

Relationes

Anhand der Methode der Konfigurationenwechselwirkung berechnete Dipolmomente einiger nichtalternierender Kohlenwasserstoffe in angeregtem Singulett- und Triplettzustand

II. Einfluß der Breite der Konfigurationenwechselwirkung

N. TYUTYULKOV und F. FRATEV

Institut für organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

Eingegangen am 23. Januar 1967

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der anhand der Methode der Konfigurationenwechselwirkung durchgeführten Untersuchungen über die Dipolmomente von nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen in angeregten Singulett- und Triplettzuständen [3].

Hier bringen wir die Untersuchungsergebnisse für Fulven, Benzocyclopentadienyl-Anion und Benzocycloheptatrienyl-Kation. Dabei setzten wir uns zum Ziel, den Einfluß der Breite der Konfigurationenwechselwirkung und der Basis-MOs (in unserem Fall der Hückel- oder SCF-MOs) auf die Dipolmomentwerte zu überprüfen. Deshalb wurden manche der in unserer ersten Arbeit [3] untersuchten Moleküle (die vom Azulen und Heptafulven) auch bei verschiedener Breite der Konfigurationenwechselwirkung und anhand der SCF-Basis-MOs berechnet.

Die Dipolmomente wurden wie in unserer ersten Mitteilung [3] berechnet. Für die Moleküle im Grund- und angeregten Zustand wählte man eine ideale Geometrie. Wir betrachteten sie als regelmäßige Vielecke, deren Seiten je 1,390 Å betragen.

Die Breite der Konfigurationenwechselwirkung wurde auf Grund verschiedener Anzahl Konfigurationen bestimmt, die man nach steigenden Werten ihrer diagonalen Matrixelemente des Hamiltonoperators wählte. Dies erfolgt automatisch beim Variieren der Konstante κ in der nachstehenden Gleichung:

$$\langle 1(3), i \rightarrow j | \hat{H} | 1(3), i \rightarrow j \rangle - Z_4 \leq \kappa\beta = -\kappa 2,318 \text{ eV} . \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten: $\langle 1(3), i \rightarrow j | \hat{H} | 1(3), i \rightarrow j \rangle$ das diagonale Matrixelement des einfach-angeregten Singulett- $\langle 1, i \rightarrow j |$ bzw. Triplettzustandes $\langle 3, i \rightarrow j |$ (diese Zustände entsprechen dem Übergang eines Elektrons vom i -ten bindenden zum j -ten antibindenden MO); Z_4 ist das vierte der nach steigenden Werten angeordneten diagonalen Matrixelemente des Hamiltonoperators, und β das Resonanzintegral $\beta_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \hat{H}^{\text{core}} | \varphi_\nu \rangle$ (bei benachbarten μ und ν).

In den Tab. 1 bis 8 sind die berechneten Energien der Singulett- (ΔE^v) und Triplett- (ΔE^T)-Übergänge (in eV, nach steigenden Werten angeordnet) sowie die Oszillatorstärken (f) und die Dipolmomentwerte (p , in Debye-Einheiten) wiedergegeben. N ist die Anzahl der Konfigurationen, die die Breite der Konfigurationenwechselwirkung bestimmen, und N^* die maximale Anzahl aller möglichen einfach-angeregten Singulett- bzw. Triplettkonfigurationen.

Wir haben den Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Energien der Singulett-Übergänge nicht vorgenommen, da dies in der Arbeit von KOUTECKÝ [1] bereits geschehen ist. Hat die Konstante κ in Gl. (1) den Wert -1 , so stimmen die Ergebnisse mit den von KOUTECKÝ [1] erzielten völlig überein.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß die Breite der Konfigurationenwechselwirkung keinen wesentlichen Einfluß auf die Werte der Übergänge ausübt. In einigen der Tabellen sind die bei verschiedener Breite der Konfigurationenwechselwirkung berechneten Energien der Übergänge angeführt.

Tabelle 1



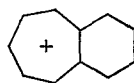
N^*			N^* -SCF		
ΔE^v	f	p	ΔE^v	f	p
0	—	0.73	0	—	1.61
1.704	0.021	4.13	2.120	0.034	5.04
3.924	0.477	1.57	3.890	0.485	1.21
5.720	0.002	3.43	5.762	0.102	2.09
5.932	1.160	1.90	5.825	1.468	0.91
6.013	0.322	1.46	6.155	0.035	3.65

Tabelle 2



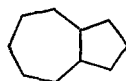
$N = 5$			N^*			N^* -SCF		
ΔE^v	f	p	ΔE^v	f	p	ΔE^v	f	p
0	—	1.16	0	—	1.17	0	—	2.00
1.992	0.016	3.51	1.991	0.016	3.54	2.492	0.027	4.68
4.603	0.638	0.36	4.589	0.631	0.46	4.689	0.658	0.44
6.650	0.233	4.20	6.611	0.220	3.46	6.599	0.367	2.27

Tabelle 3



$N = 12$			N^*			N^* -SCF		
ΔE^v	f	p	ΔE^v	f	p	ΔE^v	f	p
0	—	3.28	0	—	3.26	0	—	3.63
2.991	0.093	3.51	2.939	0.075	3.38	3.026	0.087	3.69
3.789	0.001	1.25	3.763	0.001	0.70	3.831	0.002	0.24
4.828	1.558	3.78	4.811	1.527	3.48	4.898	1.655	3.63
5.041	0.085	0.90	4.892	0.030	0.71	4.913	0.012	0.66
5.700	0.492	0.47	5.685	0.479	0.09	5.692	0.500	0.47

Tabelle 4



$N = 5$		$N = 14$		N^*			N^* -SCF		
f	p	f	p	ΔE^p	f	p	ΔE^p	f	p
—	2.03	—	2.09	0	—	2.09	0	—	3.20
0.013	1.30	0.016	1.58	1.751	0.015	1.41	1.952	0.023	2.23
0.005	0.17	0.007	2.84	3.286	0.007	2.96	3.514	0.009	3.76
0.193	0.08	0.178	1.29	4.326	0.143	1.82	4.471	0.101	2.17
2.106	4.17	1.422	1.02	4.456	1.424	1.00	4.752	1.826	3.99
0.926	6.90	0.439	2.50	5.853	0.426	3.25	5.729	0.449	2.41

Tabelle 5



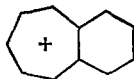
N^*		N^* -SCF	
ΔE^x	p	ΔE^x	p
0.516	1.04	0.587	1.63
1.031	0.13	0.977	0.04
3.326	4.68	3.021	2.07
3.790	1.61	3.471	0.42
4.333	0.82	4.433	2.42
4.932	2.78	4.815	2.14
5.519	3.20	5.610	0.70
5.841	5.68	5.874	3.40

Tabelle 6



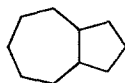
$N = 5$		N^*		N^* -SCF	
ΔE^x	p	ΔE^x	p	ΔE^x	p
0.952	1.43	0.788	1.06	0.872	1.70
1.678	0.45	1.408	0.23	1.335	0.05
4.226	3.98	4.011	3.50	3.635	2.11

Tabelle 7



$N = 12$		N^*		N^* -SCF	
ΔE^x	p	ΔE^x	p	ΔE^x	p
2.091	0.63	1.840	2.28	1.877	1.89
2.952	0.55	2.533	0.70	2.476	0.16
3.075	0.16	2.983	0.99	2.996	0.83
3.429	4.32	3.236	4.86	3.245	3.98
4.028	0.29	3.757	2.33	3.722	1.95

Tabelle 8



$N = 5$	$N = 14$	N^*		N^* -SCF	
		ΔE^x	p	ΔE^x	p
0.56	0.80	1.437	0.83	1.485	0.30
0.15	0.14	1.580	1.29	1.529	1.75
0.21	0.92	2.439	0.81	2.390	1.59
0.07	1.11	3.481	0.54	3.446	1.31

Erwartungsgemäß werden in manchen Fällen die Dipolmomentwerte von der Breite der Konfigurationenwechselwirkung wesentlich beeinflusst, denn mit der Zunahme der Konfigurationenanzahl entstehen auch Konfigurationen, deren statistisches Gewicht in der Entwicklung der Wellenfunktion nach Konfigurationen sehr groß ist und eine bedeutende Veränderung der berechneten Elektronendichte verursacht. Demzufolge können nur solche Dipolmomentwerte als zuverlässig betrachtet werden, bei deren Berechnung wenigstens alle einfachangeregten Konfigurationen berücksichtigt worden sind.

Um die Rolle der Basis-MOs zu prüfen, wurden obige Moleküle einer Untersuchung unterzogen, bei der die antisymmetrischen Produkte aus SCF-MOs aufgebaut waren, die mit Hilfe der halbempirischenople-Variante [2] berechnet wurden.

Die Konfigurationenwechselwirkung umfaßte in den untersuchten Fällen alle einfach-angeregten Singulett- bzw. Triplettzustände. Für die Resonanzintegrale wurde derselbe Wert ($-2,318$ eV) benutzt. In den Tabellen sind auch die Ergebnisse für die Energien, Oszillatorstärken und Dipolmomente, berechnet anhand der SCF-MOs, angeführt. (Die Spalten, in denen diese Ergebnisse stehen, sind mit SCF-MO bezeichnet.) Die Ergebnisse für die Energien der Übergänge weichen von den mit Hilfe der Hückel-MOs berechneten nicht wesentlich ab. Der Einfluß der Breite der Konfigurationenwechselwirkung auf $\Delta E^{x(T)}$ ist in den meisten Fällen von derselben Ordnung wie der Basis-MO-Wechsel. Empfindlicher gegen diesen Wechsel sind manchmal die Energien, die den langwelligsten Übergängen entsprechen.

Besonders empfindlich sind aber die Resultate für die Dipolmomente. Es besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den mit Hückel- bzw. mit SCF-MOs berechneten Dipolmomentwerten. Nur für die Dipolmomente des Grundzustandes und des ersten angeregten Singulettzustandes, berechnet mit SCF-MOs, erzielt man immer höhere Werte als mit Hilfe der Hückel-MOs.

Es ist von Interesse, den Einfluß von bi-, tri- und mehrfach-angeregten Konfigurationen auf die berechneten Dipolmomente zu untersuchen. Die Resultate solcher Berechnungen werden Gegenstand einer nachfolgenden Mitteilung sein.

Literatur

1. KOUTECKÝ, J., P. HOCHMAN, and J. MICHL: J. Chem. Physics **40**, 2439 (1964).
2. POPLÉ, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953). — Proc. phys. Soc. (London) A **68**, 81 (1955).
3. TYUTYULKOV, N., u. F. FRATEV: Theoret. chim. Acta (Berl.) **5**, 376 (1966).

Prof. Dr. N. TYUTYULKOV Bulgarische Akademie der Wissenschaften
 Institut für organische Chemie Sofia 13, Bulgarien