

Zum spektroskopischen Verhalten der Polyacene

VON ERNST RUCH UND HANS JOACHIM BRÜCHNER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 8a, 717—718 [1953]; eingegangen am 1. September 1953)

Eine Zuordnung der beiden ersten Absorptionsbanden der Polyacene zeigt ein auffallend starkes Fortschreiten der kurzwelligeren Bande nach längeren Wellen mit zunehmender Ringzahl. Für diesen Befund wird in der vorliegenden Arbeit eine Erklärung gegeben, der die Vorstellung zugrunde liegt, daß sich zwei Effekte überlagern. Durch Abbildung des Moleküls auf den Plattschen Kreis erscheinen die beiden angeregten Zustände nur durch eine Drehung der Elektronenwolke der vier energetisch höchsten Elektronen voneinander verschieden. Die für die beiden Zustände zum Kohlenstoffgerüst verschieden orientierte Lage der erwähnten Elektronenverteilung ergibt einen Anteil der Energieaufspaltung. Der andere, entstanden durch die Deformation des Plattschens Kreises auf das wirkliche Molekül, geht bereits aus der Coulsonschen Rechnung hervor. Die Berücksichtigung beider Effekte führt auf eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Der Vergleich der Absorptionsspektren linear kondensierter Polyacene zeigt neben der gewohnten Verschiebung der Banden nach langen Wellen für zunehmende Konjugation ein merkwürdiges Verhalten der beiden ersten Singulett-Singulettübergänge. Die kurzwelligere der beiden Banden beim Benzol nämlich nähert sich beim Naphthalin der langwelligeren, wird beim Anthracen bereits langwelliger als diese, und dieser Abstand wird für steigende Ringzahl noch weiter vergrößert. In Abb. I

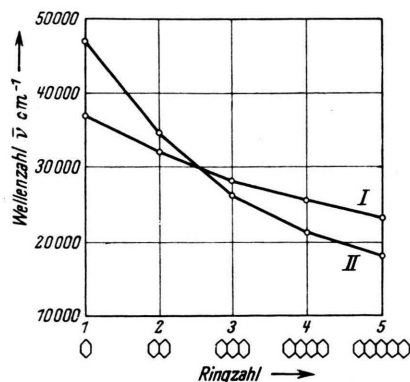


Abb. 1.

ist dieser Sachverhalt durch die Kurven I und II veranschaulicht, die die Energie des absorbierten Lichtes als Funktion der Ringzahl wiedergeben und daher natürlich nur für ganze Zahlen physikalisch sinnvoll sind. Die in den Kurven zum Ausdruck gebrachte gegenseitige Zuordnung der Banden ver-

schiedener Moleküle geht, abgesehen von Benzol, experimentell aus der Verschiedenheit ihrer Polarisationsrichtungen in oder senkrecht zur Annelierungsrichtung hervor¹. Da die angeregten Zustände der Banden einer Polarisationsrichtung dieselbe Darstellung der Gruppe D_{2h} besitzen, die zu verschiedenen Polarisationsrichtungen gehörigen Darstellungen aber voneinander verschieden sind, gestattet eine Bestimmung der Darstellungen der beiden angeregten Zustände des Benzols dessen Einordnung. Das Benzol ist von Goeppert-Mayer und Sklar² nach dem zweiten Näherungsverfahren behandelt worden, und die beiden Banden wurden als Folge einer Aufspaltung bei Berücksichtigung der Wechselwirkung der π -Elektronen mit verschiedenen Darstellungen von D_{2h} gefunden, die die aus dem Diagramm ersichtliche Zuordnung zwingend machen.

Nach Platt³ ist es im Sinne einer ersten Näherung möglich, das spektroskopische Verhalten der Acene durch eine Analyse der Zustände eines mit den π -Elektronen des jeweils betrachteten Acens besetzten Kreises zu verstehen, dessen Umfang mit der Summe der Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen auf der Peripherie des Moleküls übereinstimmt. Für die Elektronenzustände dieser Ringe sind Quantenzahlen q maßgebend, deren zugehörige Eigenfunktionen Schalen bestimmen, die mit zwei Elektronen für $q = 0$ und mit je vier Elektronen für $q = 1, 2, 3$ usw. besetzt werden können. Es ist eine Leistung dieses einfachen Modelles, daß dabei

¹ K. S. Krishnan u. P. K. Seshan, Acta physica polon. 5, 289 [1936].

² M. Goeppert-Mayer u. A. L. Sklar, J. chem. Physics 6, 645 [1938].

³ J. R. Platt, J. chem. Physics 17, 484 [1942].



bereits die Zahlen der Kohlenstoffatome der Polyacene eine Vorzugsrolle spielen, da sie den Besetzungszahlen abgeschlossener Systeme entsprechen. Beim Übergang in die ersten angeregten Zustände wird ein Elektron aus der obersten voll besetzten Schale in die nächst höhere gehoben. Während die Elektronendichte einer voll besetzten Schale keine Knotenflächen besitzt, hat die dem angehobenen und den drei in den tieferen Schalen verbliebenen Elektronen entsprechende Elektronendichte, wie sich leicht zeigen läßt, $n/2$ Knotenebenen durch den Mittelpunkt des Kreises, die gleiche Winkel miteinander einschließen, entsprechend ihrer Gesamtquantenzahl $Q = n/2$, wobei n die Anzahl der vorhandenen π -Elektronen ist. Es gibt zwei derartige Zustände mit der Gesamtquantenzahl $n/2$, deren Dichtefunktionen sich nur durch eine Drehung um den Winkel π/n unterscheiden, und die in diesem Modell zur gleichen Energie gehören, also entartet sind.

Es soll nun gezeigt werden, daß die eingangs erwähnte spektroskopische Eigentümlichkeit der Polyacene sich auf Grund der Überlagerung zweier Effekte verstehen läßt. Einmal wird durch Deformation des Plattchen Kreises auf den Umfang des Moleküls und durch Mitberücksichtigung der Querbindungen — das Benzol wieder ausgenommen — eine Vorzugsrichtung ausgezeichnet, die eine Aufspaltung der beiden zur Diskussion stehenden Zustände zur Folge hat. Andererseits erkennt man, daß die den beiden angeregten Zuständen entsprechenden Knotenflächen bezüglich des auf den Kreis deformierten Kohlenstoffgerüsts verschieden orientiert sind, und zwar derart, daß einmal alle Kohlenstoffkerne in Knotenflächen zu liegen kommen und in dem anderen Fall die Mittelpunkte zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen damit zusammenfallen. Wegen der Periodizität des Kohlenstoffkerngerüsts und der entsprechenden Struktur der aufgefüllten Schalen ist damit eine energetische Bevorzugung des einen Zustandes gegenüber dem anderen verbunden. Infolge des Verschwindens der Austauschintegrale zwischen Zuständen verschiedener Impulsquantenzahlen unterscheiden sich die beiden Zustände im Kreismodell um eine Energie, die der Drehung der von den in den unvollständig besetzten Schalen befindlichen vier Elektronen gebildeten Elektronenwolke im Coulomb-Feld des Kerngerüsts und der Restelektronen um den angegebenen Winkel entspricht. Wir können annehmen, daß hinsichtlich der beiden möglichen Lagen der Knotenflächen relativ zu den Kernen sich nichts

Wesentliches ändert, wenn der Kreis auf den wirklichen Molekülumfang abgebildet wird.

Coulson⁴ hat mit einer vereinfachten *molecular-orbital*-Methode die Energiedifferenz zwischen dem ersten und zweiten angeregten Zustand der Polyacenserie berechnet und dabei die in Abb. 2 mit A bezeichnete Kurve gefunden. Da in dieser Näherung beim Benzol keine Aufspaltung eintritt, schließen wir, daß hier, in der Sprache unserer Auffassung, nur der Deformationseffekt berücksichtigt worden ist. Wir können uns also seine Berechnung sparen und brauchen der Coulsonschen Kurve nur die elektrostatische Drehenergie zu überlagern. Das Drehmoment, das von einem einzelnen Kohlenstoffatom

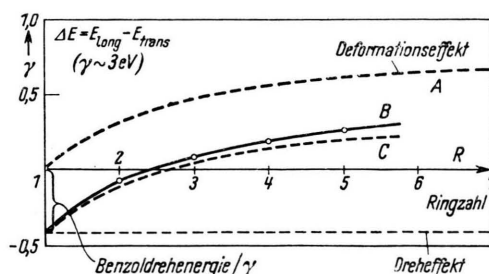


Abb. 2.

des Molekülgerüsts auf eine in sich feste, über den ganzen Molekülumfang sich erstreckende Dichteverteilung der in unvollständig besetzten Schalen befindlichen π -Elektronen ausgeübt wird, ist in guter Näherung der Ladungsdichte in der unmittelbaren Nachbarschaft der Kohlenstoffatome proportional. Diese Ladungsdichte nimmt aber umgekehrt proportional zur Anzahl der vorhandenen Kohlenstoffatome ab, da sie einerseits bei jedem Molekül der Acenserie der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von vier Elektronen entspricht, sich andererseits aber über den ganzen Molekülumfang erstreckt. Es muß daher geschlossen werden, daß das von allen Kohlenstoffatomen ausgeübte Drehmoment und damit die Energie der entsprechenden Drehung für alle Moleküle der Acenserie dieselbe ist.

Es muß also ein für alle Acene gleicher Energiebetrag addiert werden, der sich aus der Energiedifferenz der beiden Banden des Benzols ergibt, bei dem diese Drehenergie ja in reiner Form erscheinen muß. Das Ergebnis ist durch Kurve C in Abb. 2 veranschaulicht. Die Übereinstimmung mit dem Experiment (Kurve B) scheint uns, verglichen mit der Einfachheit der Betrachtung, überraschend gut.

⁴ C. A. Coulson, Proc. phys. Soc. **60**, 257 [1949].