum_{\text{Bdg. } \mu\nu} \delta E_\sigma(R_{\mu\nu}) = \delta E_\sigma(R). \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

<sup>8)</sup> G. W. WHELAND & D. E. MANN, J. chem. Physics 17, 264 (1949).

<sup>9)</sup> G. BERTHIER & A. PULLMAN, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 229, 567 (1949).

<sup>10)</sup> Vgl. z. B.: B. PULLMAN, A. MAYOT & G. BERTHIER, J. chem. Physics 18, 257 (1950); G. BERTHIER, B. PULLMAN & J. BAUDET, J. Chim. phys. 50, 209 (1953); Y. KURITA & M. KUBO, Bull. Soc. chim. Japan 24, 13 (1951); L. H. CHOPARD-DIT-JEAN & E. HEILBRONNER, Helv. 35, 2170 (1952).

<sup>11)</sup> H. C. LONGUET-HIGGINS & R. G. SOWDEN, J. chem. Soc. 1952, 1404; C. A. COULSON, Proc. phys. Soc. A 65, 933 (1952).

Dabei wird angenommen, dass sich Änderungen in den  $\pi$ -Elektronendichten in erster Näherung nicht auf  $E_\sigma$  auswirken.

Die Störungen der Energie  $\mathbf{E}^*$  des ersten angeregten Zustandes erhält man analog durch Einführen des oberen Index \* in die Formeln (13).

Für die gesuchte Korrektur  $\delta\Delta\mathbf{E}$  der Anregungsenergie  $\Delta\mathbf{E} = \mathbf{E}^* - \mathbf{E}$  schreiben wir:

$$\delta\Delta\mathbf{E} = \delta\mathbf{E}^* - \delta\mathbf{E} = \delta E_\pi^* + \delta E_\sigma^* - \delta E_\pi - \delta E_\sigma = \delta\Delta E_\pi + \delta\Delta E_\sigma. \quad (14)$$

In (14) hängt  $\delta\Delta E_\pi$  von den einzelnen Werten  $\delta\alpha_\mu$  und  $\delta R_{\mu\nu}$  ab,  $\delta\Delta E_\sigma$  aber – in der von uns gewählten Näherung – nur von  $\delta R_{\mu\nu}$ . Dies ergibt die folgende Bilanz, worin die durch  $\alpha$  bzw.  $R$  bezeichneten Anteile die aufsummierten Beiträge bedeuten:

$$\begin{aligned} \delta\Delta E_\pi &= \delta\Delta E_\pi(\alpha) + \delta\Delta E_\pi(R) \\ \delta\Delta E_\sigma &= \delta\Delta E_\sigma(R) \\ \delta\Delta\mathbf{E} &= \delta\Delta\mathbf{E}(\alpha) + \delta\Delta\mathbf{E}(R). \end{aligned} \quad (15)$$

a) *Korrektur für Änderungen in der Ladungsverteilung ( $\delta\Delta\mathbf{E}(\alpha)$ )*. In Anlehnung an den Ansatz (11) von WHELAND & MANN nehmen wir an, dass die entsprechend  $q_\mu$  bzw.  $q_\mu^*$  (erhalten aus der üblichen HÜCKEL'schen Näherung) vorzunehmenden Korrekturen von  $\alpha_\mu$  durch (16) gegeben werden.

$$\left. \begin{aligned} \delta\alpha_\mu &= k(1 - q_\mu), \\ \delta\alpha_\mu^* &= k(1 - q_\mu^*). \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Der Faktor  $k$  ist wie vorher ein zunächst frei wählbarer, negativer Energieparameter.

Die durch  $\delta\alpha_\mu$  bzw.  $\delta\alpha_\mu^*$  hervorgebrachten Änderungen von  $E_\pi$  bzw.  $E_\pi^*$  sind dann nach einer grundlegenden Formel der LCAO-MO-Theorie<sup>12)</sup> durch (17) gegeben.

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial E_\pi}{\partial \alpha_\mu}\right) \delta\alpha_\mu &= q_\mu \delta\alpha_\mu = q_\mu k(1 - q_\mu), \\ \left(\frac{\partial E_\pi^*}{\partial \alpha_\mu}\right) \delta\alpha_\mu^* &= q_\mu^* \delta\alpha_\mu^* = q_\mu^* k(1 - q_\mu^*). \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Unter Berücksichtigung von (7), (16) und (17) in der Summation (18):

$$\delta\Delta\mathbf{E}(\alpha) = \delta\Delta E_\pi(\alpha) = \sum_{\mu=1}^n \left\{ \left(\frac{\partial E_\pi^*}{\partial \alpha_\mu}\right) \delta\alpha_\mu^* - \left(\frac{\partial E_\pi}{\partial \alpha_\mu}\right) \delta\alpha_\mu \right\} \quad (18)$$

erhält man den Beitrag (19) zur Störung der Übergangsenergie  $\Delta E$ .

$$\boxed{\delta\Delta\mathbf{E}(\alpha) = -k \sum_{\mu=1}^n \Delta q_\mu (q_\mu + q_\mu^*)} \quad (19)$$

In alternierenden Systemen verschwindet dieser Beitrag, da aus Gründen interner kombinatorischer Symmetrien alle  $\Delta q_\mu = 0$  sind<sup>7)</sup>.

b) *Korrektur für Änderungen in den interatomaren Abständen ( $\delta\Delta\mathbf{E}(R)$ )*. Die nach dem HÜCKEL'schen Verfahren für einen vorgegebenen Abstand  $R_0$  zwischen allen gebundenen Zentren berechneten Energien  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{E}^*$  müssen nun beide für jene Abwei-

<sup>12)</sup> C. A. COULSON & H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc. (London) A 191, 39 (1947).

chung korrigiert werden, welche die wahren Bindungslängen  $R_{\mu\nu}$  gegenüber  $R_0$  im Grundzustand aufweisen, da ja dieser Abstand bei der vertikalen Anregung, entsprechend dem FRANK-CONDON'schen Prinzip, erhalten bleibt. (Vgl. dazu die Fig. 1, in der  $E$  und  $E^*$  in Abhängigkeit eines der Abstände  $R$  angegeben sind.) Auf eine Berücksichtigung der diskreten Natur der Schwingungsenergie und der Nullpunktsenergie kann in der hier beabsichtigten Näherung natürlich verzichtet werden.

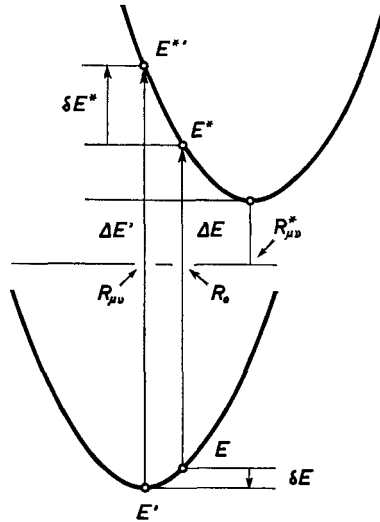


Fig. 1. Abhängigkeit der Energien  $E$  des Grundzustandes und  $E^*$  des ersten angeregten Zustandes vom interatomaren Abstand  $R$  zwischen den Zentren  $\mu$  und  $\nu$

In erster Näherung setzen wir die potentielle Energie  $V$  für die Streckung oder Stauchung einer Bindung als quadratische Funktion von  $\delta R_{\mu\nu}$  an, wenn  $\delta R_{\mu\nu}$  die Abweichung von der Gleichgewichtslänge der Bindung zwischen  $\mu$  und  $\nu$  bedeutet.

$$\left. \begin{aligned} V(R) &= \frac{K}{2} \delta R_{\mu\nu}^2 = \frac{K}{2} (R - R_{\mu\nu})^2 \\ V^*(R) &= \frac{K}{2} \delta R_{\mu\nu}^{*2} = \frac{K}{2} (R - R_{\mu\nu}^*)^2 \end{aligned} \right\} (20)$$

$R_{\mu\nu}$  ist der Gleichgewichtsabstand der Zentren  $\mu$  und  $\nu$  im Grundzustand,  $R_{\mu\nu}^*$  derjenige im angeregten Zustand. Vereinfachend wurde angenommen, dass die gleiche Kraftkonstante  $K$  für den Grundzustand und den angeregten Zustand gilt.

Wie sich ohne weiteres aus der Figur 1 ablesen lässt, sind die auf Grund der HÜCKEL'schen Näherung berechneten Energien  $E$  und  $E^*$ , die sich beide auf den festen Abstand  $R_0$  aller Bindungen beziehen, pro Bindung um die folgenden Beträge zu korrigieren:

$$\left. \begin{aligned} \delta E(R_{\mu\nu}) &= -\frac{K}{2} (R_0 - R_{\mu\nu})^2, \\ \delta E^*(R_{\mu\nu}) &= \frac{K}{2} (R_{\mu\nu} - R_{\mu\nu}^*)^2 - \frac{K}{2} (R_0 - R_{\mu\nu}^*)^2 \\ &= \frac{K}{2} (\Delta R_{\mu\nu}^2 - (R_{\mu\nu}^* - R_0)^2). \end{aligned} \right\} (21)$$

Für die Übergangsenergie  $\Delta E$  ergibt sich durch Bildung der Differenz der beiden Gleichungen (21) und durch Summation über alle Bindungen des Systems:

$$\delta \Delta E(R) = K \sum_{\text{Bdg. } \mu\nu} \Delta R_{\mu\nu} (R_0 - R_{\mu\nu}). \quad (22)$$

Die Grössen  $R_{\mu\nu}$  und  $R_{\mu\nu}^*$  (bzw. ihre Differenz  $\Delta R_{\mu\nu}$ ), die sich aus den Bindungsordnungen  $\phi_{\mu\nu}$  und  $\phi_{\mu\nu}^*$  nach bekannten Formeln berechnen lassen<sup>13)</sup>, wurden hier nach dem vereinfachten Ansatz (23) bestimmt, der einen linearen Zusammenhang zwischen diesen Werten in der nächsten Umgebung von  $R_0$  annimmt. Dem Abstand  $R_0$  entspricht dabei die Bindungsordnung  $\phi_0$ .  $\rho$  ist eine Proportionalitätskonstante, die z. B. der COULSON'schen Kurve  $R = R(\phi)$ <sup>13)</sup> entnommen werden kann.

$$R_{\mu\nu} = R_0 + \rho (\phi_0 - \phi_{\mu\nu}) \quad (23)$$

Durch Einsetzen von (23) in (22) erhält man schliesslich für den Beitrag  $\delta \Delta E(R)$ :

$$\delta \Delta E(R) = \rho^2 K \sum_{\text{Bdg. } \mu\nu} \Delta \phi_{\mu\nu} (\phi_0 - \phi_{\mu\nu}) \quad (24)$$

Aus der Gleichung (24) lässt sich ablesen, dass eine bestimmte Bindung nur dann einen Beitrag zu  $\delta \Delta E(R)$  leistet, wenn  $\phi_{\mu\nu} \neq \phi_0$  und  $\phi_{\mu\nu} \neq \phi_{\mu\nu}^*$  ist.

c) *Korrigierte Übergangsenergie  $\Delta E'$* . Die Übergangsenergie  $\Delta E$ , wie sie durch die Formeln (9) und (10) definiert ist, wird nun durch die Beiträge (19) und (24) auf den Betrag  $\Delta E'$  korrigiert.

$$\Delta E' = \Delta w \beta - k \sum_{\mu=1}^n \Delta q_{\mu} (q_{\mu} + q_{\mu}^*) + \rho^2 K \sum_{\text{Bdg. } \mu\nu} \Delta \phi_{\mu\nu} (\phi_0 - \phi_{\mu\nu}) \quad (25)$$

Dieser Ansatz enthält nur drei Parameter, die durch den Vergleich mit den experimentellen Daten geeicht werden müssen:  $\beta$ ,  $k$  und  $K$ . Wie erwähnt, ist  $\rho$  *a priori* gegeben und der in der Rechnung verwendete Wert von  $\phi_0$  ist ohne Einfluss auf die durch das Verfahren erzielbare Verbesserung. Der ihm zugeordnete numerische Wert wirkt sich nur in einer Änderung von  $\beta$  aus, da der Korrekturterm (24) auch wie folgt geschrieben werden kann:

$$\left. \begin{aligned} \delta \Delta E(R) &= -\rho^2 K \left[ \sum_{\text{Bdg. } \mu\nu} \Delta \phi_{\mu\nu} \phi_{\mu\nu} - \phi_0 \left( \sum_{\text{Bdg. } \mu\nu} \phi_{\mu\nu}^* - \sum_{\text{Bdg. } \mu\nu} \phi_{\mu\nu} \right) \right] \\ &= -\rho^2 K \sum_{\text{Bdg. } \mu\nu} \Delta \phi_{\mu\nu} \phi_{\mu\nu} - \rho^2 K \phi_0 \frac{\Delta w}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Somit erhält man an Stelle des Ausdrucks (25) die ihm entsprechende Beziehung (27), aus der ersichtlich ist, dass die Wahl von  $\phi_0$  sich nur auf den Term von  $\beta$  auswirkt.

$$\Delta E' = \Delta w \left( \beta - \frac{\rho^2 K}{2} \phi_0 \right) - k \sum_{\mu=1}^n \Delta q_{\mu} (q_{\mu} + q_{\mu}^*) - \rho^2 K \sum_{\text{Bdg. } \mu\nu} \Delta \phi_{\mu\nu} \phi_{\mu\nu} \quad (27)$$

<sup>13)</sup> C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc. (London) *A* 207, 91 (1951); J. M. ROBERTSON, *ibid.* 207, 101 (1951); C. A. COULSON, J. phys. Chem. *56*, 311 (1952).

Dabei wird allerdings die Gültigkeit der Beziehung (23), mit festem  $\varrho$ -Wert über weite Bereiche von  $p_{\mu\nu}$ , vorausgesetzt. Dies ist insofern nur eine grobe Näherung, als  $\varrho$  vom gewählten Standardwert  $p_0$  abhängt.

Vergleich der berechneten mit den experimentellen Werten (alle Werte in  $\text{cm}^{-1}$ )

Nr.	Verbindung	$\tilde{\nu}_{exp.}$	Lit.	$x_1^a)$	$x_2^b)$	$x_3^c)$	$\tilde{\nu}$ (HÜCKEL- KEL) d)	$\Delta\tilde{\nu}^e)$	$\tilde{\nu}$ (For- mel (25)) f)	$\Delta\tilde{\nu}^g)$
1	Naphtalin . . . . .	34 000	<sup>15)</sup>	1,236		0,069	36 700	+ 2700	34 900	+ 900
2	Anthracen . . . . .	26 700	<sup>15)</sup>	0,828		0,071	24 600	- 2100	25 400	- 1300
3	Tetracen . . . . .	21 100	<sup>15)</sup>	0,590		0,060	17 500	- 3600	18 800	- 2300
4	Pentacen . . . . .	17 400	<sup>15)</sup>	0,439		0,051	13 000	- 4400	14 500	- 2900
5	Phenanthren . . . . .	34 200	<sup>15)</sup>	1,210		0,061	35 900	+ 1700	33 600	- 600
6	Pyren . . . . .	28 400	<sup>15)</sup>	0,890		0,067	26 400	- 2000	26 500	- 1900
7	Diphenyl . . . . .	39 700	<sup>16)</sup>	1,409		0,027	41 800	+ 2100	35 600	- 4100
8	Benzenium-Kation . . . . .	25 000	<sup>17)</sup>	1,000		0,062	29 700	+ 4700	28 700	+ 3700
9	Naphthalinium-Kation . . . . .	22 300	<sup>17)</sup>	1,000		- 0,006	29 700	+ 7400	23 300	+ 1000
10	Anthracenium-Kation . . . . .	22 500	<sup>18)</sup>	1,000		- 0,048	29 700	+ 7200	19 800	- 2700
11	Benzotropylium-Kation . . . . .	23 500	<sup>19)</sup>	1,028	- 0,028	0,020	30 500	+ 7000	27 400	+ 3900
12	Naphtotropylium-Kation . . . . .	16 500	<sup>19)</sup>	0,672	0,034	0,028	19 900	+ 3400	16 500	0
13	Azulen . . . . .	17 400	<sup>20)</sup>	0,877	0,020	0,004	26 000	+ 8600	20 100	+ 2700
14	1,2-Benzazulen . . . . .	16 200	<sup>20)</sup>	0,711	0,051	0,028	21 100	+ 4900	16 600	+ 400
15	4,5-Benzazulen . . . . .	16 000	<sup>20)</sup>	0,752	0,069	0,022	22 300	+ 6300	16 100	+ 100
16	5,6-Benzazulen . . . . .	17 900	<sup>20)</sup>	0,739	0,046	0,029	21 900	+ 4000	17 500	- 400
17	Fulven . . . . .	27 000	<sup>21)</sup>	0,872	0,094	0,146	25 900	- 1100	27 700	+ 700
18	Benzfulven . . . . .	32 500	<sup>21)</sup>	0,926	0,011	0,141	27 500	- 5000	32 700	+ 200
19	Dibenzfulven . . . . .	35 500	<sup>22)</sup>	1,069	- 0,025	0,121	31 700	- 3800	36 400	+ 900
20	Butadien . . . . .	46 100	<sup>23)</sup>	1,236		0,265	36 700	- 9400	50 600	+ 4500
21	Hexatrien . . . . .	38 800	<sup>24)</sup>	0,890		0,207	26 400	- 12400	37 800	- 1000
22	Octatetraen . . . . .	32 900	<sup>25)</sup>	0,694		0,174	20 600	- 12300	30 500	- 2400
23	Decapentaen . . . . .	29 900	<sup>26)</sup>	0,569		0,148	16 900	- 13000	25 400	- 4300

a)  $x_1 = \Delta w$  (vgl. Formel (10)).

b)  $x_2 = - \sum_{\mu=1}^n \Delta q_{\mu} (q_{\mu} + q_{\mu}^*)$  (vgl. Formel (19)).

c)  $x_3 = \sum_{Bd.g., \mu\nu} \Delta p_{\mu\nu} (p_0 - p_{\mu\nu})$  (vgl. Formel (24)).

d)  $\tilde{\nu}$  (HÜCKEL) =  $\beta_0 x_1$  ( $\beta_0 = 29680 \text{ cm}^{-1}$ ).

e) Differenz: Beachte die Fussnote <sup>14)</sup>, letzter Satz.

f)  $\tilde{\nu}$  (Formel (25)) =  $\beta x_1 + k x_2 + \varrho^2 K x_3$ .

g) Differenz: Beachte die Fussnote <sup>14)</sup>, letzter Satz.

<sup>15)</sup> E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin 1952.  
<sup>16)</sup> R. A. FRIEDEL & M. ORCHIN, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, New York 1951.  
<sup>17)</sup> G. DALLINGA, E. L. MACKOR & A. A. VERRIJN STUART, J. molecular Physics 1, 123 (1958).  
<sup>18)</sup> A. A. VERRIJN STUART & E. L. MACKOR, J. chem. Physics 27, 826 (1957).  
<sup>19)</sup> G. NAVILLE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, Helv. 43, 1221 (1960).  
<sup>20)</sup> ELSE KLOSTER-JENSEN, E. KOVÁTS, A. ESCHENMOSER & E. HEILBRONNER, Helv. 39, 1251 (1956).  
<sup>21)</sup> Neuaufnahmen.  
<sup>22)</sup> Mme RAMART-LUCAS & M. J. HOCH, Bull. Soc. chim. France 1935, 1376.  
<sup>23)</sup> W. C. PRICE & A. D. WALSH, Proc. Roy. Soc. (London) A 174, 220 (1940).  
<sup>24)</sup> W. C. PRICE & A. D. WALSH, Proc. Roy. Soc. (London) A 185, 182 (1946).  
<sup>25)</sup> K. W. HAUSSER, Z. techn. Physik 15, 10 (1934).  
<sup>26)</sup> A. D. MEBANE, J. Amer. chem. Soc. 74, 5227 (1952).

**D. Vergleich mit dem Experiment.** – Um die durch die Formel (25) erzielbare Verbesserung in der Übereinstimmung zwischen theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Wellenzahl-Werten für die Lage des längstwelligsten  $\pi$ - $\pi^*$ -Überganges abzuschätzen, wurden die in der Tabelle zusammengestellten Verbindungen herangezogen (s. S. 1371).

Die Bestimmung der Parameter  $\beta$ ,  $k$  und  $\rho^2 K$  geschah nach der Methode der kleinsten Quadrate<sup>14)</sup> unter Verwendung von  $p_0 = 2/3$ , wobei die folgenden Werte erhalten wurden:  $\beta = 23740 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k = -50290 \text{ cm}^{-1}$  und  $\rho^2 K = 80380 \text{ cm}^{-1}$ . Absolute Grösse und Vorzeichen der Parameter entsprechen der Erwartung. Berechnet man aus  $\rho^2 K = 80380 \text{ cm}^{-1}$  die entsprechende Dehnungskraftkonstante  $K$ , so findet man  $K = 3,9 \cdot 10^6 \text{ dyn cm}^{-1}$  (für  $\rho = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$ ), d. h. einen Betrag, der sich von der Kraftkonstante einer gewöhnlichen C=C-Doppelbindung um den Faktor 4 unterscheidet ( $K$  der Äthylen-Doppelbindung =  $9,8 \cdot 10^6 \text{ dyn cm}^{-1}$ ).

Da, wie weiter oben bemerkt, die Grösse des Proportionalitätsfaktors  $\rho$  durch die Wahl von  $p_0$  bedingt ist, liesse sich – ohne an der gefundenen Verbesserung der Korrelation zwischen  $\Delta E'$  und  $\tilde{\nu}_{max}$  etwas zu ändern – durch die Verlegung des Standardabstandes  $R_0$  eine bessere Annäherung des numerischen Wertes von  $K$  an den Erwartungswert von  $10^6 \text{ dyn cm}^{-1}$  erzielen.

Die erzielte Verbesserung in der Übereinstimmung lässt sich am besten aus dem Vergleich der beiden Figuren 2a und 2b herauslesen, oder anhand der  $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte der Tabelle. Die Reduktion in der Streuung um die Regression beträgt  $s^2 (\text{HÜCKEL})/s^2$  (Berechnung nach Formel (25)) = 7,1, ein  $F$ -Wert, der in Anbetracht der hohen Freiheitsgrade der beiden Streuungen stark signifikant ist.

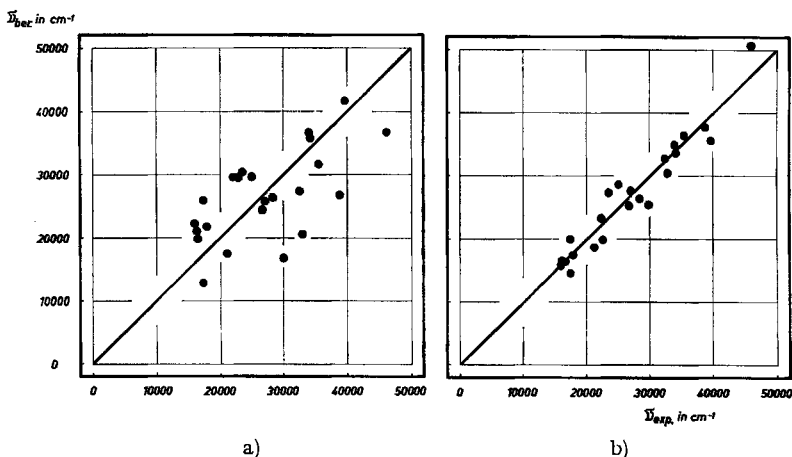


Fig. 2. Vergleich der berechneten mit den gefundenen Bandenlagen des längstwelligsten  $\pi$ - $\pi^*$ -Überganges aromatischer und ungesättigter Verbindungen

- a) Berechnet nach dem Verfahren von HÜCKEL  
b) Berechnet nach der Formel (25)

<sup>14)</sup> Die hier auszuführende Ausgleichrechnung weicht insofern vom üblichen Schema ab, als die Formel (25) kein konstantes Glied enthält. Demzufolge kann man die Streuung um die Regression nicht in orthogonale Anteile, die auf die Beiträge von  $\beta$ ,  $k$  und  $\rho^2 K$  entfallen würden, aufteilen. Auch summieren sich die Differenzen zwischen berechneten und experimentell gefundenen Wellenzahlen nicht zu Null.



Bei diesem Vergleich wird der  $F$ -Wert unterschätzt, da nämlich die Regressionsgerade (25) durch den Nullpunkt gezwungen wird (vgl. <sup>14</sup>). Man müsste demzufolge sinngemäss den Streuungsvergleich unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Streuung  $\sigma^2$  von  $\tilde{\nu}$  abhängt (Heteroskedastizität), ausführen. Die dadurch erzielte Verbesserung ist aber für unsere Zwecke ohne Bedeutung.

Abschliessend sei bemerkt, dass *die Verbesserung der Korrelation fast ausschliesslich auf die Berücksichtigung der Kompressionsenergien ( $\delta\Delta E(R)$ ) zurückgeführt werden kann, während die Einbeziehung von  $\delta\Delta E(\alpha)$  einen nur unwesentlichen Anteil an der Streuungsreduktion hat.*

Dieser Effekt lässt sich am deutlichsten in der Reihe der Polyene beobachten, für die die HÜCKEL'sche Näherung einen viel zu langwelligen ersten  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang voraussagt, wenn man die Acene als Standard betrachtet. Andererseits sind die nach der gleichen Theorie berechneten Lagen der langwelligen Banden der Azulene zu kurzwellig (z. B. Azulen  $\Delta w = 0,877$ , Anthracen  $\Delta w = 0,828$ , verglichen mit der Tatsache, dass Azulen blau, Anthracen aber farblos ist). Diese Diskrepanz lässt sich, wie die Tabelle zeigt, darauf zurückführen, dass 1. die Bindungslängen in den Acenen untereinander stärker abweichen als den entsprechenden Azulen (schwache Kopplung über die «inaktive» Bindung zwischen den Zentren 9 und 10) und 2. die Ladungsverschiebungen, die in der Azulenreihe den Elektronensprung von  $\psi_b$  nach  $\psi_a$  begleiten, Anlass zu einer zusätzlichen bathochromen Verschiebung der langwelligen Bande geben. Der deutliche Unterschied in den theoretisch berechneten Bandenlagen der langwelligen Absorption des Azulens, verglichen mit derjenigen der Benzazulene, der bereits von der HÜCKEL'schen Näherung vorausgesagt wird und der im Widerspruch zum experimentellen Befund steht, bleibt auch in der hier beschriebenen Berechnungsmethode erhalten. Es kann gezeigt werden, dass dies auf die Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung zurückzuführen ist. In der Fulvenreihe dominiert, wie zu erwarten, der Beitrag, der durch die starke Lokalisierung der Doppelbindungen im Grundzustand hervorgerufen wird, über denjenigen, der dem Ladungsdrift zugeschrieben werden muss.

H. GÖTZ dankt der GEIGY-JUBILÄUMS-STIFTUNG für die Gewährung eines Stipendiums. Die vorliegende Arbeit wurde durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS unterstützt (Projekt Nr. 1918).

#### SUMMARY

The transition energies for the long-wave absorption bands of aromatic and unsaturated systems, as calculated by the simplest one-electron approximation, are corrected by a first-order perturbation procedure for the charge drifts and bond order alterations due to the promotion of an electron from the upper bonding to the lowest anti-bonding molecular orbital. A significant improvement in the correlation of observed *vs.* calculated transition energies is obtained. The important factor is the correction for compression energies, rather than the correction for charge drifts.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

---