

SCF-CI-Berechnungen am Stilben*

H.-H. PERKAMPUS und J. V. KNOP**

Abteilung für Molekülspektroskopie im Institut für Organische Chemie
der T. H. Braunschweig

Eingegangen am 11. Mai 1966

Als Grundlage für ausführliche theoretische Untersuchungen an den 1,2-Dipyridyl-äthenen (Di-aza-stilbenen) wurde eine LCAO-SCF-CI-Berechnung für das Stilben durchgeführt. Unter Berücksichtigung aller einzeln angeregten Konfigurationen wurden die Elektronenanregungsspektren, die Elektronenverteilung und die Bindungslängen berechnet. Die Ergebnisse stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Experiment.

As a basis for further theoretical investigations on the 1,2-Dipyridyl-aethenes (di-aza-stilbenes) a LCAO-SCF-CI-calculation of stilbene has been carried out. For the calculations of the electronic spectra, electron-distribution and bond-lengths all single excited configurations have been included. The results are in excellent agreement with the experiment.

Un calcul LCAO-SCF-CI du stilbène a été effectué pour servir de base a des recherches théoriques sur les 1,2-dipyridyl-aethenes (diazastilbènes). On a tenu compte de toutes les configurations monoexcitées pour le calcul du spectre électronique, de la distribution électronique et des longueurs de liaison. Les résultats sont en excellent accord avec l'expérience.

Einleitung

Obwohl das Absorptionsspektrum des Stilbens schon sehr lange bekannt ist [1], sind in den letzten Jahren wiederholt theoretische Berechnungen für dieses Molekül durchgeführt worden [2, 3, 4, 5]. Von Interesse war hierbei besonders die Frage nach der Deutung der langwelligen Absorptionsbande. Auf Grund spektroskopischer Untersuchungen von BEALE und ROE [6] sollte in dieser Absorptionsbande eine weitere Absorptionsbande geringerer Intensität verborgen sein. Berechnungen mit Hilfe des Elektronengasmodells stützten diese Annahme [4] und zeigten zugleich, daß diese beiden Elektronenübergänge senkrecht zueinander polarisiert sein sollten.

Auf Grund spektroskopischer Untersuchungen an den sechs isomeren 1,2-Dipyridyl-äthenen, den sog. Di-aza-stilbenen [7], sahen wir uns veranlaßt, diesen Fragenkomplex erneut aufzugreifen. Bei diesen Verbindungen, deren Absorptionsspektren dem des Stilbens entsprechen, beobachtet man eine deutliche Aufspaltung der langwelligen Bande, die offensichtlich von der gegenseitigen Stellung der Ring-N-Atome abhängt [7]. Außerdem hängen auch die Photoisomerisierung und die Photocyclisierung dieser Verbindungen von der Stellung der N-Atome ab [8].

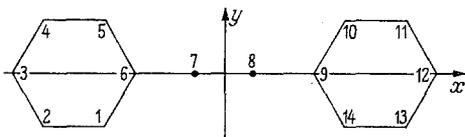
Um diese Effekte beschreiben zu können, wurden deshalb LCAO-SCF-CI-Berechnungen für das Stilben ausgeführt, die als Grundlage für die Behandlung

* Vorgetragen auf dem Symposium für Theoretische Chemie, Zürich, 28. 3. bis 1. 4. 1966.

** Herrn Professor Dr. H. Cordes zum 60. Geburtstag.

der sechs isomeren 1,2-Dipyridyl-äthene dienen sollen. In der vorliegenden Arbeit soll zunächst über die für das Stilben erhaltenen Ergebnisse berichtet werden. Eine folgende Arbeit soll die Ergebnisse für die 1,2-Dipyridyl-äthene behandeln.

Den Berechnungen wurde, wie auch bei anderen Arbeiten [2, 3, 4, 5] das gestreckte ebene Molekül der Symmetrie D_{2h} zugrunde gelegt, dessen C-Atome fortlaufend von 1 – 14 nummeriert wurden. Das Koordinatensystem wurde so festgelegt, daß die Längsachse in die x -Richtung fällt.



Die Durchführung der Berechnungen lehnt sich an den bekannten Formalismus einer LCAO-SCF-Rechnung mit anschließender Konfigurationenwechselwirkung an [9–14], wie sie z. B. kürzlich von BASU [5] und JAFFÉ [15] für das Stilben mit vier bzw. zehn Konfigurationen durchgeführt worden ist. Diese Berechnungen konnten jedoch das spektroskopische Verhalten dieser Verbindungen noch nicht befriedigend interpretieren.

In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb für das 14π -Elektronensystem des trans-Stilbens alle 49 einzeln angeregten Konfigurationen berücksichtigt, die aus den sieben niedrigsten besetzten und den sieben unbesetzten Termen der LCAO-SCF-Rechnung gebildet wurden. Da der Speicherbedarf bei Säkularproblemen mit dem Quadrat der Dimension des Funktionenraumes ansteigt, ist es zweckmäßig, mit Hilfe des Nichtkombinationssatzes die nicht kombinierenden Slater-Determinanten auszuschließen. Bei unseren Rechnungen war das Säkularproblem auf 18 Dimensionen begrenzt. Durch die Reduktion der Darstellung konnte man für das gestreckte Stilben eine Aufteilung in vier Säkularprobleme mit den folgenden Dimensionen erreichen: $D(A_{1g}) = 14$; $D(B_{3u}) = 15$; $D(B_{2u}) = 10$ und $D(B_{1g}) = 10$.

Beim cis-Stilben konnten wegen der geringeren Symmetrie deshalb nur 36 einzeln angeregte Konfigurationen berücksichtigt werden, $D(A_1) = D(B_2) = 18$.

Für das Resonanz-Integral wurde bei diesen Berechnungen der Wert $\beta_{C-C} = -2,39$ eV [12–14] benutzt. Die Zweizentren-Elektronenwechselwirkungsintegrale wurden mit Hilfe einer von MATAGA angegebenen Näherungsformel berechnet [11].

Ergebnisse

1. Elektronenanregungsspektren

In Abb. 1 ist das vollständige Termschema des gestreckten Stilbenmoleküls dargestellt, wie es unter Berücksichtigung aller einzeln angeregter Konfigurationen erhalten worden ist. Aus dem Singulett-Termschema lassen sich drei erlaubte Elektronenübergänge kleinster Anregungsenergie entnehmen, die in Tab. 1 den experimentellen Werten des trans-Stilbens gegenübergestellt sind.

Tab. 1 läßt erkennen, daß die theoretisch erhaltenen spektroskopischen Daten mit dem Experiment in ausgezeichnete Übereinstimmung stehen. Der nach früheren Berechnungen [4] im 1L_a -Übergang verborgene Übergang ist nach dieser Berechnung verboten. Seine Lage würde sich jedoch mit 35540 cm^{-1} gut in den kurzwelligen Teil der 1L_a -Bande einfügen.

Die Oszillatorenstärken fallen auch bei dieser Rechnung zu hoch aus, was jedoch nur zum Teil auf das gestreckte Modell zurückzuführen ist.

Auch für das cis-Stilben läßt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie feststellen. Jedoch ist der unmittelbare Vergleich mit dem Experiment hier erschwert, da die langwellige Bande sehr breit ist und sich der 0-0-Übergang der 1L_a -Bande daher nicht sicher festlegen läßt. Die Theorie ergibt eine Aufspaltung der Übergänge, was auf die Verminderung der Symmetrie von D_{2h} nach C_{2v} beim Übergang vom gestreckten Stilben zum cis-Stilben zurückzuführen ist.

Wie die Werte in Tab. 1 erkennen lassen, begrenzen die beiden berechneten langwelligen Übergänge die breite langwellige Bande. In Abb. 2 ist das Absorp-

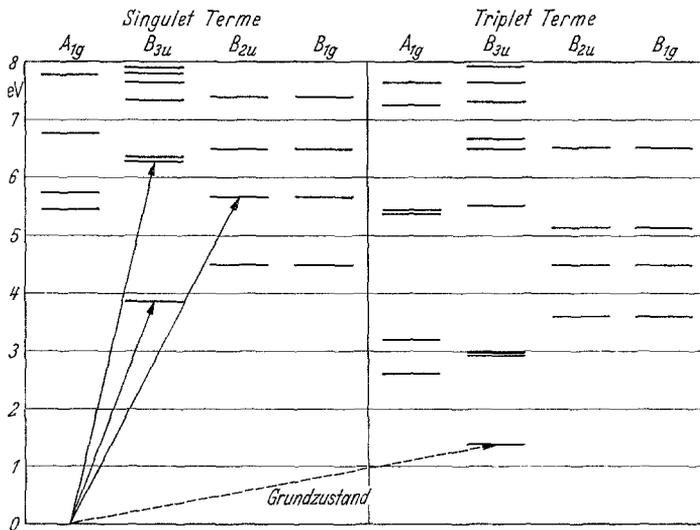


Abb. 1. Singulett und Triplett-Termschema des trans-Stilbens

tionsspektrum des cis-Stilbens dargestellt. Die berechneten Übergänge sind entsprechend ihrer Oszillatorenstärke abgestuft eingetragen. Aus Abb. 2 kann man die Eingrenzung der langwelligen Bande deutlich ersehen. Beide Übergänge weisen die gleiche Polarisation auf und haben auch praktisch gleiche Oszillatorenstärke. Ihre Überlagerung kann deshalb ohne Zweifel zu der breiten Absorptionsbande führen, wie sie das Experiment liefert. Der Schwerpunkt beider Banden würde dann mit 35400 cm^{-1} mit dem Maximum bei 37000 cm^{-1} gut übereinstimmen. Die Oszillatorenstärken, der beiden in x -Richtung polarisierten Elektronenübergänge sinken beim cis-Stilben etwa auf den halben f -Wert, was ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem Experiment steht, und durch die Verkürzung der x -Richtung im cis-Stilben verständlich ist.

Die Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt, daß eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen spektroskopischen Daten beim trans-Stilben und cis-Stilben erzielt werden konnte.

Tabelle 1. Vergleich der experimentellen spektroskopischen Daten mit den theoretischen Werten für trans- und cis-Stilben

trans-Stilben		cis-Stilben													
Platt	Zuordnung	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]		Oszillatorenstärke		Polarisation		Zuordnung		$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]		Oszillatorenstärke		Polarisation	
		Exp.	theor.	$f_{\text{exp.}}$	$f_{\text{theor.}}$	Exp.	theor.	Exp.	theor.	Exp.	theor.	$f_{\text{exp.}}$	$f_{\text{theor.}}$	exp.	theor.
¹ L _a	B _{3u}	31550	31000	0,69	1,99	x	x	A ₁	A ₁	37000	29080	0,34	0,58	—	x
										41730	41730	0,60	0,60	—	x
¹ B _b	B _{2u}	45000	45200	0,29	0,68	—	y	B ₂	B ₂	45000	43380	0,43	0,03	—	y
										45000	45950	0,58	0,58	—	y
¹ B _g	B _{3u}	49450	50565	—	0,66	—	x	A ₁	A ₁	50000	50020	—	—	—	x
³ L _a	B _{3u}	17300*	11090	—	—	—	x	—	—	—	12800	—	—	—	x

* Nach DYCK und McCLURE [3].

2. Die Elektronenverteilung

Die Elektronenverteilung des SCF-Grundzustandes wird durch die Einteilchen-Dichtematrix $\gamma(l | k)$ beschrieben [16]. Die Diagonalelemente $\gamma(k | k)$ stellen die Elektronendichten am Zentrum, die nicht-Diagonalelemente $\gamma(l | k)$ stellen dagegen die Bindungsordnungen dar. Da bekanntlich für den Grundzustand alternierender Kohlenwasserstoffe die Elektronendichte bei LCAO-Rechnungen für jedes Zentrum gleich eins ist [10], sind in den Abb. 3 a und 3 b nur die Bindungsordnungen für das gestreckte Molekül und die cis-Konfiguration im Grundzustand angegeben.

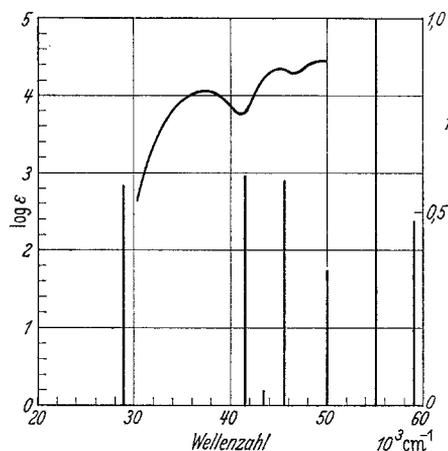


Fig. 2

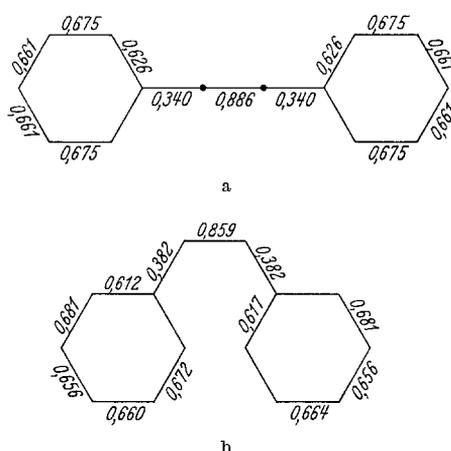
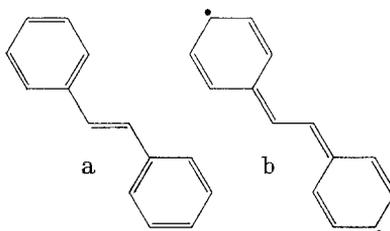


Fig. 3

Abb. 2. Absorptionsspektrum des cis-Stilbens in *n*-Hexan. Die Lage der berechneten Übergänge ist eingetragen
 Abb. 3a. Bindungsordnungen des trans-Stilbens im Grundzustand
 Abb. 3b. Bindungsordnungen des cis-Stilbens im Grundzustand

Es ist verschiedentlich [17] diskutiert worden, ob die Struktur (a) den Grundzustand des trans-Stilbens vollständig darstellt, oder ob auch angeregte Strukturen der Form (b) am Grundzustand beteiligt sind. Die Struktur (b) mit je einem freien Elektron in den *para*-Stellungen wurde von PAULING und SHERMAN [17] in Analogie zum Diphenyl vorgeschlagen. Die Existenz solcher Strukturen würde durch die planare Struktur des trans-Stilbens begünstigt sein. Falls nämlich die Struktur (b) am Grundzustand merklich beteiligt ist, ist die freie Rotation der Phenylringe gehindert, und das Molekül ist planar, was z. B. aus der Röntgenanalyse für den Festkörper zu ersehen ist [18].



Im Rahmen der SCF-CI-Berechnung des Stilbens wurde untersucht, welche Strukturen am Zustandekommen des SCF-Grundzustandes tatsächlich beteiligt sind.

Der SCF-Grundzustand des trans-Stilbens ist eine Eindeterminantenfunktion aus 14 diskreten Einelektronenfunktionen, von denen aber je zwei Funktionen den gleichen spinfreien Anteil besitzen.

Die Elektronenstruktur der einzelnen Einelektronenzustände ist in der Tab. 2 angegeben.

In den Tab. 2, 3 sind nur die Elektronendichten und Bindungsordnungen der nicht-äquivalenten Stellen im Molekül angegeben worden.

Die Einelektronenfunktionen Φ_1 , Φ_3 und Φ_4 zeigen eine starke Konjugation der mittelständigen Äthylengruppe mit den Phenylringen. Die Konjugation wird teil-

Tabelle 2. Die Elektronenstruktur der Einelektronenfunktionen des gestreckten Stilbens im Grundzustand

	ϕ_1^2 A_{1u}	ϕ_2^2 B_{3g}	ϕ_3^2 A_{1u}	ϕ_4^2 B_{3g}	ϕ_5^2 B_{2u}	ϕ_6^2 B_{1g}	ϕ_7^2 A_{1u}
Elektronendichten							
3	0,072	0,140	0,262	0,336	0,000	0,000	0,188
4	0,088	0,148	0,144	0,102	0,249	0,250	0,016
5	0,141	0,168	0,004	0,047	0,250	0,249	0,138
6	0,276	0,207	0,080	0,314	0,000	0,000	0,121
7	0,191	0,017	0,361	0,048	0,000	0,000	0,380
Bindungsordnungen							
3—4	0,080	0,144	0,194	0,185	0,000	0,000	0,055
4—5	0,111	0,158	0,024	-0,069	0,250	0,250	-0,047
5—6	0,197	0,187	-0,017	0,122	0,000	0,000	0,129
6—7	0,229	0,061	0,170	0,123	0,000	0,000	-0,215
7—8	0,191	-0,017	0,361	-0,048	0,000	0,000	0,380

Tabelle 3. Die Zusammenfassung der Elektronenstruktur der Einelektronenfunktionen des gestreckten Stilbens nach den irreduziblen Darstellungen

	$\phi_1^2 + \phi_3^2 + \phi_7^2$ A_{1u}	$\phi_2^2 + \phi_4^2$ B_{3g}	ϕ_5^2 B_{2u}	ϕ_6^2 B_{1g}	$\phi_1^2 + \phi_3^2 + \phi_7^2$ + $\phi_2^2 + \phi_4^2$ $A_{1u} + B_{3g}$	$\phi_5^2 + \phi_6^2$ $B_{2u} + B_{1g}$
Elektronendichten						
3	0,523	0,477	0,000	0,000	1,000	0,000
4	0,249	0,251	0,249	0,250	0,500	0,500
5	0,283	0,216	0,250	0,249	0,500	0,500
6	0,478	0,522	0,000	0,000	1,000	0,000
7	0,933	0,066	0,000	0,000	1,000	0,000
Bindungsordnungen						
3—4	0,330	0,330	0,000	0,000	0,660	0,000
4—5	0,088	0,088	0,250	0,250	0,176	0,500
5—6	0,309	0,309	0,000	0,000	0,618	0,000
6—7	0,184	0,184	0,000	0,000	0,368	0,000
7—8	0,933	-0,066	0,000	0,000	0,867	0,000

weise durch den antibindenden Zustand Φ_7 aufgehoben. Eine interessante Tatsache zeigen die Funktionen Φ_2 , Φ_5 und Φ_6 , bei denen sich die Elektronen fast ausschließlich in den Phenylringen anhäufen.

Summiert man die Elektronendichten der Einelektronenfunktionen nach den irreduziblen Darstellungen (Tab. 3), so erkennt man in der Struktur der irreduziblen Darstellungen A_{1u} und B_{3g} je ein freies Elektron an den Parastellungen und an den Äthylen-C-Atomen. Die Struktur der irreduziblen Darstellung B_{2u} und B_{1g} ist ausschließlich an den Phenylringen beteiligt.

Die SCF-Berechnung scheint also die Vorstellungen von PAULING und SHERMAN zu bestätigen, wobei natürlich die berechneten Strukturen differenzierter sind und nicht nur die einfache Struktur (b) zeigen.

3. Die Bindungslängen von trans- und cis-Stilben

Die Röntgenstrukturanalyse des kristallinen Stilbens wurde von I. M. ROBERTSON und J. WOODWARD durchgeführt [18]. Das Gitter entspricht der Raumgruppe C_{2h}^5 , die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Die Zellstruktur wird von zwei unabhängigen Molekülschichten gebildet, die Moleküle haben alle trans-Konfiguration. Die Moleküle der beiden Schichten unterscheiden sich jedoch geringfügig im Valenzwinkel und der Neigung der Doppelbindung zur Ebene der Benzolringe. Die betreffenden Bindungen sind auch unterschiedlich lang. Somit sind nur die Moleküle der einen Schicht planar, die anderen geringfügig verdreht.

Der Gedanke einer Korrelation zwischen der Bindungsordnung und Bindungslängen wurde von mehreren Autoren aufgegriffen. Zur Berechnung von Bindungslängen hat sich am besten eine von COULSON [19] vorgeschlagene Korrelationsformel bewährt:

$$R_{ij} = 1.542 - \frac{0.202}{1 + 0.765 \left[\frac{1 - \gamma(l|k)}{\gamma(l|k)} \right]}$$

a) Die Bindungslängen des Grundzustandes

Die Bindungslängen für das trans- und cis-Stilben wurden aus der Dichtematrix des SCF-Grundzustandes mit der oben genannten Formel berechnet.

Die Berechnung ergab für die Phenylringe eine Aromaten-Bindung und für die mittelständige Äthylengruppe eine Doppelbindung. Auch die Symmetrie der Moleküle ist erhalten geblieben. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der berechneten mit der durch Röntgenstreuung [18] ermittelten Bindungslängen ist aus der Tab. 4 zu ersehen:

In dieser und den folgenden Tabellen ist die eingangs erwähnte Numerierung

der Kohlenstoffatome zugrunde gelegt worden, und es sind nur die Bindungslängen der nicht-äquivalenten Bindungen im Molekül angegeben worden.

Für das cis-Stilben liegen bis jetzt keine experimentellen Werte vor.

Tabelle 4
Bindungslängen des trans-Stilbens

Zentren	Bindungslängen	
	Theorie	Experiment
3—4	1.39 Å	1.39 Å
4—5	1.39 Å	1.39 Å
5—6	1.40 Å	1.39 Å
6—7	1.46 Å	1.45 Å
7—8	1.35 Å	1.33 Å

b) Die Bindungslängen der angeregten Zustände

Die Bindungslängen der angeregten Zustände wurden mit der angegebenen Formel aus der Einteilchen-Dichtematrix der Gesamtfunktion berechnet. Die Bindungslängen sind nur für solche Zustände angegeben worden, die mit dem Grundzustand ein nichtverschwindendes Matrixelement der elektrischen Dipolwechselwirkung besitzen.

Die SCF-CI-Berechnung ergab für das trans- und cis-Stilben die in den Tab. 5 und 6 zusammengestellten Ergebnisse:

Tabelle 5. Bindungslängen des Grundzustandes und der angeregten Zustände des gestreckten Stilbens

Zentren	Grund.	1L_a	1B_b	1B_a	1. Triplet
3—4	1,39 Å	1,42 Å	1,41 Å	1,40 Å	1,42 Å
4—5	1,39 Å	1,38 Å	1,43 Å	1,47 Å	1,38 Å
5—6	1,40 Å	1,45 Å	1,43 Å	1,41 Å	1,45 Å
6—7	1,46 Å	1,37 Å	1,41 Å	1,45 Å	1,39 Å
7—8	1,35 Å	1,51 Å	1,43 Å	1,38 Å	1,50 Å

Tabelle 6. Bindungslängen des Grundzustandes und der angeregten Zustände des cis-Stilbens

Zentren	Grund.	1L_a	1L_a	1B_b	1B_a
1—2	1,39 Å	1,37 Å	1,43 Å	1,39 Å	1,47 Å
2—3	1,39 Å	1,42 Å	1,41 Å	1,43 Å	1,40 Å
3—4	1,39 Å	1,41 Å	1,41 Å	1,43 Å	1,41 Å
4—5	1,39 Å	1,38 Å	1,43 Å	1,39 Å	1,48 Å
5—6	1,40 Å	1,45 Å	1,43 Å	1,45 Å	1,41 Å
6—7	1,46 Å	1,37 Å	1,41 Å	1,43 Å	1,45 Å
7—8	1,36 Å	1,51 Å	1,43 Å	1,41 Å	1,38 Å

Zusammenfassung

Die dargestellten Ergebnisse lassen erkennen, daß die spektroskopischen Eigenschaften des Stilbens mit Hilfe einer SCF-CI-Rechnung in guter Übereinstimmung mit dem Experiment wiedergegeben werden können. Die Frage, inwieweit das gestreckte Molekül in Annäherung als die „trans-Konfiguration“ angesehen werden kann, wurde durch eine Rechnung mit 36 einzeln angeregten Konfigurationen für die trans-Konfiguration überprüft. Dabei ergaben sich praktisch die gleichen Werte, die hier in den Tabellen angegeben worden sind. In keinem Fall wichen die Ergebnisse von denen des gestreckten Moleküls ab.

Die Durchführung der Berechnungen wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken. Unser Dank gilt ferner dem Direktor des Instituts für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig, Herrn Professor Dr. Dr. h.c. H. H. INHOFFEN, für das Interesse an diesen Arbeiten und ihre Förderung.

Literatur

- [1] SMAKULA, A., u. A. WASSERMANN: Z. physik. Chem. (A) **155**, 353 (1931).
 [2] RASCH, G.: Z. physik. Chem. **219**, 180 (1962).
 [3] DYCK, R. H., and D. S. McCURE: J. chem. Physics **36**, 2326 (1962).
 [4] PERKAMPUS, H.-H.: Theoret. chim. Acta **1**, 226 (1963).

- [5] BASU, R.: Theoret. chim. Acta **2**, 215 (1964).
- [6] BEALE, R. N., and E. M. F. ROE: J. Amer. chem. Soc. **74**, 2302 (1952).
- [7] PERKAMPUS, H.-H.: Ber. d. Bunsengesellschaft **67**, 703 (1963).
- [8] —, u. P. MÜLLER: Unveröffentl. Messungen.
- [9] GLADNEY, H. M.: Theoret. chim. Acta **1**, 245 (1963).
- [10] LÖWDIN, P. O.: Physic. Rev. **97**, 1474 (1955).
- [11] NISHIMOTO, K., u. N. MATAGA: Z. physic. Chemie N.F. **12**, 335 (1957).
- [12] PARISER, R., and R. G. PARR: J. chem. Physics **21**, 466 (1953).
- [13] — — J. chem. Physics **21**, 767 (1953).
- [14] PARR, R. G., and R. PARISER: J. chem. Physics **23**, 711 (1955).
- [15] JAFFÉ, H. H., u. D. L. BEVERIDGE: Vortrag auf dem VIII. Kongreß für Molekülspektroskopie, Kopenhagen, 14. — 20. August 1965.
- [16] MCWEENY, R.: Rev. mod. Physics **32**, 335 (1960).
- [17] PAULING, L., and J. SHERMAN: J. chem. Physics **1**, 606 (1933).
- [18] ROBERTSON, I. M., and J. WOODWART: J. Proc. Roy. Soc. **17**, 162, 568 (1937).
- [19] COULSON, C. A.: Proc. Roy. Soc. A **169**, 413 (1939).

Prof. Dr. H.-H. PERKAMPUS
Abt. für Molekülspektroskopie
im Institut für Organische Chemie
33 Braunschweig, Schleinitzstr.