

Eine Anmerkung zum langwelligen UV-Übergang in alternierenden und dazu isomeren nichtalternierenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Maximilian Zander und Willy Friedrichsen

Rütgerswerke AG und Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Germany

Z. Naturforsch. **48a**, 911–914 (1993); eingegangen am 24. Juni 1993

A Remark on the Long Wavelength UV Transition of Isomeric Alternant and Nonalternant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Based on the HMO formalism and for an infinite number of carbon centers an analytical solution for the ratio $\alpha = \Delta\epsilon(\text{HOMO} - \text{LUMO})[\text{NAH}] / \Delta\epsilon(\text{HOMO} - \text{LUMO})[\text{AH}]$ of nonalternant polycyclic aromatic hydrocarbons (NAH) and its respective counterparts (AH) is given. It is shown that generally $\alpha \geq 1$, which is in agreement with experimental observations.

Einführung

Polyacene des Typs **1** und **2** ($N = M$, $N \neq M$) lassen sich zu *alternierenden* (Bsp. **3**) und *nichtalternierenden* Kohlenwasserstoffen (Bsp. **4**) zusammenfügen. Es hat sich nun gezeigt, daß bei allen bislang beschriebenen Paaren des Typs **3/4** im UV-Spektrum des *nichtalternierenden* Kohlenwasserstoffs die langwellige *para*-Banden *kürzerwellig* erscheint als in dem dazugehörigen *alternierenden* Isomeren [1]. Geht man von der Annahme aus, daß die langwellige Absorption einem HOMO-LUMO-Übergang entspricht [2], dann steht diese Beobachtung mit einfachen HMO-Rechnungen im Einklang; es gilt also offensichtlich mit

$$\Delta\epsilon(\text{HOMO} - \text{LUMO}) = \Delta\epsilon$$

die Ungleichung

$$\Delta\epsilon[4]/\Delta\epsilon[3] = \alpha \geq 1, \quad (1)$$

und es stellt sich die Frage, ob dieser Sachverhalt allgemein gültig ist. Es hat sich nun gezeigt, daß man im Rahmen des HMO-Verfahrens für ein einfaches Modellsystem mit Hilfe einer Störungsrechnung für α einen analytischen Ausdruck angeben kann, der auf (1) führt.

Analytische Lösung für α

Um das genannte Problem einer analytischen Behandlung zugänglich zu machen, werden die Poly-

acene **1** und **2** zu den linearen Polyenen **5** und **6** vereinfacht. Bei der Verknüpfung von **5** und **6** zu einem *alternierenden* Kohlenwasserstoff ist natürlich eine große Zahl von Möglichkeiten denkbar. Der Einfachheit halber wird – wie in **7** angegeben – eine Wechselwirkung zwischen den Zentren $\mu = 1$ und $\sigma = 3$ einerseits und $\nu = 3$ und $\tau = 1$ andererseits gewählt; ganz analog gilt für das *nichtalternierende* Gesamtsystem **8**: $\mu = 1$, $\sigma = 2$ und $\nu = 3$, $\tau = 1$. Um den HOMO-LUMO-Übergang für **7** bzw. **8** im Rahmen einer Störungsrechnung zu berechnen, führt man eine Linearkombination derjenigen Molekülorbitale durch, die sich über verschiedene Sätze von Atomorbitalen erstrecken (LCMO-Verfahren) [3]. Um das Problem weiter zu vereinfachen, geht man dabei so vor, daß man von **5** und **6** lediglich das jeweils höchste besetzte und niedrigste unbesetzte Molekülorbital in Wechselwirkung treten läßt [4]. Dieser LCMO-Ansatz führt dann für die zu bestimmenden Eigenwerte der Gesamtsysteme (**7**, **8**) auf die Säkulardeterminante

$$\begin{bmatrix} H_{11} - \varepsilon & 0 & H_{13} & H_{14} \\ 0 & H_{22} - \varepsilon & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - \varepsilon & 0 \\ H_{41} & H_{42} & 0 & H_{44} - \varepsilon \end{bmatrix} = 0. \quad (2)$$

Für die Koeffizienten des Polynoms

$$\varepsilon^4[7] + a_3 \varepsilon^3[7] + a_2 \varepsilon^2[7] + a_1 \varepsilon[7] + a_0 = 0 \quad (3)$$

findet man unter der vereinfachenden Annahme, daß $n = m$ ist (die Kettenlänge der Polyene **5** und **6** sei

0932-0784 / 93 / 0800-0911 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

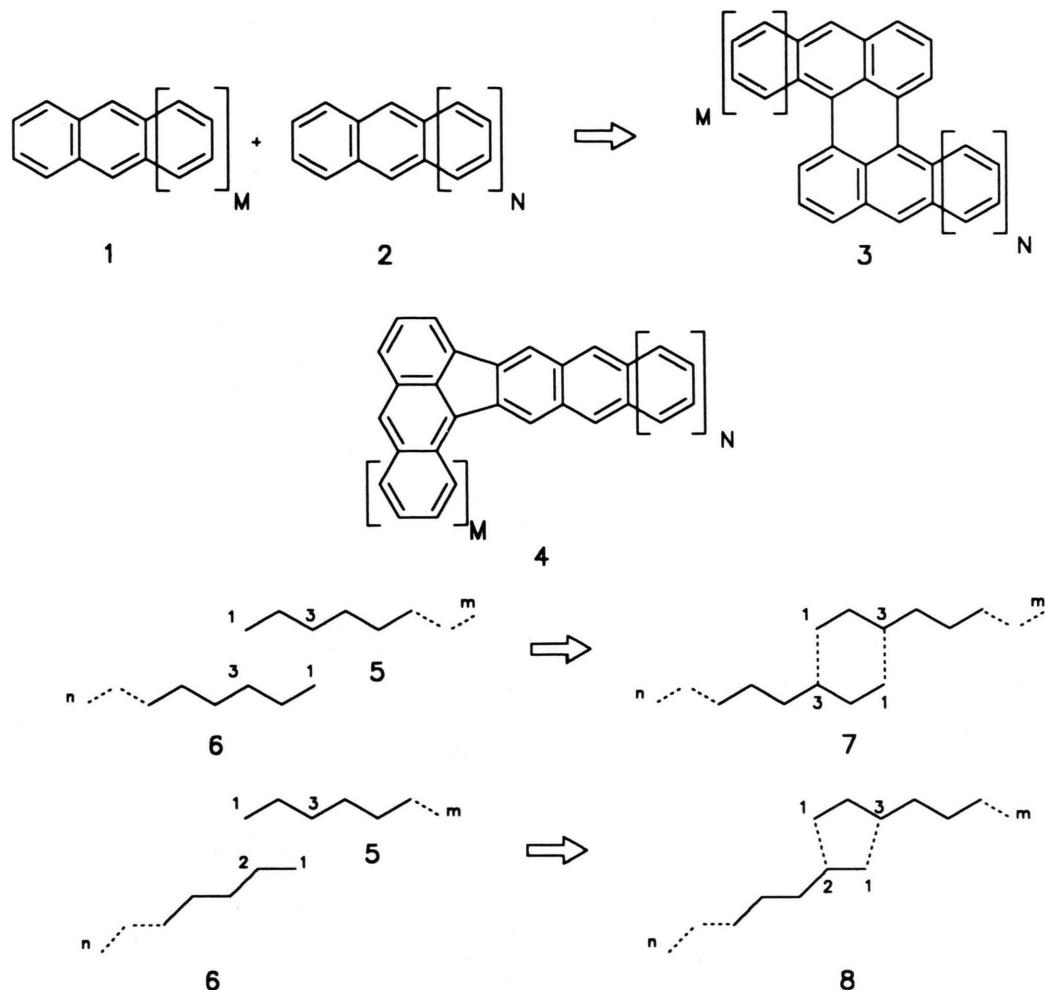


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



gleich):

$$a_3 = -2H_{11} - 2H_{22}, \quad (4)$$

$$a_2 = 4H_{11}H_{22} + H_{11}^2 + H_{22}^2 - H_{23}^2 - H_{24}^2 - H_{13}^2 - H_{14}^2, \quad (5)$$

$$a_1 = -2H_{22}H_{11}^2 - 2H_{22}^2H_{11} + H_{11}H_{23}^2 + 2H_{24}^2H_{11} \\ + H_{23}^2H_{22} + H_{14}^2H_{22} + H_{14}^2H_{11} + 2H_{13}^2H_{22}, \quad (6)$$

und

$$a_0 = H_{13}^2H_{24}^2 - H_{11}H_{23}^2H_{22} - H_{13}^2H_{22}^2 - H_{14}^2H_{22}H_{11} \\ + H_{22}^2H_{11}^2 - H_{24}^2H_{11}^2 + H_{14}^2H_{23}^2 \\ - H_{13}H_{24}H_{14}H_{23} - H_{14}H_{23}H_{13}H_{24}. \quad (7)$$

Da nun die Eigenwerte und Eigenfunktionen von linearen Polyenen des Typs 5 (bzw. 6) in geschlossener

Form darstellbar sind [4], können die Matrixelemente H_{ij} sowohl für 7 als auch für 8 in analytischer Gestalt angegeben werden. Zunächst erhält man für 7 unter der vereinfachenden Annahme, daß $\delta\beta_{\mu\sigma} = \delta\beta_{\nu\tau} = \delta\beta$ ($\delta\beta$: Resonanzintegral) ist, für H_{ij} ($= H_{ji}$):

$$H_{11} = H_{33} = \varepsilon_{\text{HOMO}} [5], \quad (8)$$

$$H_{22} = H_{44} = \varepsilon_{\text{LUMO}} [5], \quad (9)$$

$$H_{13} = (c_{\text{HOMO}, 1} [5] \cdot c_{\text{HOMO}, 3} [6] \\ + c_{\text{HOMO}, 3} [5] \cdot c_{\text{HOMO}, 1} [6]) \cdot \delta\beta, \quad (10)$$

$$H_{14} = (c_{\text{HOMO}, 1} [5] \cdot c_{\text{LUMO}, 3} [6] \\ + c_{\text{HOMO}, 3} [5] \cdot c_{\text{LUMO}, 1} [6]) \cdot \delta\beta, \quad (11)$$

$$H_{23} = (c_{\text{LUMO}, 1} [5] \cdot c_{\text{HOMO}, 3} [6] \\ + c_{\text{LUMO}, 3} [5] \cdot c_{\text{HOMO}, 1} [6]) \cdot \delta\beta, \quad (12)$$

und

$$H_{24} = (c_{\text{LUMO},1} [5] \cdot c_{\text{LUMO},3} [6] + c_{\text{LUMO},3} [5] \cdot c_{\text{LUMO},1} [6]) \cdot \delta\beta. \quad (13)$$

Da weiterhin für die Eigenwerte von **5** bzw. **6**

$$\varepsilon_j = 2 \cos \left(\frac{\pi J}{n+1} \right) \quad (14)$$

und

$$c_{J\mu} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \left(\frac{\pi J \mu}{n+1} \right) \quad (15)$$

gilt, wobei n die Zahl der Zentren in **5** bzw. **6** darstellt, kann man die Matrixelemente $H_{ij} = H_{ij}(n, \delta\beta)$ angeben. Werden die Ausdrücke (14) und (15) in (4) und (6) eingesetzt, findet man $a_1 = a_3 = 0$ und damit

$$\varepsilon^4 [7] + a_2 \varepsilon^2 [7] + a_0 = 0. \quad (16)$$

Die Lösungen dieses Polynoms 4. Grades, welche sich auch im allgemeinen Fall in geschlossener, wenn gleich recht umständlicher Form angeben lassen [5, 6], stellen die 4 inneren Eigenwerte des Systems ($\varepsilon_1 [7] = \varepsilon_{\text{NHOMO}} [7]$, $\varepsilon_2 [7] = \varepsilon_{\text{HOMO}} [7]$, $\varepsilon_3 [7] = \varepsilon_{\text{LUMO}} [7]$, $\varepsilon_4 [7] = \varepsilon_{\text{NLUMO}}$) dar. Der HOMO–LUMO-Übergang für **7** kann nun in analytischer Form als Funktion von a_0 und a_2 angegeben werden. Man findet

$$\Delta\varepsilon_{\text{HOMO-LUMO}} [7] = \sqrt{2} \sqrt{-a_2 - \sqrt{a_2^2 - 4a_0}}. \quad (17)$$

Der Rechengang für **8** ist ganz analog. Man erhält aus der Determinante (2) in der üblichen Weise das Polynom 4. Grades in ε

$$\varepsilon^4 [8] + b_3 \varepsilon^3 [8] + b_2 \varepsilon^2 [8] + b_1 \varepsilon [8] + b_0 = 0. \quad (18)$$

Es gilt

$$b_3 = -2H_{11} - 2H_{22}, \quad (19)$$

$$b_2 = 4H_{11}H_{22} + H_{11}^2 + H_{22}^2 - H_{23}^2 - H_{24}^2 - H_{13}^2 - H_{14}^2, \quad (20)$$

$$b_1 = -2H_{22}H_{11}^2 - 2H_{22}^2H_{11} + H_{11}H_{23}^2 + 2H_{24}^2H_{11} + H_{23}^2H_{22} + H_{14}^2H_{22} + H_{14}^2H_{11} + 2H_{13}^2H_{22}, \quad (21)$$

und

$$b_0 = H_{13}^2H_{24}^2 - H_{11}H_{23}^2H_{22} - H_{13}^2H_{22}^2 - H_{14}^2H_{22}H_{11} + H_{22}^2H_{11}^2 - H_{24}^2H_{11}^2 + H_{14}^2H_{23}^2 - H_{13}H_{24}H_{14}H_{23} - H_{14}H_{23}H_{13}H_{24} \quad (22)$$

mit

$$H_{11} = H_{33} = \varepsilon_{\text{HOMO}} [5], \quad (23)$$

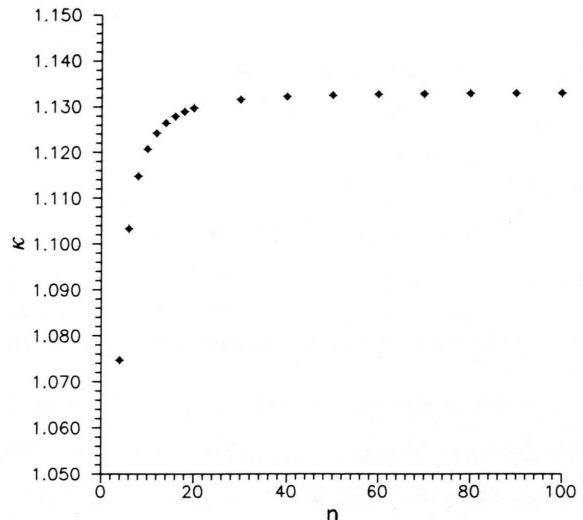


Abb. 1. ζ als Funktion von n (für $\delta\beta = 0,2$).

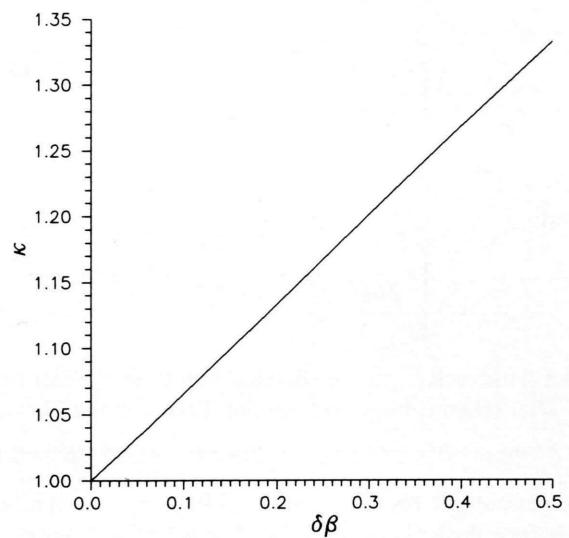


Abb. 2. ζ als Funktion von $\delta\beta$.

$$H_{22} = H_{44} = \varepsilon_{\text{LUMO}} [5], \quad (24)$$

$$H_{13} = (c_{\text{HOMO},1} [5] \cdot c_{\text{HOMO},2} [6] + c_{\text{HOMO},3} [5] \cdot c_{\text{HOMO},1} [6]) \cdot \delta\beta, \quad (25)$$

$$H_{14} = (c_{\text{HOMO},1} [5] \cdot c_{\text{LUMO},2} [6] + c_{\text{HOMO},3} [5] \cdot c_{\text{LUMO},1} [6]) \cdot \delta\beta, \quad (26)$$

$$H_{23} = (c_{\text{LUMO},1} [5] \cdot c_{\text{HOMO},2} [6] + c_{\text{LUMO},3} [5] \cdot c_{\text{HOMO},1} [6]) \cdot \delta\beta, \quad (27)$$

und

$$H_{24} = (c_{\text{LUMO},1} [5] \cdot c_{\text{LUMO},2} [6]$$

$$+ c_{\text{LUMO},3} [5] \cdot c_{\text{LUMO},1} [6]) \cdot \delta\beta. \quad (28)$$

Der Koeffizient b_3 ist wiederum gleich Null. Aus den Wurzeln des Polynoms

$$\varepsilon^4 [8] + b_2 \varepsilon^2 [8] + b_1 \varepsilon [8] + b_0 = 0 \quad (29)$$

lassen sich $\varepsilon_{\text{HOMO}} [8]$ und $\varepsilon_{\text{LUMO}} [8]$ bestimmen. Damit ist auch $\Delta\varepsilon_{\text{HOMO-LUMO}} [8]$ bekannt. Dieser Ausdruck ist recht kompliziert und soll hier nicht wiedergegeben werden.

Für den genannten Sonderfall $m=n$ erhält man:

$$\Delta\varepsilon_{\text{HOMO-LUMO}} [8] / \Delta\varepsilon_{\text{HOMO-LUMO}} [7] = \kappa = \kappa(n, \delta\beta). \quad (30)$$

Bereits eine numerische Behandlung dieses Ausdrucks zeigt, daß bei vorgegebenem $\delta\beta \neq 0$ der Wert von κ

gegen einen Grenzwert konvergiert, der größer als 1 ist (s. Abbildung 1).

Es stellt sich die Frage, ob der Grenzwert von κ für $n \rightarrow \infty$ analytisch angebar ist. Dies ist nun in der Tat der Fall.

Man erhält [7, 8]

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \kappa = \kappa_\infty = (\kappa_1 + \kappa_2) / \kappa_3 \quad (31)$$

mit

$$\kappa_1 = \sqrt{3} \sqrt{\pi^2 + 8\delta\beta^2 + \kappa_{11} + \kappa_{12}}, \quad (32)$$

$$\kappa_2 = -\sqrt{3} \sqrt{2\pi^2 + 16\delta\beta^2 - \kappa_{11} - \kappa_{12}}, \quad (33)$$

$$\kappa_3 = 6 \sqrt{\frac{\pi^2}{4} + 8\delta\beta^2 - 4\delta\beta} \sqrt{\frac{\pi^2}{4} + 4\delta\beta^2}, \quad (34)$$

wobei

$$\kappa_{11} = 3 \sqrt[3]{\frac{2\delta\beta^2\pi^4}{9} - \frac{64\delta\beta^6}{27} + \frac{8\delta\beta^2\pi^2}{9} \sqrt{-\frac{(4\delta\beta^2 + \pi^2)^2}{16} \sqrt{3}}} - \frac{8\delta\beta^4\pi^2}{9} + \frac{\pi^6}{27} \quad (35)$$

und

$$\kappa_{12} = 3 \sqrt[3]{\frac{2\delta\beta^2\pi^4}{9} - \frac{64\delta\beta^6}{27} - \frac{8\delta\beta^2\pi^2}{9} \sqrt{-\frac{(4\delta\beta^2 + \pi^2)^2}{16} \sqrt{3}}} - \frac{8\delta\beta^4\pi^2}{9} + \frac{\pi^6}{27}. \quad (36)$$

Der Ausdruck κ_∞ ist im Bereich von 0 bis 0.5 fast linear in $\delta\beta$ (s. Abbildung 2).

Dies erkennt man auch an der Taylor-Reihe für κ_∞ ; man erhält

$$\kappa = 1.0 + 0.637 \delta\beta + 0.203 \delta\beta^2 - 0.258 \delta\beta^3 - 0.185 \delta\beta^4 + 0.182 \delta\beta^5 + 0.187 \delta\beta^6. \quad (37)$$

Insgesamt gilt also, daß für $\delta\beta \geq 0$ $\kappa_\infty \geq 1$ ist, d.h., ein *nichtalternierender* Kohlenwasserstoff absorbiert bei *kürzeren* Wellenlängen als das dazugehörige *isomere alternierende* System.

Wir danken Herrn Prof. Dr. habil. Horst Hartmann, Fachhochschule Merseburg für anregende Diskussionen.

- [1] M. Zander und W. Friedrichsen, Z. Naturforsch. **47b**, 1314 (1992).
- [2] M. Klessinger und J. Michl, Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle. VCH, Weinheim 1989.
- [3] M. J. S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969.
- [4] E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung. Grundlagen und Anwendung. 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [5] H. Doerrie, Kubische und biquadratische Gleichungen, Leibniz-Verlag, München 1948.
- [6] H. Doerrie, Praktische Algebra, Oldenbourg, München 1955.
- [7] Einige Rechnungen wurden mit den Programmsystemen MAPLE V (Vers. 5.1) und MATHEMATICA (Vers. 2.1) durchgeführt.
- [8] Zur Berechnung von Grenzwerten: K. O. Geddes und G. H. Gonnet, Symbolic and Algebraic Computation, Proceedings of ISSAC 1988, Lecture Notes in Computer Science, Springer-Verlag, Berlin 1989.