

## Charge-Transfer-Effekte in $n\sigma$ -Systemen\*

Rainer Brüggemann und Jürgen Voittländer

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München, Germany

Eingegangen am 4. Februar 1974

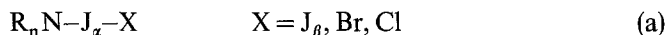
### *Charge-Transfer-Effects in $n\sigma$ -Systems*

The charge-transfer-effects of the systems D–J–J, (D–J–D)<sup>+</sup> and D–J–J–D (D means donor-molecule) are investigated in terms of LCAO-MO-matrix-elements. New criteria for the charge-transfer-effects are given and discussed by means of diagrams. The relationship between the energetic parameters  $H_{ij}$  and the parameters of a model-Hamiltonian is emphasized.

*Key words:*  $n\sigma$ -charge-transfer-molecules – HMO-formalism – Boolean diagrams

### 1. LCAO-MO-Theorie

Ausgehend von den Arbeiten von Pimentel, Ginn u. Wood, Hacobian u. Bowmaker [1–4] werden den Charge-Transfer-Komplexen



( $R_nN$ : Amine,  $n = 2, 3$ ) [5] folgende LCAO-Ansätze zugrundegelegt [6]:

$$\psi_i = \sum_{\mu}^3 c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad \text{für (a) und (b)}$$

bzw.

$$\psi_i = \sum_{\mu}^4 c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad \text{für (c)}.$$

Die Donormoleküle werden dabei formal zu einem „fiktiven“ Atom „D“ zusammengefaßt, das die wesentlichen Eigenschaften des die Bindung vermittelnden Donoratoms (hier N) aufweist. Die Valenz- $s$ -Elektronen des Jods bzw. des Broms und Chlors bleiben unberücksichtigt. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Kenngrößen dieser Systeme, wie Energien, Elemente der Bindungsordnungsmatrizen usw. in Abhängigkeit der Größen  $x$ ,  $y$ ,  $\sigma$  und  $g$  zu betrachten. Diese sind

\* Herrn Prof. Dr. H. Hartmann zum 60. Geburtstag gewidmet

wie folgt definiert

$$\begin{aligned}\alpha_0 &:= \int \phi_{J_\alpha} \hat{H}_{J-J} \phi_{J_\alpha} d\tau = \int \phi_{J_\beta} \hat{H}_{J-J} \phi_{J_\beta} d\tau \\ \beta_0 &:= \int \phi_{J_\alpha} \hat{H}_{J-J} \phi_{J_\beta} d\tau = \int \phi_{J_\beta} \hat{H}_{J-J} \phi_{J_\alpha} d\tau \\ x &:= (\int \phi_D \hat{H}_K \phi_D d\tau - \alpha_0) / \beta_0 = (H_{11} - \alpha_0) / \beta_0 \\ y &:= (\int \phi_X \hat{H}_K \phi_X d\tau - \alpha_0) / \beta_0 = (H_{33} - \alpha_0) / \beta_0 \\ \sigma &:= (\int \phi_D \hat{H}_K \phi_{J_\alpha} d\tau) / \beta_0 = H_{12} / \beta_0 \\ g &:= (\int \phi_{J_\alpha} \hat{H}_K \phi_X d\tau) / \beta_0 = H_{23} / \beta_0.\end{aligned}$$

Die Überlappungsintegrale und die Nichtnachbar-Matrixelemente werden vernachlässigt.  $\hat{H}_K$  ist ein Hamilton-Operator, der den gesamten Komplex (mit D als fiktives Atom) umfaßt und der keine Mehrelektronenterme enthält.  $\hat{H}_{J-J}$  ist der Hamilton-Operator für das freie Jodmolekül. In der Basis der Atomorbitale ( $sp_r$ ,  $r=2,3$ , an D,  $bp_z$ ,  $b=3,4,5$  an J bzw. X zentriert) läßt sich die Matrix des Operators  $\hat{H}_K$  wie folgt schreiben:

$$\begin{pmatrix} \alpha_0 + x\beta_0 & \sigma\beta_0 & 0 \\ \sigma\beta_0 & \alpha_0 & g\beta_0 \\ 0 & g\beta_0 & \alpha_0 + y\beta_0 \end{pmatrix} \quad \text{Typ (a)}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_0 + x\beta_0 & \sigma\beta_0 & 0 \\ \sigma\beta_0 & \alpha_0 & \sigma\beta_0 \\ 0 & \sigma\beta_0 & \alpha_0 + x\beta_0 \end{pmatrix} \quad \text{Typ (b)}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_0 + x\beta_0 & \sigma\beta_0 & 0 & 0 \\ \sigma\beta_0 & \alpha_0 & g\beta_0 & 0 \\ 0 & g\beta_0 & \alpha_0 & \sigma\beta_0 \\ 0 & 0 & \sigma\beta_0 & \alpha_0 + x\beta_0 \end{pmatrix} \quad \text{Typ (c)}$$

Unter der Annahme, daß für D-J-J und D-J-J-D  $H_{23}$  annähernd gleich  $\beta_0$  ist, wird  $g = 1$  und entsprechend für D-J-J  $y = 0$  gesetzt.

(Die den Jodatomen zugeordneten Matrixelemente in den Typen a)–c) werden approximativ gleich  $\alpha_0$  angenommen.)

## 2. Die Modellvorstellung

Man kann die Frage stellen, wie sich die verschiedenen Umgebungen „U“ in einer Reihe von  $n\sigma$ -CT-Komplexen der genannten Typen auswirken können. Am Beispiel D-J-J sei dies näher untersucht. In bewußter Abweichung von der HMO-Theorie geben wir einen analytisch spezifizierten Modell-Hamilton-Operator vor:

$$\hat{H}_K = -1/2\Delta - \gamma_D/r_D - \gamma_{J_\alpha}/r_{J_\alpha} - \gamma_{J_\beta}/r_{J_\beta} \quad (\text{a.E.}) \quad (2)$$

Die  $\gamma_\mu$  beschreiben qualitativ die Elektronenanziehung des Zentrums  $\mu$ . Dabei soll auf eine Angabe einer Berechnungsvorschrift für diese Größen verzichtet werden.  $\gamma_D$  hängt von der Umgebung des Donoratoms ab. Weiterhin wird der Bindungsabstand  $R_{DJ}$  als variabel hinsichtlich verschiedener Umgebungen des

Donoratoms angesehen. Wir symbolisieren dies durch  $\gamma_D(U)$  und  $R_{DJ}(U)$ , wobei  $U$  die Atome der Gruppen  $R$  [vgl. a)–c)] umfaßt.

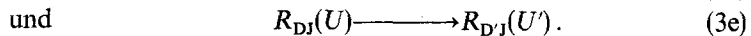
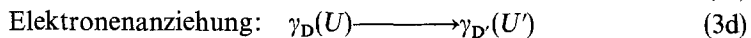
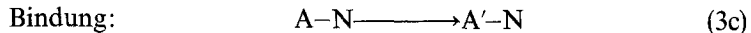
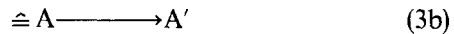
Unter Verwendung des Hamilton-Operators (2) lassen sich nun alle relevanten Kenngrößen in Abhängigkeit von  $\gamma_D(U)$  und  $R_{DJ}(U)$  beschreiben und ergeben das Trendverhalten der betrachteten  $n\sigma$ -Systeme hinsichtlich der Variation der Umgebung  $U$ . Ein derartiges Vorgehen bedeutet folgende Vorstellung bezüglich des Mechanismus:

Änderung der Umgebung des Donoratoms

↓

Auswirkungen im D–J–J-Modellsystem.

Sei  $A$  ein dem Donoratom  $N$  unmittelbar benachbartes Atom der Umgebung  $U$ , dann gilt:



Das Modell setzt also eine Lokalisierung der Bindungen in  $R_n N-J-J$  gemäß  $R_n N$  einerseits und  $N-J-J$  andererseits voraus. Die Kopplung zwischen den beiden Systemen wird durch Variation von  $\gamma_D(U)$  und  $R_{DJ}(U)$  simuliert.

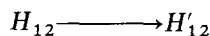
### 3. Die Modellvorstellung in der LCAO-Formulierung

Um die Arbeitsweise der HMO-Theorie, die nicht so schwerfällig ist, wie die oben angedeutete Berechnung der Kenngrößen in Abhängigkeit von  $\gamma_D$  und  $R_{DJ}$ , beizubehalten, sind einige Überlegungen nötig, die ausführlich in [6] dargestellt sind. Es geht im wesentlichen darum, ob es zulässig ist, die Matrixelemente  $H_{11}$  und  $H_{12}$  zu variieren, um verschiedene Umgebungen des Donoratoms zu simulieren. Ein derartiges Vorgehen ist anschaulich, da näherungsweise  $H_{11}$  mit dem Ionisationspotential von  $D$  ( $D$ : fiktives Atom) und  $H_{12}$  mit der Wechselwirkung zwischen  $D$  und  $J-J$  verknüpft werden kann. Eine (negative) Vergrößerung von  $H_{11}$  ist demnach mit einer verstärkten Elektronenanziehung des Donormoleküls zu interpretieren, während  $H_{12}$  die gegenseitige energetische Beeinflussung von  $D$  und  $J-J$  wiedergibt.

Entsprechend ist dann 3d) durch



und 3e) durch



zu ersetzen. In [6] wurde nun gezeigt, daß man zur Beantwortung obiger Frage Matrizen des Typs

$$B = \begin{pmatrix} S_{DJ} & X_1 \\ X_2 & S_{JJ} \end{pmatrix}$$

zu untersuchen hat. Dabei sind  $S_{DJ}$ ,  $X_1$ ,  $X_2$  und  $S_{JJ}$  Submatrizen:

$$S_{DJ} = \begin{pmatrix} \frac{\partial H_{11}}{\partial \gamma_D} & \frac{\partial H_{11}}{\partial R_{DJ}} \\ \frac{\partial H_{12}}{\partial \gamma_D} & \frac{\partial H_{12}}{\partial R_{DJ}} \end{pmatrix}$$

$$X_1 = \begin{pmatrix} \frac{\partial H_{11}}{\partial \gamma_{J\alpha}} & \frac{\partial H_{11}}{\partial R_{JJ}} & \frac{\partial H_{11}}{\partial \gamma_{J\beta}} \\ \frac{\partial H_{12}}{\partial \gamma_{J\alpha}} & \frac{\partial H_{12}}{\partial R_{JJ}} & \frac{\partial H_{12}}{\partial \gamma_{J\beta}} \end{pmatrix}$$

$$X_2 = \begin{pmatrix} \frac{\partial H_{22}}{\partial \gamma_D} & \frac{\partial H_{22}}{\partial R_{DJ}} \\ \frac{\partial H_{23}}{\partial \gamma_D} & \frac{\partial H_{23}}{\partial R_{DJ}} \\ \frac{\partial H_{33}}{\partial \gamma_D} & \frac{\partial H_{33}}{\partial R_{DJ}} \end{pmatrix}$$

$$S_{JJ} = \begin{pmatrix} \frac{\partial H_{22}}{\partial \gamma_{J\alpha}} & \frac{\partial H_{22}}{\partial R_{JJ}} & \frac{\partial H_{22}}{\partial \gamma_{J\beta}} \\ \frac{\partial H_{23}}{\partial \gamma_{J\alpha}} & \frac{\partial H_{23}}{\partial R_{JJ}} & \frac{\partial H_{23}}{\partial \gamma_{J\beta}} \\ \frac{\partial H_{33}}{\partial \gamma_{J\alpha}} & \frac{\partial H_{33}}{\partial R_{JJ}} & \frac{\partial H_{33}}{\partial \gamma_{J\beta}} \end{pmatrix}$$

Bisher ist eine Diskussion der Matrix  $B$  nur in einfachsten Fällen möglich. Wir setzen daher voraus, daß die Determinante dieser Matrix in allen uns interessierenden Fällen nicht verschwindet. Dies bedeutet, daß in  $M^2 := \{(\sigma, x) : \sigma \geq 0, x \geq 0\}$  immer zu gegebenen  $(\sigma, x) \in M^2$  eine lokal eindeutige Auflösung nach den Parametern des Hamilton-Operators vorgenommen werden kann.

Abgesehen von rechnerischen Vorteilen, die das Arbeiten mit Matrixelementen bietet, führt man durch diese beiden Größen ein Begriffssystem ein, das in der Chemie gebräuchlich ist. Da aus dem Nichtverschwinden der Funktionaldeterminante  $\det B$  außerdem folgt, daß  $H_{11}$  und  $H_{12}$ , bzw.  $x$  und  $\sigma$ , aufgefaßt als Funktionen der Parameter von  $\hat{H}_K$ , insbesondere von  $\gamma_D$  und  $R_{DJ}$ , voneinander unabhängig sind [7, 8], kann  $H_{11}$  unabhängig von  $H_{12}$  verschiedene Zahlenwerte annehmen und umgekehrt. Dies ermöglicht erst die Einführung von „Teilgebieten“ in einem „ $(H_{12}, H_{11})$ -Raum“ bzw. „ $(\sigma, x)$ -Raum“ und die Diskussion der Kenngrößen in Abhängigkeit derselben.

Wir halten die LCAO-MO-Theorie zur Beschreibung von  $n\sigma$ -CT-Komplexen für geeignet, da mit ihr Ergebnisse der NQR-Spektroskopie an solchen Komplexen in befriedigender Weise gedeutet werden können [9].

Untersucht man die Abhängigkeit der Orbitalenergien von  $x$  und  $\sigma$ , so stellt man für  $\sigma$  als Scharparameter folgende Abhängigkeiten von  $x$  fest:

1. Es gibt ein oder zwei Niveaus, je nach Anzahl der am Komplex beteiligten Donoratome, deren Orbitalenergien sich für  $x \rightarrow \infty$  asymptotisch  $H_{11}$  nähern.

2. Bei  $(D-J-D)^+$  strebt das antibindende Niveau gegen den Wert  $\alpha_0$ , bei  $D-J-J$  nähern sich von den drei möglichen Niveaus die zwei oberen den Orbitalenergien des freien Jodmoleküls. Entsprechendes erfolgt bei  $D-J-J-D$ .

3. Je größer  $\sigma$  ist, desto stärker steht das Donor-Akzeptor-System unter dem Einfluß des Donors.

Mit zunehmendem  $x$  geht also ein Donor-Akzeptor-System  $D_n A$  um so schneller in das getrennte System  $nD + A$  über, je kleiner  $\sigma$  ist. Die Wechselwirkung von  $D$  mit  $A$  ist also eine Funktion, die proportional  $\sigma$  und umgekehrt proportional  $x$  ist. Wir deuten daher  $\sigma$  als „Ankoppelungsparameter“ und  $x$  als eine zur Donorstärke reziproke Größe. Auch in anderen (nicht veröffentlichten) Untersuchungen [10] hat sich eine derartige Deutung der Parameter  $x$  und  $\sigma$  als zweckmäßig erwiesen.

#### 4. Der Charge-Transfer-Effekt im Grundzustand

Die Diskussion der Charge-Transfer-Komplexe im  $M^2$  wird hier mittels der Elemente der Bindungsordnungs-Matrizen  $P$  durchgeführt. Sie sind definiert durch

$$P_{ij} = \sum_r c_{ir} c_{jr} L_r.$$

Besetzungszahl:  $L_r = 0, 1, 2$ . [Für den Grundzustand der Komplexe des Typs a) und b) gilt:  $L = (2, 2, 0)$ , für den Typ c):  $L = (2, 2, 2, 0)$ .]

Die Theorie von Mulliken [11] in ihrer einfachsten Form beschreibt Charge-Transfer-Komplexe durch die Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} \psi_N &= a \cdot \psi(D, A) + b \cdot \psi(D^+ - A^-) \\ \psi_V &= a^* \cdot \psi(D, A) + b^* \cdot \psi(D^+ - A^-). \end{aligned} \quad (4)$$

$\psi_N$  impliziert mit  $a > b$  bei optischer Anregung eine Verstärkung der Ladungsübertragung und der Bindung zwischen Donor und Akzeptor.

Es werden daher von uns Bindungsordnungs-Matrizen auch im angeregten Zustand berechnet und mit denen des Grundzustands verglichen – trotz der Einwände, die berechtigterweise gegen eine Bestimmung von Elektronendichten im angeregten Zustand in einem Einelektronenmodell erhoben werden können.

Die nachfolgenden Überlegungen werden erkennen lassen, in wieweit Charge-Transfer-Effekte beobachtet werden können. Es wird ein neuer Begriff eingeführt.

Der CT-Effekt 1. Ordnung:  $CT^1$ .

Es soll ein  $CT^1$  definitionsgemäß genau dann vorliegen, wenn

$$P_{11}^0 > P_{11}.$$

Dabei ist  $P_{11}^0$  die Ladungsordnung des zu einem fiktiven Atom zusammengefaßten Donormoleküls  $D$  im *getrennten* System  $nD + A$ . In Kurzform geschrieben:

$$CT^1: \Leftrightarrow P_{11}^0 > P_{11},$$

oder hinsichtlich späterer Überlegungen in Form logischer Aussagen mit der Wertigkeit „wahr“ ( $=w$ ) oder „falsch“ ( $=f$ ):

$$CT^1(w) : \Leftrightarrow A(w); \quad A : P_{11}^0 > P_{11}.$$

Obige Definition trägt der Vorstellung Rechnung, daß bei  $CT$ -Wechselwirkung Ladung vom Donor auf den Akzeptor übertragen wird. Weiterhin führt die Übertragung der Ladung zu einer Bindung zwischen Donor und Akzeptor, so daß als ein weiteres Kriterium die Bindungsverstärkung im Vergleich zum Ausgangssystem hinzugenommen werden muß. Dieses Kriterium ist aber trivialerweise erfüllt, wenn man wie üblich als Ausgangssysteme die getrennten Teile ansieht. Es kann nämlich gezeigt werden, daß die Bindungsordnung zwischen Donor und Akzeptor immer größer Null ist, wenn die Ankoppelung „eingeschaltet“ ist, während sie im Ausgangssystem ( $\sigma = 0$ ) gleich Null ist.

Berechnungen von  $P_{11}(\sigma, x)$  zeigen, daß die Ladungsordnung von D im Komplex immer kleiner als 2 ist, also immer kleiner als der entsprechende Wert im Ausgangssystem. Hieraus folgt, daß die Aussage  $A$  immer „wahr“ ist, mithin  $CT^1$  mit der Wertigkeit  $w$  zu belegen ist.

Zwischen den Ausgangssystemen und den (berechneten) Donor-Akzeptor-Systemen besteht der charakteristische Unterschied, daß bei beliebiger reziproker Donorstärke, gegeben durch  $x$ , die Ankoppelung  $\sigma$  von Null (im Ausgangssystem) auf einen endlichen Wert „springt“, wenn die Wechselwirkung eingeschaltet wird. Im Bilde des Zustandsgebiets (die Matrix  $P$  ergibt zu jedem  $(\sigma, x)$ -Paar einen elektronischen Zustand des betrachteten Systems) befinden sich die Ausgangssysteme D, J–J demnach immer auf der  $\sigma = 0$ -Linie.

Es ist durchaus möglich, daß in den Bezugssystemen geladene Komponenten  $D^+$ ,  $A^s$  zu betrachten sind. In solchen Fällen ist dann  $P_{11}^0 < 2$  und es ist damit nicht ausgeschlossen, daß eine Ladungsübertragung nun von A nach D stattfindet, wenn D–A gebildet wird. Am Beispiel des D–J–J sei das Gesagte schematisch dargestellt: Pfeile von oben nach unten weisen darauf hin, daß ein  $CT^1$ -Effekt existiert (Fig. 1).

Man erkennt deutlich, daß der  $CT^1$ -Effekt im Grundzustand nur eine Frage des geeignet gewählten Ausgangspunkts ist. Es gilt:

$A_1$  als Bezugssystem:  $\exists CT^1 : \forall x$  und  $\forall \sigma$

$A_2$  als Bezugssystem:  $\exists CT^1 : x < x^{CT}$  und abhängig von  $\sigma$

$A_3$  als Bezugssystem:  $\exists CT^1 : \forall x$ , wenn  $\sigma \leq 1$ .

Wie man daran sieht, ist die Existenz eines „Effekts“ von der Modellvorstellung abhängig. Bei den von uns untersuchten Systemen ist wohl die Vorstellung von neutralen Komponenten als gerechtfertigt anzusehen. Gleichwohl sollte beachtet werden, daß bei einer expliziten Behandlung des Donormoleküls (also *ohne* formale Zusammenfassung zu einem fiktiven Atom)  $P_{11}^0$  nicht mehr notwendigerweise gleich 2 sein muß.

Im Rahmen der  $CT$ -Wechselwirkung im Grundzustand kann danach gefragt werden, wie sich die Elektronenverteilung im Akzeptor im Fall einer endlichen Ankoppelung verändert.

Im Komplex D–J–J wird ein Teil der Elektronenladung des Donors unter Positivierung des benachbarten Jodatoms ( $J_a$ ) auf das endständige Jodatom

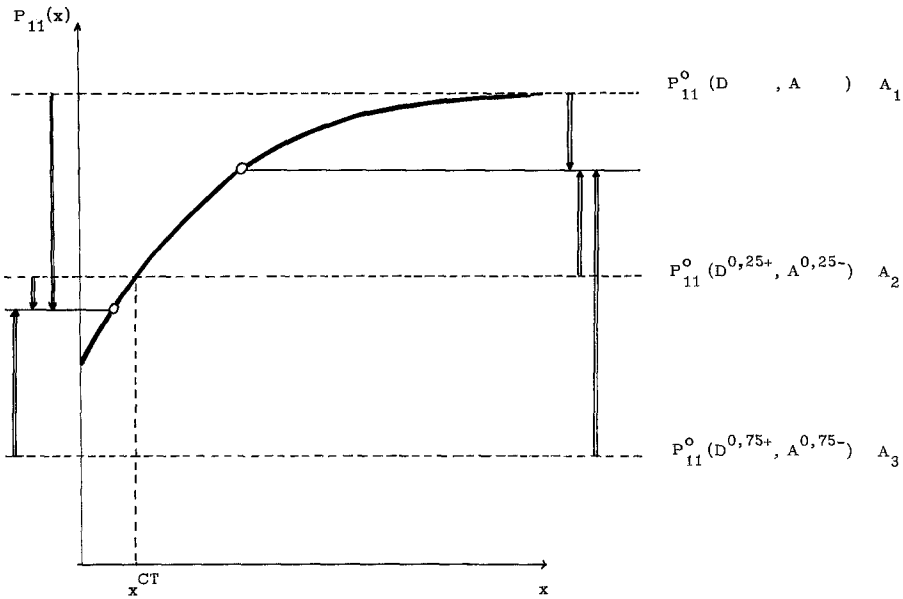


Fig. 1. Schematische Darstellung zum  $CT^1$ -Effekt

( $J_\beta$ ) übertragen, während in den beiden anderen Komplexen die Ladung notwendigerweise gleichmäßig auf dem Akzeptor verteilt wird.

Das D–J–J-Molekül zeigt also entgegen einer einfacheren Behandlung gemäß einer LCMO-Methode, die lediglich eine Linearkombination des höchsten besetzten Orbitals des Donors mit dem untersten unbesetzten Orbital  $\sigma_u$  des Akzeptors vornimmt, eine Polarisation. Nach Mulliken kann eine Polarisation in Donor-Akzeptor-Komplexen dadurch erfaßt werden, daß man nicht nur das  $\sigma_u$ -Orbital des  $J_2$  in (4) berücksichtigt, sondern auch den Rumpf des Jodmoleküls, beschrieben durch das  $\sigma_g$ -Orbital. Durch eine Transformation des Wellenfunktionsvektors

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{21} & c_{31} \\ c_{12} & c_{22} & c_{32} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix}$$

auf die Form

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{21} & \alpha_{31} \\ \alpha_{12} & \alpha_{22} & \alpha_{32} \\ \alpha_{13} & \alpha_{23} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \sigma_g \\ \sigma_u \end{pmatrix}$$

mit

$$\begin{pmatrix} \alpha_{1i} \\ \alpha_{2i} \\ \alpha_{3i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ c_{3i} \end{pmatrix}$$

konnte von uns gezeigt werden [10], daß tatsächlich in  $M^2$  ein beträchtlicher Anteil des  $\sigma_g$ -Orbitals an der Bindung beteiligt ist. Die bereits erwähnte einfachste whole-complex-MO-Methode, die der Resonanztheorie nahesteht, ist damit nicht flexibel genug, um eine Polarisierung im Akzeptormolekül innerhalb des Komplexes zu erzeugen.

### 5. Der CT-Effekt bei optischer Anregung

Es werden zwei Kriterien  $K_1$  und  $K_2$  eingeführt:

$$K_1(w): \Leftrightarrow A_1(w): A_1: P_{11} - P_{11}^+ > P_{33} - P_{33}^+ \wedge P_{11} - P_{11}^+ > 0$$

$$K_2(w): \Leftrightarrow A_2(w): A_2: P_{12} < P_{12}^+.$$

Die mit + indizierten  $P_{ij}$ -Elemente werden entsprechend dem Besetzungstripel  $L = (2, 1, 1)$  berechnet. Nach Ginn u. Wood [2] entspricht dies in der Molekülorbitaldarstellung dem  $\psi_V$ -Zustand. Es ist beachtenswert, daß im Gegensatz zur einfachen Mullikenschen Resonanztheorie, die Kriterien  $K_1$  und  $K_2$  *unabhängig* voneinander sind. In der Mullikenschen Formulierung [12, 13] ist im Rahmen von (4) dagegen folgende logische Gleichung gültig:

$$K_1 \Leftrightarrow K_2.$$

Es wird nun der CT-Effekt zweiter Ordnung –  $CT^2$  – wie folgt definiert:

$$CT^2(w): \Leftrightarrow (K_1 \wedge K_2)(w). \quad (5)$$

Eine Beziehung entsprechend

$$CT^1 \supseteq CT^2$$

kann nicht hergestellt werden. Anschaulich ist dies verständlich, da ja im  $CT^1$  ein Vergleich mit einem im Prinzip willkürlichen Bezugssystem vorgenommen wird, während in  $CT^2$  innerhalb ein und desselben Systems Veränderungen bei optischer Anregung studiert werden.

Zur Motivierung des Kriteriums  $K_1$  kann noch die Frage gestellt werden, warum es nicht genügt, nur die Ungleichung

$$P_{11} - P_{11}^+ > 0$$

als erfüllt zu fordern. Der Grund für die weitergehende Aussage  $A_1$  liegt darin, daß bei optischer Anregung auch das endständige Jodatome ( $J_\beta$ ) in D–J–J als Donor auftreten kann. Durch  $A_1$  wird der CT-Effekt auf die Wirkungen beschränkt, die der Donor D auf  $J_2$  ausübt.

Wie aus der Definition des CT-Effekts zweiter Ordnung hervorgeht, soll dieser dann und nur dann vorliegen, wenn beide Kriterien gleichzeitig erfüllt werden. Dies legt den Gebrauch von Wahrheitstafeln und "Booleschen Diagrammen" nahe.



$CT^1$ ,  $CT^2$ ,  $K_1$  und  $K_2$  können, wie bereits erwähnt, als Aussagen angesehen werden, die wahr oder falsch sein können. Es ist daher möglich, eine zu Gl. (5) gehörende Wahrheitstafel aufzustellen:

Fall	$K_1$	$K_2$	$K_1 \wedge K_2$	$CT^2$
1	w	w	w	w: „voller“ $CT$ -Effekt
2	w	f	f	f: nur Ladungstransfer
3	f	w	f	f: nur Bindungsverstärkung
4	f	f	f	f: kein $CT^2$ -Effekt

Wie man der Wahrheitstafel entnimmt, sind mit den vier Fällen alle hier interessierenden Möglichkeiten ausgeschöpft. Es können aus der Menge  $M^2$  Teilmengen ausgewählt werden:

$$G_1 := \{(\sigma, x) : K_1(w)\}$$

$$G_2 := \{(\sigma, x) : K_2(w)\}$$

$$G_i \subset M^2$$

$K_1$  und  $K_2$  lassen sich für jeden Punkt des Zustandsgebiets nachprüfen und unsere Rechnungen ergeben, daß im Gegensatz zu  $CT^1$  durch  $K_1$  und/oder  $K_2$  dem Zustandsgebiet eine Struktur aufgeprägt wird. Weiterhin kann man fragen, wann  $K_1 \wedge K_2(w)$ , d. h. es wird nach dem Durchschnitt der beiden Mengen  $G_1$  und  $G_2$  gefragt. Das Gebiet des vollen Charge-Transfer-Effekts zweiter Ordnung ist demnach gegeben durch:

$$G^{CT^2} = G_1 \cap G_2$$

und es gilt

$$\exists(\sigma, x) \in M^2 : CT^2(w) \Leftrightarrow G_1 \cap G_2 \neq \emptyset$$

wobei  $\emptyset$  die leere Menge bedeutet.

Würde man eine Menge

$$G_0 := \{(\sigma, x) : CT^1(w)\}$$

definieren, so ist aus den bisherigen Erörterungen zu folgern:

$$G_0 \supseteq M^2.$$

Damit findet die Bezeichnung „Zustandsgebiet“ seine volle Berechtigung: Je nach Lage des  $(\sigma, x)$ -Punktes befindet man sich in einem der vier Gebiete<sup>1</sup>, von denen jedes durch spezifische Eigenschaften gekennzeichnet ist. Diese sind in dieser Arbeit eine Folgerung aus den  $P_{ij}$ -Werten an jeder Stelle des  $M^2$ . Die durch diese Strukturierungen möglichen Aussagen lassen sich nun wegen der vorausgesetzten Existenz eines Umkehrsystems, das von den  $H_{ij}$ -Werten (bzw.  $\sigma$ - und  $x$ -Werten) zu den Parametern des Hamilton-Operators (2) führt, auch auf  $\gamma_D$  und

<sup>1</sup> Der Begriff „Gebiet“ ist hier nicht in seinem mathematischen Sinn verwendet worden.

$R_{DJ}$  beziehen. Dies ist sinnvoll, da Parameter, die im Ansatz des Hamilton-Operators begründet sind, physikalisch gesehen, die primären, die „verursachenden“ Größen sind.

Nachfolgend werden einige solcher Zustandsgebiete, die mit elektronischen Rechnern direkt als Karten ausgedruckt wurden, wiedergegeben (Fig. 2). Dabei wird vom allgemeineren Fall D–J–X ausgegangen. Die Ziffern geben dabei an, welcher Fall (vgl. die Wahrheitstafel) gerade an dem entsprechenden Punkt des Gebiets vorliegt. Die Diagramme sind wie folgt zu lesen:

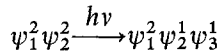
```

3333222222222222222222222222...
33322222222222222222112222222222...
32222222222222111111111222222222...
222222222222111111111111122222...
2222111111111111111111111111...
    
```

Einteilung:  $x: = 0; (0,1); 7$

$\sigma: = 0.3; (0,2); 1.3.$

An der Stelle der fettgedruckten  $2(\sigma = 0.7, x = 0.6)$  liegt Fall 2 vor, d. h. es findet an dieser Stelle des Zustandsgebiets bei optischer Anregung gemäß



nur ein Ladungstransfer statt.

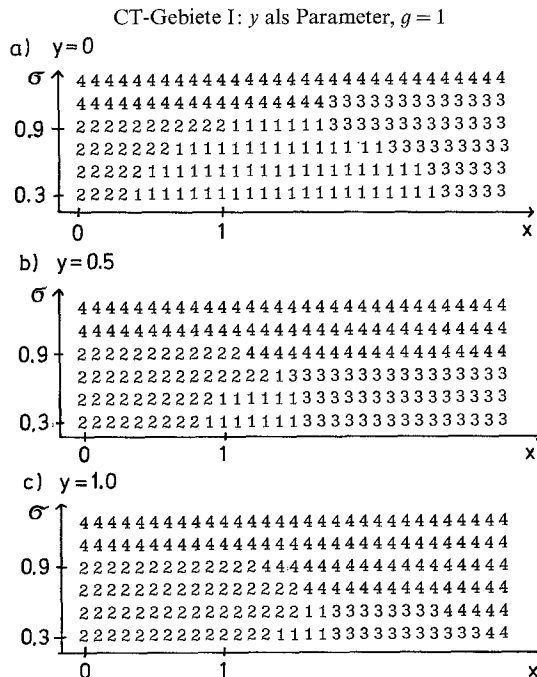
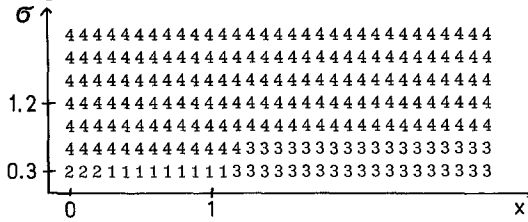


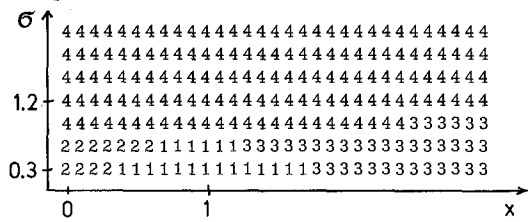
Fig. 2

CT-Gebiete II: *g* als Parameter, *y* = 0

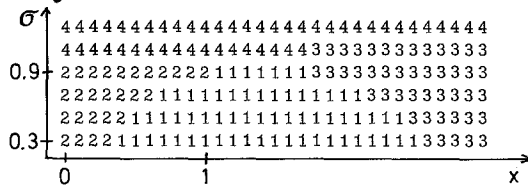
a) *g* = 0.5



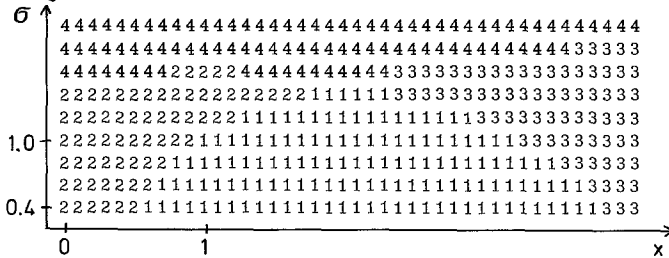
b) *g* = 0.7



c) *g* = 1



d) *g* = 1.5



e) *g* = 2.7

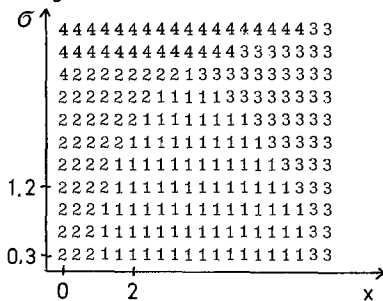


Fig. 2 (continued)

Bewegt man sich auf einem Weg in  $M^2$ , der gegeben ist durch  $\sigma = 0.7$  und  $x > 0.6$ , so erreicht man in obigem Beispiel das  $G^{CT^2}$ -Gebiet.

*Folgerungen.* 1. Aus  $K_1(w)$  folgt, wie man leicht anhand der Diagramme feststellen kann, nicht  $K_2(w)$ . Andernfalls dürfte kein 2er Gebiet existieren.

2. Eine zu starke Ankoppelung des Donors an den Akzeptor verstärkt den Abfluß der Elektronen vom Donor zum Akzeptor bereits im Grundzustand. Damit wird es unwahrscheinlich, daß bei optischer Anregung ein zusätzlicher Ladungstransfer stattfindet. Einem großen  $\sigma$ -Wert würde in der Resonanztheorie eine große Resonanzenergie entsprechen und damit auch die Ungleichung

$$b > a$$

ermöglichen. In diesem Fall folgt auch nach der Mullikenschen Auffassung, daß im angeregten Zustand weder Ladungsübertragung noch Bindungsverstärkung eintritt.

3. Vergrößerung von  $x$  führt bei genügend kleinem  $\sigma$  in ein 3er Gebiet. Hier findet demnach bei optischer Anregung nur mehr eine Bindungsverstärkung statt. Als ein konkurrierender Prozeß der Ladungsübertragung von Donor D zum Akzeptor ist hier eine Übertragung vom endständigen Jodatome nicht auszuschließen.

4. Bei kleinem  $x$  wird eine starke Delokalisation der Elektronen des Donor ermöglicht. Dies wirkt genauso wie eine starke Ankoppelung und wird daher entsprechend erklärt.

5. Wird  $y$  vergrößert, so nimmt  $G^{CT^2}$  auf Kosten des vom endständigen Atom X ausgeübten CT-Effekt ab. Dies ist verständlich, denn in einer Rechnung, in der vom Ansatz her, außer durch die Coulomb-Potentiale die Atome keinerlei Vorzugsstellung aufweisen, durch die sie sich etwa als „ehemalige“ Donoratome zu erkennen geben, wird das endständige Atom bei zunehmendem  $y$  die Stellung einnehmen, die das Donoratom D innehatte, solange  $y$  hinreichend klein war.

6. Die Diagramme legen nahe, nicht den absoluten Wert von  $\sigma$  als relevant anzusehen, sondern besser die Differenz zwischen  $\sigma$  und  $g$ . Denn offenbar hören die  $G^{CT^2}$ -Gebiete bei Vergrößerung von  $\sigma$  dann auf, wenn die Differenz Null geworden ist. Dies ist auch recht anschaulich: Solange nur die Ankoppelung von D an  $J_\alpha$  schwächer ist, als die von X an  $J_\alpha$  (gemessen durch  $g$ ), solange wird man D–J–X und nicht D–J–X als die neu entstandene Bindung ansehen (schwächere Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor als zwischen den Atomen des Akzeptors selbst).

*Man kann somit festhalten:* Solange die Wechselwirkung zwischen Donor und dem Akzeptor Brückenatom (hier  $J_\alpha$ ) kleiner ist, als die zwischen den Atomen  $J_\alpha$  und X ( $X = J_\beta, \text{Br, Cl}$ ), solange besteht die Möglichkeit,  $CT^2$ -Gebiete endlicher Ausdehnung im  $(\sigma, x)$ -Raum zu finden. Diese Gebiete werden durch Variation von  $y$  und  $g$  mehr oder weniger modifiziert. Man sieht daher, daß es die MO-Theorie gestattet, CT-Effekte zu beschreiben und findet zunächst bei D–J–J bestätigt, daß ein typischer CT-Komplex (hinsichtlich der Erwartungen, die vom einfachen Ansatz (4) ausgehen) eher bei schwachen Wechselwirkungen als bei großen zu finden ist. Hierfür wurde ja auch die Mullikensche Theorie konzipiert.

Bezüglich der Systeme  $(D-J-D)^+$  und  $D-J-J-D$  ergibt sich: Den Vorzeichen der AO-Koeffizienten im Ansatz (1) für die drei bzw. vier Molekülorbitale ent-

nimmt man – auch ohne explizite Berechnung von Gebieten in  $M^2$  –, daß  $(D-J-D)^+$  nur mit Vorbehalt als *CT*-Komplex (hinsichtlich des  $CT^2$ -Effekts) anzusehen ist. Dagegen ist  $D-J-J-D$  nicht nur hinsichtlich  $CT^1$ , sondern auch bezüglich  $CT^2$  ein *CT*-Komplex. Dabei bleibt zu beachten, daß aus Symmetriegründen für die beiden letztgenannten Systeme ein vereinfachtes Kriterium  $K_1$ , benützt werden kann, welches nur fordert:

$$P_{\text{Donor}} > P_{\text{Donor}}^+$$

## 6. Zusammenfassung

Es wird ein begrenzt delokalisierte LCAO-MO-Ansatz zur Beschreibung von drei Charge-Transfer-Systemen aufgestellt. Er findet seine Berechtigung darin, daß nur das Trendverhalten untersucht werden soll, und daß in diesem Rahmen eine Koppelung zwischen Umgebung des Donoratoms und dem eigentlichen Donor-Akzeptorsystem durch Variation der beiden Größen  $\gamma_D$  und  $R_{DJ}$  beschrieben wird. Ebenso ist auch eine Variation von  $\sigma$  und  $x$  anschaulich und kann den beiden erstgenannten Größen gegenübergestellt werden. In Anbetracht des Ankoppelungsmodells für die Umgebung  $U$  und dem  $D_nA$ -System ist jedoch bei Verwendung von  $\sigma$  und  $x$  als beschreibende Größen der Bezug zu den ursprünglichen Parametern  $\gamma_D$  und  $R_{DJ}$  herzustellen. Danach kann die Untersuchung der Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Systeme im Rahmen einer Variation der  $\sigma$  und  $x$  vorgenommen werden. Speziell im Fall der *CT*-Effekte hat dies zur Unterscheidung von zwei Vorgängen geführt, die mit  $CT^1$  und  $CT^2$  bezeichnet werden. Während  $CT^1$  Eigenschaften im Grundzustand erfaßt, aber durch den Vergleich mit einem Bezugssystem relativiert wird, werden in  $CT^2$  Unterschiede betrachtet, die zwischen Grund- und angeregtem Zustand auftreten.

Dies führt zur Definition von Gebieten (Teilmengen von  $M^2$ ), die hinsichtlich der Erfüllung für  $CT^2 - K_1$  und  $K_2$  – unterschieden sind. Als charakteristische Kenngrößen sind die Elemente der Bindungsordnungs-Matrizen im Grund- und angeregten Zustand gewählt worden.

Die Gebiete für  $D-J-X$  sind stark strukturiert und hängen von den Matrixelementen  $H_{23}$  und  $H_{33}$  bzw. von  $g$  und  $y$  ab. Es gibt Hinweise dafür, daß ein konkurrierender Charge-Transfer bei optischer Anregung stattfindet, indem formal das Atom  $X$  (z. B.  $J_\beta$ ) als Donor auftritt. Die Systeme  $(D-J-D)^+$  und  $D-J-J-D$  sind einfacher und können ohne den Formalismus der Aussagenlogik abgehandelt werden.

Der eine von uns (R.B.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften wird für die am Leibniz-Rechenzentrum gewährte Rechenzeit gedankt.

## Literatur

1. Pimentel, G. C.: J. Chem. Phys. **19**, 446 (1952)
2. Ginn, S. G. W., Wood, J. L.: Trans. Farad. Soc. **62**, 777 (1966)
3. Bowmaker, G. A., Hacobian, S.: Aust. J. Chem. **21**, 551 (1968)
4. Bowmaker, G. A., Hacobian, S.: Aust. J. Chem. **22**, 2047 (1969)

5. Reiter, F.: Diss. München 1972
6. Brüggemann, R., Voitländer, J.: Z. Phys. Chem. N. F. (im Druck)
7. Doetsch, G.: Math. Annalen **99**, 590 (1927)
8. Erwe, F.: Differential- und Integral-Rechnung I, S. 336. Mannheim: Hochschultaschenbücher-verlag 1962
9. Brüggemann, R., Reiter, F., Voitländer, J.: Z. Naturforsch. **27a**, 1525 (1972)
10. Brüggemann, R.: Diplomarbeit, Universität München 1972
11. Mulliken, R. S., Person, W. B.: Molecular complexes. New York: Wiley Interscience 1969
12. Zitat [11], S. 133
13. Mulliken, R. S., z.B.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 811 (1952)

Prof. Dr. J. Voitländer  
Physikalisch-Chemisches Institut  
der Universität München  
D-8000 München 2  
Sophienstraße 11  
Bundesrepublik Deutschland