

QUANTENCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN FARBSTOFFAGGREGATEN—II

DIE ELEKTRONENSPEKTREN VON TRIMETHINCYANIN- POLYMERMODELLEN

F. DIETZ

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig, DDR

(Received in Germany 16 September 1971; Received in the UK for publication 28 September 1971)

Zusammenfassung—An Modellen von Aggregaten der Grundchromophore von Cyaninfarbstoffen wurden quantenchemische Untersuchungen der Elektronenspektren mit dem PPP-Verfahren durchgeführt. Für zwei Modelle entsprechen die berechneten Elektronenanregungsenergien qualitativ typischen J-Banden, für die anderen Modelle resultieren die charakteristischen Bandenverschiebungen für H-Aggregate. Die Berechnungen zeigen, dass während der Anregung der Aggregate eine intermolekulare Ladungsübertragung stattfindet.

Abstract—Quantum chemical studies on models of cyanine dye aggregates have been carried out. The first calculations of the electronic spectra of the polymer models of the ground chromophores were made by the PPP-method up to a degree of polymerization of four and six, respectively. The results for two models correspond qualitatively to typical J-aggregates, the calculations for the other models are in agreement with the characteristic splitting of H-aggregates. The theoretical calculations show, that during the excitation of aggregates an intermolecular charge transfer takes place.

Die Elektronenspektren vieler Polymethinfarbstoffe weisen—in Lösung oder an Silberhalogeniden adsorbiert—eine starke Konzentrationsabhängigkeit auf. Als Ursache erkannten Scheibe¹ und Jelley² die Bildung reversibler Polymerer. Seitdem wurden die Farbstoffaggregate intensiv mit experimentellen^{3,4} und theoretischen Methoden⁵⁻⁷ untersucht.

Grosse Bedeutung für die Elektronenspektren und die physikalischen Eigenschaften hat die geometrische Anordnung der Einzelmoleküle im Aggregat. In einer früheren Arbeit untersuchten wir die relative energetische Stabilität ausgewählter Trimethincyanin-Doppelmolekülmodelle mit Hilfe eines Allvalenzelektronen-SCF-Verfahrens.⁶ Ausgehend von den zwei relativ stabilsten Anordnungen der Trimethincyaninmoleküle in den Doppelmolekülmodellen wurden verschiedene Polymermodelle konstruiert und deren optischen Eigenschaften untersucht.

Methode und Parametrisierung

Die Berechnungen wurden mit dem SCF-CI-Verfahren in PPP-(PARISER-PARR-POPPE)-Näherung^{8,9} durchgeführt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Da der Valenzzustand des Stickstoffs in den Cyaninen nicht klar ist, ist der Parameter U_N aus Moleküldaten empirisch gewählt worden. Mit dem Wert $U_N = -18.56$ eV werden die Elektronenspektren des Mono- bis Heptamethincyanins

befriedigend interpretiert, vor allem stimmen die berechneten und experimentellen Werte für den zweiten und dritten Elektronenübergang bei den länger-kettigen Streptocyaninen besser überein als bei den Berechnungen von Klessinger.¹⁰ Unsere Ergebnisse sind vergleichbar mit den Berechnungen von Fabian¹¹ an Cyaninfarbstoffen mit $U_N = -19$ eV. Die intermolekularen Resonanzintegrale β wurden über die Überlappungsintegrale S (berechnet nach Kopineck¹² mit $Z_C = 3.25$ und $Z_N = 3.90$) mit der Beziehung $\beta_{\mu\nu} = (S_{\mu\nu}/S_0)\beta_0$ abgeschätzt.

Die Zweizentren-Coulombabstoßungsintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ wurden mit der Mataga-Nishimoto-Näherung¹³ berechnet.

In die CI-Behandlung wurden alle bzw. bei den Aggregaten 25 einfach angeregte Konfigurationen einbezogen.

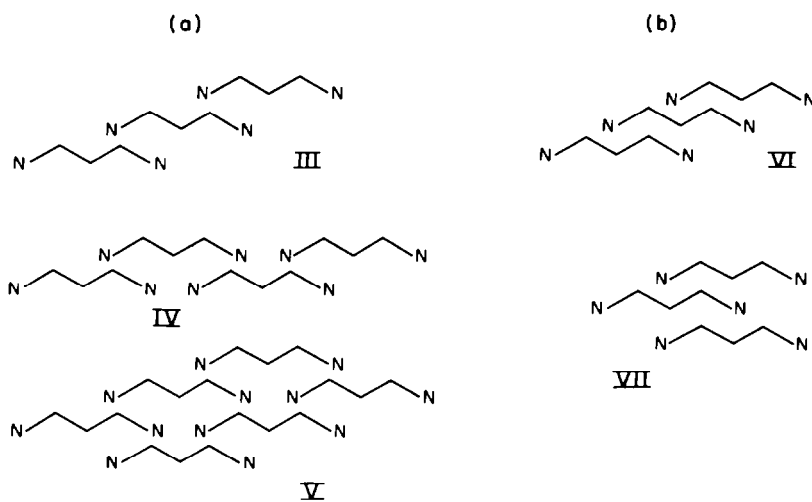


Abb. 1

Den Berechnungen wurde die gleiche Molekülgeometrie wie für die Allvalenzelektronen-SCF-Untersuchungen⁶ zugrunde gelegt ($r_{C-C} = 1.40$ Å, $r_{C-N} = 1.34$ Å, alle Bindungswinkel 120° , intermolekularer Abstand $r = 3.64$ Å).

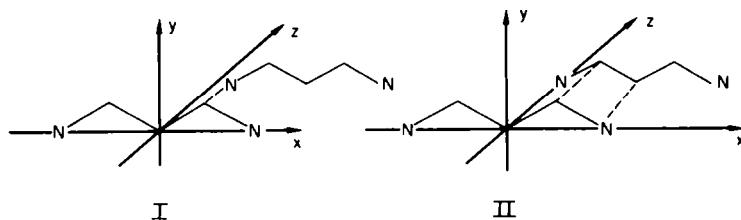


Abb. 2

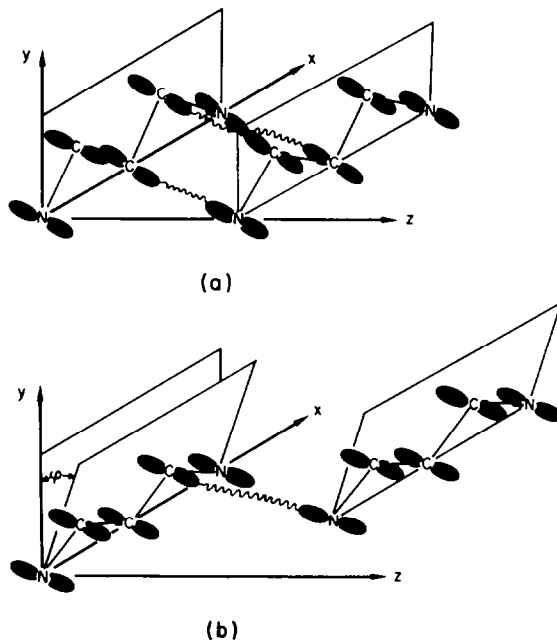


ABB 3

Auswahl der Modelle

Für die Polymermodelle wurde die Anordnung der Einzelmoleküle ausgewählt, die sich nach Allvalenzelektronen-SCF-Berechnungen an Trimethincyanin-Doppelmolekülmodellen⁶ als energetisch am stabilsten erwiesen (Abb. 2). Durch Anbau weiterer Trimethincyaninmoleküle an das stabilste Doppelmolekül I in der x- und z-Richtung sind die in Abb. 1a dargestellten Polymermodelle denkbar. Aus dem Doppelmolekülmodell II lassen sich durch Hinzufügen von Trimethincyanin-Einzelmolekülen die in Abbildung 1b gezeigten Polymere modellieren.

Die Trimethincyanin-Moleküle sind in den Modellen I und III, IV und V um einen Winkel $\varphi = 11.2^\circ$ aus der xy-Ebene geneigt, wobei die N-Atome aller Einzelmoleküle in der xz-Ebene lokalisiert bleiben. Bei den Aggregatmodellen II, VI und VII ist das nicht der Fall. Durch diese Anordnung ist eine maximale $\sigma\sigma$ -Überlappung der $2p_\pi$ -Orbitale der sich gegenüber liegenden Atome gewährleistet (Abb. 3).

Modelle des Typs IV und V bezeichnen Kuhn *et al.*¹⁴ als "Mauerwerk"-Anordnung, Modell VII entspricht der "Leiter"-Anordnung, und die Modelle III und VI werden als "Treppen"-Anordnung bezeichnet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Elektronenspektren

Für die Polymermodelle wurden die Elektronenspektren mit Hilfe der SCF-CI-Methode für Polymerisationsgrade $m = 1$ bis 4 bzw. $m = 1$ bis 6 berechnet. In den Tabellen 2 und 3 sind die Elektronenübergangsenergien ΔE für die erlaubten Übergänge (mit $f > 0.01$), die Oszillatorstärken f und die bei der Anregung intermolekular übertragenen π -Elektronenladungen (als Summe der positiven bzw.

negativen Überschussladungen in den Trimethincyanin-Einzelmolekülen) zusammengestellt. Die berechneten Elektronenübergänge sind in den Abb. 4 und 5 als Strichspektren dargestellt. Daraus werden die qualitativen Veränderungen des Spektrums der Einzelmoleküle bei der Farbstoffaggregation in Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung der Einzelmoleküle deutlich.

Die Elektronenübergänge der Doppelmoleküle werden qualitativ richtig berechnet: Sowohl bei Modell I als auch bei Modell II erscheint langwellig verschoben von der Monomerenbande ein Übergang geringer Intensität ($f < 0.1$), kurzwellig von der Monomerenbande liegt ein intensiver Elektronenübergang ($f > 2$). Zu beiden Übergängen tragen jeweils die gleichen Konfigurationen mit unterschiedlichem Gewicht bei. Dieses qualitative Bild von den Spektren der Grundchromophor-Doppelmoleküle entspricht den Vorstellungen von Förster¹⁶ und Zimmermann und Scheibe¹⁷ sowie den experimentellen Daten aus Tieftemperaturspektren, bei denen eine sehr intensitätsschwache langwellige Absorptionsbande bei Doppelmolekülen beobachtet wurde.¹⁸

Wie schon von Zimmermann und Scheibe¹⁷ vermutet wurde, treten die Merkmale der Aggregatbanden ab einem Polymerisationsgrad $m = 3$ auf. Ab einem Polymerisationsgrad $m = 3$ unterscheiden sich die berechneten Elektronenspektren der unterschiedlichen Polymermodelle deutlich. Die Spektren der Modelle VI und VII sind qualitativ sehr ähnlich. Sie bestehen aus zwei Banden, einem langwellig von der Monomerenbande liegenden intensitätsschwachen Elektronenübergang und einem kurzwelligen sehr intensiven Elektronenübergang. Beide Banden verschieben sich mit steigendem Polymerisationsgrad geringfügig hypsochrom und streben einem Grenzwert zu. Hier handelt es sich wohl, wie auch bei Modell III, um die Elektronenübergänge typischer H-Aggregate.

In Übereinstimmung damit beobachtete Cooper¹⁹ an Tieftemperaturspektren von Aggregaten des Chinocyanins eine Auflösung der Elektronenübergänge der H-Bande, die mit steigendem Polymerisationsgrad ($m = 3, 4$) kurzwelliger liegen. Zu beiden Übergängen (lang- und kurzwellig) tragen jeweils die gleichen Elektronenkonfigurationen bei.

Ein ganz anderes Bild ergeben die Berechnungen für die Polymermodelle IV und V. Bei Modell IV erscheint ab Polymerisationsgrad $m = 3$ ein langwellig von der Monomerenbande liegender Elektronenübergang von hoher Intensität, der einer J-Bande entsprechen könnte. Kurzwellig von der Monomerenbande liegt ein Elektronenübergang geringerer Intensität. Dieses Bild zeigt sich auch bei höheren Polymerisationsgraden. Ab Polymerisationsgrad $m = 5$ sind zwei langwellige, intensive Übergänge (J-Banden?) zu beobachten, die bei $m = 6$ eng beieinander liegen. Der längerwellige von beiden ist etwas intensitätsschwächer als der kürzerwellige Elektronenübergang. Offenbar handelt es sich hier um das Modell eines J-Aggregates, wie es schon Kuhn *et al.*¹⁴ gefunden haben.

Die intensitätsstarken Elektronenübergänge sind in Richtung der langen Molekülachse polarisiert, was, wenn man die x-Achse parallel zur Fließrichtung annimmt, mit den Polarisationsgradmessungen von Scheibe und Seiffert²⁰ übereinstimmt.

Am Modell V lassen sich bis zu diesem relativ niedrigen Polymerisationsgrad ($m = 6$) keine allgemeinen Aussagen bezüglich des Elektronenspektrums machen. Kurz- und langwellig von der Monomerenbande liegen Elektronenübergänge von vergleichbarer hoher Intensität.

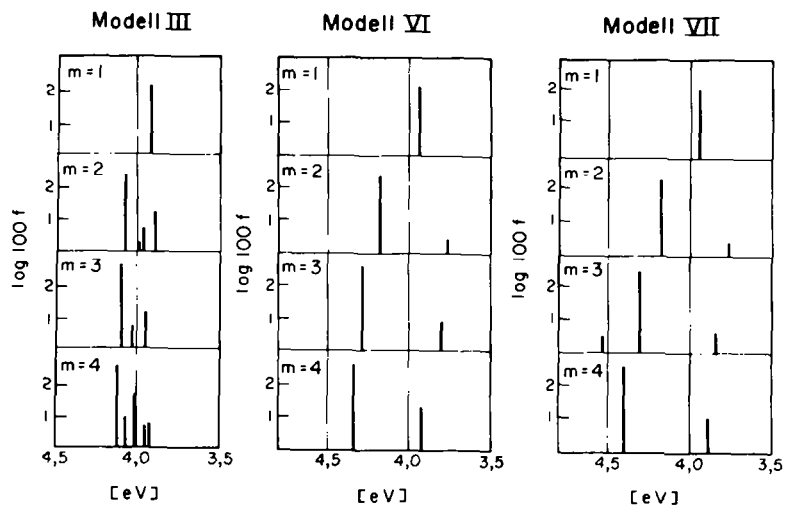


Abb. 4

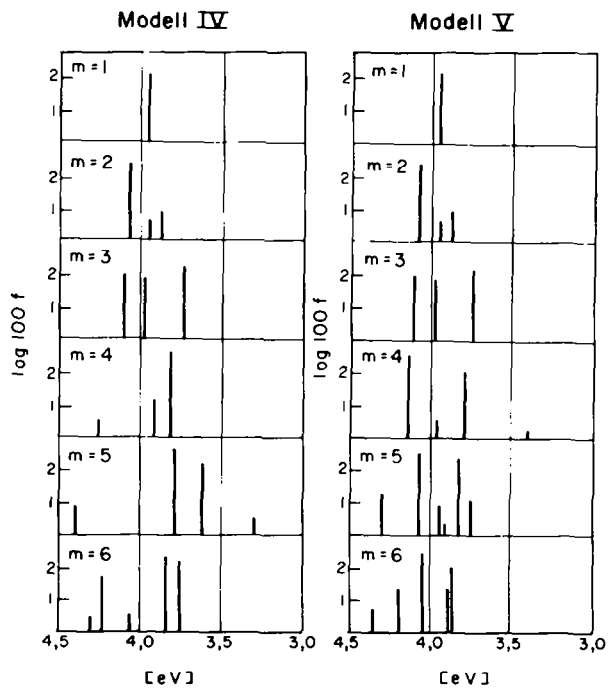


Abb. 5

Die Elektronenstruktur der Aggregate

Für verschiedene elektronische Anregungszustände der aggregierten Grundchromophore werden beträchtliche intermolekulare Elektronenverschiebungen bis zu einer Elementarladung berechnet. In den Tabellen 2 und 3 sind die Überschuss-

TABELLE 1. HMO- UND PPP-PARAMETER

Methode	Atom	U_{μ} [eV]	$\gamma_{\mu\mu}$ [eV]	Z_{μ}	$\beta_{\mu\nu}$ [eV]	β (intermolekular) in eV
PPP	C	-11.16	11.08	1	-2.388	$\beta_{CC} = -0.17$
	N	-18.56	12.83	2	-2.3	$\beta_{CN} = -0.11$
HMO		$h_N = 1.5$			$k_{CN} = 1$	$\beta_{CC} = 0.07$ $\beta_{CN} = 0.05$

TABELLE 2. ÜBERGANGSENERGIEN ΔE , OSZILLATORSTÄRKEN f UND LADUNGSÜBERTRAGUNG FÜR DIE POLYMERMODELLE III, IV UND V

Modell	m	ΔE [eV]	f	Überschussladung ΔQ in den Monomeren						
				TMC 1	TMC 2	TMC 3	TMC 4	TMC 5	TMC 6	
III	1 ^a	3.945	1.290	± 0						
		5.713	0.014	± 0						
	2	3.891	0.121	+0.579	-0.579					
		3.961	0.060	± 0	± 0					
		3.992	0.001	-0.437	-0.437					
		4.082	2.439	-0.142	+0.142					
	3	3.957	0.147	-0.001	± 0	+0.001				
		4.035	0.067	+0.001	-0.002	+0.001				
		4.102	3.714	± 0	± 0	± 0				
		3.935	0.067	+0.001	+0.382	-0.382	-0.001			
		3.964	0.046	± 0	-0.255	+0.255	± 0			
		4.011	0.538	+0.001	+0.010	-0.011	± 0			
4.083		0.124	± 0	-0.221	+0.220	+0.001				
4.121		4.462	± 0	+0.091	-0.091	± 0				
IV ^b	3	3.744	1.436	+0.209	-0.418	+0.209				
		3.939	0.014	+0.069	-0.138	+0.069				
		3.983	0.969	-0.034	+0.068	-0.034				
		4.106	1.305	-0.431	+0.862	-0.431				
	4	3.185	0.011	± 0	-0.390	-0.609	+0.999			
		3.834	4.552	± 0	+0.150	-0.149	-0.001			
		3.944	0.175	± 0	+0.477	-0.475	-0.002			
		4.272	0.044	± 0	-0.067	+0.067	± 0			
V ^b	5	3.324	0.034	± 0	+0.646	-0.995	+0.349	± 0		
		3.646	1.575	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0		
		3.814	4.210	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0		
	6	3.770	1.764	-0.001	-0.001	-0.078	+0.078	+0.001	+0.001	
		3.855	2.466	-0.001	+0.001	-0.059	+0.059	± 0	± 0	
		4.073	0.025	± 0	± 0	-0.035	+0.034	+0.001	± 0	
		4.245	0.561	-0.001	+0.001	-0.145	+0.145	± 0	± 0	
		4.302	0.024	+0.001	± 0	+0.086	-0.087	± 0	± 0	

TABELLE 2—Fortsetzung

Modell	m	ΔE [eV]	f	Überschussladung ΔQ in den Monomeren					
				TMC 1	TMC 2	TMC 3	TMC 4	TMC 5	TMC 6
V ^c	4	3-396	0-017	+0-997	-0-493	-0-493	-0-011		
		3-797	0-965	-0-004	+0-004	+0-003	-0-003		
		3-964	0-032	± 0	-0-002	-0-001	+0-003		
		4-146	4-086	+0-003	-0-003	-0-003	+0-003		
	5	3-754	0-129	± 0	-0-045	± 0	+0-045	± 0	
		3-831	2-526	± 0	+0-177	± 0	-0-0177	± 0	
		3-916	0-020	+0-929	-0-177	-0-005	-0-747	± 0	
		3-947	0-073	+0-072	+0-638	± 0	-0-710	± 0	
		4-069	3-208	± 0	+0-003	± 0	-0-003	± 0	
		4-304	0-190	± 0	-0-064	± 0	+0-064	± 0	
		3-877	1-059	± 0	± 0	+0-245	-0-245	± 0	± 0
		3-890	0-278	± 0	± 0	-0-178	+0-178	± 0	± 0
6	4-055	3-353	± 0	± 0	+0-038	-0-038	± 0	± 0	
	4-206	0-245	± 0	± 0	+0-004	-0-004	± 0	± 0	
	4-359	0-084	± 0	± 0	-0-066	+0-066	± 0	± 0	

^a Experimentelle Werte [15]: $\Delta E_1 = 3-991$ eV ($\log \varepsilon = 4-682$)

$\Delta E_2 = 5-714$ eV ($\log \varepsilon = 3-462$)

^b Die Werte für $m = 2$ sind identisch mit denen für $m = 2$ des Modells III

^c Die Werte für $m = 2,3$ sind identisch mit denen für $m = 2,3$ in Modell IV

TABELLE 3. ÜBERGANGSENERGIEN ΔE , OSZILLATORSTÄRKEN f UND LADUNGSÜBERTRAGUNG FÜR DIE POLYMERMODELL VI UND VII

Modell	m	ΔE	f	Überschussladung ΔQ in den Monomeren			
				TMC 1	TMC 2	TMC 3	TMC 4
VI	1 ^a	3-945	1-290	± 0			
		5-713	0-014	± 0			
	2	3-772	0-023	± 0	± 0		
		4-188	2-677	+0-003	-0-003		
		5-664	0-023	+0-001	-0-001		
		3-805	0-103	+0-001	-0-002	+0-001	
	3	4-282	3-991	-0-001	+0-002	-0-001	
		3-921	0-253	-0-032	-0-023	+0-021	+0-034
4	4-332	5-246	+0-002	-0-004	+0-002	± 0	
	3-832	0-057	+0-001	-0-003	+0-002		
VII ^b	3	4-309	4-014	-0-012	+0-024	-0-012	
		4-528	0-038	-0-270	+0-544	-0-274	
	4	3-881	0-142	+0-002	+0-005	-0-008	+0-001
		4-396	5-430	-0-001	-0-002	+0-004	-0-001

^a Experimentelle Werte [15]: $\Delta E_1 = 3-991$ eV ($\log \varepsilon = 4-682$)

$\Delta E_2 = 5-714$ eV ($\log \varepsilon = 3-462$)

^b Die Werte für $m = 2$ sind identisch mit denen für $m = 2$ des Modells VI

ladungen $\Delta Q = \sum_{\mu} q_{\mu} - Q_n$ der Einzelmoleküle TMC n ($n = 1$ bis m) aufgeführt. Q_n ist die Gesamtzahl der π -Elektronen im isolierten Einzelmolekül, die Summierung $\sum_{\mu} q_{\mu}$ erfolgt über die Elektronendichten q_{μ} der Atome im Einzelmolekül der Aggregate.

Das Ausmass der intermolekularen Ladungsübertragung ist bei den Polymermodellen VI und VII, die sich vom Doppelmolekülmodell II ableiten, geringer als bei denen, die sich aus dem Doppelmolekülmodell I aufbauen (III, IV und V). Soweit man bei diesen geringen Polymerisationsgraden urteilen kann, scheint die Ladungsübertragung bei den Polymerisationsgraden $m = 3$ bis 5 anzusteigen und ab $m = 6$ abzufallen.

Die intermolekulare Ladungsübertragung ist in den Anregungszuständen am grössten, die mit Elektronenübergängen verbunden sind, die energetisch tiefer liegen als der intensivitätsstärkste Elektronenübergang.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ G. Scheibe, *Angew. Chem.* **50**, 51, 212 (1937); *Z. Elektrochem.* **47**, 73 (1941); **52**, 283 (1948)
- ² E. E. Jelley, *Nature, Lond.* **138**, 1009 (1936); **139**, 631 (1937)
- ³ *The Theory of the Photographic Process* (Edited by C. E. K. Mees, T. H. James) Macmillan, New York (1966)
- ⁴ A. E. Rosenoff, V. K. Walworth and G. R. Bird, *Photogr. Sci. Eng.* **14**, 328 (1970), dort weitere Lit.hinweise
- ⁵ H. Bücher und H. Kuhn, *Chem. Phys. Letters* **6**, 183 (1970), dort weitere Lit.hinweise
- ⁶ F. Dietz und H.-J. Köhler, *J. prakt. Chem.*, im Druck
- ⁷ K. Norland, A. Ames and T. Taylor, *Photogr. Sci. Eng.* **14**, 295 (1970)
- ⁸ R. Pariser und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466, 767 (1953)
- ⁹ J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953)
- ¹⁰ M. Klessinger, *Theoret. chim. Acta* Berlin **5**, 236, 251 (1966)
- ¹¹ J. Fabian, private Mitteilung
- ¹² H.-J. Kopineck, *Z. Naturforsch.* **5a**, 420 (1950)
- ¹³ N. Mataga and K. Nishimoto, *Z. physik. Chem. Frankfurt* **13**, 140 (1957)
- ¹⁴ V. Czikkely, H. D. Försterling und H. Kuhn, *Chem. Phys. Letters* **6**, 11 (1970)
- ¹⁵ DMS-UV-Atlas, Vol. III, C8/2
- ¹⁶ Th. Förster, *Naturwissensch.* **33**, 166 (1946)
- ¹⁷ H. Zimmermann und G. Scheibe, *Z. Elektrochem.* **60**, 566 (1956)
- ¹⁸ G. Scheibe und O. Wörz, *Angew. Chem.* **78**, 304 (1966)
- ¹⁹ W. Cooper, *Chem. Phys. Letters* **7**, 73 (1970)
- ²⁰ G. Scheibe, *Optische Anregung organischer Systeme*, Verlag Chemie, Weinheim (1966); W. Seiffert, Dissertation TH München (1962)