

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

N. TYUTYULKOV und F. FRATEV

Institut für organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

Eingegangen am 8. Juni 1966

Die Verteilung der Elektronendichte der π -Elektronen-Moleküle in angeregtem Singulett- und Triplettzustand ist weder systematisch noch genügend erforscht. Untersuchungen in dieser Richtung wären aus unterschiedlichen Aspekten aufschlußreich: Einmal ist der Vergleich der für die Elektronendichte kennzeichnenden Größen (Elektronendichte des Atoms und Bindungsordnung) mit der Reaktionsfähigkeit der Moleküle und deren physikalischen Eigenschaften ziemlich ausführlich für die Grundzustände der Moleküle, für angeregte Zustände hingegen praktisch nicht vorgenommen worden. Zum anderen entspringt den Schwierigkeiten, experimentelle Aussagen über Eigenschaften und Verhalten der Moleküle in angeregtem Zustand zu erhalten, die Notwendigkeit, die neuzeitlichen theoretischen Methoden auf deren Möglichkeiten in dieser Hinsicht zu prüfen. Da die Methode der Konfigurationenwechselwirkung in der halbempirischen Pariser-Parr-Pople-Variante sich z. Z. als eine effektive Methode bewährt hat, entschlossen wir uns, diese unseren Untersuchungen zugrundezulegen.

Wir bringen hier die ersten Untersuchungsergebnisse für die Dipolmomente von fünf nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen (Azulen, Heptafulven, 1,2-Benzheptafulven, 4,5-Benzazulen, 1,2-Benzazulen) in ihrem Grundzustand, einige auch in ihren angeregten Singulett- und Triplettzuständen.

Von PARISER [3] abgesehen, der in seiner Arbeit die Untersuchungsergebnisse für das Dipolmoment des Azulens anhand der Methode der Konfigurationenwechselwirkung anführt, liegen keine anderen systematischen Untersuchungen mit Hilfe derselben Methode vor.

Die π -Elektronenkomponenten der Dipolmomente wurden aus der Beziehung

$$p = 4,8 \left\{ \left[\sum_{\mu} (q_{\mu} - 1) x_{\mu} \right]^2 + \left[\sum_{\mu} (q_{\mu} - 1) y_{\mu} \right]^2 \right\}^{1/2} D$$

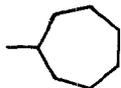
errechnet, wo x_{μ} und y_{μ} die Koordinaten des μ -ten C-Atoms und q_{μ} die Ladungsdichte des μ -ten Atoms sind. Die Ladungsdichte des π -Elektrons wurde anhand der Wellenfunktion des Grund- bzw. angeregten Zustands aus der nachstehenden Beziehung ermittelt:

$$q_{\mu}^{\alpha} = q_{\mu}^0 + \sum_{ij} (C_{ij}^{\alpha})^2 (c_{j\mu}^2 - c_{i\mu}^2) + 2 \sqrt{2} \sum_{ij} C_{00}^{\alpha} C_{ij}^{\alpha} c_{i\mu} c_{j\mu} + \\ + \sum_{ij < kl} C_{ij}^{\alpha} C_{kl}^{\alpha} [2 c_{j\mu} c_{l\mu} \delta_{ik} - 2 c_{i\mu} c_{k\mu} \delta_{jl}] .$$

In der vorstehenden, unmittelbar aus der Bindungsordnung folgenden Beziehung bedeuten: q_{μ}^0 die Ladungsdichte des μ -ten Atoms im Grundzustand des Moleküls, berechnet anhand der Basis-MOs (in diesem Fall der Hückel-MOs); C_{ij}^{α} die Koeffizienten vor den Singulett- bzw. Triplettkonfigurationen in der Entwick-

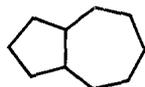
lung der Wellenfunktion nach Konfigurationen; C_{00}^{α} den Koeffizienten vor dem Grundzustand; $c_{i\mu}$ die Koeffizienten der Basis-Moleküleigenfunktionen; der Index α bezeichnet den jeweiligen Zustand.

Tabelle 1. Heptafulven



| E^v (eV) | f | p | Q |
|------------|-------|------|--------|
| 0 | — | 0,76 | 0,1124 |
| 1,703 | 0,203 | 4,25 | 0,4573 |
| 3,927 | 0,491 | 1,64 | 0,3381 |
| 5,720 | 0,002 | 2,74 | 0,2145 |
| 6,014 | 0,341 | 0,99 | 0,2711 |
| 6,032 | 1,378 | 4,50 | 0,4417 |

Tabelle 2. Azulen



| E^v (eV) | f | p | p^a | Q |
|------------|-------|------|-------|--------|
| 0 | — | 1,52 | 1,88 | 0,3473 |
| 1,739 | 0,011 | 1,61 | 1,36 | 0,4325 |
| 3,315 | 0,008 | 1,90 | 2,70 | 0,1633 |
| 4,408 | 0,153 | 0,00 | 1,26 | 0,6629 |
| 4,532 | 1,702 | 1,07 | 1,82 | 0,2302 |
| 6,031 | 0,591 | 1,95 | — | 0,3925 |
| 6,251 | 0,104 | 0,25 | — | 0,1817 |
| 6,449 | 0,021 | 8,59 | — | 0,5379 |
| 7,347 | 0,497 | 9,73 | — | 0,5633 |

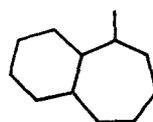
^aDipolmomentwerte nach PARISER [3].

In den Tab. 1 – 5 sind die berechneten Energien der Singulett-Übergänge (E^v), die Oscillatorstärken (f) und die Dipolmomente (p), in den Tab. 6 und 7 hingegen die berechneten Energien der Triplett-Übergänge E^T und die entsprechenden Dipolmomente für Azulen und Heptafulven wiedergegeben. In der letzten Spalte jeder Tabelle steht auch der Nichtalternierungsindex Q , bestimmt durch die Beziehung:

$$Q = \frac{1}{2} \sum_{\mu} |q_{\mu} - 1|.$$

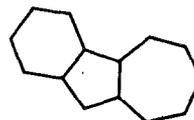
In die Tabelle sind nicht alle ausgewerteten Zustände, sondern nur einige der ersten aufgenommen und nach steigenden Energien angeordnet; wir nehmen an, daß sie ausreichen, um Einblick in die Abwandlung der Dipolmomente zu gewähren.

Tabelle 3. 1,2-Benzheptafulven



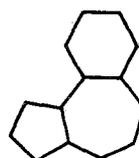
| E^v (eV) | f | p | Q |
|------------|-------|------|--------|
| 0 | — | 0,48 | 0,0768 |
| 2,454 | 0,086 | 4,75 | 0,4327 |
| 3,918 | 0,187 | 5,84 | 0,4308 |
| 4,348 | 0,301 | 2,83 | 0,2279 |
| 4,710 | 0,336 | 2,62 | 0,2926 |
| 5,217 | 0,397 | 4,25 | 0,3527 |
| 5,790 | 0,021 | 6,29 | 0,3481 |

Tabelle 4. 1,2-Benzazulen



| E^v (eV) | f | p | Q |
|------------|-------|------|--------|
| 0 | — | 2,24 | 0,3061 |
| 1,581 | 0,030 | 2,51 | 0,4105 |
| 3,020 | 0,126 | 2,05 | 0,2705 |
| 4,114 | 1,344 | 4,93 | 0,4396 |
| 4,426 | 0,248 | 3,85 | 0,5987 |
| 4,457 | 0,454 | 4,22 | 0,4205 |

Tabelle 5. 4,5-Benzazulen



| E^v (eV) | f | p | Q |
|------------|-------|------|--------|
| 0 | — | 2,40 | 0,3439 |
| 1,550 | 0,022 | 2,88 | 0,3895 |
| 3,016 | 0,104 | 0,26 | 0,2786 |
| 4,120 | 1,009 | 3,25 | 0,4884 |
| 4,375 | 0,080 | 2,62 | 0,5189 |
| 4,457 | 0,401 | 5,12 | 0,4022 |

Für die Moleküle im Grund- und angeregten Zustand wählten wir eine ideale Geometrie: der Abstand zwischen benachbarten C-Atomen betrug 1,39 Å; die fünf- bis siebenatomigen Cyclen wurden als regelmäßige Vielecke betrachtet.

| Tabelle 6. Azulen | | | | Tabelle 7. Heptajulven | | |
|-------------------|------|-------|--------|------------------------|------|--------|
| E^T (eV) | p | p^a | Q | E^T (eV) | p | Q |
| 1,424 | 0,83 | 0,86 | 0,4630 | 0,719 | 1,59 | 0,2264 |
| 1,999 | 0,45 | 0,60 | 0,1675 | 1,212 | 0,15 | 0,3192 |
| 2,339 | 1,06 | — | 0,1853 | 3,560 | 4,40 | 0,4037 |
| 3,551 | 0,07 | — | 0,6950 | 4,058 | 1,09 | 0,1755 |
| 4,137 | 5,84 | — | 0,5417 | 4,788 | 1,37 | 0,3076 |
| 5,037 | 6,17 | — | 0,5139 | 5,154 | 4,19 | 0,2549 |
| | | | | 5,768 | 3,56 | 0,4007 |
| | | | | 6,255 | 7,49 | 0,5587 |

^a Dipolmomentwerte nach PARISER [3].

Die Matrixelemente des Hamiltonoperators zwischen den Singulett- und Triplettkonfigurationen wurden aus bekannten Beziehungen [4] abgeleitet. Für die nur zwischen Nachbarn berücksichtigten Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | H^{\text{core}} | \varphi_\nu \rangle$ wählten wir den Wert $-2,318$ eV [4]. Die Integrale der Elektronenwechselwirkung wurden aus der Beziehung von MATAGA und NISHIMOTO [2] errechnet:

$$\gamma_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu^2(1) | r_{12}^{-1} | \varphi_\nu^2(2) \rangle = \frac{14,399}{1,328 + R_{\mu\nu}} \text{ eV}$$

wo $R_{\mu\nu}$ den Abstand zwischen dem μ -ten und dem ν -ten Atom bedeutet. Die Breite der Konfigurationenwechselwirkung ergab sich zwangsläufig aus der in der Arbeit von KOUTECKÝ [1] beschriebenen Voraussetzung.

Da unsere Berechnungen unter ähnlichen Bedingungen vorgenommen wurden wie in der oben zitierten Arbeit [1], wo die π -Elektronen-Singulettübergänge der vorstehenden nichtalternierenden Kohlenwasserstoffe behandelt werden, erzielten wir für die Energien der Singulettübergänge praktisch dieselben Resultate. Vom Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Anregungsenergien haben wir abgesehen, da dies in der Arbeit von KOUTECKÝ [1] bereits geschehen ist.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, besitzen die Dipolmomente in den unterschiedlichen Zuständen voneinander wesentlich abweichende Werte. Ohne es für eine Regel zu halten, ist die Tendenz des Dipolmomentwertes offensichtlich, mit der Erhöhung der Anregungsenergie und der „Nichtalternierungs“-Stufe zuzunehmen.

Die Verfasser erachten es für ihre angenehme Pflicht, an dieser Stelle Fr. N. GROZANOVA für ihre Hilfe bei der Zusammenstellung des Programms für die Elektronenrechenmaschine den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Literatur

- [1] KOUTECKÝ, J., P. HOCHMAN, and J. MICHL: J. chem. Physics **40**, 2439 (1964).
 [2] MATAGA, N., u. K. NISHIMOTO: Z. physik. Chemie (Frankfurt) **13**, 140 (1957).
 [3] PARISER, R.: J. chem. Physics **25**, 1112 (1956).
 [4] POPLE, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953); Proc. phys. Soc. (London) **A68**, 81 (1955).

Dr. N. TYUTYULKOV
 Institut für Organische Chemie
 Bulgarische Akademie der Wissenschaften
 Sofia, Bulgarien