

Commentationes

Über den Kontinuumseinfluß auf die Polarisierbarkeit von Molekülzuständen

K. JUG* und H. LABHART

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Eingegangen am 9. September 1971

On the Influence of the Continuum on the Polarizability of States of Molecules

The influence of the continuum on the polarizability of long chain molecules is estimated with a model calculation of a square well potential. We differentiate between two contributions: a direct one through transitions from discrete states and an indirect one occurring through energy shift and deformation of the wavefunctions of corresponding states of the box potential. The dependence of this influence on the depth of the well is discussed. For dimensions corresponding to crocetindimethylester, the direct influence is small, whereas the indirect one causes an increase of the polarizability of about 20%.

Der Kontinuumseinfluß auf die Polarisierbarkeit langgestreckter Moleküle wird anhand einer Modellrechnung an einem eindimensionalen Potentialtopf endlicher Tiefe abgeschätzt. Er läßt sich unterteilen in einen direkten, durch Übergangsmomente aus diskreten Zuständen bedingten Beitrag und einen indirekten Beitrag, der durch die energetische Verschiebung und Verformung der Wellenfunktionen der diskreten Zustände gegenüber den entsprechenden Zuständen im Kasten unendlicher Tiefe bedingt ist. Die Abhängigkeit dieser Einflüsse von der Potentialtopftiefe wird diskutiert. Bei Dimensionen des Potentialtopfes, welche dem Crocetindimethylester entsprechen, ist der direkte Einfluß sehr klein, während der indirekte Einfluß eine Erhöhung der Polarisierbarkeit um rund 20% bewirkt.

1. Einleitung

Wie in einer früheren Publikation [1] bemerkt, wurden bisher zur Berechnung der Polarisierbarkeit von Molekülen ausschließlich beschränkte Sätze von Basisorbitalen verwendet. Diese liefern für Energien oberhalb der Ionisationsenergie kein Kontinuum, sondern eine endliche Zahl diskreter Zustände. Berechnet man die Polarisierbarkeit α_M im Zustand M gemäß der Rayleigh-Schrödingerschen Störungsrechnung zu

$$\alpha_M = 2 \sum_N \frac{\langle M | r | N \rangle \langle N | r | M \rangle}{E_N - E_M}, \quad (1)$$

so muß man sich fragen, inwiefern die diskreten Zustände oberhalb der Ionisierungsenergie den wahren Beitrag des Kontinuums ersetzen. Bei Atomen kann der Beitrag des Kontinuums wesentlich sein. Beim H-Atom macht er gemäß Tillieu und Guy [2] ca. 20% der gesamten Polarisierbarkeit aus, während

* Daueradresse: Department of Chemistry, Saint Louis University, Saint Louis, Missouri 63156.

Kelly [3] für schwere Atome kleinere Beiträge erhält, für Lithium etwa 1,5%. Die Frage nach dem Beitrag des Kontinuums zur Polarisierbarkeit von Molekülen wurde auch von Banerjee und Salem [4] aufgeworfen. Wir haben keine allgemeine Methode zur Lösung des gestellten Problems gefunden und versuchen es deshalb anhand einer Modellrechnung anzugehen.

2. Ein Modell zur Berechnung der Polarisierbarkeit in Polyenen

Zur Untersuchung der Polarisierbarkeit in Molekülen sind Polyene besonders geeignet, da sie sich modellmäßig eindimensional darstellen lassen [5]. Die Methode des freien Elektronengases in der ursprünglichen Form von Kuhn enthält keine Beschreibung der Kontinuumszustände und muß für unsere Zwecke modifiziert werden. Wir greifen hier auf das Modell des eindimensionalen Potentialtopfes (endlicher Tiefe) zurück. Das effektive Potential soll im Gebiet $|x| \leq x_0$ den konstanten Wert $V = -V_0$ haben und außerhalb dieses Gebietes $V = 0$ sein. Dies gestattet uns, Eigenfunktionen und Erwartungswerte analytisch anzugeben und die Eigenwerte als Lösungen einfacher transzendenter Gleichungen zu erhalten [6]. Die Parameter x_0 und V_0 werden durch die Länge und Ionisierungsenergie der Polyene festgelegt. Bei der Besetzung der Energieniveaus des Potentialtopfes werden wir uns auf die π -Elektronen beschränken.

Singulettzustände mit geschlossenen Schalen werden durch *eine* Konfiguration, mit offenen Schalen durch zwei oder mehr Konfigurationen von Spin-Orbitalen dargestellt. Die Gesamtpolarisierbarkeit α läßt sich dann als Summe von Orbitalpolarisierbarkeiten α_i von besetzten Spin-Orbitalen angeben

$$\alpha = \sum_i \alpha_i. \quad (2)$$

Außerdem denken wir uns den Hamiltonoperator zu einer Summe von effektiven Eielektronenoperatoren vereinfacht, die die Elektronenwechselwirkung implizit enthalten. Die Orbitale sind Eigenfunktionen des repräsentativen Eielektronenproblems. Die α_i sind durch Orbitalübergangsmomente μ_{ij} und Orbitalenergie-differenzen $E_j - E_i$ von besetzten Spin-Orbitalen $\psi_i\omega$ zu unbesetzten Spin-Orbitalen $\psi_j\omega$ gegeben, wobei ω gleich α oder β ist.

$$\alpha_i = 2 \sum_{j \neq i} \frac{\mu_{ij}^2}{E_j - E_i}, \quad \mu_{ij} = \langle \psi_i | x | \psi_j \rangle \quad (3)$$

ψ_i und ψ_j sind Eigenfunktionen des Potentialtopfproblems. Die obige Form (3) ist zur Darstellung des Kontinuumbeitrags wenig geeignet. Wir greifen deshalb zu folgendem Hilfsmittel: Wir denken uns die Energiewerte $E > 0$ als Grenzfälle von Eigenwerten eines Potentialkastens mit $V = 0$ und unendlich hohen Wänden, dessen Breite gegen unendlich geht. In diesem Fall wird der Kontinuumbeitrag durch ein Integral dargestellt. Die gesamte Polarisierbarkeit des Orbitals i ergibt sich dann als

$$\alpha_i = 2 \sum_{j \neq i} \frac{\mu_{ij}^2}{E_j - E_i} + \frac{4}{\pi} \int_0^\infty \frac{\mu_i^2(k)}{k^2 + k_i^2} dk, \quad k_i^2 = -2E_i, \quad k^2 = 2E. \quad (4)$$

In (4) sind zur Berechnung des Übergangsmomentes $\mu_i(k)$ im Gebiet $|x| \geq x_0$ die Kontinuums-Eigenfunktionen $\sin kx$ und $\cos kx$ mit der Amplitude 1 zu nehmen. Aus den Anschlußbedingungen bei $x = \pm x_0$ läßt sich dann für jedes k die Amplitude im Gebiet $|x| \leq x_0$ berechnen. Die diskreten Eigenfunktionen wurden aus den in [6] gegebenen transzendenten Gleichungen bestimmt und normiert. Aus den Auswahlregeln für die Übergangsmomente ergibt sich, daß nur Übergänge der Art $g \leftrightarrow u$ erlaubt sind. Da die Berechnung der Energien E_i und der Übergangsmomente kein allzu schwieriges numerisches Problem ist, verzichten wir hier auf weitere Einzelheiten. Im folgenden Abschnitt geben wir einige Resultate für Orbitalpolarisierbarkeiten α_i und Zustandspolarisierbarkeiten α an.

3. Resultate für Orbital- und Zustandspolarisierbarkeiten

Für die Diskussion der Orbitalpolarisierbarkeitsanteile, die durch die Glieder der Summe und das Integral in (4) dargestellt werden, wählen wir einen Potentialtopf mit der halben Breite $x_0 = 6$ a.u., was etwa dem Molekül Butadien entspricht. Fig. 1 zeigt die einzelnen Anteile zur Polarisierbarkeit des untersten Niveaus E_1 . Die diskreten Anteile zeigen über den ganzen Bereich $0 \leq V_0 < \infty$ ähnliche Kurvenform. Die Beiträge verschiedener Orbitale zur Polarisierbarkeit sind in der Größenordnung um Zehnerpotenzen verschieden. Der Hauptbeitrag entsteht durch Übergang zum nächsten Niveau E_2 , während die übrigen Beiträge prozentual vernachlässigbar sind. Das aufeinanderfolgende scharfe Abbiegen der Kurven mit kleiner werdenden Werten V_0 erfolgt in der Nähe des Übergangs dieser Niveaus ins Kontinuum. Bekanntlich existieren für jedes endliche Potential V_0 nur endlich viele diskrete Eigenwerte. Beim Übergang ins Kon-

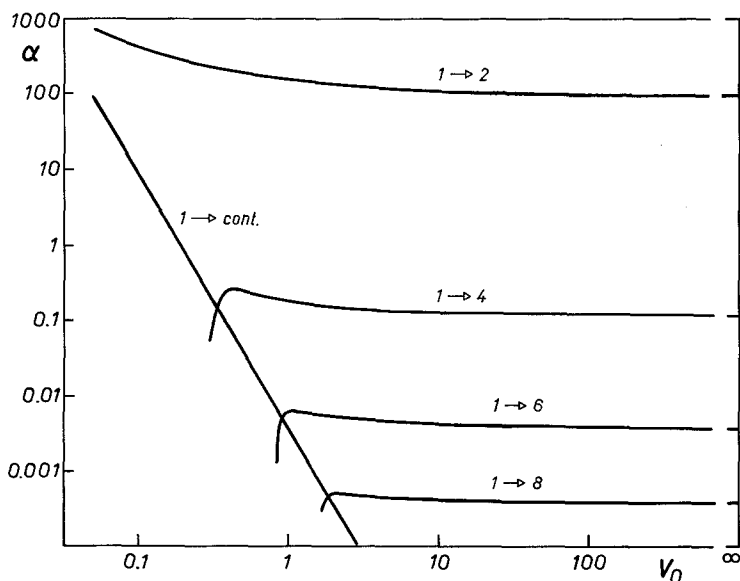
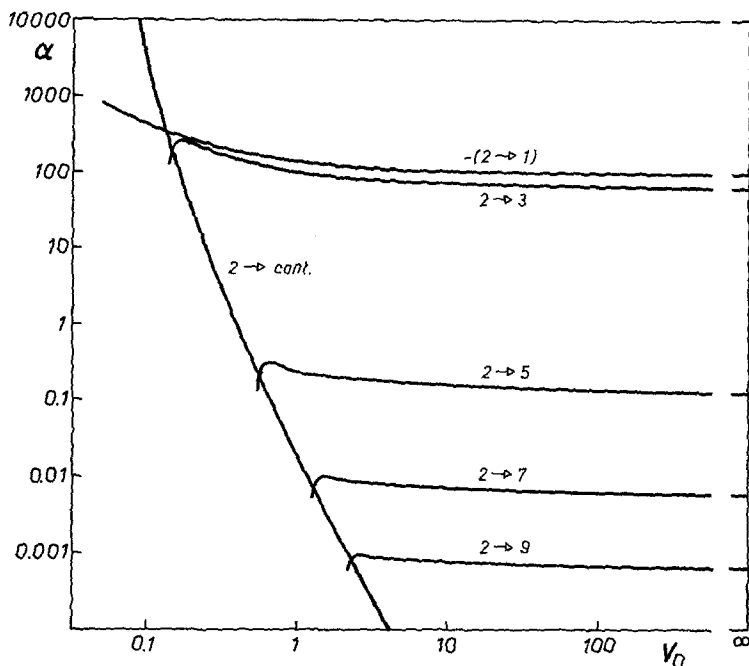


Fig. 1. Orbitalpolarisierbarkeitsanteile zu α_1 (a.u.) durch Übergänge zu den diskreten Orbitalen 2,4, 6,8 und dem Kontinuum in Abhängigkeit von der Potentialtopftiefe V_0 (a.u.) für $x_0 = 6$ a.u.

Fig. 2. Entsprechende Anteile zu α_2 (a.u.)

tinuum sinkt der Beitrag eines einzelnen Niveaus zu der Polarisierbarkeit eines diskreten Niveaus, hier E_1 , auf Null ab. Ein davon völlig verschiedenes Verhalten zeigt der Beitrag des Kontinuums in Abhängigkeit von V_0 . Der Abfall mit wachsendem V_0 ist erheblich stärker als bei jeder Kurve von diskreten Niveaus und so schneidet die Kontinuumskurve die gesamte diskrete Kurvenschar. Der Schnitt mit der Kurve $1 \rightarrow 2$ ist wegen des kleinen Wertes von V_0 in Fig. 1 nicht dargestellt.

Legt man den Bereich $0,1 \leq V_0 \leq 1$ a.u. als physikalisch relevant zugrunde, so ersieht man aus Fig. 1, daß der Kontinuumsbeitrag selbst bei $V_0 = 0,1$ erst einige Prozent ausmacht und dann schnell abfällt. Vergleicht man den Hauptbeitrag zur Polarisierbarkeit von Niveau E_1 für den Topf mit endlicher Tiefe etwa bei $V_0 = 1$ a.u. und den Kasten mit unendlich hohen Wänden, so ergibt sich ein Verhältnis von 143 zu 90, also eine erhebliche Änderung des Einzelbeitrags.

In Fig. 2 sind die Beiträge zur Polarisierbarkeit des zweiten Niveaus festgehalten. Qualitativ kann man sagen, daß die Folgerungen im wesentlichen die gleichen sind wie für E_1 . Unterschiedlich ist, daß ein negativer Beitrag durch den Übergang zum niedrigeren Niveau E_1 entsteht, der alle anderen diskreten Beiträge überwiegt. Die beiden Nachbarniveaus E_1 und E_3 geben einen in der Größenordnung gleichen Beitrag. Der Einfluß des Kontinuums auf die Polarisierbarkeit von E_2 ist naturgemäß größer als auf die von E_1 , da E_2 näher an der Kontinuumsgrenze liegt. Quantitativ wächst der Beitrag bei E_2 im Vergleich zu E_1 um einen Faktor 10–300 an, wenn man den genannten Bereich von V_0 zugrunde legt. Bei $V_0 = 0,1$ a.u. überwiegt er bereits alle diskreten Beiträge.

Nach diesen Vorbereitungen können wir uns der modellmäßigen Berechnung der Polarisierbarkeit von Grund- und angeregten Zuständen eines langgestreck-

Tabelle 1. Beiträge der einzelnen Orbitalübergänge zur Polarisierbarkeit von Grund- und erstem angeregten Zustand von Crocetindimethylester; $x_0 = 22,58$ a.u., α (a.u.) für $V_0 = 0,427$ a.u., α' (a.u.) für $V_0 = \infty$

Grundzustand			Erster angeregter Zustand		
Übergang	α^b	α'	Übergang	α	α'
9 → 10 ^a	4611	3636	10 → 9	-4611	-3636
9 → 12 ^a	17	13	10 → 11	4266	3306
9 → 14 ^a	1	1	10 → 13	16	12
8 → 11 ^a	18	14	9 → 10	4611	3636
8 → 13 ^a	1	1	9 → 12	17	13
7 → 10 ^a	20	16	9 → 14	1	1
7 → 12 ^a	1	1	8 → 9	5070	4063
6 → 11 ^a	1	1	8 → 11 ^a	18	14
9 → ∞ ^a	1	0	8 → 13 ^a	1	1
8 → ∞ ^a	0	0	7 → 10	20	16
			7 → 12 ^a	1	1
diskret	9340	7366	6 → 9	22	18
cont	2	0	6 → 11 ^a	1	1
total	9342	7366	10 → ∞	3	1 ^c
			9 → ∞	1	0
			8 → ∞ ^a	0	0
			diskret	9454	7463
			cont	4	1
			total	9458	7464

^a Doppelt zu rechnen.

^b 1 a.u. = $0,148 \cdot 10^{-24}$ cm³.

^c Die Energien der Orbitale $n \geq 15$ liegen oberhalb 0,427 a.u. Die entsprechenden Beiträge zu α' werden deshalb als Ersatz für den Kontinuumsbeitrag im Potentialtopf endlicher Tiefe gerechnet.

ten Polyens zuwenden. Als Prototyp wählen wir Crocetindimethylester, das von Seibold *et al.* [7] experimentell untersucht worden ist. Das System hat 18 π -Elektronen, die wir im Grundzustand durch neun besetzte Niveaus beschreiben. Die Länge des Polyens plus zwei Einfachbindungen wählen wir als Breite $2x_0$ des Potentialtopfes, wobei wir Einfachbindungen mit 1,483 Å und Doppelbindungen mit 1,337 Å annehmen [8]. Damit ergibt sich $x_0 = 22,58$ a.u. Den Abstand des obersten besetzten Niveaus vom Kontinuum wählen wir gleich der Ionisierungsenergie I des Moleküls. Mit den Tabellen von Kieser [9], die bis zum Dekapentaen gehen, extrapolieren wir $I = 6,8$ eV (=0,25 a.u.). Zur Adjustierung des neunten Niveaus müssen wir $V_0 = 0,427$ a.u. wählen.

Die Gesamtpolarisierbarkeit des Grund- und ersten angeregten Zustandes sowie eine Aufteilung in diskrete und Kontinuumsanteile sind in Tabelle 1 angegeben. Außerdem ist ein Vergleich von Potentialtopf (α) und Potentialkasten (α') angestellt. Allgemein stellt man fest, daß der direkte Einfluß des Kontinuums für beide Zustände vernachlässigbar klein ist. Die Hauptanteile sind durch Nachbarorbitalübergänge gegeben, von denen ein Grundzustand einer und im

ersten angeregten Zustand vier vorhanden sind. Zwei davon heben sich gegenseitig auf. Die Gesamtpolarisierbarkeiten sind im Potentialtopfmodell um 20% größer als im Kastenmodell. Dies führt zu einer um etwa 20% größeren Polarisierbarkeitsdifferenz $\Delta\alpha = 116$ a.u. gegenüber $\Delta\alpha' = 98$ a.u. zwischen den beiden Zuständen.

Seibold *et al.* [7] haben die Polarisierbarkeitsänderung in Richtung des Übergangsmomentes zu $\Delta\alpha = 3450$ a.u. gemessen. Dies stimmt mit keinem der beiden Modellwerte überein. Dietrich und Jaenicke [10] hatten die Hauptbeiträge im Kastenmodell abgeschätzt. Ihre gute Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Polarisierbarkeitsänderung läßt sich auf eine fehlerhafte Berechnung der Polarisierbarkeit des Grundzustandes zurückführen. Dieser wurde in [10] um den Faktor 2 zu klein berechnet, da nur der Übergang *eines* der beiden Elektronen aus dem obersten besetzten in das unbesetzte Orbital berücksichtigt wurde. Korrigiert man diesen Fehler, so ergibt sich Übereinstimmung mit unserer Rechnung.

4. Diskussion

Die Analyse der in Abschnitt 3 gegebenen Resultate zeigt, daß die Änderung des berechneten Wertes der Polarisierbarkeit im Potentialtopf endlicher Tiefe gegenüber dem unendlich tiefen Potentialkasten nur zu einem kleinen Teil durch den direkten Beitrag des Kontinuums (Integral in (4)) bedingt ist. Der Hauptanteil rührt von der Veränderung der Eigenfunktionen und Eigenwerte der Energie der diskreten Zustände her.

Man muß sich deshalb fragen, in welchem Maß dieser indirekte Beitrag durch die spezielle Wahl des Modells bedingt ist. Würde man statt der FE-Eigenfunktionen LCAO-MO's verwenden, die wie bei einfachen Verfahren üblich aus einem minimalen Satz wasserstoff-ähnlicher Atomorbitale kombiniert sind, so enthalten diese Funktionen einen exponentiellen Abfall am Kettenende, was bei FE-Funktionen erst bei endlicher Tiefe des Potentialtopfs auftritt. Allerdings ist dieser Abfall für verschiedene MO's derselbe und wird nicht mit wachsender MO-Energie flacher. Dies bedeutet, daß auch in diesem Falle ein indirekter Einfluß des Kontinuums vorhanden sein sollte, der aber wahrscheinlich kleiner ausfällt als bei den FE-Funktionen. Damit erscheinen die von uns anhand des FE-Modells errechneten indirekten Kontinuumseinflüsse als obere Grenze dieses Effektes bei Polarisierbarkeitsberechnungen an Polyenen. Die explizite Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung, insbesondere auch der σ - und π -Elektronen, ist somit wichtiger als die Berücksichtigung der Kontinuumsbeiträge.

Die gefundene große Diskrepanz zwischen experimentellem und berechnetem Wert der Polarisierbarkeitsänderung beim Übergang in den angeregten Zustand ist in Anbetracht des verwendeten groben Modells nicht erstaunlich. Sie kann ihre Ursache haben in der Alternanz der Längen der Doppel- und Einfachbindungen, die ein periodisches Potential bedingen [11] oder auch in der im Grund- und angeregten Zustand verschiedenen Elektronenwechselwirkung.

Literatur

1. Navangul, H., Labhart, H.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **17**, 239 (1970).
2. Tillieu, J., Guy, J.: *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **236**, 222 (1953).
3. Kelly, H. P.: *Physic. Review* **136**, 896 (1964); **152**, 62 (1966).
4. Banerjee, K., Salem, L.: *Molecular Physics* **11**, 405 (1966).
5. Pilar, F. L.: *Elementary quantum chemistry*, p. 644 ff. New York: McGraw-Hill 1968.
6. Flügge, S.: *Rechenmethoden der Quantentheorie*, S. 26. Berlin-Heidelberg: Springer 1965.
7. Seibold, K., Navangul, H., Labhart, H.: *Chem. Physics Letters* **3**, 275 (1969).
8. Schweig, A.: *Molecular Physics* **14**, 533 (1968).
9. Kieser, R. W.: *Tables of ionization potentials*. Department of Chemistry, Kansas State University, Manhattan, Kansas 1960.
10. Dietrich, C., Jaenicke, W.: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **74**, 24 (1970).
11. Kuhn, H.: *J. chem. Physics* **17**, 1198 (1949).

Prof. Dr. K. Jug
Institut für Theoretische Chemie
der Universität Stuttgart
D-7000 Stuttgart 1
Relenbergstraße 32
Deutschland

Prof. Dr. H. Labhart
Physikalisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich
CH-8001 Zürich, Rämistr. 76, Schweiz