

Torsionsabhängige Beiträge zur Spin-Bahn-Kopplung in organischen Molekülen

UDO SOMMER

Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Eingegangen am 13. Juli 1967

Spin-orbit coupling of the lower excited electronic states of organic molecules has been investigated. It is shown that any destruction of the "aromatic plane" through torsions or vibrations leads to non-vanishing contributions from two-centre integrals. The order of magnitude of this type of interactions is determined for the triphenylmethyl-cation with the aid of the LCAO MO SCF method. These interactions probably have much influence on radiationless transitions in molecules containing mobile groups.

Die Spin-Bahn-Kopplung der niedrigen elektronischen Anregungszustände von organischen Molekülen wird untersucht. Es wird gezeigt, daß die Zerstörung der „aromatischen Ebene“ durch Torsionen oder Schwingungen zu nicht-verschwindenden Zweizentrenbeiträgen führt. Am Beispiel des Triphenylmethyl-Kations wird mit Hilfe der LCAO MO SCF-Methode die Größenordnung der auftretenden Wechselwirkungen ermittelt. Diese haben wahrscheinlich großen Einfluß auf die strahlungslosen Prozesse in Molekülen mit leicht beweglichen Gruppen.

Etude du couplage spin-orbite dans les états électroniques excités les plus bas des molécules organiques. Toute non planéité aromatique créée par torsions ou vibrations entraîne une contribution non nulle de la part des intégrales bicentriques. L'ordre de grandeur de ce type d'interaction est déterminé, à l'aide de la méthode L.C.A.O. M.O. SCF, pour le cation triphenylméthyle. Ces interactions ont probablement beaucoup d'influence sur les transitions non radiatives dans les molécules contenant des groupements mobiles.

Einleitung

Alle Übergänge zwischen Singlett- und Triplett-Zuständen sind von der Größe der gegenseitigen Spin-Bahn-Störung abhängig. Diese Störungen können aufgefaßt werden als zeitunabhängige Zusätze zu den Eigenzuständen $|S_m^0\rangle$, $|T_n^0\rangle$, die zu einem nichtrelativistischen Hamilton-Operator H^0 gehören. Wie die Störungstheorie lehrt, können die Zusätze nach den ungestörten Eigenfunktionen zerlegt werden und erhalten im nicht-entarteten Fall die Form (z. B. für den Singlett-Zustand $|S_m^0\rangle$)

$$\sum_n \left\{ \frac{\langle T_n^0 | H^{SB} | S_m^0 \rangle}{E_m^0 - E_n^0} + \dots \right\} | T_n^0 \rangle .$$

Dabei bedeutet H^{SB} den Spin-Bahn-Wechselwirkungs-Operator [1]

$$\begin{aligned} H^{SB} = & \frac{e^2}{2m^2 c^2} \sum_i \sum_k \frac{Z_k(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) \times \mathbf{p}_i}{r_{ik}^3} \mathbf{s}_i + \\ & + \frac{e^2}{m^2 c^2} \sum_{j>i} \sum_i \left\{ \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \times (\mathbf{p}_j - \frac{1}{2} \mathbf{p}_i)}{r_{ij}^3} \mathbf{s}_i + \right. \end{aligned}$$

$$+ \frac{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \times (\mathbf{p}_i - \frac{1}{2} \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^3} \mathbf{s}_j +$$

$$+ \frac{3 [(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{s}_i] [(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{s}_j] + \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j r_{ij}^2}{r_{ij}^5} \}$$

(Z_k Kernladung, \mathbf{r}_k Kernkoordinaten, $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ Elektronenkoordinaten, $\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j$ Elektronenimpulse, $\mathbf{s}_i, \mathbf{s}_j$ Elektronenspins, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, $r_{ik} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|$).

Die Matrixelemente von \mathbf{H}^{SB} sind Gegenstand der weiteren Untersuchung.

Die Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators

Zur Anwendung auf konkrete Probleme ist es unbedingt erforderlich, die Eigenfunktionen des Systems in einer traktablen Näherung darzustellen. Am erfolgreichsten ist hier wie bei vielen anderen Problemen an größeren organischen Molekülen die LCAO MO SCF-Methode*. Die Molekülzustände $|S_m^0\rangle, |T_n^0\rangle$ lassen sich in Konfigurationen zerlegen, welche ihrerseits aus antisymmetrisierten Produkten von Einelektronenorbitalen aufgebaut sind:

$$|S_m^0\rangle = \sum_p A_p^m |S_p^0\rangle$$

$$|T_n^0\rangle = \sum_q B_q^n |T_q^0\rangle$$

wobei z. B.

$$|S_p^0\rangle = |S_{uv}^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \mathcal{A} \{ |a_+(1)\rangle |a_-(2)\rangle |b_+(3)\rangle \dots |u_+(m-1)\rangle |v_-(m)\rangle -$$

$$- |a_+(1)\rangle |a_-(2)\rangle |b_+(3)\rangle \dots |u_-(m-1)\rangle |v_+(m)\rangle \}$$

eine Konfiguration bedeutet, die durch Anregung eines Elektrons aus dem im Grundzustand doppelt besetzten Orbital u in das Orbital v entstanden ist. Es handelt sich in allen Fällen um Spin-Orbitale [2], die nach der Paulischen Vorstellung aus spin-unabhängigen Orbitalen $|a(1)\rangle, \dots, |v(m)\rangle$ hervorgehen, indem man diesen die Spin-Eigenfunktionen hinzufügt (Produkt aus Orts- und Spinraum):

$$|a_+(1)\rangle = |a(1)\rangle |+\rangle$$

$$\mathbf{s}_z |+\rangle = +\frac{\hbar}{2} |+\rangle$$

$$\mathbf{s}_z |-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |-\rangle$$

(\mathbf{s}_z ist die willkürlich gewählte z -Komponente des Spin-Bahn-Operators.) Selbstverständlich gehören zur Basis der Zerlegung von $|S_m^0\rangle$ auch mehrfach angeregte Konfigurationen.

Die Entwicklungskoeffizienten A_p^m, B_q^n ergeben sich ohne grundsätzliche Schwierigkeiten aus einer CI-Rechnung [3]. Die Matrixelemente zwischen Elektronenzuständen werden damit

$$\langle T_n^0 | \mathbf{H}^{\text{SB}} | S_m^0 \rangle = \sum_p \sum_q B_q^{n*} A_p^m \langle T_q^0 | \mathbf{H}^{\text{SB}} | S_p^0 \rangle.$$

* Es werden nur solche Moleküle betrachtet, deren elektronischer Grundzustand die Konfiguration einer vollen Schale besitzt.

Bei weiterer Reduktion zerfallen sie je in einen Ein- und einen Zweielektronenanteil [4], entsprechend der Struktur des Spin-Bahn-Operators*

$$\mathbf{H}^{\text{SB}} = \sum_i \mathbf{h}^{\text{SB}}(i) + \sum_{i>j} \sum_j \mathbf{g}^{\text{SB}}(i, j).$$

Mit Rücksicht auf die zu besprechenden Anwendungen wird in der Folge nur der Einelektronenanteil weiter behandelt. Die Matrixelemente des Zweielektronenanteils können jedoch ohne weiteres angegeben werden [5]. Die Struktur der Wechselwirkungsmatrix von einfach angeregten Konfigurationen findet sich in der Tabelle. Um die Übersichtlichkeit der Rechnung zu erhöhen, können die Triplett-Komponenten $|T_\alpha\rangle$, $|T_\beta\rangle$, $|T_\gamma\rangle$, die durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} \sum_i \mathbf{s}_z(i) |T_\alpha\rangle &= +\hbar |T_\alpha\rangle \\ \sum_i \mathbf{s}_z(i) |T_\beta\rangle &= 0 \\ \sum_i \mathbf{s}_z(i) |T_\gamma\rangle &= -\hbar |T_\gamma\rangle \end{aligned}$$

definiert sind, der unitären Transformation

$$\begin{aligned} |T_x\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} (|T_\alpha\rangle - |T_\gamma\rangle) \\ |T_y\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (|T_\alpha\rangle + |T_\gamma\rangle) \\ |T_z\rangle &= -i |T_\beta\rangle \end{aligned}$$

unterworfen werden.

Tabelle. Struktur der Wechselwirkungsmatrix des Operators $\sum_i \mathbf{h}^{\text{SB}}(i)$

1. Grundzustand und einfach angeregte Konfigurationen:

	$ T_{tv}^0\rangle$	$ T_{tw}^0\rangle$	$ T_{uv}^0\rangle$	$ T_{uw}^0\rangle$
$ S_0^0\rangle$	$(v t)$	$(w t)$	$(v u)$	$(w u)$

2. Einfach angeregte Konfigurationen:

	$ T_{tv}^0\rangle$	$ T_{tw}^0\rangle$	$ T_{uv}^0\rangle$	$ T_{uw}^0\rangle$
$ S_{tv}^0\rangle$	0	$(w v)$	$(u t)$	0
$ S_{tw}^0\rangle$	$(v w)$	0	0	$(u t)$
$ S_{uv}^0\rangle$	$(t u)$	0	0	$(w v)$
$ S_{uw}^0\rangle$	0	$(t u)$	$(v w)$	0

* \mathbf{H}^{SB} ist in der oben angegebenen Form nicht hermitesch, wenn eine beliebige Verteilung von Kernen vorliegt. Darauf hat bereits McCLEURE [6] hingewiesen. — \mathbf{H}^{SB} muß also symmetrisiert werden, was bedeutet, daß \mathbf{H}^{SB} durch

$$\overline{\mathbf{H}^{\text{SB}}} = \frac{\mathbf{H}^{\text{SB}} + \mathbf{H}^{\text{SB}\dagger}}{2}$$

ersetzt wird. (Siehe z. B. MESSIAH, A.: Quantum mechanics, p. 256. Amsterdam 1961).

Berücksichtigt man ferner, daß

$$\mathbf{h}^{\text{SB}}(i) = \mathbf{h}^{\text{B}}(i) \cdot \mathbf{s}(i)$$

ist, so ergibt sich für den allgemeinen Typ der Matrixelemente zwischen einfach angeregten Konfigurationen

$$\begin{aligned} & \langle T_{rs,\varepsilon}^0 | \sum_i \mathbf{h}^{\text{SB}}(i) | S_{tu}^0 \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{1 + \delta_{tu}} \{ \langle s | i \mathbf{h}_\varepsilon^{\text{B}} | u \rangle \delta_{rt} - \langle r | i \mathbf{h}_\varepsilon^{\text{B}} | t \rangle \delta_{su} - \\ & \quad - \langle r | i \mathbf{h}_\varepsilon^{\text{B}} | u \rangle \delta_{st} + \langle s | i \mathbf{h}_\varepsilon^{\text{B}} | t \rangle \delta_{ru} \}. \end{aligned}$$

Dabei bedeuten r, s, t, u die Nummern der — nach der Anregung — einfach besetzten Orbitale, durch die die Konfigurationen gekennzeichnet sind. Für den Grundzustand ist jeweils $t = u = r$ oder $t = u = s$ zu setzen. δ_{tu} ist das Kronecker-Symbol und ε bezeichnet eine der Komponenten x, y oder z . $i \mathbf{h}_\varepsilon^{\text{B}}$ ist demnach die reelle x, y oder z -Komponente des Bahn-Teils des Einelektronen-Spin-Bahn-Operators (in der symmetrisierten Form). Für doppelt angeregte Konfigurationen ergibt sich eine ähnlich einfache Beziehung [5].

In der LCAO-Näherung ergibt sich nun

$$\begin{aligned} & \langle T_{rs,\varepsilon}^0 | \sum_i \mathbf{h}^{\text{SB}}(i) | S_{tu}^0 \rangle \\ &= \frac{\hbar}{4} \sqrt{1 + \delta_{tu}} \sum_{\sigma > \varrho} \sum_{\sigma} \{ (c_\sigma^s c_\sigma^u - c_\varrho^u c_\sigma^s) \delta_{rt} - (c_\sigma^r c_\sigma^t - c_\varrho^t c_\sigma^r) \delta_{su} - \\ & \quad - (c_\sigma^r c_\sigma^u - c_\varrho^u c_\sigma^r) \delta_{st} + (c_\sigma^s c_\sigma^t - c_\varrho^t c_\sigma^s) \delta_{ru} \} \cdot \\ & \quad \cdot \{ \langle \varrho | i \mathbf{h}_\varepsilon^{\text{B}} | \sigma \rangle - \langle \sigma | i \mathbf{h}_\varepsilon^{\text{B}} | \varrho \rangle \}. \end{aligned}$$

Der erste Faktor jedes Summanden der Doppelsumme ist lediglich von LCAO-Koeffizienten bestimmt. Man sieht sofort, daß zwischen gleichen Konfigurationen ($r = t$ und $s = u$ bzw. $r = u$ und $s = t$) keine Spin-Bahn-Wechselwirkung auftritt. Der zweite Faktor jedes Summanden ist von der Art der Atomfunktionen $|\varrho\rangle$ und $|\sigma\rangle$ und der Verteilung der Kerne abhängig.

Anwendung auf aromatische Moleküle

Bei Beschränkung der Rechnung auf die niedrigsten Anregungszustände liegt es nahe, nur das π -Elektronensystem explizit zu berücksichtigen, d. h. die Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen σ - und π -Elektronen höchstens summarisch in die Rechnung einzubeziehen. Dies kann dadurch geschehen, daß man in den Operatoren $\mathbf{h}_\varepsilon^{\text{B}}$ statt der wahren eine effektive Kernladung Z_k^{eff} einsetzt. Auch genügt es, mit dem Einelektronenanteil des Spin-Bahn-Operators zu rechnen. Die Zweielektronen-Wechselwirkungen der π -Elektronen untereinander erweisen sich als vernachlässigbar klein [5].

Da der Operator $\mathbf{h}_\varepsilon^{\text{B}}$ aus einer Summe von Operatoren besteht, die wegen der Faktoren $\frac{1}{r_{ik}^3}$ jeweils nur in der Nähe eines Zentrums k größere Beiträge liefern, ergeben sich in der Größenordnung der Matrixelemente deutliche Abstufungen:

a) $\mathbf{h}_\varepsilon^{\text{B}}(\varrho, \sigma)$ sollte dann am größten sein, wenn ϱ und σ benachbart sind. In diesem Fall brauchen aus der Summe in $\mathbf{h}_\varepsilon^{\text{B}}$ nur die beiden Glieder $k = \varrho$ und $k = \sigma$ berücksichtigt zu werden. Diese Matrixelemente bedeuten demnach die Wechselwirkung zweier Zentren (Zweizentrenintegrale).

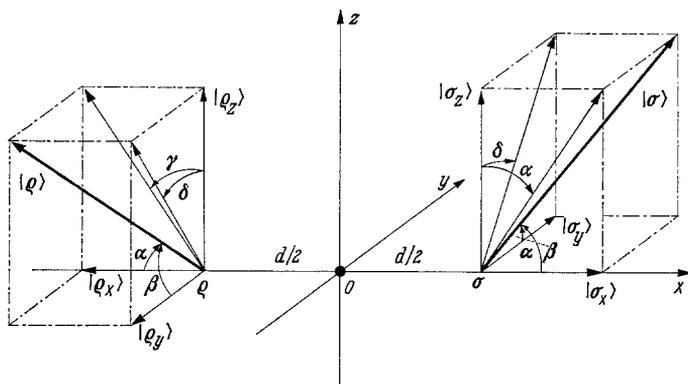


Fig. 1. Symmetrische Neigung der beiden benachbarten 2p-Funktionen $|\rho\rangle$ und $|\sigma\rangle$ und ihre Zerlegung in cartesische Komponenten

b) Die nächst-kleineren Beiträge sollten dann entstehen, wenn k , ρ und σ unmittelbare Nachbarn sind (Dreizentrenintegrale); sie sind wesentlich kleiner als die unter a) genannten Beiträge.

c) Schließlich folgen alle weiteren Dreizentrenintegrale, die den obigen Bedingungen nicht genügen, d. h. in denen ρ und σ nicht nächste oder übernächste Nachbarn sind.

Die Matrixelemente der Gruppe a) können im allgemeinen zwischen zwei beliebig zueinander orientierten 2p-Funktionen gebildet sein. Für die Anwendung werden die Fälle wichtig sein, in denen die Neigung in bezug auf die Verbindungslinie der beiden Zentren symmetrisch ist (s. Fig. 1). Mit Hilfe einer formalen Zerlegung in cartesische Komponenten und einer gruppentheoretischen Klassifizierung der entstehenden Matrixelemente zwischen diesen, lassen sich diejenigen Beiträge aussondern, die aus Symmetriegründen verschwinden. Die verbleibenden Beiträge haben folgende Gestalt:

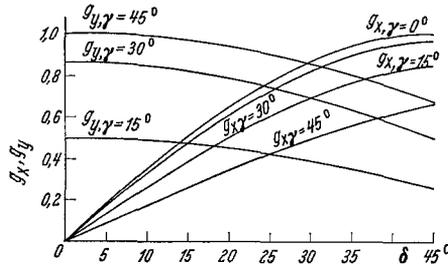
$$\begin{aligned} h_x^B(\rho, \sigma) &= \frac{1}{4} g_x \{ -\langle \rho_y | i h_x^B | \sigma_z \rangle - \langle \sigma_y | i h_x^B | \rho_z \rangle + \\ &\quad + \langle \rho_z | i h_x^B | \sigma_y \rangle + \langle \sigma_z | i h_x^B | \rho_y \rangle \} \\ h_y^B(\rho, \sigma) &= \frac{1}{4} g_y \{ +\langle \rho_z | i h_y^B | \sigma_x \rangle + \langle \sigma_z | i h_y^B | \rho_x \rangle - \\ &\quad - \langle \rho_x | i h_y^B | \sigma_z \rangle - \langle \sigma_x | i h_y^B | \rho_z \rangle \} \\ h_z^B(\rho, \sigma) &= \frac{1}{4} g_z \{ -\langle \rho_x | i h_z^B | \sigma_y \rangle + \langle \sigma_x | i h_z^B | \rho_y \rangle - \\ &\quad - \langle \rho_y | i h_z^B | \sigma_x \rangle + \langle \sigma_y | i h_z^B | \rho_x \rangle \} \end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned} g_x &= \frac{\cos^2 \gamma \sin 2\delta}{1 - \sin^2 \gamma \sin^2 \delta} \\ g_y &= \frac{\sin 2\gamma \cos^2 \delta}{1 - \sin^2 \gamma \sin^2 \delta} \\ g_z &= \frac{1}{2} \frac{\sin 2\gamma \sin 2\delta}{1 - \sin^2 \gamma \sin^2 \delta} \end{aligned}$$

von den Neigungswinkeln abhängige Winkelfunktionen bedeuten (s. Fig. 2).

Im Fall $\gamma = \delta = 0$, d. h. bei streng parallelen 2p-Funktionen, verschwinden demnach die Zweizentrenbeiträge. Dies ist in genauer Übereinstimmung mit

Fig. 2. Winkelfunktionen g_x und g_y

McCLURE [6], der das Fehlen von Ein- und Zweizentrenbeiträgen bei ebenen aromatischen Molekülen für die geringe Spin-Bahn-Wechselwirkung verantwortlich gemacht hat, die sich in den langen Phosphoreszenzlebensdauern äußert.

Es ist selbstverständlich, daß in allen Fällen, in denen $\gamma \neq 0$ oder/und $\delta \neq 0$, die Zweizentrenintegrale zur Spin-Bahn-Kopplung beitragen, und es ist zu erwarten, daß diese die übrigen Beiträge u. U. übertreffen können.

Für die $2p$ -Orbitale werden in der weiteren Auswertung Slater-Funktionen der Form

$$n_p \alpha e^{-\eta/2r}$$

verwendet. Dabei ist

$$n_p = \sqrt{\frac{\eta^5}{32\pi}} \text{ und } \eta = \frac{Z_{\text{eff}}}{a_0}.$$

(Alle Abstände in cm). Da sich die folgende Rechnung auf gleichartige Atome beschränkt, wird für Z_{eff} ein einheitliches Z^{eff} eingeführt.

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} h_x^{\text{B}}(\rho, \sigma) &= \frac{1}{2} \pi d_{\rho\sigma}^2 C n_p^3 g_x P_1(\kappa) \\ h_y^{\text{B}}(\rho, \sigma) &= \frac{1}{2} \pi d_{\rho\sigma}^2 C n_p^3 g_y P_2(\kappa) \\ h_z^{\text{B}}(\rho, \sigma) &= 0 \end{aligned}$$

($d_{\rho\sigma}$ Abstand der Zentren ρ und σ , $C = \frac{e^2 \hbar^2 Z^{\text{eff}}}{8 m^2 c^2}$, $\kappa = \frac{1}{2} \frac{Z^{\text{eff}} d}{a_0}$). Die Funktionen $P_1(\kappa)$ und $P_2(\kappa)$ bestehen aus einer Summe von Hilfsfunktionen der Art

$$A_m(\kappa) = \int_1^{\infty} e^{-\kappa q} q^m dq$$

und

$$f_0(n, \kappa) = \int_1^{\infty} Q_0(q) e^{-\kappa q} q^n dq$$

wobei

$$Q_0 = \frac{1}{2} \ln \frac{q+1}{q-1}.$$

Im einzelnen sind

$$\begin{aligned} P_1(\kappa) &= -10 A_1(\kappa) + 10 A_3(\kappa) - 2 f_0(0, \kappa) + 12 f_0(2, \kappa) - \\ &\quad - 10 f_0(4, \kappa) \\ P_2(\kappa) &= 3 A_1(\kappa) + 5 A_3(\kappa) + f_0(0, \kappa) - 5 f_0(4, \kappa) - \\ &\quad - 2\kappa \{A_0(\kappa) - A_2(\kappa) - f_0(1, \kappa) + f_0(3, \kappa)\}. \end{aligned}$$

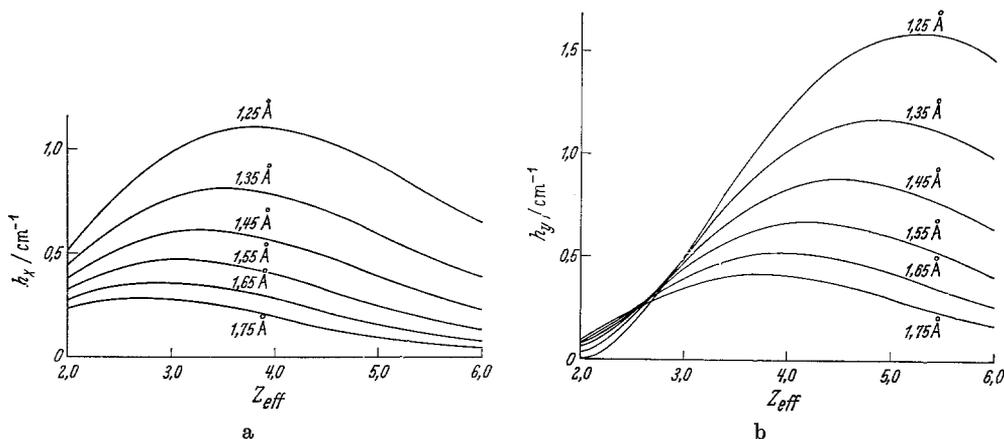


Fig. 3. Wechselwirkungsintegrale a) $h_x(\rho, \sigma)$ und b) $h_y(\rho, \sigma)$ in Abhängigkeit von Z_{eff} und $d_{0\sigma}$. Hier ist $g_x = g_y = 1$ gesetzt

Die Hilfsfunktionen können nach den bekannten Rekursionsformeln [7] berechnet werden.

Da κ als variabler Parameter eingeführt wurde, kann die Abhängigkeit der Matrixelemente von der Wahl der effektiven Kernladungszahl und vom Abstand der beiden Zentren untersucht werden. Dabei ergibt sich der in Fig. 3 dargestellte Verlauf. Daß $h_x^B(\rho, \sigma)$ von Z_{eff} weniger stark beeinflusst wird als $h_y^B(\rho, \sigma)$, ist durchaus verständlich, da es sich im ersten Fall um die Wechselwirkung von zwei senkrecht zueinander und zu ihrer Verbindungslinie stehenden $2p$ -Orbitalen handelt, während im zweiten Fall der eine Orbital längs der Verbindungslinie liegt.

Das Beispiel des Triphenylmethylkations

Das Triphenylmethylkation mit seinen drei beweglichen Phenylringen eignet sich für einen Test der Rechnung besonders gut. Als Stammverbindung der Triphenylmethanfarbstoffe gehört es zu einer großen Klasse von organischen Verbindungen, die in fluiden Lösungsmitteln keine oder nur geringe Fluoreszenzfähigkeit besitzen. Diese kann jedoch in allen Fällen durch Fixierung der beweglichen Gruppen erhöht werden, z. B. durch Adsorption des Moleküls an festen Oberflächen, durch Verwendung zäher Lösungsmittel oder durch innermolekulare Brückenbindung [8].

Die durch Torsion bewirkte Erhöhung der Spin-Bahn-Kopplung könnte dafür verantwortlich sein, daß der fluoreszenzfähige Zustand des Moleküls durch Übergänge in das Triplett-Termsystem desaktiviert wird.

Ergebnisse

Für die LCAO MO SCF-Rechnungen der π -Elektronenzustände des Triphenylmethylkations wurden folgende Parameter verwendet:

1. Coulomb-Integrale: $-U_\mu = I_\mu$.
2. Elektronen-Wechselwirkungs-Integrale

a)
$$\gamma_{\mu\mu} = I_\mu - E_\mu.$$

Die Ionisierungsenergien I_μ und Elektronenaffinitäten E_μ wurden von HINZE und JAFFÉ [9] übernommen.

b) $\gamma_{\mu\nu}$.

Für diese Integrale hat sich die Beziehung

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{R_{\mu\nu} + \frac{2}{\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}} \exp\left(-\frac{\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}}{4} R_{\mu\nu}\right)}$$

die bereits für eine Reihe anderer Verbindungen getestet wurde, als günstig erwiesen. Sie wurde auch dann verwendet, wenn die $2p$ -Funktionen gegeneinander tordiert waren.

3. Resonanzintegrale [10]

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{Z_\mu + Z_\nu}{2} S_{\mu\nu} \left[\gamma_{\mu\nu} - \frac{2C}{R_{\mu\nu}} \right].$$

Für die Bindungen zum Zentralatom war $\beta_{\mu\nu}^\alpha = \beta_{\mu\nu} \cos \alpha$, wobei α den Drehwinkel des betreffenden Phenylrings gegen die ursprüngliche Molekülebene bedeutet.

4. Konfigurationswechselwirkung.

Es wurden alle einfach angeregten Konfigurationen berücksichtigt.

Die Rechnungen wurden für verschiedene räumliche Konformationen des Molekülkations durchgeführt. Folgende drei Gruppen verdienen besonderes Interesse:

Gruppe 1. Alle Ringe gedreht, gleiche Drehrichtung und -winkel (Propellerform).

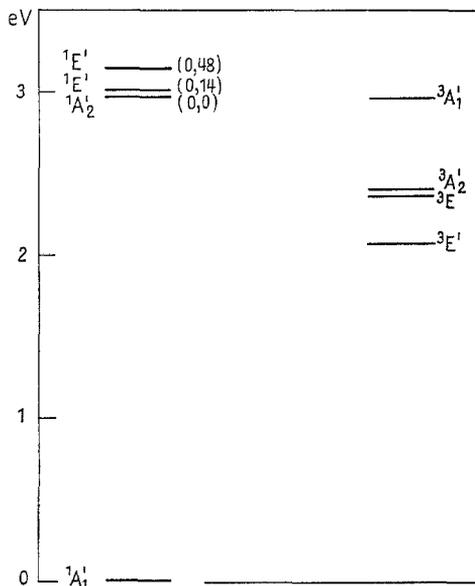


Fig. 4. Niedrigste Elektronenzustände des planaren Triphenylmethyl-Kations; Symmetriegruppe D_{3h} .

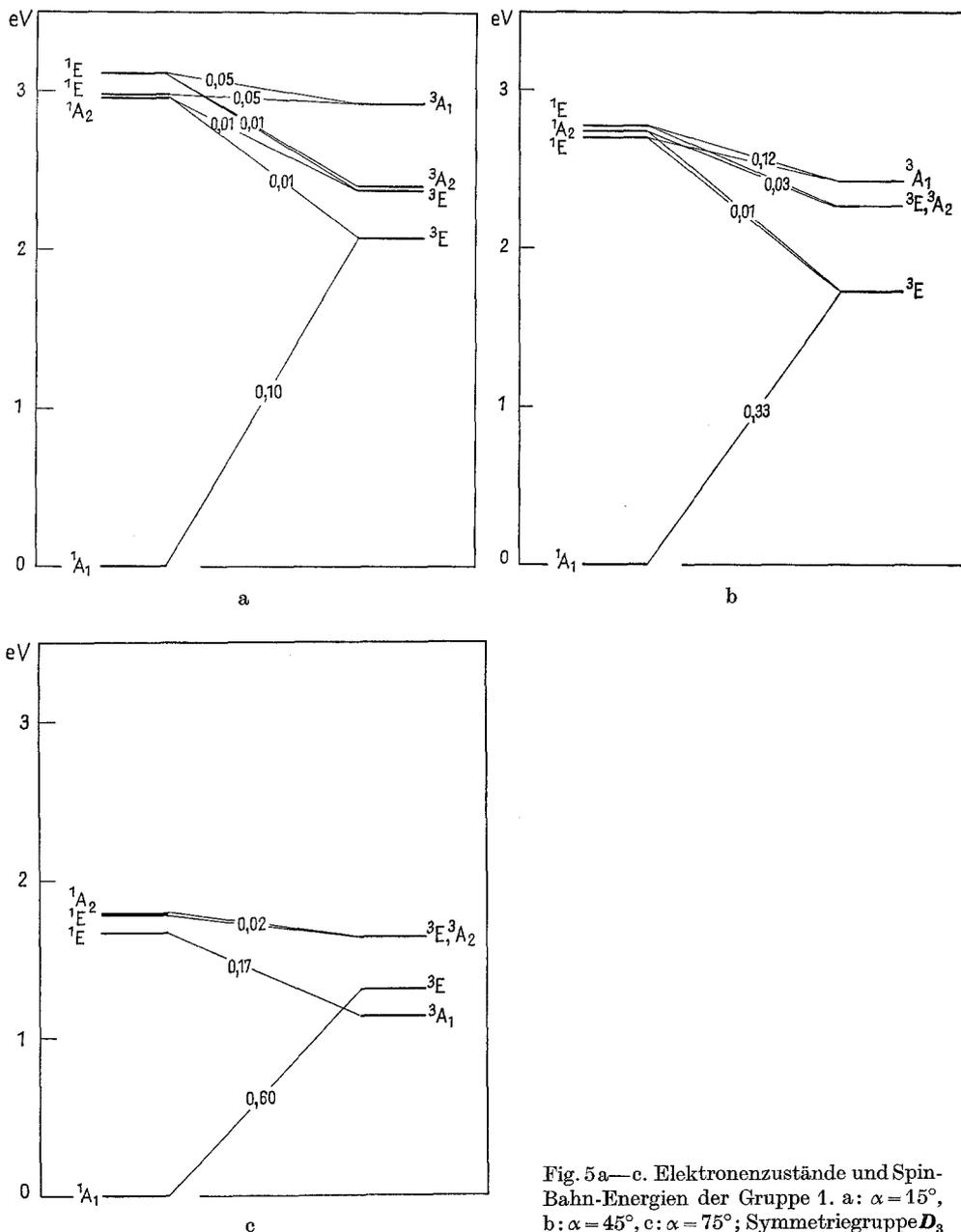
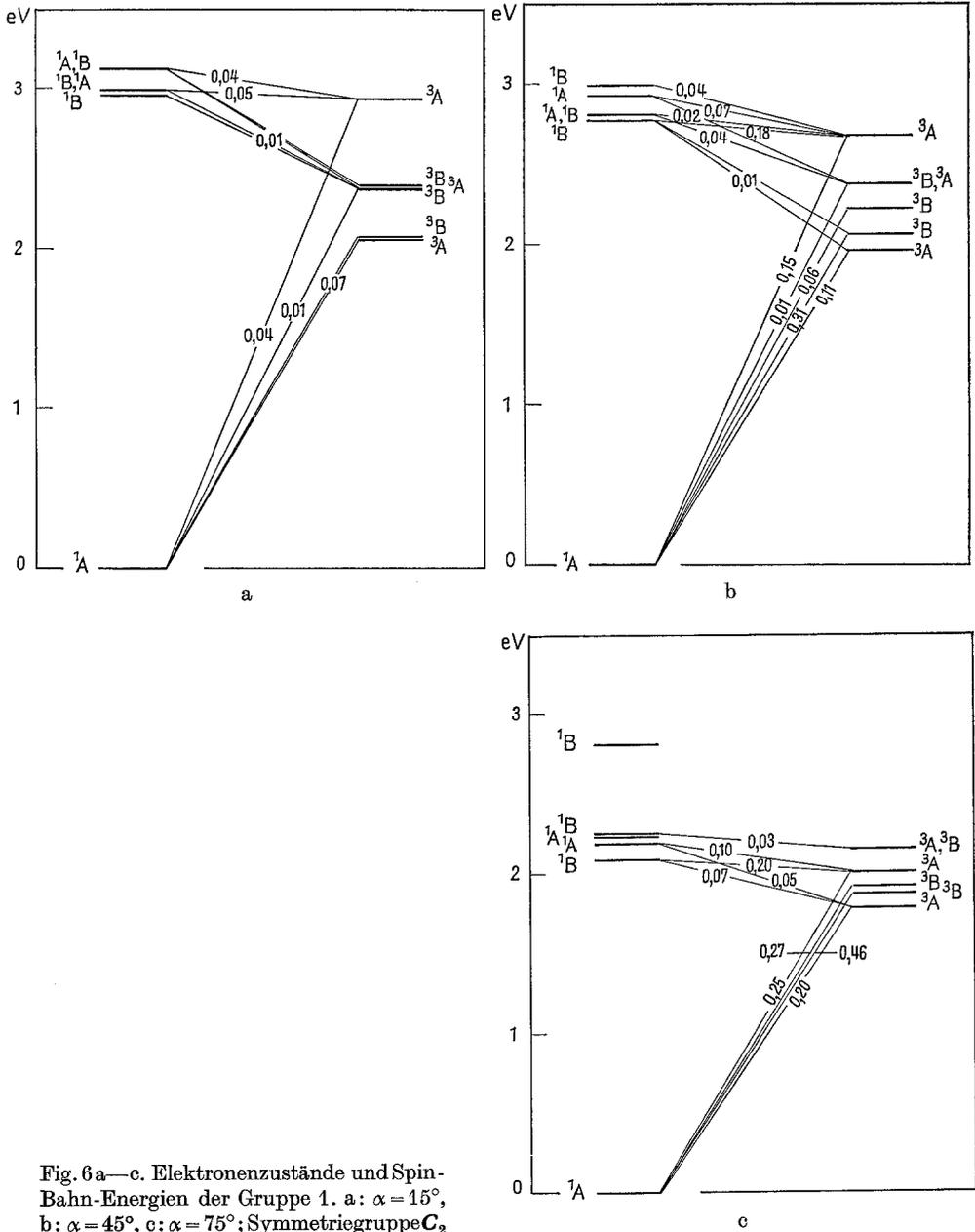


Fig. 5a—c. Elektronenzustände und Spin-Bahn-Energien der Gruppe 1. a: $\alpha = 15^\circ$, b: $\alpha = 45^\circ$, c: $\alpha = 75^\circ$; Symmetriegruppe D_3 .

Gruppe 2. Zwei Ringe gedreht, gleiche Drehrichtung und -winkel; der dritte Ring bleibt in der Molekülebene liegen*.

* Die Konformationen der Gruppen 2 und 3 wurden willkürlich angenommen, um die Symmetrie des Moleküls zu stören. Es ist durchaus möglich, daß die wirklich vorkommenden Drehwinkel einer statistischen Verteilung unterliegen.



Gruppe 3. Alle Ringe gedreht, Drehwinkel verschieden:

- a) $15^\circ, 60^\circ, 75^\circ$ (gleiche Drehrichtung)
- b) $-15^\circ, 60^\circ, 75^\circ$ (1 Ring mit entgegengesetzter Drehrichtung).

Die Bindungsabstände innerhalb der Phenylringe waren stets $d = 1.40 \text{ \AA}$, für die zentralen Bindungen $d = 1.47 \text{ \AA}$.

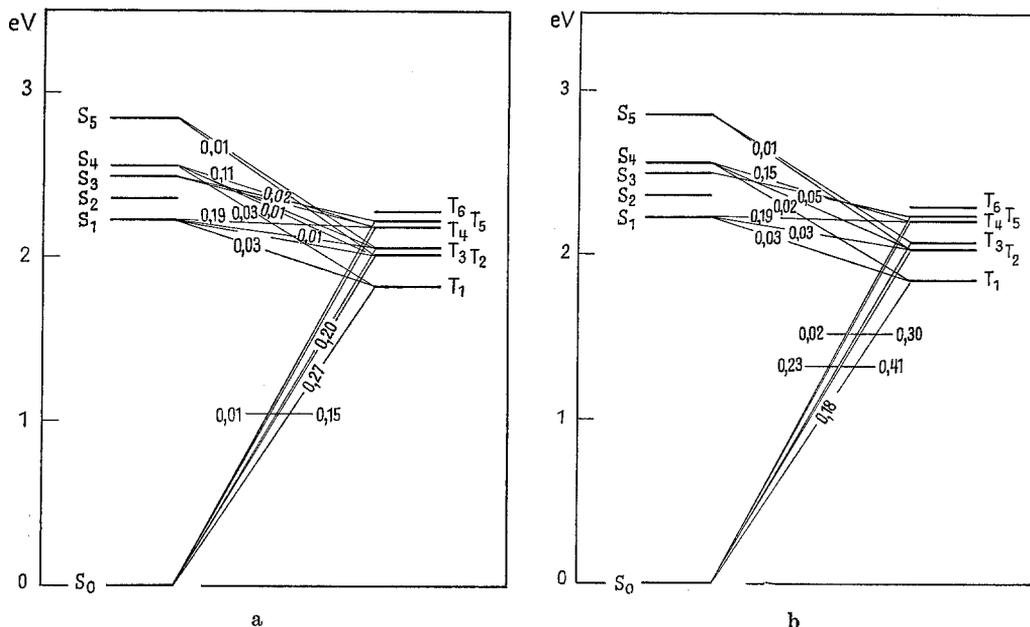


Fig. 7 a u. b. Elektronenzustände und Spin-Bahn-Energien der Gruppe 3. a: $\alpha = 15^\circ$, $\alpha' = 60^\circ$, $\alpha'' = 75^\circ$; b: $\alpha = -15^\circ$, $\alpha' = 60^\circ$, $\alpha'' = 75^\circ$; Symmetriegruppe C_1 (keine Symmetrie)

Die Ergebnisse sind in den Fig. 5—7 zusammengefaßt (alle Angaben in cm^{-1}). Alle torsionsabhängigen Spin-Bahn-Energien über 0.005 cm^{-1} sind eingetragen. Außerdem sind in Fig. 4 die niedrigsten Elektronenzustände der planaren Konformation aufgeführt.

Diskussion

Bei der Beurteilung der Größenordnung der auftretenden Wechselwirkungen muß besonders berücksichtigt werden, daß die Termdifferenzen der koppelnden Singlett- und Triplet-Zustände zum Teil nur wenige $0,1 \text{ eV}$ betragen. Diese Aussage verliert kaum an Bedeutung, wenn man die Unsicherheit in der Berechnung der Anregungsenergien in Betracht zieht. Es zeigt sich nämlich, daß jede Zerstörung der Symmetrie des Moleküls eine Erhöhung der Spin-Bahn-Kopplung zur Folge hat, die dem Molekül sonst multiplizitätsverbotene Übergänge ermöglicht.

Es dürfte deshalb künftig wohl nicht ausreichen, die Spin-Bahn-Kopplung in planaren und statischen Konformationen zu betrachten, sondern es wird notwendig sein, die Dynamik des Moleküls explizit in die Rechnung einzubeziehen. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß man die Bewegung der Hybridorbitale unter dem Einfluß der Normalschwingungen verfolgt [5]. In diesem Fall erhält man zudem eine direkte Kopplung zwischen σ - und π -Elektronen.

Herrn Prof. Dr. Th. FÖRSTER danke ich herzlich für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen. Mein Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms Theoretische Chemie und der Görres-Gesellschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Literatur

1. HEISENBERG, W.: Z. Physik **39**, 499 (1926).
2. ROOTHAAN, C. C. J.: Rev. mod. Physics **23**, 69 (1951).
3. POPLÉ, J. A.: Proc. Roy. Soc. (London) **A 68**, 81 (1955).
4. CONDON, E. U., and G. H. SHORTLEY: The theory of atomic spectra. Cambridge: University Press 1964.
5. SOMMER, U.: Diplomarbeit, TH Stuttgart 1965.
6. MCCLURE, D. S.: J. chem. Physics **20**, 682 (1952).
7. KOTANI, M., A. AMEMIYA, E. ISHIGURO, and T. KIMURA: Tables of molecular integrals. pp. 55 ff. Tokio: Maruzen Co. Ltd. 1963.
8. FÖRSTER, TH.: Fluoreszenz organischer Verbindungen, pp. 109 ff. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1951.
9. HINZE, J., and H. H. JAFFÉ: J. Amer. chem. Soc. **84**, 540 (1962).
10. OHNO, K.: Theoret. chim. Acta **2**, 219 (1964).

Dipl. Phys. UDO SOMMER
Institut für physikalische Chemie
Technische Hochschule
7000 Stuttgart-N
Wiederholdstraße 15