

Institut für organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

**Unter Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung  
erhaltene Molekülbahnfunktionen als Basis für  
ASMO-LCAO-CI-Rechnungen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen**

Von

N. TYUTYULKOV und R. VODENITSCHAROV

Auf ein  $\pi$ -Elektron im AO  $\varphi_\mu$  wirke das Feld seines bis auf  $Z_\mu$  abgeschirmten Kerns und das der übrigen  $\sigma$ -Atomrümpfe als einfache Punktladungen. Dann ist:

$$H \varphi_\mu = \left( -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_\mu}{r_\mu} - \sum_{\sigma \neq \mu} \frac{1}{r_{\sigma\mu}} \right) \varphi_\mu = \left( W_{2p}^\mu - \sum_{\sigma \neq \mu} \frac{1}{r_{\sigma\mu}} \right) \varphi_\mu \quad (1)$$

Die resultierenden LCAO-MO's sind an anderer Stelle [11, 12, 13, 14] eingehend untersucht worden. Wir verwenden sie hier als Basis für die ASMO-LCAO-CI-Rechnung in der Pariser-Parr-Pople (P-P-P)-Näherung [10] mit dem Zweck, den Einfluß der Basis auf die Resultate des ASMO-CI-Verfahrens zu untersuchen.

Die Geometrie der neun behandelten Kohlenwasserstoffe (s. Tab. 1 und 2) nehmen wir wie in [11, 12, 13, 14] an.

Die Elektronenwechselwirkung berechnen wir in „zero-differential-overlap“-Näherung [10]

$$\langle \varphi_\mu(1) \varphi_\nu(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_\sigma(1) \varphi_\rho(2) \rangle = \delta_{\mu\sigma} \delta_{\nu\rho} \gamma_{\mu\nu}$$

wo  $\gamma_{\mu\nu}$  die elektrostatische Energie der gegenseitigen Abstoßung der Elektronendichten  $\varphi_\mu^2(1)$  und  $\varphi_\nu^2(2)$  ist. Die Integrale wurden durch die Näherung von MATAGA [6] errechnet:

$$\gamma_{\nu\mu} = \frac{14,399}{1,328 + R_{\mu\nu}} \text{ eV},$$

wo  $R_{\mu\nu}$  den Abstand zwischen dem  $\mu$ -ten und  $\nu$ -ten Atom darstellt. Für die Resonanzintegrale, die lediglich zwischen benachbarten Atomorbitalen Berücksichtigung fanden,

$$\beta_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu(1) H^{\text{core}} \varphi_\nu(1) d\tau \quad (\mu \text{ und } \nu \text{ sind benachbart})$$

wählten wir diejenigen empirischen Werte, die der Berechnung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit Hückelschen Basis-MO's [4] zugrundeliegen, und zwar:

für die Polyene:  $\beta_{\mu\nu} = -2,430$  eV, beim Abstand zwischen  $\mu$  und  $\nu$  1,340 Å (wie beim Äthylen), für die anderen Kohlenwasserstoffe:  $\beta_{\mu\nu} = -2,318$  eV, beim Abstand zwischen  $\mu$  und  $\nu$  1,390 Å (wie beim Benzol).

Die Alternation der Bindungslänge bei Polyenen, Diphenyl, Anthracen und Azulen wurde im Resonanzintegral durch die Formel [5]

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_0 \frac{S_{\mu\nu}}{S_0}$$

berücksichtigt. Bei der Berechnung der Überlappungsintegrale  $S$  setzen wir die effektive Ladung des C-Atoms  $Z = 3,18$ .

Wir arbeiten bewußt mit den empirischen Werten von  $\beta$  und nicht mit den  $H_{\mu\nu}$  nach (1), denn die vorliegende Untersuchung bezweckt lediglich die Aufklärung des Einflusses der Basisfunktionen auf die Ergebnisse, wobei alle übrigen Parameter in der P-P-P-Methode unverändert bleiben.

Die Konfigurationenwechselwirkung schloß sämtliche einfach angeregten Singulett-Zustände ein. Beim Naphthalin und Anthracen wurden nur die Matrizen zu den Darstellungen  $A_g$  und  $B_{2u}$  berechnet, da der längstwellige Übergang jeweils zur Darstellung  $B_{2u}$  gehört, beim Diphenyl entsprechend die Matrizen zu  $A_g$  und  $B_{3u}$ .

**Ergebnisse**

Tab. 1 enthält die berechneten Anregungsenergien ( $E$ ) und Oszillatorstärken ( $f$ ) des längstwelligsten Übergangs ( $N \rightarrow V_1$ ) sowie die experimentellen Werte ( $E_{\text{exp}}$ ).

Tabelle 1

Verbindung	$E$ eV	$E_{\text{exp}}$ eV	$f$	Literaturhinweis
<i>trans</i> -Butadien	5,75	5,73	1,056	[7]
<i>cis</i> -Butadien	5,13	4,82; 5,20	0,262	[8], [1]
Hexatrien	4,87	4,64	1,253	[15]
Octatetraen	4,38	4,08	1,759	[15]
Naphthalin	4,40	4,35; 4,29; 4,31	0,204	[2], [16]
Anthracen	3,42	3,31; 3,275; 3,223	0,182	[2], [16]
Diphenyl	5,25	5,04 – 4,96	1,521	[9]
Methylenecyclopropen	4,25		1,176	

Tab. 2 gibt alle Eigenwerte der  $A_1$ - und  $B_1$ -CI-Matrizen des Azulens wieder. Die Figur zeigt die Spektralkurve des Azulens [3] und die berechneten Oszillatorstärken.

Tabelle 2. Eigenwerte der  $A_1$ - und  $B_1$ -Matrizen des Azulens, in eV

$A_1$ -Zustände		$B_1$ -Zustände	
-0,47802	7,54425	1,99468	8,37323
3,11069	8,06603	3,95310	9,21604
4,34182	9,47810	4,49102	9,51833
5,70158	10,03713	4,95681	11,09669
6,58723	10,42518	6,39867	12,42304
6,81198	12,21522	7,33069	
7,15093	13,99433	8,07296	

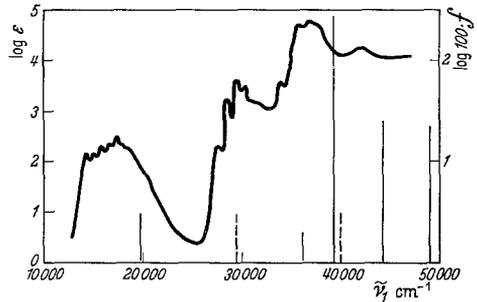


Fig. 1. Vergleich der berechneten Anregungsenergien mit der experimentellen Absorptionskurve des Azulens. Die durchgezogenen Linien bedeuten die berechnete Oszillatorstärke, die punktierten entsprechen Übergängen, deren Oszillatorstärke gleich Null ist

Tab. 1 zeigt, daß die berechneten Übergangsenergien bei den Polyenen (wahrscheinlich auch beim *cis*-Butadien) etwas größer als die experimentellen Werte sind. Die Differenz:  $E - E_{\text{exp}}$  verschwindet, wenn der Betrag von  $\beta$  um 0,1 eV verringert wird. Von Bedeutung ist, daß die Abweichungen stets gleichgerichtet und von geringem Wert sind.

Beachtenswert ist der Umstand, daß die Einschränkung der Konfigurationenwechselwirkung in der Regel zur Verschlechterung der Ergebnisse führt, während diese nur unwesentliche Veränderungen erfahren, wenn man mit HMOs arbeitet [4]. Eine Erklärung dafür ist unschwer zu finden, wenn man sich vor Augen hält, daß die Matrixelemente  $\langle \Phi_0 | H | \Phi_{ij} \rangle$ , welche die Wechselwirkung zwischen dem Grund- und dem angeregten, dem Übergang eines Elektrons vom  $i$ -ten bindenden zum  $j$ -ten virtuellen Orbital entsprechenden Singulett-Zustand ausdrücken, große

Werte besitzen. In Tab. 3 sind sie für die Matrix  $A_g$  des *trans*-Butadiens angeführt, berechnet anhand der Hückelschen Molekülorbitale (HMOs) und der neuen MOs. (Die entsprechenden Elemente bei SCF-MO sind gleich Null). Bei den übrigen Verbindungen (Hexatrien, Octatetraen, Diphenyl usw.) sind die mittels der neuen

MOs ermittelten Matrixelemente  $\langle \Phi_0 | H | \Phi_{ij} \rangle$  ihrem absoluten Wert nach gleichfalls meist größer als die entsprechenden, mit Hilfe der HMOs berechneten Elemente.

Auffällig ist, daß die neuen MOs ohne und mit CI für den Grundzustand praktisch gleiche Bindungsordnungen ergeben, die sehr nahe an den mit HMOs berechneten liegen (s. Tab. 4 und 5).

Tabelle 3

Basisfunktionen	$\langle \Phi_0   H   \Phi_{12}' \rangle$	$\langle \Phi_0   H   \Phi_{21}' \rangle$
HMOs	0,39241	- 0,39241
Neue MOs	- 0,90236	- 1,33240

Tabelle 4. Bindungsordnungen des Naphthalins

Bindung	$P_{1,2}$	$P_{2,3}$	$P_{1,10}$	$P_{5,10}$
Hückel-MOs	0,7246	0,6032	0,5547	0,5186
Neue MOs ohne CI	0,7236	0,5910	0,5559	0,5057
Neue MOs mit CI	0,7144	0,6101	0,5679	0,4884

Tabelle 5. Bindungsordnungen des Azulens

Bindung	$P_{1,2}$	$P_{1,9}$	$P_{4,10}$	$P_{4,5}$	$P_{5,6}$	$P_{9,10}$
Hückel-MOs	0,6561	0,5956	0,5857	0,6641	0,6388	0,4010
Neue MOs ohne CI	0,6490	0,6144	0,5978	0,6643	0,6247	0,3342
Neue MOs mit CI	0,6550	0,6192	0,6207	0,6562	0,6429	0,2917

### Literatur

- [1] BOOKER, H., L. K. EVANS, and A. E. GILLAM: J. chem. Soc. **1940**, 1453.
- [2] CLAR, E.: Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1952.
- [3] HEILBRONNER, E., and J. N. MURRELL: Mol. Physics **6**, 1 (1963).
- [4] KOUTECKÝ, J., J. PALDUS, and R. ZAHRADNÍK: J. chem. Physics **36**, 3129 (1962).
- [5] — — Collection czechoslovak. chem. Comm. **27**, 616 (1962).
- [6] MATAGA, N., u. K. NISHIMOTO: Z. physik. Chemie, [Frankfurt] **13**, 140 (1957).
- [7] Organic Electronic Spectral Data. New York: Interscience Publishers, Inc., Vol. **1**, 27 (1960).
- [8] Organic Electronic Spectral Data. New York: Interscience Publishers, Inc., Vol. **1**, 47 (1960).
- [9] Organic Electronic Spectral Data. New York: Interscience Publishers, Inc., Vol. **1**, 440 (1960).
- [10] PARISER, R., and R. PARR: J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953); PARISER, R.: J. chem. Physics **24**, 250 (1956); POPLÉ, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953); — Proc. phys. Soc. A **68**, 81 (1955).
- [11] TYUTYULKOV, N., and D. BONTSCHEV: Compt. rend. Acad. Bulgar. Sci. **17**, 1035 (1964).
- [12] —, and R. VODENITSCHAROV: Compt. rend. Acad. Bulgar. Sci. **18**, 457 (1965).
- [13] — —, and I. MARKOV: Compt. rend. Acad. Bulgar. Sci. **18**, 461 (1965).
- [14] — — und G. HIBAUM: J. Strukturchem. (russ.) [Moskau] **5**, 930 (1964).
- [15] WOODS, F., and L. SCHWARTZMANN: J. Amer. chem. Soc. **70**, 3394 (1948); **71**, 1396 (1949).
- [16] ZIMMERMANN, H., u. N. JOOP: Z. Elektrochem. **65**, 61, 66 (1961).

(Eingegangen am 22. Oktober 1965)