

8. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Anteile der dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkung zu den D-Parametern von Benzol und Naphthalin in ihren niedrigsten Triplett-Zuständen T_1 mit verschiedenen VB-Wellenfunktionen *ab initio* und semiempirisch berechnet. Der Interpretation liegt die Spin-Korrelationsfunktion zugrunde. Diese Funktion wurde bisher nur für Trimethylenmethan ausgewertet. Hier wurde sie zum ersten Mal für die rigorose Analyse der D-Parameter von Benzol und Naphthalin *ab initio* berechnet.

Wie bei vielen anderen Eigenschaften benzoider Kohlenwasserstoffe — z.B. der π -Elektronenenergie und der Resonanzenergie — besteht auch zwischen dem D-Parameter und der Topologie der Moleküle ein Zusammenhang [Vog 81, Bräu 82a, Tre 91, Bom 93], welcher häufig intuitiv nachvollziehbar ist, aber nur durch eine strenge Theorie begründet werden kann. Das ist der Grund, warum die VB-Theorie eingesetzt wurde, da hier eine Beziehung zwischen molekularer Struktur und Wellenfunktion besteht.

Klassische VB-Theorie: Berechnung der Wellenfunktion und des D-Parameters von Benzol

Die erste Fragestellung war, ob sich die D-Parameter benzoider Kohlenwasserstoffe im Rahmen der klassischen VB-Theorie zufriedenstellend berechnen und interpretieren lassen. Ausgehend von der Annahme orthogonaler Atomorbitale ist es von Vorteil, daß diese Theorie auf relativ einfachen Algorithmen basiert. Die Matrixelemente des nichtrelativistischen Hamiltonoperators sowie die des Opera-

tors für die dipolare Spin-Spin-Kopplung lassen sich aufgrund topologischer Überlegungen ermitteln [McW 78, Co 66], wodurch eine Beziehung über die Abhängigkeit des D-Parameters benzoider Kohlenwasserstoffe von der Topologie der Moleküle hergestellt werden sollte. Die π -Elektronen-Wellenfunktion und der D-Parameter von Benzol — der kleinste Vertreter dieser Molekülklasse — wurden mit diesem Verfahren *ab initio* und semiempirisch mit einem selbstgeschriebenen Pascal-Programm berechnet. Es wurden verschiedene Wellenfunktionen eingesetzt, die sich durch Art und Anzahl der zugrundeliegenden VB-Strukturen unterscheiden. Die Ergebnisse zum D-Parameter liegen alle im Bereich $D \approx 0.26 \text{ cm}^{-1}$, was im Vergleich zum experimentellen Wert ($D = 0.159 \text{ cm}^{-1}$) nicht zufriedenstellend ist. Deshalb wurde die SCVB-Methode eingesetzt.

SCVB-Theorie: Berechnung der D-Parameter von Benzol und Naphthalin

Moderne *ab initio*-Berechnungen der D-Parameter größerer Moleküle sind bisher selten. In der vorliegenden Arbeit wurden die D-Parameter von Benzol und Naphthalin *ab initio* aus SC-Wellenfunktionen berechnet [Bom 00]. Letztere wurden von M. Raimondi und M. Sironi [Rai 97, Rai 98] ermittelt und zur Verfügung gestellt. Die Wellenfunktion von Benzol besteht aus einem kompletten Satz von neun kovalenten Rumer-Strukturen. Für Naphthalin wurde ein reduzierter Satz von 31 Strukturen verwendet, welche durch kurze Bindungen charakterisiert sind.

Für die Berechnungen der D-Parameter wurden Computerprogramme in C++ entwickelt. Die Ergebnisse sind $D = 0.168 \text{ cm}^{-1}$ für Benzol und $D = 0.124 \text{ cm}^{-1}$ für Naphthalin. Sie stimmen gut mit den experimentellen Werten überein ($D = 0.159 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $D = 0.101 \text{ cm}^{-1}$). Die geringfügige Abweichung vom experimentellen Wert für Naphthalin ist vermutlich auf die Reduktion der Spinbasis oder die Verwendung der Singulett-Geometrie zurückführbar.

Spin-Korrelationsfunktion

Die mit den SC-Wellenfunktionen berechneten D-Parameter von Benzol und Naphthalin wurden mit der Spin-Korrelationsfunktion D_{SS} und deren Komponenten analysiert [McW 70]. Es wurden C++-Programme für diese Berechnungen geschrieben.

In beiden Molekülen ist die Spin-Korrelationsfunktion positiv, wenn die ungepaarten Elektronen durch eine ungerade Anzahl Bindungen getrennt sind, und negativ, wenn eine gerade Anzahl Bindungen zwischen den Elektronen liegt. Diese Alternanz stimmt mit den Abständen der ungepaarten Elektronen in den verwendeten VB-Basisfunktionen überein. Für Benzol hat die Spinbasis jedoch keinen Einfluß auf das Ergebnis, da die komplette Basis verwendet wurde.

Eine klassische Interpretation der dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkung, welche nur die z-Komponenten der Spins berücksichtigt, sagt für die behandelten Moleküle die korrekte Reihenfolge der Nullfeldniveaus voraus. Die Analyse der Komponenten der Spin-Korrelationsfunktion ergab aber, daß neben den Wahrscheinlichkeiten für parallele und antiparallele Anordnungen der z-Komponenten der Spins die Terme $P_2^{\alpha\beta,\beta\alpha}$ und $P_2^{\beta\alpha,\alpha\beta}$ eine wichtige Rolle spielen. Diese sind von Bedeutung in Matrixelementen von Spin-Operatoren mit Komponenten senkrecht zur z-Achse. Die Vernachlässigung dieser Terme, deren Größenordnung mit denen der anderen Terme vergleichbar ist, führt in beiden Molekülen zu einem negativen D-Parameter.

Es wurde gezeigt, daß die positiven Beiträge der Spin-Korrelationsfunktion eine Erhöhung der Energie der Zustände Θ_{11} und Θ_{-1-1} bewirken und gleichzeitig die Energie des Zustands Θ_{10} energetisch abgesenkt wird. Solche Anordnungen liefern einen positiven Beitrag zu D. Negative Beiträge von D_{SS} bewirken eine entgegengesetzte Verschiebung der Energie-Niveaus und einen negativen Beitrag zu D.

In erster Näherung wird für den D-Parameter benzoider Kohlenwasserstoffe häufig die Beziehung $D \sim \langle 1/r_{ij}^3 \rangle$ angenommen. Die Analyse des D-Parameters mit Hilfe der Spin-Korrelationsfunktion ergibt jedoch, daß der mittlere Abstand der ungepaarten Elektronen aufgrund der komplexen Spin-Korrelation nicht ausschließlich für die Größe von D ausschlaggebend ist. Durch die Korrelation können positive und negative Beiträge zum D-Parameter auftreten. Die Summe der negativen Beiträge ist allerdings kleiner, so daß D in beiden Molekülen positiv ist.

Die Spin-Korrelationsfunktion ist ein Maß für den Beitrag zweier Elektronen, die sich in bestimmten Raumelementen aufhalten, zur Spin-Anisotropie, $\langle 3S_z^2 - S^2 \rangle$. Die Beiträge zu diesem Erwartungswert wurden separat bestimmt und analysiert. Es wurde zwischen zwei Fällen unterschieden, die für diese Anisotropie verantwortlich sind: $\langle S_z^2 \rangle > \langle S_x^2 \rangle$ ($= \langle S_y^2 \rangle$) und $\langle S_z^2 \rangle < \langle S_x^2 \rangle$. Der erste Fall führt zu einer positiven Spin-Korrelation ($D_{SS} > 0$) und somit zu einem positiven Beitrag zum D-Parameter. Der zweite Fall entspricht einer negativen Spin-Korrelation ($D_{SS} < 0$) und liefert entsprechend einen negativen Beitrag zu D.

Ausblick

Für ein tieferes physikalisches Verständnis des Zusammenhangs zwischen der molekularen Struktur und dem D-Parameter benzoider Kohlenwasserstoffe sind eine fundierte Beschreibung und Analyse der D-Parameter größerer Moleküle erforderlich. Ein erster Schritt in dieser Richtung liegt mit dieser Arbeit vor.

Die in dieser Arbeit entwickelten Programme für die Berechnung der D-Parameter und der Spin-Korrelationsfunktionen sind so konzipiert, daß sie prinzipiell auf größere planare benzoide Kohlenwasserstoffe übertragbar sind. Die SC-Wellenfunktionen größerer Moleküle sind jedoch nicht ohne weiteres zu bestimmen. Es wurde aber eine Methode entwickelt, um die Wellenfunktionen größerer Moleküle durch Verwendung von SC-Orbitalen kleinerer Moleküle zu bestimmen [For 97]. Dies hat möglicherweise sogar den Vorteil, daß sich der aus dieser Wellenfunktion berechnete D-Parameter in Anteile von Untereinheiten des Moleküls zerlegen läßt (siehe Gleichung 1.1).

Die Berechnung der D-Parameter größerer Moleküle, basierend auf dem hier vorgestellten Formalismus, wäre für ein physikalisches Verständnis der Strukturabhängigkeit der D-Parameter benzoider Kohlenwasserstoffe wünschenswert.