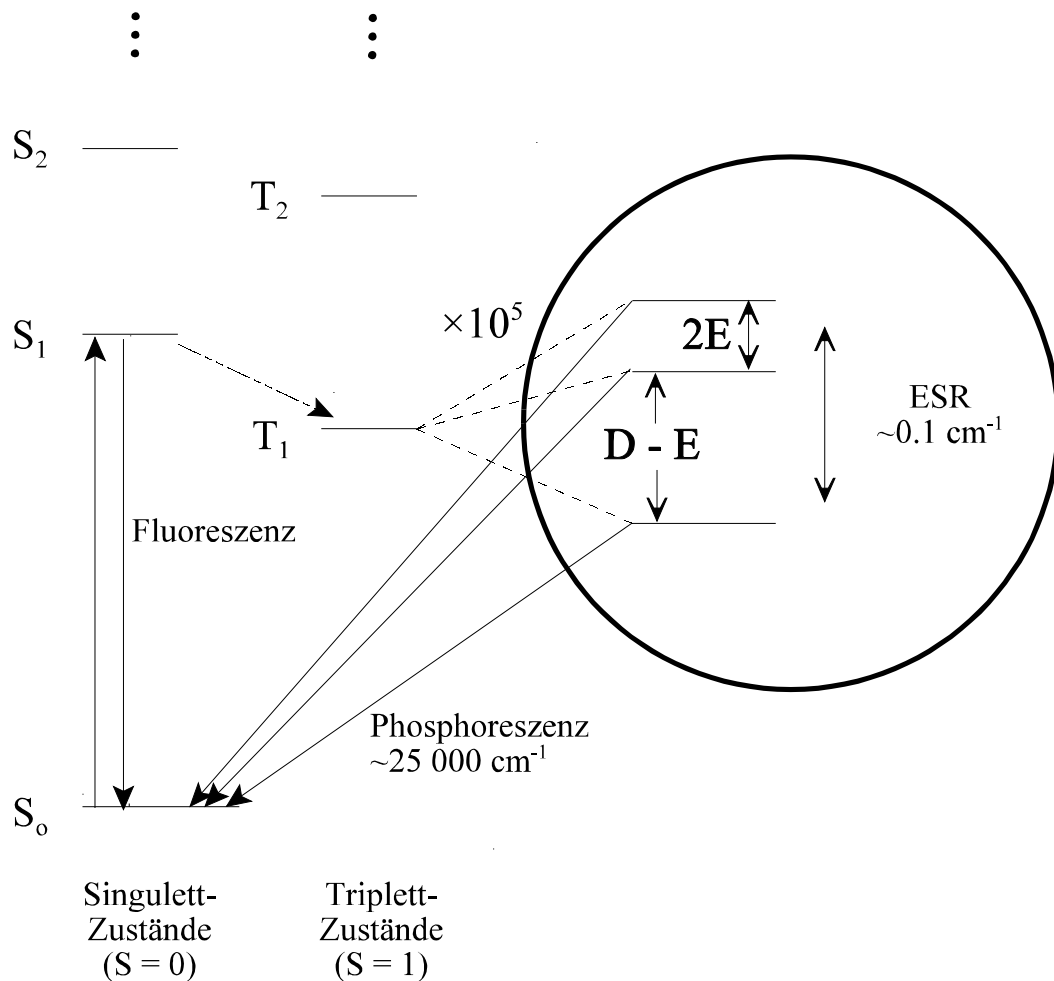


# 1. Einleitung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Berechnung und Analyse der D-Parameter sowie der Spin-Korrelationsfunktionen von Benzol und Naphthalin in ihren niedrigsten Triplett-Zuständen. Dazu werden verschiedene Methoden der Valence-Bond-Theorie (*VB*-Theorie) herangezogen. Der Parameter *D* beschreibt zusammen mit dem Parameter *E* die Nullfeldaufspaltung (*ZFS*, zero-field splitting) von Systemen mit Spin-Quantenzahl  $S \geq 1$ . Mit Hilfe der Spin-Korrelationsfunktion lassen sich lokale Beiträge zum *D*-Parameter erfassen.

Der niedrigste Triplett-Zustand  $T_1$  spielt neben dem Singulett-Grundzustand  $S_0$  und dem ersten angeregten Singulett-Zustand  $S_1$  die wichtigste Rolle in der Photochemie und Spektroskopie vieler organischer Moleküle. Höhere Triplett-Zustände sind von geringerer Bedeutung, da sie im allgemeinen schnell vor allem durch strahlungslose Übergänge nach  $T_1$  relaxieren. Die Bezeichnung Triplett-Zustand soll somit im weiteren gleichbedeutend mit dem Triplett-Zustand  $T_1$  sein. Zustände höherer Multiplizität wie Quintett-Zustände besitzen meist sehr hohe Anregungsenergien und sind somit ebenfalls von geringerem Interesse. Dublett-, Quartett-Zustände usw. treten in Molekülen mit einer ungeraden Anzahl Elektronen auf.

Ein Triplett-Zustand ist durch die Spin-Quantenzahl  $S = 1$  charakterisiert und in Näherung nullter Ordnung dreifach entartet. Seit der ersten erfolgreichen Anwendung der Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (*ESR*-Spektroskopie) auf Naphthalin im Triplett-Zustand [Hut 58] ist jedoch bekannt, daß die drei Triplett-Niveaus auch ohne externes Magnetfeld aufgespalten sein können (Abbildung 1.1). Dieser als Nullfeldaufspaltung bezeichnete Effekt spielt unter anderem bei planaren aromatischen Molekülen eine wichtige Rolle in der Theorie und im Experiment.



**Abbildung 1.1:** Ein abgewandeltes Jablonski-Diagramm, in dem zusätzlich die Nullfeldaufspaltung des Tripletts-Zustands  $T_1$  und die ZFS-Parameter  $D$  und  $E$  eingezeichnet sind.

Die Resultate von ZFS-Messungen können verwendet werden, um Informationen über die molekulare Struktur zu erhalten, Proben zu identifizieren und zu charakterisieren sowie biologische Substanzen zu identifizieren und hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur zu interpretieren [McG 69].

Da die Größe der Nullfeldaufspaltung empfindlich von der Ladungsverteilung abhängt, ist ihre Berechnung ein guter Test für die Qualität der verwendeten Wellenfunktion. Aromatische Moleküle spielen dabei eine wichtige Rolle als

Modellsysteme. Als die kleinsten Vertreter dieser Molekülklasse sind Benzol und Naphthalin von besonderer Bedeutung. Ausgehend von aufwendigen Berechnungen molekularer Eigenschaften dieser Moleküle werden häufig Modelle zur Beschreibung größerer Moleküle entwickelt, für die solche Rechnungen zu aufwendig sind. Dabei genügt es nicht, ein Rechenergebnis zu präsentieren, ohne die Beziehung zwischen Ursache und Wirkung zu untersuchen. Um einen Beitrag zum Verständnis der beobachteten Phänomene zu liefern, sollte hier neben der Berechnung der ZFS-Parameter, die auch experimentell bestimmt werden können, vor allem die Analyse der Ergebnisse im Vordergrund stehen.

Die Ursache der Nullfeldaufspaltung liegt in den Termen des Vielteilchen-Hamiltonoperators, die schwache Wechselwirkungen beschreiben. Oft werden diese Wechselwirkungen wegen ihrer geringen Beträge, die in der Größenordnung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  liegen, bei der Konstruktion der elektronischen Wellenfunktionen vernachlässigt. Sie können aber recht genau — zum Beispiel mit der ESR-Spektroskopie [McG 69] oder der optischen Detektion magnetischer Resonanz (*ODMR*, *optical detection of magnetic resonance*), die auch hier im Arbeitskreis angewandt wurde [Bräu 77] — gemessen werden.

Hauptverantwortlich für die Nullfeldaufspaltung eines Triplett-Zustands können sowohl die Spin-Bahn-Kopplung als auch die dipolare Spin-Spin-Kopplung sein. In aromatischen Kohlenwasserstoffen ist die Spin-Bahn-Kopplung im Vergleich zur Spin-Spin-Kopplung jedoch vernachlässigbar klein [Ham 67] und wird deshalb nicht berücksichtigt.

Die Spin-Spin-Wechselwirkung ist im allgemeinen so schwach, daß sie als Störung behandelt werden kann. Diese Störung spaltet die nichtrelativistischen elektronischen Zustände in eine Feinstruktur auf (siehe Abbildung 1.1).

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist zusammen mit der vibronischen Kopplung vor allem für die Lebensdauer von Benzol und Naphthalin in ihren Triplett-Zuständen verantwortlich. Die Spin-Spin-Wechselwirkung hat hingegen nur einen sehr geringen Einfluß [Ham 67].

Der ZFS-Parameter  $D$  benzoider Kohlenwasserstoffe hängt in interessanter Weise von der molekularen Topologie — also der Verknüpfung der Kohlenstoff-Atome — ab. Dieser Zusammenhang war Thema einer hier im Arbeitskreis durchgeführten Untersuchung [Bräu 82a]. In dieser wurde gezeigt, daß die  $D$ -Parameter größerer benzoider Kohlenwasserstoffe mit hoher Genauigkeit durch ein empirisches Konzept vorausgesagt werden können. Hierbei wird der  $D$ -Parameter  $D$  eines benzoiden Kohlenwasserstoffes durch experimentelle  $D$ -Parameter  $D_L$  molekularer Untereinheiten  $L$  beschrieben. Diese Untereinheiten werden nach bestimmten

Regeln ermittelt und müssen wiederum benzoide Kohlenwasserstoffe sein. Die Parameter  $D_L$  werden mit der Anzahl der möglichen kovalenten Kekulé-Strukturen  $K_L$  der Untereinheiten gewichtet, welche aus dem Singulett-Grundzustand  $S_0$  der Untereinheit ermittelt werden, obwohl es sich bei  $D$  um eine Größe des Triplett-Zustands handelt. Der  $D$ -Wert des Moleküls ist dann gleich der Summe dieser gewichteten  $D$ -Parameter, geteilt durch die Summe aller möglichen Kekulé-Strukturen der Untereinheiten:

$$D = \frac{\sum_L D_L K_L}{\sum_L K_L} . \quad (1.1)$$

Aufgrund einer linearen Korrelation zwischen den mittleren Charakterordnungen von  $S_0$  und  $T_1$  bei Molekülen, welche die gleiche Anzahl von Clarschen Sextetten besitzen, kann auf eine ähnliche Elektronenverteilung in diesen Zuständen geschlossen werden [Bräu 81]. Hierdurch wird die Verwendung von Kekulé-Strukturen des Singulett-Zustands plausibler, es liefert jedoch keine physikalische Erklärung für die Berechnung der  $D$ -Parameter nach Gleichung 1.1. Vom physikalischen Standpunkt aus scheint es sinnvoller, die Gewichtung der experimentellen  $D$ -Parameter der Untereinheiten mit der Anzahl der kovalenten Kekulé-Strukturen des Triplett-Zustands vorzunehmen. Wie bereits in meiner Diplomarbeit gezeigt wurde, werden jedoch die Ergebnisse dadurch geringfügig schlechter [Bom 93].

In einer weiteren Arbeit aus diesem Arbeitskreis wurden die ZFS-Parameter  $D$  von Benzol, Naphthalin und Phenanthren im Triplett-Zustand  $T_1$  im Rahmen einer semiempirischen VB-Theorie mit einem einfachen resonanztheoretischen Modell berechnet [Tre 91]. Die resonanztheoretische Näherung der elektronischen Wellenfunktion wurde durch sogenannte Triplett-Benzol-Untereinheiten (*TBS*, von triplet benzene subunit) analysiert. Eine TBS ist als Superposition von neun Rumer-Funktionen definiert. Sie beschreibt eine benzolähnliche Resonanz von sechs Elektronen in einem bestimmten Sechsring des Moleküls, die zu einem Gesamtspin mit Quantenzahl  $S = 1$  gekoppelt sind. Der  $D$ -Parameter kann durch Beiträge aller kovalenten TBS des Moleküls ermittelt werden. Dieses Modell konnte erfolgreich auf größere benzoide Kohlenwasserstoffe angewendet werden, für die eine rigorose VB-Beschreibung sehr kompliziert wird. Außerdem ermöglicht dieses Modell ein einfaches qualitatives Verständnis der Abhängigkeit der ZFS-Parameter  $D$  von der Molekülstruktur.

*Ab initio*-Berechnungen der dipolaren Spin-Spin-Kopplung existieren bisher hauptsächlich für kleine und mittelgroße Moleküle wie zum Beispiel Formaldehyd

[Dav 80] und Trimethylenmethan [Fel 81]. Im Gegensatz dazu wurden benzoide Kohlenwasserstoffe hauptsächlich mit semiempirischen Methoden oder Wellenfunktionen geringer Qualität untersucht. Beispiele dazu sind die oben erwähnte semiempirische VB-Rechnung von Trentini [Tre 91] sowie eine von Vogler [Vog 81] durchgeführte semiempirische Hartree-Fock-Rechnung (*HF*-Rechnung), in der ebenfalls die Strukturabhängigkeit der D-Parameter benzoider Kohlenwasserstoffe untersucht wurde. In einer weiteren semiempirischen Rechnung [God 66] wurden die D-Parameter von Benzol und Naphthalin mit einer einfachen Hückel-Molekülorbital-Wellenfunktion (*HMO*-Wellenfunktion) berechnet. Eine von Langhoff *et al.* [Lan 75] durchgeführte rigorose *ab initio*-SCF-CI-Rechnung (*self-consistent-field-configuration-interaction*-Rechnung) des D-Parameters von Benzol konvergiert langsam und benötigt eine große Anzahl Konfigurationen, um ein Ergebnis zu erhalten, das zufriedenstellend mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Eine anschauliche Interpretation ist somit schwierig.

Die physikalische Ursache des Zusammenhangs zwischen der molekularen Topologie und der Größe des D-Parameters eines benzoiden Kohlenwasserstoffs, wie sie zum Beispiel in Gleichung 1.1 zum Ausdruck kommt, ist nicht bekannt. Für die Untersuchung dieses Zusammenhangs müssen die D-Parameter mit Hilfe einer einfachen und anschaulichen, aber zugleich qualitativ guten Wellenfunktion beschrieben werden. Angeregt durch die Arbeiten von Trentini [Tre 91] und Bräuchle [Bräu 82a], bestand die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit in der Berechnung und Analyse der D-Parameter von Benzol und Naphthalin. Als Methode wurde die VB-Theorie gewählt, da bei diesem Verfahren Kekulé-Strukturen zugrunde gelegt werden können, welche eine zentrale Rolle in den Ansätzen von Trentini und Bräuchle spielen.

Zum einen wurde der D-Parameter von Benzol, die „Basis“ in dem semiempirischen Verfahren von Trentini, mit Hilfe der klassischen VB-Theorie ermittelt. Das verwendete Verfahren erlaubt es, die Wellenfunktion wie auch die Nullfeldaufspaltung mit einem einfachen graphischen Verfahren [McW 78, Co 66] zu bestimmen, wobei die Berechnung auf die Ermittlung topologischer Eigenschaften abzielt. Es existiert zwar schon eine Diplomarbeit, in der diese Methode zur Berechnung der Wellenfunktion und des D-Parameters von Benzol herangezogen wurde [La 82]. Jedoch sind in dieser Arbeit Fehler enthalten und zugleich wurden nur wenige VB-Strukturen verwendet. In der vorliegenden Arbeit sollte unter anderem auf dieses Verfahren zurückgegriffen und die Wellenfunktion durch die Berücksichtigung zusätzlicher Strukturen zudem erweitert werden.

In einer weiteren Rechnung wurden die D-Parameter von Benzol und Naphthalin, die kleinste Untereinheit in der empirischen Formel von Bräuchle, im Rahmen der

SCVB-Theorie (*spin-coupled valence-bond*-Theorie) mit der Spin-coupled-Wellenfunktion (SC-Wellenfunktion) [Coo 91] *ab initio* berechnet. Die SC-Wellenfunktionen stellte uns die Arbeitsgruppe von M. Raimondi [Rai 97, Rai 98] aus Mailand zur Verfügung.

Für die Analyse wurde die Spin-Korrelationsfunktion herangezogen, welche die für die Nullfeldaufspaltung verantwortliche Korrelation beschreibt [McW 70, McW 65]. Bisher wurde die Spin-Korrelationsfunktion nur für den Triplett-Zustand von Trimethylenmethan  $C(CH_2)_3$  mit einer MO-CI-Wellenfunktion berechnet [McL 62].