

Neutrale und geladene Diradikale, Zwitterionen, Trichter auf der S₁-Hyperfläche und Protonentranslokation; ihre Bedeutung für den Sehvorgang und andere photochemische und photophysikalische Prozesse

Von Vlasta Bonačić-Koutecký*, Jaroslav Koutecký* und Josef Michl*

Um die Struktur von Photoprodukten verstehen zu können, ist es wesentlich, diejenigen Geometrien zu kennen, bei denen Moleküle aus angeregten Zuständen in den Grundzustand (S₀) zurückkehren. In Frage kommen dabei vor allem Geometrien, die lokalen Minima auf den Potentialhyperflächen der S₁- (energiärarmstes angeregtes Singulett) oder T₁-Zustände (energiärarmstes Triplet) oder konischen Durchschneidungen („Trichter“, „Funnels“) der Hyperflächen der S₀- und S₁-Zustände entsprechen. Obwohl für ausreichend kleine Moleküle derartige Geometrien heute bereits, wenn auch mit großem Aufwand, numerisch bestimmt werden können, wären qualitativerweise, damit aber zugleich allgemeinere Aussagen über diejenigen Geometrien photochemischer Systeme, bei denen sich die Hyperflächen der S₀- und S₁-Zustände nähern, von Interesse. Viele dieser Geometrien sind mit einem diradikaloiden Charakter des Systems verknüpft, so daß es sinnvoll ist, die Eigenschaften von Diradikalen und verwandten Spezies eingehender zu untersuchen. Nach einem Überblick über das Zweielektronen-Zweiorbitale-Modell für Moleküle mit Diradikaloid-Geometrien werden die Bedingungen für eine Berührung von S₀- und S₁-Hyperflächen formuliert. Gestützt werden die Ergebnisse des einfachen Modells durch die umfangreicher ab-initio-Konfigurationswechselwirkungs(CI)-rechnungen für die Verdrillung von Ethylen im polarisierenden Feld einer positiven Ladung, für die Verdrillung um geladene Doppelbindungen und um Einfachbindungen zwischen π-Donor und π-Acceptor, sowie durch die Ergebnisse ähnlicher Rechnungen für „push-pull“-substituierte Cyclobutadiene. In einigen Fällen werden nahezu entartete S₀-, S₁- und T₁-Zustände vorhergesagt. Die naheliegenden Konsequenzen, die aus diesen Befunden für die mechanistische Beschreibung der *cis-trans*-Isomerisierung, der Bildung von TICT-Zuständen (*Twisted Intramolecular Charge Transfer*), der Protonentranslokation und – möglicherweise – des ersten Schritts beim Sehvorgang zu ziehen sind, werden zusammengefaßt. Darüber hinaus sind die Ergebnisse wichtig für das Verständnis der Regiospezifität von Singulett-Photocycloadditionen.

1. Einleitung: Berührungen der Potentialhyperflächen von S₀- und S₁-Zuständen

In der Organischen Chemie ist die 3 × 3-CI-Beschreibung des Zweielektronen-Zweiorbitale-Modells für Diradikale seit mehr als einem Jahrzehnt gebräuchlich^[1–4]. Wir werden mit ihrer Hilfe die Voraussetzungen ermitteln, unter denen sich die Hyperflächen der Zustände S₀ und S₁ einer Diradikal-ähnlichen Spezies berühren oder fast berühren. Es ist schon lange bekannt^[5–13], daß solche Bereiche im Raum der Kernanordnungen wichtig sind, wenn man die Struktur bestimmen will, aus der ein angeregtes Molekül bei einem photochemischen Prozeß in den elektronischen Grundzustand zurückkehrt. Aus der einfachen Hückel-Beschreibung ist eine S₀-S₁-Berührung immer dann zu erwarten, wenn in einer Diradikal-ähnlichen Spezies

entartete Orbitale auftreten. Beispiele sind orthogonal verdrilltes Ethylen oder quadratisches Cyclobutadien. Tatsächlich jedoch erweisen sich die meisten dieser Berührungen mit besseren Modellen als stark vermieden. Daher ist ein besseres Kriterium als das Auftreten von Orbitalkreuzungen nötig, wenn man die Frage beantworten will, welche strukturellen und geometrischen Gegebenheiten für eine Berührung der elektronischen Zustände S₀ und S₁ vorliegen müssen.

Zunächst werden wir für den Leser, der mit der zu diesem Thema vorhandenen Literatur^[1–4] nicht so vertraut ist, das 3 × 3-CI-Modell eines perfekten (homosymmetrischen^[14]) Diradikals, erweitert um unseres Wissens noch nicht veröffentlichte Details, zusammenfassend darstellen. Im Anschluß daran diskutieren wir den Fall eines gestörten Diradikals auf der Basis von Wellenfunktionen, die aus vollständig lokalisierten Orbitalen aufgebaut sind. Die beiden Orbitale können entweder verschiedene Energie haben (heterosymmetrisches Diradikaloid; diese Definition ist ähnlich der in^[1], aber nicht mit ihr identisch), oder miteinander wechselwirken (homosymmetrisches Diradikaloid), oder es kann beides auf sie zutreffen (nichtsymmetrisches Diradikaloid). Als Bedingung für eine S₀-S₁-Berührung oder -Fast-Berührung ergibt sich, daß der Unterschied in der Elektronegativität der beiden lokalisierten Orbitale ge-

[*] Prof. Dr. V. Bonačić-Koutecký, Prof. Dr. J. Koutecký
Institut für Physikalische und Theoretische
Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

Prof. Dr. J. Michl^[+]
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[+] Neue Adresse:
Department of Chemistry, University of Texas
Austin, TX 78712 (USA)

rade die elektronische Abstoßung kompensieren muß, die versucht, die Zustände S_0 und S_1 energetisch zu trennen.

Obwohl sich das 3×3 -CI-Modell als Ausgangspunkt für eine Beschreibung der elektronischen Struktur von Molekülen bei Diradikloid-Geometrien eignet, ist es keineswegs ein exaktes Modell. Insbesondere kann es eine falsche Reihenfolge für Zustände mit ähnlicher Energie liefern. Beispiele sind der Wechsel in der Reihenfolge von S_0 - und T_1 -Zuständen aufgrund dynamischer Spinpolarisierung^[3, 14] bei Systemen mit einer verdrillten Doppelbindung^[15] und in disjunkten, alternierenden Diradikalen^[16, 17] sowie die Vertauschung der Charaktere der S_1 - und S_2 -Zustände in verdrilltem Ethylen^[18] und in Systemen wie $H_2 + H_2$ entlang pericyclischer Reaktionswege^[19]. Dennoch sind die Aspekte der Ergebnisse des 3×3 -CI-Modells, die nicht von kleinen Energieunterschieden abhängen, im allgemeinen richtig.

Anschließend wird untersucht, wie sich Verbesserungen in der theoretischen Beschreibung auswirken, wobei die Schlussfolgerungen aus dem 3×3 -CI-Modell bezüglich S_0 - S_1 -Berührungen im allgemeinen qualitativ bestätigt werden. Dazu wurden an zwei Arten von Systemen umfangreiche ab-initio-CI-Rechnungen durchgeführt: an Systemen mit polaren, verdrillten Doppelbindungen und an durch „push-pull“-Substitution gestörten Cyclobutadienen. Wie das einfache Modell erwarten lässt, tritt in beiden Fällen bei einem geeigneten Ausmaß der Polarisierung eine S_0 - S_1 -Berührung oder -Fast-Berührung (und eine S_0 - T_1 -Kreuzung) auf. Abschließend werden kurz die Folgerungen besprochen, die sich aus dem neugewonnenen Verständnis der Bedingungen, unter denen S_0 - S_1 -Berührungen möglich sind, für die Organische und Bioorganische Photochemie ergeben.

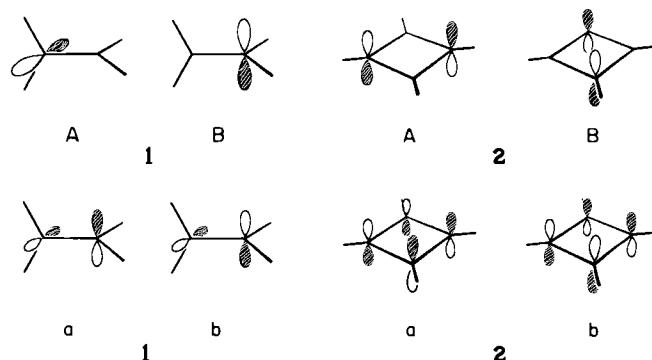
2. Das Zweielektronen-Zweiorbitale-Modell

2.1. Allgemeines

Wenn zwei lokalisierte Orbitale A und B nur schwach oder gar nicht wechselwirken, ist eine Beschreibung der Zweielektronenzustände durch nur eine Konfiguration nicht angemessen. Für einige Moleküle gilt dies bei allen Geometrien (z. B. für O_2 und CH_2), und für alle Moleküle gilt es bei Diradikloid-Geometrien, die z. B. durch Streckung einer σ -Bindung oder Verdrillung um eine π -Bindung entstehen. In diesen Fällen tragen die beiden Elektronen in keinem der elektronischen Zustände des Systems viel (wenn überhaupt etwas) zur kovalenten Bindung bei, so daß alle drei möglichen Singulettkonfigurationen gleichwertig behandelt werden müssen. Hieraus folgt die Bezeichnung 3×3 -CI. Im Rahmen dieses Modells existiert nur eine Triplettkonfiguration und damit auch nur ein Tripletztzustand, der daher im folgenden T (und nicht T_1) genannt werden wird. Für diesen Zustand kann keine CI-Rechnung durchgeführt werden.

In Wirklichkeit enthalten die meisten Diradikale mehr als zwei Elektronen, denen auch mehr als zwei Orbitale zur Verfügung stehen. Dennoch ist es oft möglich, sie relativ erfolgreich unter Beschränkung auf zwei Elektronen in zwei praktisch nichtbindenden Orbitalen („aktiver Raum“) zu beschreiben. Die übrigen Elektronen werden als einge-

frorene Rumpfelektronen betrachtet. Dieses Modell wird im gesamten Abschnitt 2 angewendet werden. Beispiele seien um 90° verdrilltes Ethylen 1 mit den lokalisierten, nichtbindenden 2p-Orbitalen A und B der beiden Kohlenstoffatome, sowie quadratisches Cyclobutadien 2, mit den beiden eingezeichneten, nichtbindenden Orbitalen (Schema 1).



Schema 1. Lokalisierte (A, B) und delokalisierte (a, b) Orbitale in verdrilltem Ethylen 1 und in Cyclobutadien 2.

In Tabelle 1 sind die Größen zusammengefaßt, die die Wechselwirkungen zwischen zwei Elektronen in zwei be-

Tabelle 1. Die Größen, die im 3×3 -CI-Modell auftretende Wechselwirkungen für zwei Elektronen in zwei orthogonalen Orbitalen \mathcal{A} und \mathcal{B} charakterisieren.

Hamilton-Matrix

$$\begin{pmatrix} |1, \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle & E(T) + 2K_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} & \delta_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} & \gamma_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} & 0 \\ |1, \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle & \delta_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} & E(T) + 2(K'_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} + K_{\mathcal{B}, \mathcal{A}}) & \gamma_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} & 0 \\ |1, \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle & \gamma_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} & \gamma_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} & E(T) + 2K_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} & 0 \\ |1, \mathcal{B}\mathcal{A}\rangle & 0 & 0 & 0 & E(T) \end{pmatrix}$$

Einelektronenintegrale

$$S_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} = \int \mathcal{A}^*(1) \mathcal{B}(1) d\tau = 0 \quad (\text{Überlappung})$$

$$h_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} = \int \mathcal{A}^*(1) H(1) \mathcal{B}(1) d\tau [a]$$

Zweielektronenintegrale

$$J_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} = \iint \mathcal{A}^*(1) \mathcal{B}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \mathcal{A}(1) \mathcal{B}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{Coulomb})$$

$$K_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} = \iint \mathcal{A}^*(1) \mathcal{A}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \mathcal{B}(1) \mathcal{B}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{Austausch})$$

$$(A\&B) = \iint \mathcal{A}^*(1) \mathcal{A}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \mathcal{A}(1) \mathcal{B}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{Hybrid})$$

Sekundäre Größen

$$\gamma_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} = 2h_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} + (A\&B)^* + (B\&A)$$

$$\gamma_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} = (A\&B)^* - (B\&A)$$

$$\delta_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} = h_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} - h_{\mathcal{B}, \mathcal{A}} + (J_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} - J_{\mathcal{B}, \mathcal{A}})/2$$

$$K'_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} = [(J_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} + J_{\mathcal{B}, \mathcal{A}})/2 - J_{\mathcal{A}, \mathcal{B}}]/2$$

$$E_0 = h_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} + h_{\mathcal{B}, \mathcal{A}} + (J_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} + J_{\mathcal{B}, \mathcal{A}})/4 + J_{\mathcal{A}, \mathcal{B}}/2$$

$$E(T) = E_0 - K_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} - K'_{\mathcal{A}, \mathcal{B}}$$

[a] $H(1)$ ist der Einelektronenanteil des Hamilton-Operators.

liebigen Orbitalen \mathcal{A} und \mathcal{B} beschreiben, wobei \mathcal{A} und \mathcal{B} orthogonal gewählt sind ($S_{\mathcal{A}, \mathcal{B}} = 0$). $J_{\mathcal{A}, \mathcal{B}}$ bedeutet

physikalisch die Abstoßung zwischen der Ladungsdichte eines Elektrons in Orbital \mathcal{A} und der Ladungsdichte eines Elektrons in Orbital \mathcal{B} . $K_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$ steht für die Abstoßung zwischen der Überlappungsdichte des ersten Elektrons ($e\mathcal{A}^*(1)\mathcal{B}(1)$) und der des zweiten Elektrons ($e\mathcal{A}^*(2)\mathcal{B}(2)$). Die Überlappungsdichte ist nur dort groß, wo \mathcal{A} und \mathcal{B} zugleich eine große Amplitude haben. Somit ist $K_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$ ein Maß dafür, in welchem Umfang sich die beiden Elektronen nahekommen. Für reelle Orbitale \mathcal{A} und \mathcal{B} können $J_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$ und $K_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$ nicht negativ werden.

Die in Tabelle 1 ebenfalls enthaltenen Größen $\gamma_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$, $\delta_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$ geben Auskunft darüber, wie stark ein Zweielektronen-Zwei-orbitale-System von einem „idealen“ Diradikal abweicht: $\gamma_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$ ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen \mathcal{A} und \mathcal{B} und entspricht in etwa dem doppelten Resonanzintegral semiempirischer Theorien, $\gamma_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$ gibt an, wie weitgehend die Orbitale \mathcal{A} und \mathcal{B} lokalisiert sind, $\delta_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$ ist ein Maß für den Elektronegativitätsunterschied zwischen \mathcal{A} und \mathcal{B} und ist definiert als die Differenz zwischen der Energie der Konfiguration \mathcal{A}^2 (beide Elektronen in \mathcal{A}) und der der Konfiguration \mathcal{B}^2 (beide Elektronen in \mathcal{B}). Im folgenden wird immer das Orbital höherer Energie mit \mathcal{A} bezeichnet, so daß $\delta_{\mathcal{A},\mathcal{B}} \geq 0$.

Die Wahl der Orbitale \mathcal{A} und \mathcal{B} (siehe Anhang 1): Da wir im Rahmen unseres Modells eine volle CI-Rechnung durchführen, müssen die Ergebnisse von jedweder Transformation der Orbitalbasis unabhängig sein. Die Bedingung $\gamma_{\mathcal{A},\mathcal{B}} = 0$ wird dabei von zwei Sätzen reeller Orbitale erfüllt: von den vollständig lokalisierten Orbitalen A und B und von den vollständig delokalisierten Orbitalen a und b. Sie sind gemäß (1) ineinander umwandelbar.

$$\begin{aligned} a &= (A - B)/\sqrt{2} \\ b &= (A + B)/\sqrt{2} \end{aligned} \quad (1)$$

Für die Austausch- und Coulomb-Integrale gilt: K_{AB} und J_{AB} sind die kleinstmöglichen, K_{ab} und J_{ab} die größtmöglichen K - bzw. J -Werte. Dies ist physikalisch sinnvoll, da die räumliche Trennung der lokalisierten Orbitale A

$$\begin{aligned} S_2: \quad &{}^1|\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle = (1/\sqrt{2})[\mathcal{A}(1)\mathcal{A}(2) + \mathcal{B}(1)\mathcal{B}(2)]|\Sigma\rangle & E_0 + K_{\mathcal{A},\mathcal{B}} + K_{\mathcal{A},\mathcal{B}} \\ S_0, S_1: \quad &\left\{ \begin{array}{l} {}^1|\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle = (1/\sqrt{2})[\mathcal{A}(1)\mathcal{B}(2) + \mathcal{B}(1)\mathcal{A}(2)]|\Sigma\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle = (1/\sqrt{2})[\mathcal{A}(1)\mathcal{A}(2) - \mathcal{B}(1)\mathcal{B}(2)]|\Sigma\rangle \end{array} \right. & E_0 - K_{\mathcal{A},\mathcal{B}} + K_{\mathcal{A},\mathcal{B}} \\ T: \quad &{}^3|\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle_i = (1/\sqrt{2})[\mathcal{A}(1)\mathcal{B}(2) - \mathcal{B}(1)\mathcal{A}(2)]|\Theta_i\rangle, i = -1, 0, 1 & E_0 + K_{\mathcal{A},\mathcal{B}} - K_{\mathcal{A},\mathcal{B}} \\ & & E_0 - K_{\mathcal{A},\mathcal{B}} - K_{\mathcal{A},\mathcal{B}} \end{aligned} \quad (4)$$

und B maximal ist, während für a und b das Gegenteil gilt (Schema 1). Beide Integrale werden gleichzeitig maximiert oder minimiert, da ihre Differenz bezüglich einer Orbitaltransformation invariant ist.

Im Anhang ist außerdem ein Algorithmus angegeben, mit dem man ausgehend von zwei beliebigen, orthogonalen Orbitalen \mathcal{A} und \mathcal{B} sowohl die vollständig lokalisierten als auch die vollständig delokalisierten Orbitale bestimmen kann. Die Werte von E_0 , $(K'_{\mathcal{A},\mathcal{B}} + K_{\mathcal{A},\mathcal{B}})$, $[(K'_{\mathcal{A},\mathcal{B}} - K_{\mathcal{A},\mathcal{B}})^2 + (\gamma_{\mathcal{A},\mathcal{B}})^2]$ und $(\delta_{\mathcal{A},\mathcal{B}}^2 + \gamma_{\mathcal{A},\mathcal{B}}^2)$ sind invariant bezüglich orthogonaler Orbitaltransformationen.

2.2. Perfekte Diradikale

Ein perfektes (homosymmetrisches^[1]) Diradikal ist ein System, in dem die reellen und orthogonalen ($S_{\mathcal{A},\mathcal{B}} = 0$) Orbitale \mathcal{A} und \mathcal{B} so gewählt werden können, daß $h_{\mathcal{A},\mathcal{A}} = h_{\mathcal{B},\mathcal{B}}$, $J_{\mathcal{A},\mathcal{A}} = J_{\mathcal{B},\mathcal{B}}$ und $\gamma_{\mathcal{A},\mathcal{B}} = \delta_{\mathcal{A},\mathcal{B}} = \gamma_{\mathcal{A},\mathcal{A}} = 0$. Solche Orbitale haben gleiche Energie und wechselwirken nicht. Wie im Anhang gezeigt wird, folgt aus der Bedingung $\gamma_{\mathcal{A},\mathcal{B}} = 0$, daß die Orbitale entweder vollständig lokalisiert ($\mathcal{A} = A$, $\mathcal{B} = B$) oder vollständig delokalisiert sind ($\mathcal{A} = a$, $\mathcal{B} = b$).

Die elektronischen Zustände und ihre Energien (Abb. 1): Es gibt vier Möglichkeiten, zwei Elektronen in zwei Orbitale \mathcal{A} und \mathcal{B} unterzubringen, woraus sich ohne Berücksichtigung des Spins vier Konfigurationen ergeben: $\mathcal{A}^2 = \mathcal{A}(1)\mathcal{A}(2)$, $\mathcal{B}^2 = \mathcal{B}(1)\mathcal{B}(2)$, $\mathcal{AB} = \mathcal{A}(1)\mathcal{B}(2)$ und $\mathcal{BA} = \mathcal{B}(1)\mathcal{A}(2)$. \mathcal{A}^2 und \mathcal{B}^2 sind bereits spinadaptiert, \mathcal{AB} und \mathcal{BA} müssen dazu linear kombiniert werden. In der Hückel-Näherung (keine Elektronenabstoßung) haben alle vier Konfigurationen die Energie $2h_{\mathcal{A},\mathcal{A}} = 2h_{\mathcal{B},\mathcal{B}}$. Bei Berücksichtigung der Elektronenabstoßung werden die Energieausdrücke komplizierter. Mit $\mathcal{A}, \mathcal{B} = A, B$ oder a, b ergibt sich eine symmetrische Aufspaltung um $\pm K'_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$ [Gl. (2)] bezüglich E_0 [Gl. (3)].

$$2K'_{\mathcal{A},\mathcal{B}} = (J_{\mathcal{A},\mathcal{A}} + J_{\mathcal{B},\mathcal{B}})/2 - J_{\mathcal{A},\mathcal{B}} \quad (2)$$

$$E_0 = h_{\mathcal{A},\mathcal{A}} + h_{\mathcal{B},\mathcal{B}} + (J_{\mathcal{A},\mathcal{A}} + J_{\mathcal{B},\mathcal{B}})/4 + J_{\mathcal{A},\mathcal{B}}/2 \quad (3)$$

Da \mathcal{A} und \mathcal{B} gleichwertig behandelt werden müssen, sind die Kombinationen $\mathcal{A}^2 \pm \mathcal{B}^2$ und $\mathcal{AB} \pm \mathcal{BA}$ zu verwenden. Die positive Linearkombination wird um $K'_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$ destabilisiert und die negative um $K'_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$ stabilisiert. Damit resultieren letztlich vier Niveaus: $E_0 \pm K'_{\mathcal{A},\mathcal{B}} \pm K_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$. Um eine vollständige Basis für den Zweielektronenraum zu erhalten, müssen die drei symmetrischen Ortsfunktionen mit der Singulett-Spinfunktion Σ und die antisymmetrische Ortsfunktion mit den drei Triplet-Spinfunktionen Θ_i ($i = -1, 0, 1$) multipliziert werden. Dies führt zu sechs normierten Wellenfunktionen, die dem Pauli-Prinzip gehorchen und die Eigenzustände eines perfekten Diradikals beschreiben (vgl. die Hamilton-Matrix in

Tabelle 1). Die Ausdrücke für die Wellenfunktionen und die zugehörigen Eigenwerte (Energien) sind in (4) zusammengefaßt. Die Ausdrücke für die Energien gelten nur für $\mathcal{A}, \mathcal{B} = A, B$ oder a, b . Im allgemeinen lauten sie:

$$E_0 \pm [(K'_{\mathcal{A},\mathcal{B}} - K_{\mathcal{A},\mathcal{B}})^2 + (\gamma_{\mathcal{A},\mathcal{B}})^2]^{1/2}$$

Da sowohl $K_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$ als auch $K'_{\mathcal{A},\mathcal{B}}$ nicht negativ sein können, ist T der stabilste der vier Zustände. Die Wellenfunktion ${}^1|\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle$ beschreibt S_2 , den instabilsten der vier

Zustände. Die Reihenfolge der beiden Singulettzustände, die durch die Wellenfunktionen $^1|\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$ und $^1|\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle$ beschrieben werden, ist durch das Verhältnis der Werte von $K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ und $K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ bestimmt, das wiederum durch die Wahl von \mathcal{A}, \mathcal{B} als A, B oder a, b festgelegt wird.

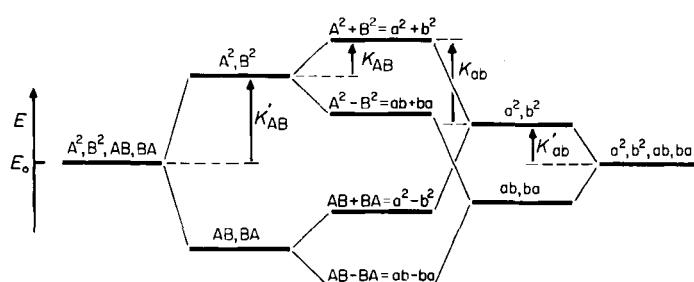
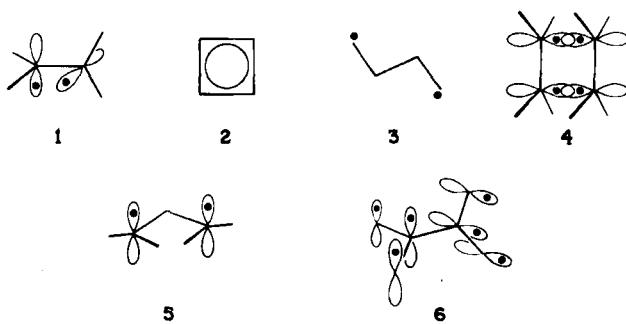


Abb. 1. Bestimmung der Energien und Wellenfunktionen eines perfekten Diradikals (Mitte) ausgehend von lokalisierten (links) und delokalisierten Orbitalen (rechts) im Rahmen des 3×3 -CI-Modells. Siehe auch Text.

Drei Beispiele für die Wahl der Orbitale \mathcal{A} und \mathcal{B} : Abbildung 1 zeigt für die Paare A, B und a, b die Wellenfunktionen und die zugehörigen Energien. Für die vollständig lokalisierten Orbitale A und B ist $K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \geq K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$, für die vollständig delokalisierten Orbitale a und b gilt $K'_{ab} \leq K_{ab}$, wobei der Zusammenhang (5) besteht. Tabelle 2 zeigt, wie die gleichen Zustandswellenfunktionen durch die Orbitalpaare A, B oder a, b ausgedrückt werden können. In der Basis der Orbitale A und B ist S_0 durch $^1|AB\rangle$ und S_1 durch $^1|A^2 - B^2\rangle$ gegeben, in der der Orbitale a und b dagegen wird S_0 durch $^1|a^2 - b^2\rangle$ und S_1 durch $^1|ab\rangle$ beschrieben. Zu beachten ist, daß mit beliebig gewählten, reellen Orbitalen \mathcal{A} und \mathcal{B} die Zustandswellenfunktionen für S_0 und S_1 durch eine Mischung von $^1|\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$ und $^1|\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle$ beschrieben werden. Dagegen sind die Ausdrücke für S_2 und T unabhängig von der Orbitalwahl (bei reellen Orbitalen) durch $^1|\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle$ bzw. $^3|\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$ gegeben.

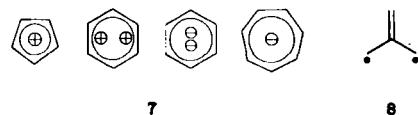
$$K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = K_{ab}, \quad K'_{ab} = K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} \quad (5)$$

Diradikale mit $K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} (= K'_{ab}) = 0$ werden als Paar-Diradikale bezeichnet, da die angegebene Bedingung streng genommen nur bei unendlich großem Abstand zwischen den Orbitale A und B erfüllt sein kann, d.h. wenn das Diradikal aus zwei getrennten Radikalen besteht. Tatsächlich jedoch wird diese Bedingung bereits von 1 und 2 fast, von 3 sehr gut erfüllt, so daß 1-3 als Paar-Diradikale bezeichnet werden können (Schema 2). In Paar-Diradikalen sind S_0 und T sowie S_1 und S_2 paarweise entartet. Diradikale, für



Schema 2. Paar-Diradikale.

die – im allgemeinen durch Symmetrie erzwungen – $K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = K_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ gilt, werden axiale Diradikale genannt (Schema 3). In axialen Diradikalen sind S_0 und S_1 entartet (siehe auch [20]).



Schema 3. Axiale Diradikale.

Da sich die S_0 - und S_1 -Wellenfunktionen gleich gut in einer „open-shell“-Form mit zwei einfach besetzten Orbitalen darstellen lassen, erhebt sich die Frage, ob nicht auch S_2 als „open-shell“-Zustand formuliert werden könnte. Dies ist möglich, wenn die Einschränkung, daß \mathcal{A} und \mathcal{B} reell sein müssen, aufgehoben wird. Mit den beiden delokalisierten, orthogonalen und zueinander konjugiert komplexen Orbitalen c und c^* [Gl. (6)] lautet die Wellen-

$$\begin{aligned} c &= (A + iB)/\sqrt{2} \\ c^* &= (A - iB)/\sqrt{2} \end{aligned} \quad (6)$$

funktion für S_2 $^1|cc^*\rangle$; γ_{cc^*} hat den Wert null. Tabelle 2 faßt alle drei Darstellungen der Wellenfunktionen, für die $\gamma_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = 0$ erfüllt ist, zusammen [20]. Abbildung 2 zeigt die schrittweise Herleitung der Wellenfunktionen sowie die Aufspaltung der Zustandsenergien, wenn man von den Konfigurationen, jeweils dargestellt in einem der drei ausgewählten Orbitalsätze, ausgeht. An der Form der Wellenfunktionen erkennt man, daß jeder der drei Singulett-Zustände mit gleichem Recht als „open-shell“ bezeichnet werden kann (in einer der drei Orbitalbasen hat die Wellenfunktion jeweils offensichtlichen „open-shell“-Charakter). Dies wird noch deutlicher, wenn man zu natürlichen Orbitalen als Basis übergeht.

Tabelle 2. Zustandswellenfunktionen und Energien eines perfekten Diradikals [a].

Zustand	Wellenfunktionen	Energien		
	lokalisierte Orbitale [b]	delokalisierte, reelle Orbitale	delokalisierte, konjugiert komplexe Orbitale	
S_2	$(1/\sqrt{2})[A^2 + B^2]\lvert\Sigma\rangle$	$(1/\sqrt{2})[a^2 + b^2]\lvert\Sigma\rangle$	$(1/\sqrt{2})[cc^* + c^*c]\lvert\Sigma\rangle$	$K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = K_{ab} + K'_{ab} = K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + K_{ab}$
S_1	$(1/\sqrt{2})[A^2 - B^2]\lvert\Sigma\rangle$	$(1/\sqrt{2})[ab + ba]\lvert\Sigma\rangle$	$(1/\sqrt{2})[c^*c + c^2c]\lvert\Sigma\rangle$	$K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} - K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = -K_{ab} + K_{ab} = -K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + K_{ab}$
S_0	$(1/\sqrt{2})[AB + BA]\lvert\Sigma\rangle$	$= (-1/\sqrt{2})[a^2 - b^2]\lvert\Sigma\rangle$	$= (i/\sqrt{2})[c^*c^2 - c^2c]\lvert\Sigma\rangle$	$-K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} + K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = -K_{ab} + K'_{ab} = K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} - K_{ab}$
T	$(1/\sqrt{2})[AB - BA]\lvert\Theta\rangle$	$= (1/\sqrt{2})[ab - ba]\lvert\Theta\rangle$	$= (i/\sqrt{2})[cc^* - c^*c]\lvert\Theta\rangle$	$-K'_{\mathcal{A}\mathcal{B}} - K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = -K_{ab} - K'_{ab} = -K_{\mathcal{A}\mathcal{B}} - K_{ab}$

[a] Die Energien sind bezogen auf E_0 [Gl. (3)]. Die verwendeten Orbitale sind gemäß (1) und (6) miteinander verknüpft. Für die Tripletwellenfunktionen ist $i = -1, 0, 1$. [b] Die vier aus lokalisierten Orbitale gebildeten Wellenfunktionen sind die in Abschnitt 2.3 verwendete Basis.

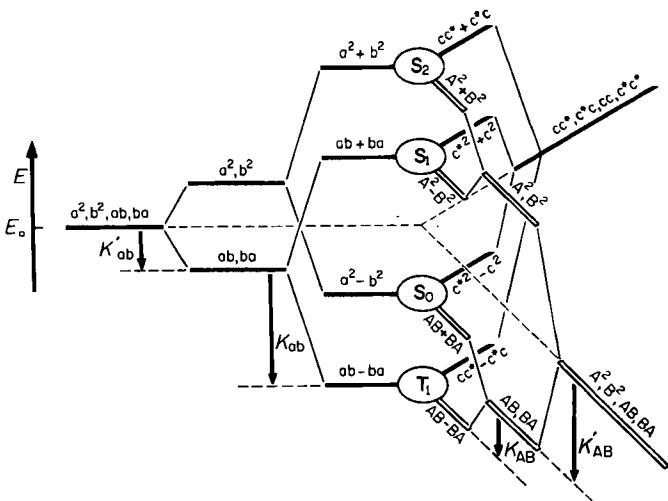


Abb. 2. Bestimmung der Energien und Wellenfunktionen eines perfekten Diradikals (Mitte) ausgehend von lokalisierten (rechts vorne), delokalisierten (links) und komplexen Orbitalen (rechts hinten) im Rahmen des 3×3 -CI-Modells. Siehe auch Abbildung 1 und Text.

Besetzungszahlen natürlicher Orbitale – ein Maß für den diradikaloiden Charakter: Die natürlichen Orbitale (NOs) eines elektronischen Systems sind definiert als diejenigen Orbitale, die die exakte Dichtematrix erster Ordnung (die Bindungsordnungs- und Ladungsdichtematrix) diagonalisieren. Diese Orbitale haben gebrochenzahlige Besetzungszahlen n_i (Orbital-„Ladungsdichten“) und verschwindende Wechselwirkungen („Bindungsordnungen“ zwischen Orbitalen). Die NOs eines elektronischen Zustands sind eindeutig definiert, wenn seine exakte Wellenfunktion bekannt ist. Alle Einelektronen-Eigenschaften eines Systems sind additiv, wenn sie durch die NOs n_i ausgedrückt werden [Gl. (7)].

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_i n_i \langle i | \hat{A} | i \rangle \quad (7)$$

In den Grundzuständen von closed-shell-Molekülen sind alle NO-Besetzungszahlen entweder nahe zwei, wodurch ein fast perfekt gekoppeltes Elektronenpaar beschrieben wird, oder nahe null. In Diradikalen oder Diradikaloiden gilt dies für alle NOs bis auf zwei, deren Besetzungszahlen nahe eins liegen, wodurch ein fast völlig ungekoppeltes Elektronenpaar (open-shell) beschrieben wird. Das Auftreten von zwei Besetzungszahlen nahe eins wurde als Kriterium für den diradikaloiden Charakter eines Systems vorgeschlagen^[17, 22].

Die NOs der Zustände S_0 , S_1 , S_2 und T eines perfekten Diradikals können im Rahmen des 3×3 -CI-Modells durch jedes Paar orthogonaler, reeller Orbitale α und β dargestellt werden (siehe Anhang). Für die Dichtematrizen ρ gilt (8).

$$\rho(S_0) = \rho(S_1) = \rho(S_2) = \rho(T) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Die Besetzungszahl eins für beide NOs in allen vier Zuständen zeigt klar deren „open-shell“- oder perfekte Diradikal-Natur. Die exakt gleichen Besetzungszahlen der beiden NOs sind der Grund dafür, daß die Basis für die NOs α und β völlig frei gewählt werden kann.

S_0 - S_1 -Berührung in perfekten Diradikalen: Die Bedingung für eine Entartung der S_0 - und S_1 -Zustände in perfekten Diradikalen ist $K'_{\alpha\beta} = K_{\alpha\beta}$, eine Bedingung, die nur von axialen Diradikalen erfüllt wird. Beispiele sind Atome wie O oder S, lineare Moleküle wie O₂, NH oder B₂H₂, geladene Ringmoleküle mit 4N- π -Elektronen in einem regulären Vieleck (7)^[21] und andere hochsymmetrische Diradikale wie Trimethylenmethan **8** (Schemata 2 und 3). In nichtlinearen Molekülen verhindert die Jahn-Teller-Verzerrung, daß die Gleichgewichtsgeometrie des S_0 -Zustands genau der hier betrachteten hochsymmetrischen Geometrie entspricht. In der Photochemie ist jedoch vor allem der S_1 -Zustand von Interesse, für den gerade die hochsymmetrische Geometrie sehr günstig ist.

In den meisten perfekten Diradikalen wird die Gleichheit von $K'_{\alpha\beta}$ und $K_{\alpha\beta}$ nicht durch Symmetrie erzwungen, so daß S_0 und S_1 um $2(K'_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta})$ (im allgemeinen einige zehn kcal/mol) aufgespalten sind. Beispiele hierfür sind **1–3** und die „antiaromatischen“ Diradikaloid-Geometrien, die entlang im Grundzustand verbotener, pericyclischer Reaktionswege auftreten, z. B. **4**. Obwohl die Energie des S_1 -Zustands bei diesen Geometrien ziemlich niedrig ist, ist die Energiedifferenz zum Grundzustand noch groß^[6–13, 19, 23]. Paar-Diradikale, die durch unendliche Streckung einer Einfachbindung, z. B. in H + H, entstehen, weisen die größte Energiedifferenz zwischen S_0 und S_1 auf. Sie ist gleich J_{AA} und beträgt gewöhnlich einige hundert kcal/mol. Dagegen wird K_{AB} null, so daß S_0 und T entartet sind. Für die Photochemie^[2, 10, 24] ist ein Vergleich solch „lockerer“ Geometrien (A und B weit voneinander entfernt, z. B. **3**) mit den entsprechenden „engen“ Anordnungen (z. B. **4**) sehr interessant: Bei „lockeren“ Geometrien ist E_0 negativer und J_{AB} kleiner, so daß K'_{AB} größer ist. Wenn keine zusätzlichen Änderungen auftreten, bevorzugen in einem perfekten Diradikal die Zustände S_0 und T – im Gegensatz zu S_1 und S_2 – „lockere“ Geometrien. Für S_1 und S_2 ist dann oft aufgrund cyclischer Konjugation eine „enge“ Anordnung günstiger. Im folgenden wird gezeigt werden, daß in Diradikaloiden eine S_0 - S_1 -Entartung oder -Fast-Entartung wahrscheinlicher ist als in perfekten Diradikalen.

2.3. Diradikalide

2.3.1. Allgemeines

„Diradikalide“ seien alle nicht-perfekten Diradikale^[25], d.h. alle jene, in denen für beliebige, reelle, orthogonale Orbitale α und β gilt: $\gamma_{\alpha\beta} \neq 0$ (Wechselwirkung) und/oder $\delta_{\alpha\beta} \neq 0$ (verschiedene Energie). Im vollständigen Funktionenraum, der bereits für das perfekte Diradikal verwendet wurde (Tabelle 2), erhält man als Hamilton-Matrix für die Singulettzustände den Ausdruck (9) (aus Tabelle 1 entnommen), wobei $E(T)$ die Energie des Tripletztzustands ist ($E(T) = E_0 - K'_{AB} - K_{AB}$), die durch Stö-

$$\begin{pmatrix} 1/\alpha^2 - \beta^2 & (E(T) + 2K'_{\alpha\beta}) & \delta_{\alpha\beta} & \gamma_{\alpha\beta} \\ 1/\alpha^2 + \beta^2 & \delta_{\alpha\beta} & E(T) + 2(K'_{\alpha\beta} + K_{\alpha\beta}) & \gamma_{\alpha\beta} \\ 1/\alpha\beta & \gamma_{\alpha\beta} & \gamma_{\alpha\beta} & E(T) + 2K_{\alpha\beta} \end{pmatrix} \quad (9)$$

rungen natürlich beeinflußt wird. Für die Betrachtung von Energiedifferenzen ist dies aber ohne Belang. Die durch Diagonalisierung bestimmten Wellenfunktionen $|S_0\rangle$, $|S_1\rangle$ und $|S_2\rangle$ haben die allgemeine Form (10), und die Dichtematrizen sind durch (11) gegeben. Ihre Herleitung findet sich in Anhang 2. In Anhang 3 wird die graphische Bestimmung der Zustandsenergien gezeigt. Durch Diagonalisierungen von $p(S_i)$ erhält man die Besetzungszahlen n_i und n_{ii} der beiden natürlichen Orbitale [Gl. (I2)].

$$|S_i\rangle = C_{i,-}^{-1} |S^2 - \delta^2\rangle + C_{i,+}^{-1} |S^2 + \delta^2\rangle + C_{i,0}^{-1} |S\delta\rangle \quad (10)$$

$i=0, 1, 2$

$$p(S_i) = \begin{pmatrix} 1+2C_{i,+}C_{i,-} & 2C_{i,0}C_{i,+} \\ 2C_{i,0}C_{i,+} & 1-2C_{i,+}C_{i,-} \end{pmatrix} \quad (11)$$

$$n_{i,ii} = 1 \pm 2C_{i,+}\sqrt{1-C_{i,+}^2} \quad (12)$$

Während in einem perfekten Diradikal ($\delta_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta} = 0$) für jede beliebige Orbitalbasis (also für jeden Wert von $\gamma_{\alpha\beta}$) $n_i = n_{ii} = 1$ gilt, nähert man sich mit zunehmender Störung ($\delta_{\alpha\beta}^2 + \gamma_{\alpha\beta}^2$) dem „closed-shell-Grenzfall“ mit $n_i = 2$, $n_{ii} = 0$ ^[26]. Der allmähliche Übergang von der perfekten Diradikal-Struktur zur gewöhnlichen „closed-shell“-Anordnung zeigt klar, daß durch Einführung geeigneter Störungen ein kontinuierlicher Übergang von einem Diradikal über ein Diradikloid möglicherweise bis zu einem gewöhnlichen Molekül erreicht werden kann. Die physikalische Bedeutung der Störparameter $\delta_{\alpha\beta}$ und $\gamma_{\alpha\beta}$ soll nun untersucht werden.

Gemäß der Definition in Tabelle 1 ist $\delta_{\alpha\beta}$ ein Maß für die Energiedifferenz der Orbitale α und β , $\gamma_{\alpha\beta}$ ein Maß für ihre Wechselwirkung. Die Bedeutung dieser Größen hängt von der Wahl des Orbitalpaars α und β ab. Die Summe ($\delta_{\alpha\beta}^2 + \gamma_{\alpha\beta}^2$) ist invariant bezüglich dieser Wahl, so daß man für jede Störung eine Basis wählen kann, die $\delta_{\alpha\beta}$ verschwinden läßt, und eine andere Basis, für die $\gamma_{\alpha\beta}$ verschwindet; aber im allgemeinen entsprechen diese Basen weder den vollständig lokalisierten Orbitalen A, B, noch den vollständig delokalisierten Orbitalen a, b.

Da man jedoch bevorzugt mit den Orbitalen A, B oder a, b arbeiten wird, muß man die Existenz zweier unabhängiger Störparameter δ und γ akzeptieren, wobei sich aber eine Vereinfachung aus $\gamma_{AB} = \gamma_{ab} = 0$ ergibt. Wie im Anhang gezeigt wird, besteht zwischen den beiden Störparametern in den Orbitalbasen A, B bzw. a, b der Zusammenhang (13).

$$\delta_{AB} = \gamma_{ab}, \quad \gamma_{AB} = \delta_{ab} \quad (13)$$

An um 90° verdrilltem Ethylen als Beispiel eines perfekten Diradikals soll die physikalische Bedeutung dieser Größen erläutert werden; dazu werden zwei Arten von Störungen eingeführt: Rückkehr zur Planarität und Pyramidalisierung an einem der beiden Kohlenstoffatome.

In Schema 1 sind die Orbitalpaare A, B und a, b bei der Geometrie des perfekten Diradikals 1 gezeigt. Die Energien der beiden lokalisierten Orbitale sind gleich ($\delta_{AB} = 0$), und es gibt keine Wechselwirkung zwischen ihnen ($\gamma_{AB} = 0$). Gleches gilt für die delokalisierten Orbitale ($\delta_{ab} = \gamma_{ab} = 0$). Beim Übergang von 1 zu planarem Ethylen bleiben die Energien der lokalisierten Orbitale A und B

gleich ($\delta_{AB} = 0$), aber es wird eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ($\gamma_{AB} \neq 0$). Geht man dagegen von den delokalisierten Orbitalen a und b aus, wird $\delta_{ab} \neq 0$ (ein Orbital entwickelt sich zum HOMO, das andere zum LUMO von planarem Ethylen), während weiterhin $\gamma_{ab} = 0$ gilt, da a und b nicht wechselwirken.

Pyramidalisierung eines Kohlenstoffatoms in 1 führt zu lokalisierten Orbitalen unterschiedlicher Energie ($\delta_{AB} \neq 0$), die aber aufgrund von Symmetrie nicht wechselwirken können ($\gamma_{AB} = 0$), während die Energien der delokalisierten Orbitale gleich bleiben ($\delta_{ab} = 0$; die Orbitale sind gleichmäßig auf beide Kohlenstoffatome verteilt). Da die Orbitale a und b gleiche Koeffizienten an beiden Zentren haben (Schema 1) und daher nicht den üblichen kanonischen Orbitalen für ein an einem Zentrum pyramidalisiertes Ethylen 1 mit unterschiedlichen Koeffizienten an den beiden Kohlenstoffatomen entsprechen, ist jedoch $\gamma_{ab} \neq 0$. Werden beide Geometrieänderungen zugleich durchgeführt, sind δ_{AB} , γ_{AB} , δ_{ab} und γ_{ab} von null verschieden.

Es sei darauf hingewiesen, daß im perfekten Diradikal 1 und in seiner teilweise planarisierten Form die delokalisierten Orbitale a und b identisch mit den üblichen kanonischen MOs sind. In pyramidalisierten Formen hingegen entsprechen die kanonischen MOs den lokalisierten Orbitalen A und B, jedoch nur solange die Geometrie orthogonal bleibt. In den übrigen Fällen sind sie weder mit a, b noch mit A, B identisch. Die von quantenchemischen Rechenprogrammen normalerweise gelieferten, kanonischen MOs können mit dem im Anhang beschriebenen Algorithmus in die Orbitale A, B oder a, b umgewandelt werden.

Diradikaloide lassen sich sinnvoll in drei Kategorien einteilen:

1. Homosymmetrische Diradikaloide: Für sie gilt $\delta_{AB} = \gamma_{ab} = 0$ und $\gamma_{AB} = \delta_{ab} \neq 0$, d.h. die lokalisierten Orbitale haben gleiche Energie, aber sie wechselwirken. Ethylen bei einem von 90° verschiedenen Torsionswinkel ist ein Beispiel dafür.

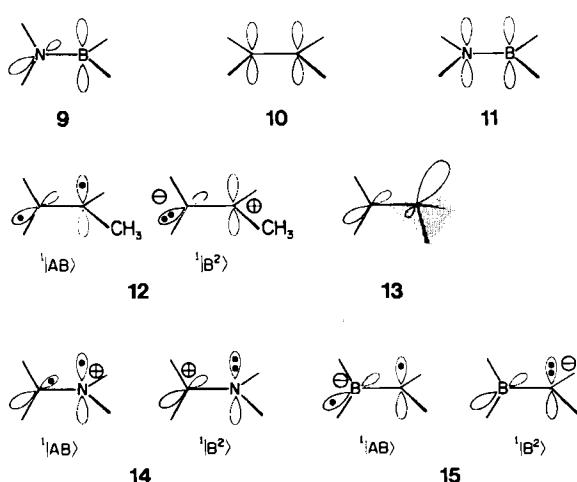
2. Heterosymmetrische Diradikaloide: Für sie gilt $\delta_{AB} = \gamma_{ab} \neq 0$ und $\gamma_{AB} = \delta_{ab} = 0$, d.h. die lokalisierten Orbitale haben verschiedene Energien, aber sie wechselwirken nicht. Beispiele sind um 90° verdrilltes, einfach pyramidalisiertes Ethylen oder um 90° verdrilltes Propen.

3. Nichtsymmetrische Diradikaloide: Für sie gilt $\delta_{AB} = \gamma_{ab} \neq 0$ und $\gamma_{AB} = \delta_{ab} \neq 0$, d.h. die lokalisierten Orbitale haben verschiedene Energien und wechselwirken. Ein Beispiel dafür ist Propen bei einer von 90° verschiedenen Verdrillung um die Doppelbindung.

Diese Definitionen stehen nicht in Widerspruch zu der sonst üblichen Definition von Diradikaloiden als Diradikal-ähnlichen Spezies, bei denen die kanonischen nicht-bindenden MOs verschiedene Energien haben. Man beachte, daß der in^[1] vorgeschlagene Gebrauch der Begriffe homosymmetrisch und heterosymmetrisch dem unseren ähnlich, aber nicht mit ihm identisch ist.

Eine ausreichend große Störung des untersuchten Zweielektronen-Zweiorbitale-Systems wird zu einer so großen Abweichung von einem perfekten Diradikal führen, daß sich für den Grundzustand als NO-Besetzungszahlen $n_i \approx 2$ und $n_{ii} \approx 0$ ergeben. Ein solches System würde üblicherweise nicht mehr als Diradikloid betrachtet. Beispiele sind verdrilltes Aminoboran 9 mit großem δ_{AB} , planares Ethylen 10 mit großem γ_{AB} oder planares Aminoboran 11

mit großem δ_{AB} und großem γ_{AB} . Derartige Spezies können als Diradikale betrachtet werden, wenn sie sich in den elektronischen Zuständen S_1 oder T mit $n_i \approx n_{ii} \approx 1$ befinden.



Schema 4. Diradikaloide.

Im folgenden werden ausschließlich die vollständig lokalisierten Orbitale A und B als Basis verwendet, ohne daß die Indizes A und B explizit angegeben werden. ${}^1|A^2\rangle$ und ${}^1|B^2\rangle$ werden als „hole-pair“- und ${}^1|AB\rangle$ sowie ${}^3|AB\rangle$ als „dot-dot“-Strukturen bezeichnet (Schema 4). Für ein homosymmetrisches Diradikaloid können durch die Substitutionen ${}^1|A^2 - B^2\rangle \rightarrow {}^1|ab\rangle$, ${}^1|AB\rangle \rightarrow {}^1|a^2 - b^2\rangle$, $K'_{AB} \rightarrow K_{ab}$, $K_{AB} \rightarrow K'_{ab}$, $\delta_{AB} \rightarrow \gamma_{ab}$ und $\gamma_{AB} \rightarrow \delta_{ab}$ alle Ergebnisse in der Darstellung der delokalisierten Orbitale a, b formuliert werden (man kann diese Behauptung an den Hamilton-Matrizen in (14) und (19) überprüfen). Diese Basis ist die üblichere bei der Beschreibung homosymmetrischer Diradikaloide.

2.3.2. Homosymmetrische Diradikaloide

Im allgemeinen können zwei wechselwirkende ($\gamma \neq 0$), orthogonale Orbitale nicht vollständig lokalisiert sein, sondern entsprechen meist Löwdin-orthogonalisierten Orbitalen. Dies bedeutet beispielsweise, daß ein Orbital, das hauptsächlich am Atom 1 lokalisiert ist, auch kleine Beiträge von Funktionen der Zentren 2 (3, 4, ...) enthält.

Die Hamilton-Matrix für die Singulettzustände eines homosymmetrischen Diradikaloids hat die blockdiagonale Form (14).

$$\begin{array}{c} {}^1|A^2 - B^2\rangle \\ {}^1|A^2 + B^2\rangle \\ {}^1|AB\rangle \end{array} \begin{pmatrix} E(T) + 2K' & 0 & 0 \\ 0 & E(T) + 2(K' + K) & \gamma \\ 0 & \gamma & E(T) + 2K \end{pmatrix} \quad (14)$$

Daher beschreibt die antisymmetrische Wellenfunktion ${}^1|A^2 - B^2\rangle$ weiterhin einen Eigenzustand. Sie entspricht ${}^1|ab\rangle$ und damit dem einfach angeregten Zustand S_1 . Die beiden symmetrischen Funktionen ${}^1|AB\rangle$ und ${}^1|A^2 + B^2\rangle$ dagegen mischen und ergeben so den Grundzustand S_0 und den doppelt angeregten Zustand S_2 . (Mit antisymmetrisch bzw. symmetrisch wird das Verhalten der Funktionen bei der Einwirkung von Symmetrioperatoren charakterisiert.) Wenn man die Vorzeichen der Orbitale so wählt, daß $\gamma < 0$ ist, dann ist S_0 durch die positive und S_2 durch die negative Linearkombination der beiden Funktionen gegeben. Die Energien der Singulettzustände sind durch die Ausdrücke (15) gegeben; ein Beispiel für ihre Abhängigkeit von γ ist in Abbildung 3a dargestellt. Die resultierenden Wellenfunktionen sind in (16) zusammengefaßt, wobei α [Gl. (17)] ein Parameter ist, der die Mischung von ${}^1|AB\rangle$ und ${}^1|A^2 + B^2\rangle$ als Folge der Störung γ beschreibt, deren Stärke durch das Verhältnis $|\gamma/K'|$ bestimmt ist. Für $\gamma = 0$ sind die Zustände S_0 und S_2 , beschrieben durch ${}^1|AB\rangle$ bzw. ${}^1|A^2 + B^2\rangle$, gerade die eines perfekten Diradikals. Für den Grenzfall eines sehr großen negativen γ wird $\alpha = -\pi/4$. Der Zustand S_0 wird dann durch die Wellenfunktion $|S_0\rangle = ({}^1|AB\rangle + {}^1|A^2 + B^2\rangle)/\sqrt{2}$ oder ${}^1|b^2\rangle$ beschrieben, d.h. durch das einfache MO-Bild für den Grundzustand eines Moleküls mit doppelt besetztem, bindendem MO.

$$\begin{aligned} E(S_2) &= E(T) + K' + 2K + \sqrt{K'^2 + \gamma^2} \\ E(S_1) &= E(T) + 2K' \\ E(S_0) &= E(T) + K' + 2K - \sqrt{K'^2 + \gamma^2} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} |S_2\rangle &= \cos \alpha {}^1|A^2 + B^2\rangle + \sin \alpha {}^1|AB\rangle \\ |S_1\rangle &= {}^1|A^2 - B^2\rangle \\ |S_0\rangle &= -\sin \alpha {}^1|A^2 + B^2\rangle + \cos \alpha {}^1|AB\rangle \end{aligned} \quad (16)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \arctan \frac{\gamma}{K'} \quad (17)$$

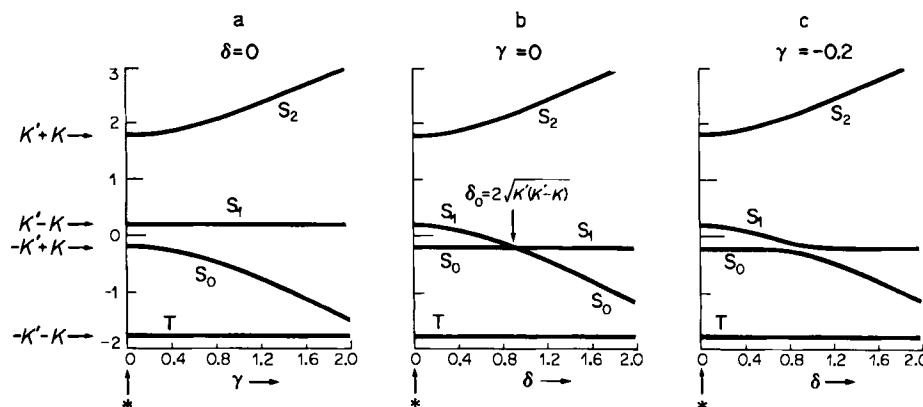


Abb. 3. Energien der Singulett- und Tripletztzustände von Diradikaloiden im Rahmen des 3×3 -Cl-Modells als Funktionen von δ und/oder γ . In willkürlich gewählten Energieeinheiten ist $K = 0.8$ und $K' = 1.0$. Der Stern kennzeichnet jeweils den Grenzfall des perfekten Diradikals ($\delta = \gamma = 0$). a) homosymmetrisches, b) heterosymmetrisches, c) nichtsymmetrisches Diradikaloid.

In allen vier Zuständen des homosymmetrischen Diradikalooids sind die natürlichen Orbitale identisch mit den delokalisierten Orbitalen a und b . Mit $\gamma < 0$ ergeben sich ihre Besetzungszahlen aus Gleichung (12) nach einigen mathematischen Umformungen in der Formulierung von (18). Aus (18) ist sowohl ersichtlich, daß mit zunehmender Störung $|\gamma|/K'$ das perfekte Diradikal ($n_a = n_b = 1$) allmählich in ein gewöhnliches Molekül ($n_a \approx 2$, $n_b \approx 0$) übergeht, als auch daß der „open-shell“-Charakter des einfach angeregten Zustands S_1 von der Störung unabhängig ist. Aus (15) folgt, daß jede Störung γ die Energielücke zwischen S_0 und S_1 nur vergrößern kann, und tatsächlich wird diese Lücke sehr schnell größer, wenn man sich in 1 von einer Verdrillung um 90° entfernt, in 2 von der quadratischen zu einer Rechtecksgeometrie übergeht oder in einem Radikalpaar den Abstand zwischen den Radikalzentren verkleinert.

$$\begin{aligned} n_a(S_0) = n_b(S_2) = \\ n_a(S_0) = n_a(S_2) = \end{aligned} = 1 \pm \sin 2\alpha = 1 \pm [1 + (K'/\gamma)^2]^{-1/2}, \quad (18)$$

$$n_a(S_1) = n_b(S_1) = n_a(T) = n_b(T) = 1$$

Mit wachsendem $|\gamma|$ wird S_0 relativ zu T stabilisiert, bis für $|\gamma| = 2\sqrt{K(K+K')}$ Entartung auftritt. Für noch größere Werte von $|\gamma|$ ist S_0 energieärmer als T. Ein anschauliches Beispiel dafür, wie sich eine Variation von γ auf die S_0 -T-Separation auswirkt, sind die $\pi,\pi-1,3$ -Diradikale 5. Hier enthält γ zwei entgegengesetzte Beiträge, die sich nahezu aufheben können, deren relatives Gewicht aber empfindlich vom CCC-Bindungswinkel abhängt^[27]. Ist S_0 schließlich deutlich energieärmer als T, so liegt ein System vor, das – zumindest in seinem Grundzustand – von den meisten Chemikern nicht mehr als Diradikaloïd bezeichnet würde.

2.3.3. Heterosymmetrische Diradikaloide

Die Hamilton-Matrix für die Singulettzustände hat die blockdiagonale Form (19), und die „dot-dot“-Struktur $^1|AB\rangle$ mit jeweils einem Elektron in den beiden lokalisierten Orbitalen bleibt eine Eigenfunktion. Die negative Linearkombination $|1\rangle$ (20) der „hole-pair“-Wellenfunktionen $^1|A^2 - B^2\rangle$ und $^1|A^2 + B^2\rangle$ entspricht einem energieärmeren, die positive $|2\rangle$ (20) einem entgegengesetzt polarisierten, energiereicherem Zustand (S_2). Die Energien der Singulettzustände sind durch (22) gegeben; ein Beispiel für ihre Abhängigkeit vom Störparameter δ ist in Abbildung 3b dargestellt. Je nach der relativen Größe von K' , K und δ be-

$$\begin{pmatrix} ^1|A^2 - B^2\rangle & E(T) + 2K' & \delta & 0 \\ ^1|A^2 + B^2\rangle & \delta & E(T) + 2(K' + K) & 0 \\ ^1|AB\rangle & 0 & 0 & E(T) + 2K \end{pmatrix} \quad (19)$$

$$|2\rangle = \cos \beta \ ^1|A^2 + B^2\rangle + \sin \beta \ ^1|A^2 - B^2\rangle \quad (20)$$

$$|1\rangle = -\sin \beta \ ^1|A^2 + B^2\rangle + \cos \beta \ ^1|A^2 - B^2\rangle$$

$$\beta = \frac{1}{2} \arctan \frac{\delta}{K} \quad (21)$$

$$E(S_2) = E(T) + 2K' + K + \sqrt{K^2 + \delta^2} = E(|2\rangle) \quad (22)$$

$$E(S_0), E(S_1) = \begin{cases} E(T) + 2K' + K - \sqrt{K^2 + \delta^2} = E(|1\rangle) \\ E(T) + 2K \end{cases}$$

schreibt $|1\rangle$ den S_0 - und $^1|AB\rangle$ den S_1 -Zustand bzw. umgekehrt. Der in (20) verwendete Parameter β ist gemäß (21) ein Maß für die durch die Störung δ/K (zur Erinnerung: Es gilt immer $\delta \geq 0$) hervorgerufene Mischung von $^1|A^2 - B^2\rangle$ und $^1|A^2 + B^2\rangle$. Für $\delta = 0$ ist $\beta = 0$, d. h. die Funktionen mischen nicht, und die Zustandswellenfunktionen entsprechen denen eines perfekten Diradikals. Für sehr große δ gilt $\beta = \pi/4$, und die Funktion $|1\rangle$ wird dann durch $(^1|A^2 - B^2\rangle - ^1|A^2 + B^2\rangle)/\sqrt{2} = ^1|B^2\rangle$, die Funktion $|2\rangle$ durch $^1|A^2\rangle$ beschrieben. Dieser Vorgang läßt sich als Polarisierung der „hole-pair“-Wellenfunktionen $^1|A^2 + B^2\rangle$ und $^1|A^2 - B^2\rangle$ in Richtung der individuellen „hole-pair“-Strukturen $^1|A^2\rangle$ und $^1|B^2\rangle$ deuten. In diesem Grenzfall ist die einfache MO-Beschreibung des Grundzustands eines gewöhnlichen Moleküls mit beiden Elektronen im energetisch tiefer liegenden Orbital B zutreffend; MO- und VB-Beschreibung sind hier identisch. Man beachte, daß nicht δ als Maß für den Unterschied in den Elektronegativitäten von A und B allein den Polarisierungsgrad bestimmt, sondern daß er vom Verhältnis δ/K abhängt; d. h. je größer K wird, desto größer muß auch der Elektronegativitätsunterschied werden, um einen bestimmten Polarisierungsgrad zu erreichen. In allen vier elektronischen Zuständen eines heterosymmetrischen Diradikalooids sind die natürlichen Orbitale mit den lokalisierten Orbitalen A und B identisch. Ihre Besetzungszahlen ergeben sich aus Gleichung (12) zu

$$\begin{aligned} n_B(|1\rangle) = n_A(|2\rangle) = \\ n_A(|1\rangle) = n_B(|2\rangle) = \end{aligned} = 1 \pm \sin 2\beta = 1 \pm [1 + (K/\delta)^2]^{-1/2} \quad (23)$$

$$n_A(^1|AB\rangle) = n_B(^1|AB\rangle) = n_A(T) = n_B(T) = 1$$

Aus (23) läßt sich wie zuvor aus (18) der allmähliche Übergang von einem perfekten Diradikal ($n_B = n_A = 1$) zu einem gewöhnlichen Molekül ($n_B \approx 2$, $n_A \approx 0$) infolge zunehmender Störung (δ/K) sowie der „open-shell“-Charakter des durch die Funktion $^1|AB\rangle$ beschriebenen Zustands auch im stark gestörten System (vgl. Charge-Transfer-Diradikale und TICT-Zustände, Abschnitt 4.3) ablesen. Die Bedeutung des Verhältnisses δ/K für den Polarisierungsgrad wird z. B. bei 1, einem Diradikal mit kleinem K (und damit gemäß (4) fast-entarteten Zuständen S_1 und S_2) deutlich. Hier führt bereits eine schwache Störung δ , etwa die Pyramidalisierung eines C-Atoms oder die Nähe einer Ladung, zu einer im wesentlichen vollständigen Polarisierung von $^1|A^2 + B^2\rangle$ und $^1|A^2 - B^2\rangle$ in Richtung von $^1|A^2\rangle$ und $^1|B^2\rangle$. Diese leichte Polarisierbarkeit von verdrilltem Ethylen im S_1 -Zustand ist schon länger bekannt^[28]. Für ein Diradikal mit großem K ist eine sehr viel größere Energiedifferenz zwischen A und B erforderlich, um einen ähnlichen Polarisierungsgrad zu erreichen. In einem axialen Diradikal ($K = K'$ und daher gemäß (4) entartete Zustände S_0 und S_1) ist die vollständige Polarisierung von $^1|A^2 + B^2\rangle$ und $^1|A^2 - B^2\rangle$ auch bei energetisch sehr verschiedenen Orbitalen A und B nur schwer zu erreichen: Beim Übergang vom linearen zum gewinkelten :CH₂ bleibt das p-Orbital A unverändert, während B durch zunehmenden s-Charakter sehr stark stabilisiert wird; dennoch ist bekannt^[29], daß der S_0 -Zustand auch beim stark gewinkelten :CH₂ durch eine beträchtliche Mischung von $^1|A^2\rangle$ und $^1|B^2\rangle$ beschrieben wird. Einige seltene Fälle von S_0 -S₁-Berührungen für Diradikaloide mit Geometrien relativ niedriger Symmetrie sind

bereits bekannt^[17a,30]. Sie lassen sich in der hier verwendeten Terminologie durch eine geeignete Wahl der Störung δ/K verstehen.

Ausgehend von einem beliebigen, perfekten Diradikal mit $K' > K$ läßt sich durch eine geeignet gewählte Störung δ eine Entartung von S_0 und S_1 erzwingen. Damit wird es möglich, gezielt Systeme zu entwerfen, bei denen sich die Hyperflächen von S_0 und S_1 berühren oder fast berühren. Die Bedeutung dieser Tatsache für die Photochemie wurde erst vor relativ kurzer Zeit erkannt^[31]. Die S_0 - S_1 -Entartung tritt genau dann auf, wenn

$$\delta = \delta_0 = 2\sqrt{K'(K' - K)} \quad (24)$$

Diese Bedingung schließt auch die Grenzfälle eines gestörten, axialen Diradikals ($K = K' \Rightarrow \delta_0 = 0$) und eines gestörten Paar-Diradikals ($K = 0 \Rightarrow \delta_0 = 2K' = J_{AA}$) ein. Aus (24) läßt sich eine sinnvolle Unterscheidung heterosymmetrischer Diradikaloide ableiten: 1. schwach heterosymmetrische mit $\delta < \delta_0$; 2. stark heterosymmetrische mit $\delta > \delta_0$; 3. kritisch heterosymmetrische mit $\delta = \delta_0$. Anhand von Abbildung 3b sollen diese drei Klassen nun getrennt diskutiert werden.

1. Schwach heterosymmetrische Diradikaloide: Für $\delta < \delta_0$ wird der Zustand S_0 ähnlich wie in einem perfekten Diradikal durch die Struktur $^1|AB\rangle$ beschrieben, während der Zustand S_1 eine Mischung der „hole-pair“-Strukturen $^1|A^2\rangle$ und $^1|B^2\rangle$ ist, in der die Struktur $^1|B^2\rangle$ dominiert. Diese Beschreibung ist üblicherweise bei ungeladenen Diradikaloiden gültig, da dort die „dot-dot“-Struktur keine Formalladungstrennung beinhaltet (sie wird deshalb oft auch als kovalent bezeichnet), während die „hole-pair“-Strukturen $^1|A^2\rangle$ und $^1|B^2\rangle$ eine Ladungstrennung erfordern und daher oft zwitterionisch genannt werden. Beispiele sind 13 oder Systeme mit um 90° verdrillter, unsymmetrisch substituierter Doppelbindung wie 12.

2. Stark heterosymmetrische Diradikaloide: Für $\delta > \delta_0$ beschreibt die Struktur $^1|AB\rangle$ den S_1 -Zustand, während nun der S_0 -Zustand eine Mischung der „hole-pair“-Strukturen $^1|A^2\rangle$ und $^1|B^2\rangle$ ist, in der die – verglichen mit $^1|A^2\rangle$ – energetisch sehr viel tiefer liegende Struktur $^1|B^2\rangle$ dominiert. Wenn die Heterosymmetrie sehr ausgeprägt ist (großes δ), besetzen die beiden Elektronen im S_0 -Zustand fast ausschließlich das Orbital B und werden daher oft auch als einsames Elektronenpaar bezeichnet. Für einen Wert δ größer als $2\sqrt{K'(K' + K)}$ ist der S_0 -Zustand dann meistens weit energieärmer als der T-Zustand. Daher werden stark heterosymmetrische Diradikaloide zumindest in ihrem Grundzustand normalerweise überhaupt nicht mehr als Diradikaloide betrachtet. Wenn die „hole-pair“-Struktur $^1|B^2\rangle$ eine Formalladungstrennung beinhaltet, spricht man häufig von Zwitterionen oder Ionenpaaren mit einer positiven Ladung am Zentrum des Orbitals A und einer negativen an dem des Orbitals B. Wirklich große Werte für δ treten jedoch nur in Systemen auf, in denen die „dot-dot“-Struktur $^1|AB\rangle$ zwitterionisch ist (negative Formalladung am Zentrum des Orbitals A, positive am Zentrum von B), die „hole-pair“-Struktur $^1|B^2\rangle$ dagegen nicht. Sowohl Ladungstrennung als auch räumlich getrennte, ungepaarte Elektronen sind dann die Charakteristika des S_1 -Zustands, für den die Bezeichnung Charge-Transfer-Diradikaloid vorgeschlagen wurde. Beispiele für stark heterosymmetri-

sche Diradikaloide sind Moleküle mit nicht-wechselwirkenden Donor-Acceptor-Paaren wie das um 90° verdrillte Aminoboran 9 und die TICT-Zustände von Verbindungen wie *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril, die in Abschnitt 4.3 besprochen werden.

3. Kritisch heterosymmetrische Diradikaloide: Für $\delta = \delta_0$ sagt das einfache Modell eine S_0 - S_1 -Entartung voraus, die interessante Folgen für die Photochemie und Photophysik solcher Systeme haben sollte. Die „dot-dot“-Struktur $^1|AB\rangle$ und die negative Linearkombination der „hole-pair“-Wellenfunktionen $^1|A^2 + B^2\rangle$ und $^1|A^2 - B^2\rangle$, die recht gut durch $^1|B^2\rangle$ approximiert werden kann, haben hier die gleiche Energie. Dies ist besonders leicht möglich, wenn weder $^1|AB\rangle$ noch $^1|B^2\rangle$ eine Formalladungstrennung beinhalten, sondern sich nur in der Translokation der Formalladung, die entweder positiv wie in 14 oder negativ wie in 15 sein kann, unterscheiden. Daher sind in geladenen Diradikaloiden S_0 - S_1 -Entartungen besonders wahrscheinlich.

Damit ergibt sich eine einfache Vorschrift, um die S_0 - S_1 -Lücke in einem perfekten Diradikal zu minimieren: Man destabilisiere das Orbital A oder stabilisiere das Orbital B, bis die Energien der Strukturen $^1|AB\rangle$ und $^1|B^2\rangle$ etwa gleich sind.

2.3.4. Nichtsymmetrische Diradikaloide

Die Hamilton-Matrix für die Singulettzustände hat die Form (25). Die daraus ableitbaren expliziten Ausdrücke für die Zustandsenergien sind jedoch für qualitative Diskussionen nicht sehr instruktiv. Daher empfiehlt es sich, die Lösungen für E aus der Beziehung (26) graphisch zu bestimmen (siehe Anhang 3). Dort wird auch gezeigt, daß S_0 und S_1 nur für $\gamma = 0$ entartet sein können. Abbildung 4 gibt die Abhängigkeit der Differenzen ($E(S_i) - E(T)$) von δ und γ für bestimmte, konstante Werte K' und K wieder.

$$\begin{pmatrix} ^1|A^2 - B^2\rangle & E(T) + 2K' & \delta & 0 \\ ^1|A^2 + B^2\rangle & \delta & E(T) + 2(K' + K) & \gamma \\ ^1|AB\rangle & 0 & \gamma & E(T) + 2K \end{pmatrix} \quad (25)$$

$$[E - E(T) - 2K' - K]^2 - \delta^2 - K^2 = 2(K - K')\gamma^2/[E - E(T) - 2K] + \gamma^2 \quad (26)$$

Für ein gestörtes, axiales Diradikal ($K = K'$) als Spezialfall eines nichtsymmetrischen Diradikaloids haben die Zustandsenergien die einfache Form (27). Man erkennt, daß durch die Störung die Entartung von S_0 und S_1 aufgehoben wird. Die Wellenfunktionen lassen sich in der Matrix-Darstellung (28) angeben, wobei die Parameter α und β gemäß (29) definiert sind.

$$\begin{aligned} E(S_2) &= E(T) + 3K + \sqrt{K^2 + \delta^2 + \gamma^2} \\ E(S_1) &= E(T) + 2K \\ E(S_0) &= E(T) + 3K - \sqrt{K^2 + \delta^2 + \gamma^2} \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{pmatrix} |S_2\rangle \\ |S_1\rangle \\ |S_0\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \sin \beta & \cos \beta & \sin \alpha \sin \beta \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \\ \cos \alpha \cos \beta & -\sin \beta & \sin \alpha \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ^1|A^2 - B^2\rangle \\ ^1|A^2 + B^2\rangle \\ ^1|AB\rangle \end{pmatrix} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \arctan \frac{\gamma}{\delta} \\ \beta &= \frac{1}{2} \arctan \frac{\sqrt{\delta^2 + \gamma^2}}{K} \end{aligned} \quad (29)$$

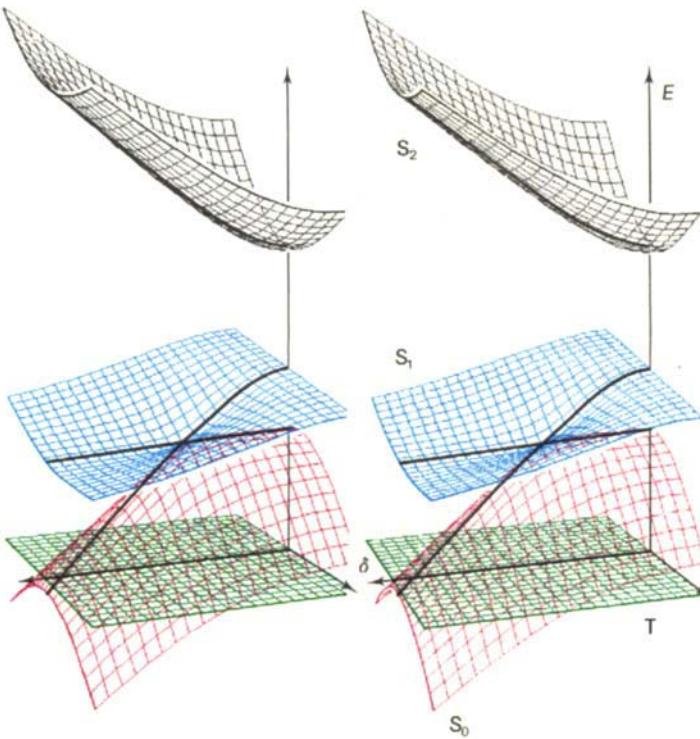


Abb. 4. Graphische Darstellung der Energiedifferenzen zwischen den Zuständen S_0 (rot), S_1 (blau) und S_2 (schwarz) und dem Zustand T (grün) eines Diradikaloids als Funktionen von δ und γ im Rahmen des 3×3 -Cl-Modells. Der Ursprung des Koordinatensystems entspricht dem Grenzfall des perfekten Diradikals. In willkürlich gewählten Energieeinheiten ist $K = 1.0$ und $K' = 1.5$.

Im Grenzfall $\delta = 0$ (homosymmetrisches Diradikaloid) bleiben die S_1 - und S_2 -Zustände unpolarisiert, wenn γ von großen negativen zu großen positiven Werten verändert wird, wie es beispielsweise bei der *cis/trans*-Isomerisierung von Ethylen der Fall ist. Sobald $\delta \neq 0$ wird (nichtsymmetrisches Diradikaloid), werden die Zustände polarisiert, da $^1|A^2 + B^2\rangle$ und $^1|A^2 - B^2\rangle$ mischen. Wenn der Wert von δ etwa dem der S_1 - S_2 -Aufspaltung bei $\gamma = 0$ (d. h. $2K$ im gegebenen Modell) entspricht, erhält man nur für sehr kleine Werte von γ eine große Ladungsverschiebung. In Ethylen ist die S_1 - S_2 -Lücke bei einer Verdrillung um 90° sehr klein ($K \approx 0$). Daher tritt, solange δ klein ist, die Polarisierung der S_1 - und S_2 -Zustände sehr plötzlich auf und verschwindet wieder, wenn sich der Wert von γ etwas von null entfernt („sudden Polarization“^[28]). Dagegen wird in Paar-Diradikalen mit großem δ und in Diradikalen mit großem K für beliebige Werte von δ bei Variation von γ diese Polarisierung sehr viel langsamer auf- und abgebaut. Aus Abbildung 4 läßt sich folgern, daß für die Suche nach Diradikaloïden mit kleiner S_0 - S_1 -Lücke die Kriterien $\delta \rightarrow \delta_0$ und $\gamma \rightarrow 0$ nützlich sind.

2.4. Potentialhyperflächen

Zur Klassifizierung und zum Vergleich verschiedener Diradikaloid-Typen für eine bestimmte Wahl von K' und K reichen die in Abbildung 4 gezeigten Energiedifferenzen ($E(S_i) - E(T)$) aus. Doch gilt dies nicht mehr, wenn für die Photochemie relevante Aussagen über die Form der Potentialhyperfläche eines Diradikaloids in Abhängigkeit von

seiner Geometrie und Umgebung gemacht werden sollen. Vielmehr muß dann die Referenzenergie $E(T)$ als Funktion der Molekülgeometrie und der Umgebungseinflüsse ausgedrückt werden. Ausgehend von nichtorthogonalen Atomorbitalen A und B soll dies nun am Beispiel eines Systems mit einer verdrillten Doppelbindung illustriert werden.

Im Rahmen des Zweielektronen-Zweiorbitale-Modells erhält man für $E(T)$ Gleichung (30), in der E_T^0 für die Triplet-Energie bei orthogonaler Anordnung ($\gamma = 0$) steht [Gl. (31)]. K_{AB}^0 und K_{AB}' beziehen sich ebenfalls auf diese Geometrie (siehe auch Anhang 3).

$$E(T) = \frac{1}{1 - S_{AB}^2} (h_{AA} + h_{BB} + \frac{J_{AA} + J_{BB}}{2} - 2K_{AB}' - K_{AB} - 2h_{AB}S_{AB}) \\ = E_T^0 + \frac{1}{1 - S_{AB}^2} [(h_{AA} - h_{AA}^0) + (h_{BB} - h_{BB}^0) + (J_{AB} - J_{AB}^0) - (K_{AB} - K_{AB}^0) + S_{AB}^2 E_T^0 - 2h_{AB}S_{AB}] \quad (30)$$

$$E_T^0 = h_{AA}^0 + h_{BB}^0 + J_{AB}^0 - K_{AB}^0 \quad (31)$$

Für qualitative Diskussionen können die Differenzterme vernachlässigt werden, und da h_{AB} ungefähr proportional zu S_{AB} ist, erhält man (32) als Näherung für $E(T)$, in der die Konstante c ein Maß für die mittlere Elektronegativität der Orbitale A und B ist. Ihr Wert muß positiv sein, wenn eine Abweichung von der perfekten Diradikal-Geometrie zu einer Bindung zwischen den Orbitalen A und B im Grundzustand führt, was gewöhnlich der Fall ist (z. B. bei 1).

$$E(T) = E_T^0 + c S_{AB}^2 / (1 - S_{AB}^2) \quad (32)$$

Da das Resonanzintegral zwischen den Löwdin-orthogonalisierten, lokalisierten Orbitalen A und B etwa proportional zur Überlappung der nichtorthogonalen Atomorbitale A und B ist, wird (32) zu (33), wobei die beiden Kon-

$$E(T) = E_T^0 + f [\gamma_{AB}^2 / (1 - g \gamma_{AB}^2)] \quad (33)$$

stanten f und g positiv sind. In Abbildung 5 stellt die mit T bezeichnete Fläche Gleichung (33) graphisch dar: $E(T)$ ist gleich E_T^0 für $\gamma = 0$ und wird mit zunehmendem Betrag von γ größer. Dieses Ergebnis ist in Einklang damit, daß die Energien von Tripletzuständen für Geometrien, bei denen die beiden einfach besetzten Orbitale nicht wechselwirken können, besonders niedrig sind: Eine Wechselwirkung führt bekanntlich dazu, daß ein Orbital stärker destabilisiert wird als das andere stabilisiert wird, so daß die Gesamtenergie des Tripletzustands dadurch zunimmt.

Nun ist noch zu untersuchen, wie sich Änderungen in der Geometrie oder in der Umgebung auf δ_{AB} und E_T^0 auswirken. In erster Näherung wird der Wert von δ_{AB} durch den Wert von δ_{AB}^0 bestimmt, der wiederum von der Art der Atome, an denen A und B lokalisiert sind, und von den an sie gebundenen Substituenten abhängt. Im folgenden wird dieser Wert mit δ' bezeichnet. Abbildung 6 zeigt die Potentialkurven der Singulettzustände für verschiedene Werte von δ . Die Geometrieveränderungen können in drei Kategorien eingeteilt werden: 1. Änderungen, die zu einer Wechselwirkung zwischen den Orbitalen A und B führen (Verdrillung); 2. Änderungen, die den Wert von δ beeinflussen;

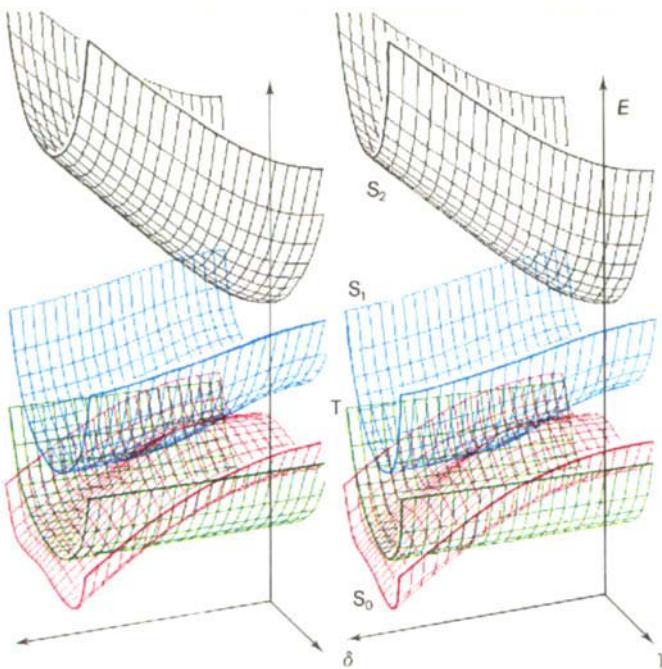


Abb. 5. Energien der Singulettzustände (S_0 (rot), S_1 (blau), S_2 (schwarz)) und des Triplettzustands (grün) eines Systems mit einer verdrillten Doppelbindung als Funktionen von δ und γ im Rahmen des 3×3 -CI-Modells und von Gleichung (33) für $E(T)$. Die Rumpfenergie, E_0^0 , K' und K wurden als konstant angenommen.

3. Änderungen, die sich auf die mittlere Elektronegativität der Orbitale A und B und damit auch auf E_T^0 auswirken. Zur 2. Kategorie gehören Veränderungen, die auf ladungsstabilisierende oder -destabilisierende Einflüsse des Lösungsmittels zurückzuführen sind. Geometrieveränderungen der Kategorien 2 und 3 sind normalerweise mit einer Rehybridisierung an den Zentren, an denen sich die Orbitale A und B befinden, verbunden. Eine einzelne Geometrieveränderung kann allerdings zu mehr als einer dieser Kategorien gehören.

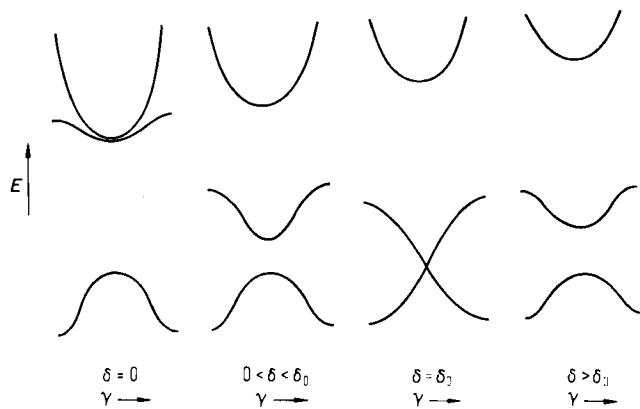


Abb. 6. Schematische Darstellung der Energien der Zustände S_0 , S_1 und S_2 eines Systems mit einer verdrillten Doppelbindung als Funktionen von γ für vier Werte von δ .

Änderungen des Typs I sind bereits in Abbildung 5 in Form der Abhängigkeit von γ enthalten. Wie sehr sich Änderungen des Typs 2 oder 3 auswirken, wird z. B. durch sterische Einflüsse der Atom-Rehybridisierung oder von Veränderungen im umgebenden Lösungsmittel auf andere Bindungen im Molekül bestimmt. Ihre Auswirkungen auf

die Hyperflächen von Abbildung 5 lassen sich durch geeignete, empirische Potentiale wie $(\delta - \delta')^4$ simulieren. Dies ist in den Abbildungen 7a-c für Propen ($\delta' \approx 0$), protoniertes Methanimin $H_2C=NH_2^+$ ($\delta' \approx \delta_0$) und Aminoboran ($\delta' > \delta_0$) gezeigt. Nur im zweiten Fall ist eine S_0 - S_1 -Berührung erreichbar. Der Einfluß von Änderungen in der mittleren Elektronegativität könnte ähnlich wiedergegeben werden, wenn in die Darstellung eine weitere Dimension einbezogen würde.

3. Ab-initio-Modelle

3.1. Allgemeines

Es stellt sich nun die Frage, ob reale Diradikal-ähnliche Spezies wirklich mit den einfachen Gleichungen, die aus dem Zweielektronen-Zweiorbitale-Modell gewonnen wurden, gut beschrieben werden können, oder, falls dies nicht zutrifft, ob die Voraussagen wenigstens qualitativ richtig sind. Ob eine S_0 - S_1 -Entartung in einem heterosymmetrischen Diradikaloïd genau bei $\delta_0 = 2\sqrt{K'(K'-K)}$ oder zumindest nahe δ_0 auftritt, ist weniger wichtig, als daß sie überhaupt auftreten soll, wenn δ (ausgehend von 0) größer wird.

Um die Leistungsfähigkeit eines einfachen Modells zu testen, kann man sich auf Experimente oder auf genauere Rechnungen, d. h. auf bessere Modelle, stützen. Da es so gut wie keine experimentellen Befunde zu S_0 - S_1 -Fast-Entartungen oder -Entartungen, die nicht (wie in axialen Diradikalen) durch Symmetrie bedingt sind, gibt, müssen die Ergebnisse genauerer Rechnungen zum Vergleich herangezogen werden. Es werden zwei Klassen perfekter Diradikale (ein System mit einer verdrillten Doppelbindung und quadratisches Cyclobutadien) untersucht, in die die Störung δ entweder durch Ersetzen eines Kohlenstoffatoms durch ein Heteroatom oder durch eine Punktladung in der Nähe des Moleküls eingeführt wird. Dabei soll geklärt werden, ob ab-initio-CI-Rechnungen für diese Systeme die aus dem einfachen Modell erwarteten Effekte qualitativ widerspiegeln.

Unzulänglichkeiten des einfachen Modells: Auf vielen Gebieten hat das Modell seine Eignung schon bewiesen; dabei sind aber auch zwei wichtige Unzulänglichkeiten zutage getreten, die die Reihenfolge von Zuständen betreffen, für die eine Aufspaltung um $2K$ (mit kleinem K) vorausgesagt wird (S_0 , T_1 und S_1 , S_2). Diese Mängel sind charakteristisch für die 3×3 -CI-Näherung, sogar wenn sie auf ab-initio-Niveau durchgeführt wird. In perfekten Diradikalen, die dem Grenzfall eines Paar-Diradikals mit $K=0$ nahe kommen, sollte T_1 nur wenig energieärmer sein als S_0 , da $2K$ klein ist. Inzwischen weiß man jedoch^[3, 14], daß es Mechanismen für eine Stabilisierung von S_0 gegenüber T_1 gibt, sobald mehr als zwei Elektronen korreliert sind, so daß die Reihenfolge oft umgekehrt ist. Da dies auf beide Testsysteme zutrifft, ist die Vorhersage einer S_0 - T_1 -Kreuzung, die nach dem einfachen Modell in homosymmetrischen Diradikaloïden bei $\gamma = 2\sqrt{K(K'+K)}$ und in heterosymmetrischen Diradikaloïden bei $\delta = 2\sqrt{K'(K'+K)}$ auftreten sollte, hier bedeutungslos. Für Diradikale mit großem K könnte diese Vorhersage dennoch von Nutzen sein.

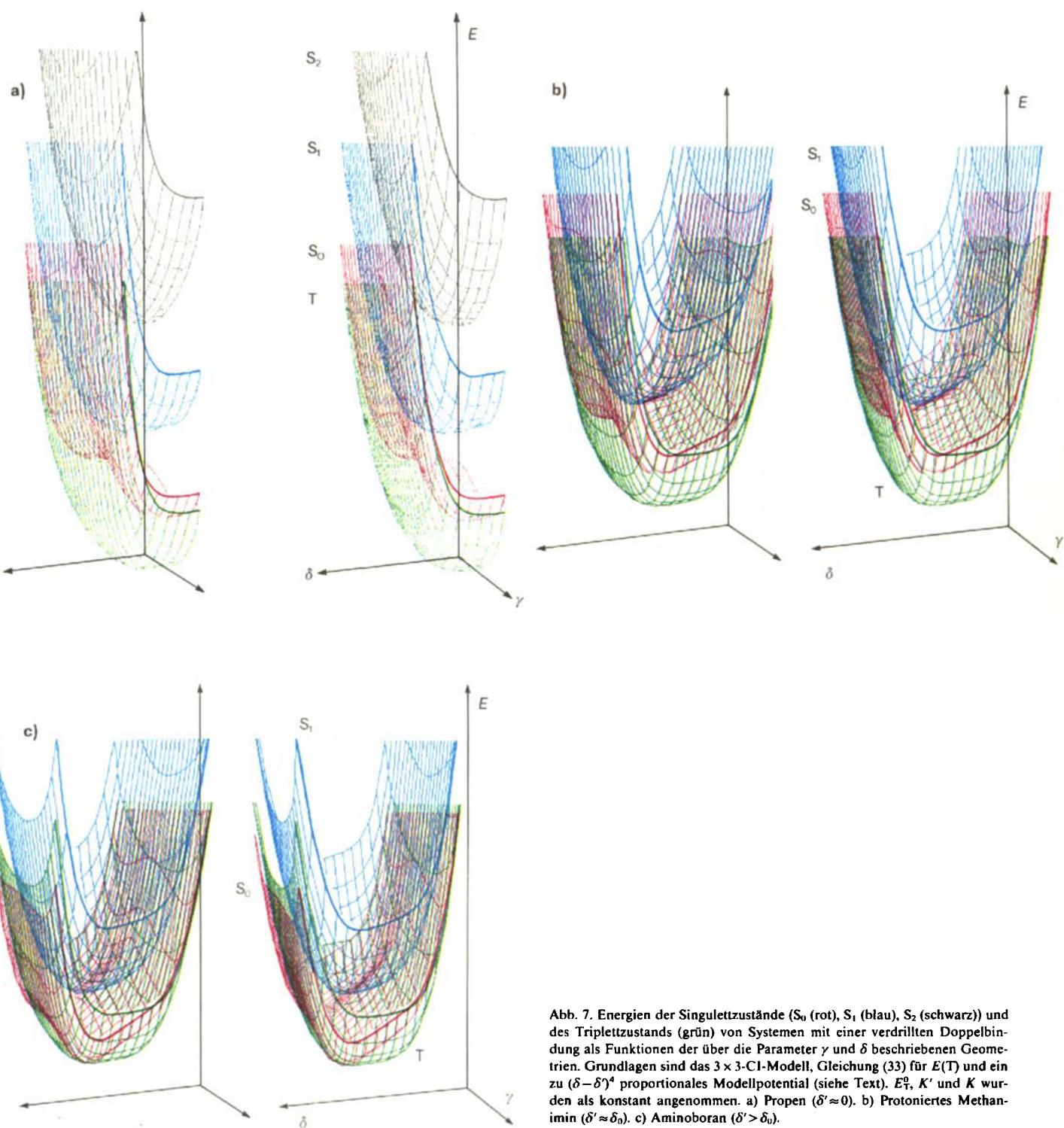


Abb. 7. Energien der Singulettzustände (S_0 (rot), S_1 (blau), S_2 (schwarz)) und des Tripletztzustands (grün) von Systemen mit einer verdrillten Doppelbindung als Funktionen der über die Parameter γ und δ beschriebenen Geometrien. Grundlagen sind das 3×3 -CI-Modell, Gleichung (33) für $E(T)$ und ein zu $(\delta - \delta')^4$ proportionales Modellpotential (siehe Text). E_0^0 , K' und K wurden als konstant angenommen. a) Propen ($\delta' \approx 0$). b) Protoniertes Methanimin ($\delta' \approx \delta_0$). c) Aminoboran ($\delta' > \delta_0$).

Während die möglicherweise falsche S_0 - T_1 -Reihenfolge keine wesentlichen Auswirkungen auf die in diesem Beitrag beschriebenen Untersuchungen hat, ist die Unzulänglichkeit des Modells bei der Vorhersage der S_1 - S_2 -Reihenfolge wesentlich problematischer. Bei kleinem K sollte die S_1 - S_2 -Lücke in einem perfekten Diradikal klein sein und der durch ${}^1|A^2 - B^2\rangle$ beschriebene Zustand energieärmer als der durch ${}^1|A^2 + B^2\rangle$ beschriebene. Die Gegenwart weiterer Elektronen in einem Molekül führt zu einer geringen Stabilisierung von ${}^1|A^2 + B^2\rangle$ gegenüber ${}^1|A^2 - B^2\rangle$, so daß es zu einer Umkehr ihrer Reihenfolge kommen kann^[18, 19]. Auch dies trifft auf beide Testsysteme zu. Damit lassen die ausgewählten Beispiele das einfache Modell nicht gerade

im günstigsten Licht erscheinen. Doch der aus dem einfachen Modell abgeleitete Mechanismus, eine S_0 - S_1 -Entartung durch Polarisierung der durch ${}^1|A^2 + B^2\rangle$ und ${}^1|A^2 - B^2\rangle$ beschriebenen Zustände zu erreichen (Übergang zu durch ${}^1|A^3\rangle$ und ${}^1|B^2\rangle$ beschriebenen Zuständen mit ${}^1|B^2\rangle$ als energieärmerem Zustand), sollte natürlich unabhängig von der ursprünglichen energetischen Reihenfolge von ${}^1|A^2 + B^2\rangle$ und ${}^1|A^2 - B^2\rangle$ sein. Für große Werte von δ wird die Information über die Reihenfolge bei $\delta = 0$ im System nicht mehr vorhanden sein. Dies gilt für unsere Testsysteme, bei denen δ_0 ziemlich groß sein muß, da aus der großen S_0 - S_1 -Lücke bei $\delta = 0$ ein großer Wert für K' zu folgern ist.

3.2. Anwendung auf Systeme mit einer verdrillten π -Bindung

3.2.1. Ethylen im Feld einer Ladung

Der einfachste Test für die Behauptung, daß eine zunehmende Differenz zwischen den Orbitalenergien von A und B zu einer Verringerung der S_0 - S_1 -Aufspaltung bis hin zur S_0 - S_1 -Berührung führen sollte, ist die Berechnung der elektronischen Zustände von Ethylen im Feld einer starken Ladung. Um alle Singulettzustände gleichzeitig beschreiben zu können, wurden Multireferenz-Doppelanrengungs(MRD)-CI-Rechnungen^[32, 33] durchgeführt.

Abbildung 8 zeigt die Energien der beiden tiefsten Singulettzustände von um 90° verdrilltem Ethylen als Funktionen der Stärke der positiven Ladung q , die sich 1.85 \AA vom Mittelpunkt der C-C-Bindung auf der C-C-Achse befindet. Die große S_0 - S_1 -Aufspaltung von 70 kcal/mol geht gegen null, wenn die Störung zunimmt, wie es vom einfachen Modell vorausgesagt wurde (vgl. Abb. 3). Auch die Natur der Wellenfunktion ändert sich wie erwartet. Bei $q = 1.735|e|$ sind beide Zustände entartet.

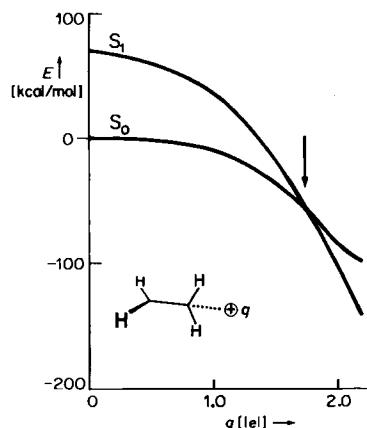


Abb. 8. Mit ab-initio-MRD-CI berechnete Energien von Singulettzuständen für um 90° verdrilltes Ethylen in der Nähe einer positiven Ladung der Größe q . Bindungslängen: C-C 1.416 , C-H 1.09 \AA ; Bindungswinkel 120° . Die Ladung befindet sich auf der C-C-Achse 1.85 \AA vom Mittelpunkt der C-C-Bindung entfernt. Doppel-zeta-Basis nach Huzinaga, neun Referenzkonfigurationen außer bei der Berechnung für $q = 1.735|e|$, bei der vierzehn verwendet wurden. In die Diagonalisierung gingen ca. 5000 spinadaptierte Funktionen ein. Die auf den vollen MRD-CI-Raum extrapolierten Energien sind dargestellt.

Abbildung 9 zeigt die Energien der Singulettzustände des Ethylen als Funktionen des Torsionswinkels für drei ausgewählte Werte der externen Ladung. Die allmähliche Umwandlung des S_1 -Minimums über eine konische Durchschneidung mit verschwindender S_0 - S_1 -Lücke in ein anderes S_1 -Minimum mit zunehmendem q ist klar zu erkennen und war auch nach dem einfachen Modell zu erwarten (vgl. Abb. 6).

3.2.2. Polare π -Bindungen

Die Singulettzustände polarer Moleküle sind ein realistischeres Modell, um die Auswirkungen zunehmender Elektronegativitätsunterschiede zwischen den Orbitalen A und B auf die Größe der S_0 - S_1 -Lücke zu untersuchen. Die

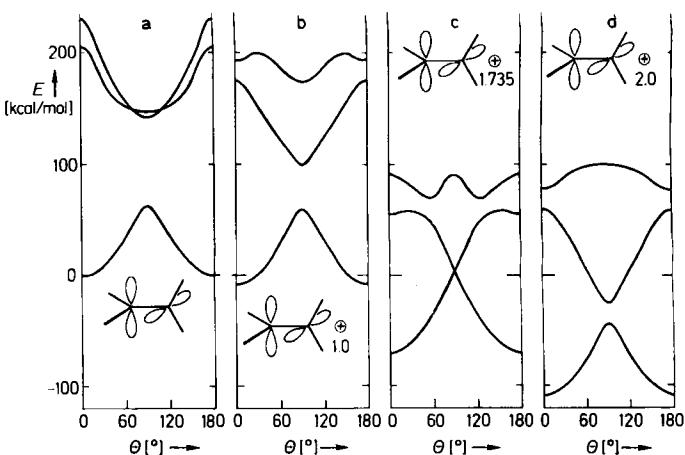


Abb. 9. Mit ab-initio-MRD-CI berechnete Energien der Singulettzustände S_0 , S_1 und S_2 von Ethylen in der Nähe einer positiven Ladung als Funktionen des Torsionswinkels (starke Drehung). $q|e|=0$ (a), 1.0 (b), 1.735 (c), 2.0 (d). Zur Rechnung siehe Legende von Abbildung 8.

ebenfalls aus MRD-CI-Rechnungen erhaltenen Ergebnisse sind bereits veröffentlicht^[31]. Abbildung 10 zeigt für Ethylen, Propen, protoniertes Methanimin und Aminoboran die Energien der Singulettzustände als Funktionen des Torsionswinkels. Bei diesen vier Beispielen bestätigen sich die Vorhersagen des einfachen Modells (Abb. 6): Die S_0 - S_1 -Lücke in einem perfekten Diradikal (verdrilltes Ethylen) ist groß und wird auch in einem schwach heterosymmetrischen Diradikaloïd (verdrilltes Propen) nicht viel kleiner; in einem kritisch heterosymmetrischen Diradikaloïd (verdrilltes protoniertes Methanimin) wird sie sehr klein und ist in einem stark heterosymmetrischen Diradikaloïd (verdrilltes Aminoboran) wieder groß. Die hier gewählten Beispiele erlauben zwar keine kontinuierliche Darstellung wie in Abbildung 5, illustrieren dafür aber die erwarteten Phänomene an wirklichen Molekülsystemen.

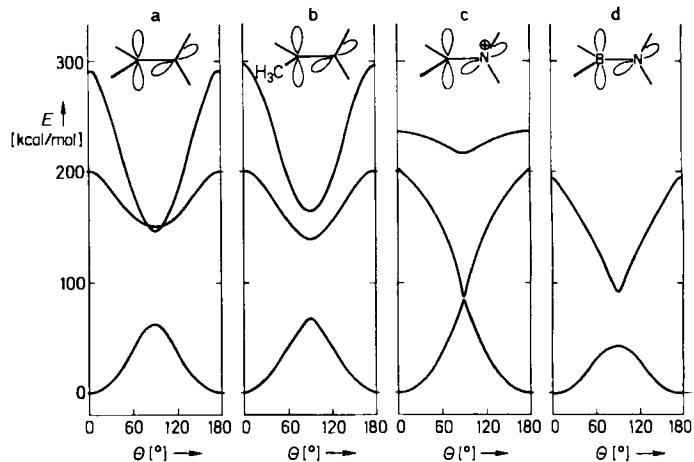
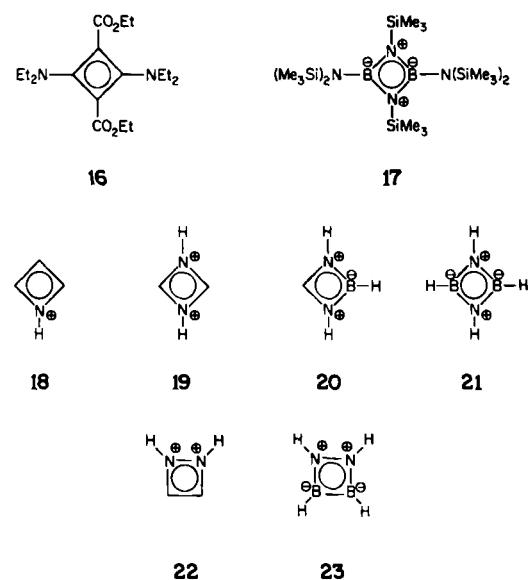


Abb. 10. Mit ab-initio-MRD-CI berechnete Energien der Singulettzustände von a) Ethylen [31a], b) Propen [28], c) protoniertem Methanimin [31a] und d) Aminoboran [31b] als Funktionen des Torsionswinkels.

Wir glauben, mit diesen Beispielen gezeigt zu haben, daß ab-initio-Rechnungen die qualitativen Konzepte, die aus dem einfachen Modell bezüglich Energien und Natur der Wellenfunktionen abgeleitet wurden, eindeutig bestätigen.

3.3. Anwendung auf push-pull-substituierte Cyclobutadiene

Unser zweites Beispiel für die Einführung einer Störung δ sind Cyclobutadiene, in denen die Elektronegativität an den Zentren 1 und 3 allmählich erhöht und/oder die an den Zentren 2 und 4 erniedrigt wird. Nur durch dieses Substitutionsmuster wird ein Energieunterschied zwischen den lokalisierten Orbitalen **2A** und **2B** (Schema 1)^[34, 35a] erreicht. Die relativen Energien der „hole-pair“-Strukturen $^1|A^2\rangle$ und $^1|B^2\rangle$ können entweder durch Substituenten wie CN oder N(CH₃)₂ oder durch den Ersatz von Kohlenstoffatomen durch Heteroatome wie Stickstoff oder Bor verändert werden. Jede ausreichend große derartige Störung führt zu push-pull-stabilisierten Cyclobutadienen wie **16**^[35] und **17**^[36]. Dabei handelt es sich um recht stabile Moleküle mit vier gleich langen Bindungen im Ring, deren Singulett-Grundzustand durch die Struktur $^1|B^2\rangle$ charakterisiert werden kann^[36, 37]. Während quadratisches Cyclobutadien ein ausgesprochen typisches Beispiel für ein perfektes Diradikal ist, sind die bekannten, durch push-pull-Substitution stark stabilisierten Cyclobutadiene so ausgeprägt heterosymmetrische Diradikaloide, daß man sie kaum noch Diradikaloide nennen möchte. Daher interessieren wir uns für kritisch heterosymmetrische Diradikaloide dieses Typs, an denen sich die aus dem einfachen Modell hergeleiteten Prinzipien veranschaulichen lassen sollten, obwohl noch keine solchen Verbindungen synthetisiert zu sein scheinen.



Schema 5. Gestörte Cyclobutadiene.

Abbildung 11 zeigt die Zustandsenergien einer Reihe gestörter Cyclobutadiene, die nach der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Methode berechnet wurden. Die Geometrien der einzelnen Zustände wurden nicht optimiert, da durch solche Details das Konzept nicht beeinflußt werden kann. Die Energien und Wellenfunktionen verhalten sich genau so, wie es das einfache Modell erwarten ließ: Die S₀-S₁-Aufspaltung ist groß im perfekten Diradikal **2** (ca. 46 kcal/mol), verschwindet fast völlig in den kritisch heterosymmetrischen Diradikaloiden **18** und **19** (allmähliche Stabilisierung von **2B** relativ zu **2A**) und wird wieder

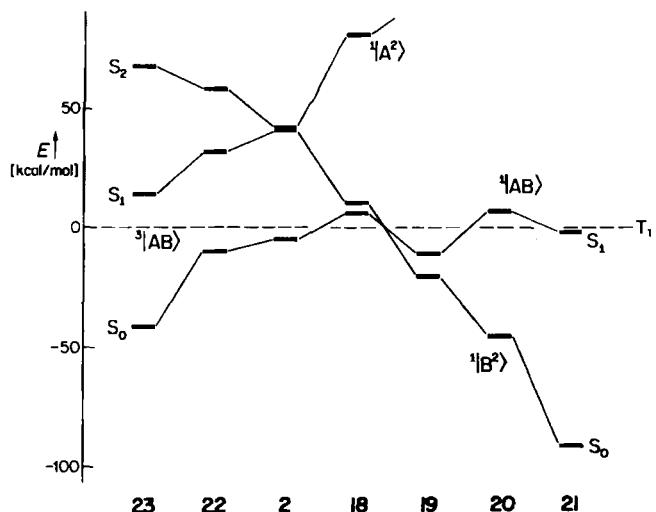


Abb. 11. Mit ab-initio-MRD-CI berechnete Energien der Singulett- und Tripletztzustände folgender als quadratisch planar angenommener Systeme: 1,2,3,4-Diazadiboret **23**, zweifach protoniertes 1,2-Diazet **22**, Cyclobutadien **2**, protoniertes Azet **18**, zweifach protoniertes 1,3-Diazet **19**, protoniertes 1,3,2-Diazaboret **20** und 1,3,2,4-Diazadiboret **21**. Bindungslängen [Å]: 1.456 (alle C-C-, C-N- und N-B-Bindungen), 1.09 (C-H), 0.985 (N-H), 1.178 (B-H); 4-31G-Basis. Die CI-Rechnung erfolgte in zwei Schritten mit fünf bis vierzehn Referenzkonfigurationen: Zuerst wurden die Referenzkonfigurationen aus den MOs einer Triplet-SCF-Rechnung konstruiert und mit ihnen für jeden Zustand natürliche Orbitale berechnet. Die NOs wurden dann als Basis für die MRD-CI-Rechnungen verwendet. In die Diagonalisierung gingen ca. 10000 spinadaptierte Funktionen ein. Die auf den vollen MRD-CI-Raum extrapolierten Energien sind dargestellt.

groß in den stark heterosymmetrischen Diradikaloiden **20** (ca. 52 kcal/mol) und **21** (ca. 89 kcal/mol). Die Energie des Tripletztzustands ähnelt immer der Energie des durch $^1|AB\rangle$ beschriebenen Zustands, d.h. in **2** und **18** der von S₀ und in **18–21** der von S₁. (In der „zero differential overlap“-Näherung sagt das einfache Modell eine genaue Singulett-Triplet-Entartung voraus.)

Die Energien der Zustände S₁ und T₁ der gestörten Cyclobutadiene sollten für die quadratische oder rhombische Struktur minimal sein, während dies für die Energie des S₀-Zustands nur bei ausreichend großen Werten von δ , etwa in **21**, zu erwarten ist. (Rechnungen, um diese Annahme zu überprüfen, werden zur Zeit durchgeführt.) In kritisch heterosymmetrischen Cyclobutadienen wie **18** und sicherlich in schwach heterosymmetrischen wird der S₀-Zustand durch eine Verzerrung zu alternierenden Bindungslängen stabilisiert ($\gamma \neq 0$, Pseudo-Jahn-Teller-Effekt, Abb. 7).

Es ist instruktiv, die Ergebnisse für push-pull-substituierte, quadratische Cyclobutadiene ($\delta_{AB} \neq 0$) und die Ergebnisse für das Substitutionsmuster mit $\delta_{AB} = 0$ zu vergleichen. In **22** und **23** sind die lokalisierten Orbitale A, B entartet, während die delokalisierten Orbitale a, b unterschiedliche Energien haben ($\gamma_{AB} = \delta_{ab} \neq 0$). Die Ergebnisse der ab-initio-CI-Rechnungen spiegeln das für diese Systeme erwartete Verhalten wider (Abb. 11): Es gibt keine S₀-S₁-Kreuzung, sondern eine starke Stabilisierung von S₀ und Destabilisierung von S₂. Ursache für die Abnahme der S₁-T₁-Aufspaltung beim Übergang von **18** zu **22** oder **23** ist die zunehmende Lokalisierung des Orbitals a (LUMO) an den Zentren 2 und 3 sowie des Orbitals b (HOMO) an den Zentren 1 und 4. Dadurch erhält der durch $^1|ab\rangle$ beschriebene Zustand einen ausgeprägten Charge-Transfer-Charakter.

4. Diskussion photochemischer Mechanismen

4.1. Allgemeines

Die Folgerungen hinsichtlich der Bedingungen, die sich aus dem einfachen Modell für das Auftreten minimaler S_0 - S_1 -Lücken und die Lage der S_1 -Minima in Diradikaloiden ergeben und die an einigen Beispielen durch umfangreiche CI-Rechnungen bestätigt wurden, haben grundlegende Konsequenzen für das Verständnis photochemischer Singulett-Prozesse. Die Quantenausbeute eines bestimmten Photoproducts ist im allgemeinen eine Funktion der Wahrscheinlichkeit, daß ein geeigneter Trichter (funnel), der zum S_0 -Zustand führt, erreicht und benutzt wird und daß durch eine Rückkehr in den S_0 -Zustand durch diesen Trichter dieses Produkt entsteht. Ob ein derartiger Trichter benutzt werden kann, hängt von der Höhe der Energiebarrieren ab, die die Trichtergeometrie von der durch die Anregung erreichten Geometrie trennen. Da es sich um eine ganze Reihe von Barrieren handeln kann, wird auch eine entsprechend komplexe kinetische Beschreibung erforderlich. Sieht man von anderen Einflüssen ab, so kann man erwarten, daß sich die Barrieren in der Nähe des Trichters erniedrigen und dadurch der Photoprozeß wahrscheinlicher wird, wenn der Trichter tiefer wird.

Solange wenig über die Form der Potentialhyperfläche und den für das Erreichen des Trichters geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bekannt ist, kann diese Aussage nicht mehr als eine Vermutung wiedergeben. Bevor sie für beliebige photochemische Reaktionen als gültig akzeptiert werden kann, ist eine umfassende Prüfung erforderlich. Im folgenden werden die vorgestellten Konzepte auf einige ausgewählte Probleme der organischen Photochemie angewendet, ohne daß dabei eine umfassende Berücksichtigung der dazu vorhandenen Literatur angestrebt wird.

4.2. cis-trans-Isomerisierung

Die vorliegenden Ergebnisse könnten auf drei Arten in Bezug zur photochemischen cis-trans-Isomerisierung an Doppelbindungen stehen.

1. Wenn ein Molekül mehrere Doppelbindungen enthält, sollte diejenige Verdrillung bevorzugt werden, die zum tiefsten Trichter führt. Unter der Voraussetzung, daß alle anderen Faktoren (z. B. die sterische Hinderung) unverändert bleiben, wird das nach dem einfachen Modell gerade die Verdrillung sein, die diejenigen lokalisierten Orbitale A und B erzeugt, für die die Energien der Strukturen $^1|AB\rangle$ und $^1|B^2\rangle$ ähnlich werden. Nach Berechnungen^[38] und dem einfachen Modell sollte beispielsweise $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}_2^\oplus$ bevorzugt um die C=N- und nicht um die C=C-Bindung verdrillt werden: Da die Fragmente $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}^\ominus-$ + $-\text{NH}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}-$ + $-\text{NH}_2^\oplus$ vergleichbare Energie haben (das erste Ionisationspotential des Allylradikals ist 8.13 eV^[39], das von Methylamin 9.64 eV^[40]), erhält man für die Verdrillung um die C=N-Bindung eine Fast-Berührung von S_0 und S_1 ^[31, 38], während die Verdrillung um die C=C-Bindung nicht zu einer Fast-Berührung von S_0 und S_1 führt ($\text{CH}_2^\oplus-$ + $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2^\oplus$ ist sehr viel energiereicher als $\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_2-$ + $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2^\oplus$).

Enthält ein Molekül mehr als zwei Doppelbindungen, werden Voraussagen immer schwieriger, vor allem da be-

rücksichtigt werden muß, daß die relativen Energien der verschiedenen Kombinationen neutraler und geladener Fragmente durch ein polares Lösungsmittel oder sonstige Änderungen in der Umgebung unterschiedlich beeinflußt werden können. Es ist daher einsichtig, daß für die Spezifität der *cis-trans*-Photoisomerisierung z. B. in Rhodopsin (siehe Abschnitt 4.4) und Bacteriorhodopsin eine ganz bestimmte Kombination von Molekülstruktur und Umgebung ursächlich sein sollte.

2. Verdrillungen, die zu einem Trichter mit verschwindender S_0 - S_1 -Lücke führen, können einen $S_1 \rightarrow S_0$ -Sprung induzieren, sobald das Trichtergebiet erstmals erreicht wird. Dynamische Erinnerung („momentum effect“), wie sie in der Photochemie bereits wiederholt diskutiert wurde^[9, 10, 41, 42], ohne aber – vielleicht mit Ausnahme von Rhodopsin^[43] – experimentell überzeugend belegt worden zu sein, könnte dann zu außergewöhnlich hohen (oder niedrigen) Quantenausbeuten führen. Die Summen der Quantenausbeuten für die durch denselben Trichter verlaufenden Prozesse könnten dann auch den Wert eins überschreiten.

3. Wie in Abschnitt 4.4 ausführlicher besprochen werden wird, könnten kritisch heterosymmetrische Diradikaloide vom Typ protonierter Schiffsscher Basen in zwei Grundzustandsisomeren existieren, die sich sowohl in der Position der positiven Ladung als auch in den Positionen von Einfach- und Doppelbindungen unterscheiden. Eine Rotation um eine formale Einfachbindung ist gewöhnlich thermisch leicht zu erreichen. So könnte die *cis-trans*-Photoisomerisierung einer formalen Doppelbindung in einem der Grundzustandsisomere auch folgendermaßen ablaufen: Zunächst erfolgt die Photoumwandlung in das andere Isomer, was von einer Bindungsverschiebung begleitet ist, und dann im Grundzustand die Rotation um die jetzt formale Einfachbindung.

4.3. TICT-Zustände – verdrillte, zwitterionische angeregte Zustände

Zwischen der *cis-trans*-Isomerisierung einer Doppelbindung und der Existenz von TICT-Zuständen (*Twisted Intramolecular Charge Transfer*)^[44] in Molekülen wie 9, in denen eine π -Donor- (Orbital B) und eine π -Acceptorgruppe (Orbital A) über eine formale Einfachbindung verknüpft sind, läßt sich ein Zusammenhang herstellen. Da sich die Elektronegativitäten von A und B deutlich unterscheiden, kann der S_0 -Zustand weitgehend durch die „hole-pair“-Struktur $^1|B^2\rangle$ beschrieben werden. Dagegen werden im S_1 -Zustand Geometrien mit $\gamma_{AB} (=S_{AB})=0$ bevorzugt (Abb. 7c), so daß seine Wellenfunktion durch die „dot-dot“-Struktur $^1|AB\rangle$ charakterisiert wird und er somit Zwitterion-Charakter mit positiv geladenem Donor und negativ geladenem Acceptor hat. Damit wird im S_0 -Zustand eine planare Anordnung bevorzugt (großes γ_{AB}), während die für S_1 optimale Geometrie (A und B orthogonal) durch eine Verdrillung um die formale Einfachbindung zwischen Donor- und Acceptorgruppe erreicht werden kann. Dies erklärt den Namen „verdrillte Zustände mit intramolekularem Ladungstransfer“ oder einfacher „verdrillte zwitterionische Zustände“ für derartige elektronische Zustände.

Wegen der räumlichen Trennung von A und B sowie des großen Unterschieds in den von S_0 bzw. S_1 bevorzugten Geometrien sind optische Übergänge von S_0 in TICT-Zustände schwach und daher kaum beobachtbar. Vielmehr werden TICT-Zustände normalerweise ausgehend von anderen angeregten Zuständen durch innere Umkehr (internal conversion) besetzt; sie lassen sich deshalb emissionspektroskopisch beobachten. Da die Energie dieser dipolaren Zustände stark von der Polarität der Umgebung abhängt, sind die ihnen zuzuordnenden Banden im Fluoreszenzspektrum sofort an der Lösungsmittelabhängigkeit ihrer Lage zu erkennen.

Während eine einfache Donor-Acceptor-Kombination wie im Aminoboran **9** durch das Zweielektronen-Zweiorbitale-Modell beschrieben werden kann, trifft dies auf die meisten Verbindungen, für die TICT-Emission beobachtet wurde, nicht zu, da Donor und/oder Acceptor komplexe Subsysteme mit eigenen tiefliegenden, elektronisch lokal angeregten Zuständen sind (z.B. substituierte Arylreste). Ein typisches Beispiel ist *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril mit NMe_2 als Donor- und $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ als Acceptorgruppe. Diese zusätzlichen, nur lokal angeregten Zustände bevorzugen planare Geometrien und führen somit zu Energiebarrieren für die Verdrillung. Nur wenn der TICT-Zustand zumindest in der Nähe der Verdrillung um 90° mit dem ersten angeregten Zustand S_1 identisch ist, kann er möglicherweise im Fluoreszenzspektrum beobachtbar sein (Abb. 12). Da ein TICT-Zustand in einer polaren Umgebung begünstigt wird, ist die auf ihn zurückzuführende Emission am ehesten in polaren Lösungsmitteln zu messen.

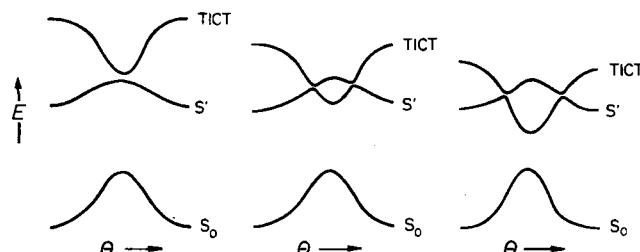


Abb. 12. Schematische Darstellung dreier typischer Fälle für die relativen Energien eines nur lokal angeregten Zustands (S_1) und eines TICT-Zustands in Abhängigkeit vom Torsionswinkel. Änderungen bei den Donor- oder Acceptorgruppen und/oder bei der Polarität des Lösungsmittels können Ursache für die Abnahme der Energie des TICT-Zustands von links nach rechts sein.

Auch andere einfache Donor-Acceptor-Systeme mit zwitterionischen angeregten Zuständen können im Rahmen des Zweielektronen-Zweiorbitale-Modells diskutiert werden, z. B. Systeme, in denen Donor- und Acceptor-einheit überhaupt nicht miteinander verbunden sind (Radikalionenpaare), und solche, in denen sie durch eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette verbunden sind^[45]. Somit ist der Begriff „zwitterionische diradikaloiden Zustände“ allgemeingültiger als der Begriff „TICT-Zustände“.

4.4. Protonentranslokation und der Sehvorgang

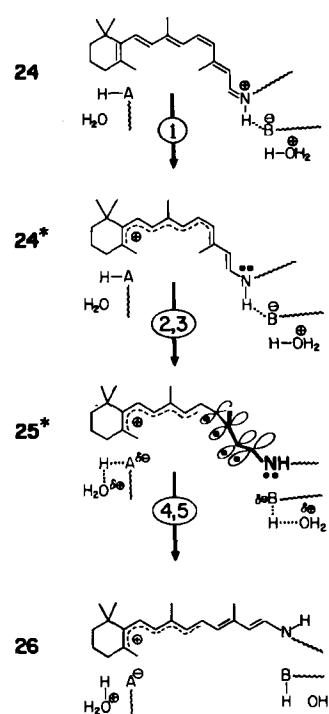
In geladenen Diradikaloiden wie **14** und **15** sind die „dot-dot“-Struktur $^1|\text{AB}\rangle$ und die „hole-pair“-Struktur $^1|\text{B}^2\rangle$ durch eine Ladungsverschiebung und nicht wie bei

den in Abschnitt 4.3 besprochenen Systemen durch eine Ladungstrennung verknüpft. Um beide eindeutig zu unterscheiden, wird der Transport einer positiven oder negativen Ladung von einem Teil des Moleküls zu einem anderen als Ladungstranslokation bezeichnet. In kritisch heterosymmetrischen Diradikaloiden sind die beiden Strukturen energetisch entartet, doch wird bereits eine kleine Änderung der Elektronegativitätsdifferenz, was eine Änderung von δ bewirkt, diese Entartung aufheben. Eine geringe Zunahme von δ , z. B. durch Umgebungseinflüsse, die die positive Ladung am Zentrum des Orbitals A oder die negative Ladung am Zentrum von B stabilisieren, wird zu einem nicht-entarteten Grundzustand S_0 führen, der durch die „hole-pair“-Struktur $^1|\text{B}^2\rangle$ beschrieben wird. Dagegen bewirkt eine geringe Abnahme von δ , z. B. als Folge der Umorientierung von Lösungsmittelmolekülen, durch Stabilisierung der positiven Ladung am Zentrum von B und der negativen Ladung an dem von A, daß die „dot-dot“-Struktur $^1|\text{AB}\rangle$ den nicht-entarteten Grundzustand S_0 beschreibt. In Abbildung 13 werden diese Effekte dann am Beispiel von Rhodopsin veranschaulicht. Solvatisierte, geladene Diradikalide dieses Typs können möglicherweise in zwei Grundzustandsisomeren existieren, die sich durch eine Ladungstranslokation und durch eine externe Störung des eigentlichen Diradikaloids unterscheiden. Typischerweise wird die Geometrie dieser Diradikalide im Grundzustand so verändert sein, daß neben δ auch γ von null verschieden wird. Wenn dies sowohl mit einer *cis*- als auch mit einer *trans*-Geometrie von **14** und **15** erreichbar ist, sind bis zu vier getrennte Minima auf der S_0 -Hyperfläche möglich.

Wenn die Geometrieveränderung mit dem Ziel, ein großes $|\gamma|$ zu erreichen, die Planarität von **14** und **15** zur Folge hat, werden die Strukturen $^1|\text{AB}\rangle$ und $^1|\text{B}^2\rangle$ wechselwirken, so daß die Ladung delokalisiert sein wird. In Lösung wird es dann für das System mit großer Wahrscheinlichkeit nur ein „*cis*“- und ein „*trans*“-Minimum geben. Wie die später ausführlich besprochene Abbildung 13 zeigt, kann durch eine elektronische Anregung, sei es $S_0 \rightarrow S_1$ oder $S_0 \rightarrow S_n \rightarrow S_1$, jede Form des solvatisierten Diradikaloids in die anderen isomeren Formen umgewandelt werden, und zwar durch den Trichter auf S_1 bei δ_0 . Hier berühren sich die Hyperflächen von S_1 und S_0 exakt für $\gamma=0$ bzw. fast für $\gamma \neq 0$, aber klein. Für eine solche Isomerisierung sind zwei Veränderungen notwendig: eine Geometrieveränderung im Diradikaloid, die zu $\gamma=0$ führt, etwa eine Verdrillung um die Doppelbindung bis zur Orthogonalität, und eine Änderung im Molekül oder in der Umgebung derart, daß δ den kritischen Wert δ_0 annimmt.

Es läßt sich darüber spekulieren, ob solche instabilen, geladenen Diradikalide für die Funktion des Sehpigments Rhodopsin von Bedeutung sein könnten. Das Chromophor **24**, die protonierte Schiffsche Base von 11-*cis*-Retinal (Schema 6), ist vermutlich in eine ziemlich starre Umgebung eingebettet. Der erste Schritt ist wahrscheinlich eine Anregung in den S_1 -Zustand **24***; ihm folgt eine Verdrillung um die *cis*-Doppelbindung (und möglicherweise weitere Kettenbewegungen, wie sie beispielsweise im „Hula twist“ vorkommen), was zu einer geladenen, diradikaloiden Spezies **25*** führt, die in den S_0 -Zustand des *trans*-Isomers **26**, protoniertes Bathorhodopsin (= Prälumirhodopsin) übergehen kann; dieses ist 35 kcal/mol energiereicher als Rhodopsin^[46]. All das geschieht in wenigen

Picosekunden; die anschließenden, langsameren Änderungen im Grundzustand modifizieren die Proteinstruktur, so daß schließlich ein Nervenimpuls entsteht.



Schema 6. Phototransformation von Rhodopsin zu Bathorhodopsin. 1) Vertikale Anregung. 2) Verdrillung zur Orthogonalität. 3) Erste Hälfte der Protonenwanderung. 4) Verdrillung zur Planarität. 5) Zweite Hälfte der Protonenwanderung.

Im primären Photoprodukt **26** ist das Stickstoffatom der Schiffsschen Base noch protoniert, so daß die Verlangsamung der *cis-trans*-Isomerisierung um einen Faktor sieben durch H/D-Austausch am Protein rätselhaft war. Außerdem scheinen bei sehr tiefen Temperaturen Protonen zu tunnellen^[47]. Aufgrund des Konzepts der Bistabilität geladener Diradikaloide wurde der Reaktionsverlauf in Schema 6 (siehe auch Abb. 13) vorgeschlagen. Er berücksichtigt implizit die Kopplung einer Verdrillung des Moleküls mit der Bewegung der Wasserstoffatome in der Umgebung sowie die große gespeicherte Energiemenge. Für die Darstellung haben wir bestimmte Lagen saurer und basischer Gruppen in der Umgebung des Chromophors angenommen, aber auch andere Positionen oder kompliziertere saure und basische Zentren sind leicht vorstellbar. Für **26** wurde eine besonders einfache Konformation der Polyenketten gewählt, doch sind auch andere Konformationen wie die *10-s-cis* mit dem vorgeschlagenen Ablauf vereinbar.

Bei der vertikalen Anregung wird die positive Ladung sehr wahrscheinlich vom protonierten Stickstoff auf die Polyenketten übertragen, am ausgeprägtesten wohl in dem um 90° verdrillten Molekül **25***^[48]. Diese Translokation positiver Ladung wird die Säure-Base-Eigenschaften von Proteingruppen in der Nähe der beiden Enden des Chromophors ändern. Die mehr oder minder gleichzeitige Protonierung einer Base nahe der Ammoniumgruppe und De-protonierung einer Säure nahe dem Ionenring wird die energetische Reihenfolge der Strukturen $^1|AB\rangle$ und $^1|B^2\rangle$ vertauschen; dabei geht das System durch den Berüh-

rungspunkt der Hyperflächen von S_1 und S_0 bei δ_0 . Wie aus Abbildung 13 zu entnehmen ist, ist dann die Protonenbewegung für die Rückkehr zu S_0 verantwortlich, was den Deuterierungseffekt und das Tunnelverhalten bei niedrigen Temperaturen erklärt. In diesem Bild unterscheiden sich **24** und **26** nicht nur in der Geometrie bezüglich der C¹¹,C¹²-Doppelbindung und möglicherweise einer oder mehrerer Einfachbindungen, sondern auch in der Position der Ladungen in der Umgebung, was der höheren Energie und dem verschobenen Absorptionsspektrum von **26** Rechnung trägt. Es wird vorgeschlagen, daß die Änderungen bei den Wasserstoffbrücken und in der Proteinstruktur eine Folge der Ladungsverschiebungen und des vermutlich schlechteren Hineinpassens des all-*trans*-Chromophors in seine „Tasche“ sind.

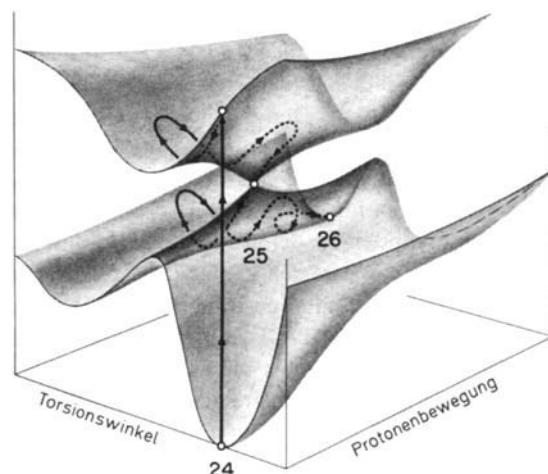


Abb. 13. Schematische Darstellung der Hyperflächen der Zustände S_0 und S_1 in Rhodopsin als Funktionen des Torsionswinkels und der Protonenbewegung (siehe auch Text).

Die thermische Rückumwandlung von **26** in **24**, unterstützt durch Deprotonierung der nahe der Ammoniumgruppe neugebildeten Säure und durch Protonierung der nahe dem Ionenring neugebildeten Base, ist vermutlich durch die all-*trans*-Geometrie der Polyenketten blockiert, denn die räumliche Nähe von Stickstoffatom und neugebildeter saurer Gruppe ist so nicht mehr gewährleistet. Daraus können andere Prozesse schneller ablaufen.

Der Vorschlag, daß eine Änderung in dem das Chromophor umgebenden Protein einen Wechsel im Charakter der S_0 - und S_1 -Wellenfunktionen bewirken könnte, wurde bereits früher gemacht^[28c, 49]; die hier vorgestellte Formulierung ist jedoch spezifischer und berücksichtigt auch die beobachteten Deuterierungseffekte. Möglicherweise lassen sich auch die Vorgänge bei der Anregung von Bacteriorhodopsin mit einem ähnlichen Mechanismus (Kopplung von Verdrillung und Protonentranslokation erklären, obgleich die Deuterierungseffekte dort sehr viel kleiner sind^[47].

Wenn diese Vorstellungen prinzipiell richtig sind, und wenn distabile (oder tetrastabile), geladene, kritisch heterosymmetrische Diradikaloide erzeugt und in geeigneter Orientierung in eine Membran eingebaut werden können, dann sollte es möglich sein, ein künstliches, Ladungen pumpendes Photosystem zu bauen. Dies sollte auf Bestrah-

lung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge mit pH-Erniedrigung auf der einen Seite und pH-Erhöhung auf der anderen Seite der Membran reagieren, und eine Bestrahlung mit einer anderen Wellenlänge sollte genau das Umgekehrte bewirken.

4.5. Singulett-Photocycloaddition

Für Singulett-Photocycloadditionen, die im Grundzustand verboten und im angeregten Zustand erlaubt sind, wie die [2s + 2s]-Photocycloaddition zweier Olefine (Abb. 14), wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen^[19]:

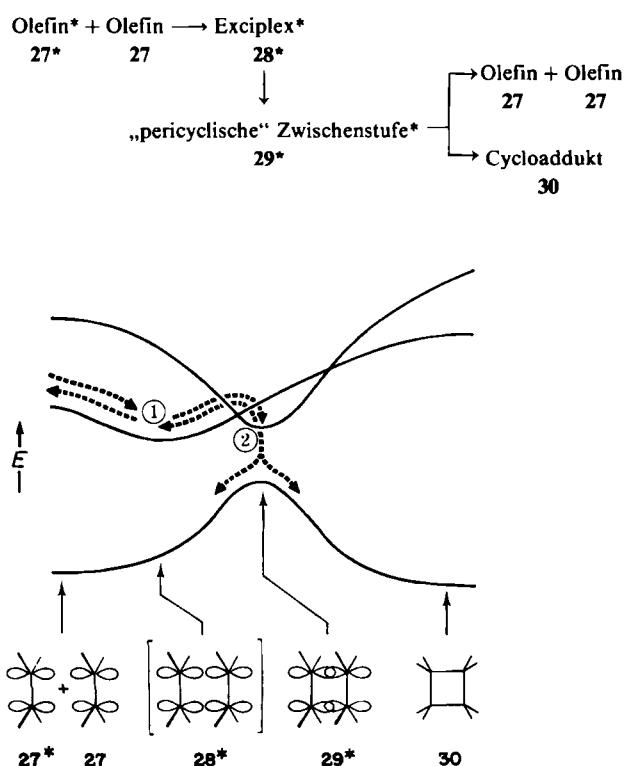
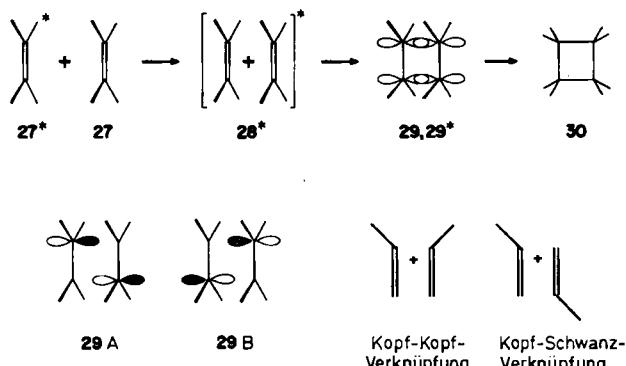


Abb. 14. Schematische Darstellung der Energien der Zustände S_0 , S_1 und S_2 für eine konzertierte Cycloaddition zweier Olefine. ① = Excimer- oder Exciplex-Minimum, ② = „pericyclisches“ Minimum.

Das System kehrt bei der Geometrie der „pericyclischen“ Zwischenstufe vom S_1 - in den S_0 -Zustand zurück. 29 ist mit einem antiaromatischen Annulen wie quadratischem Cyclobutadien isokonjugiert, d.h. die vier an der Photocycloaddition beteiligten Zentren bilden einen Ring. Dadurch wird die stereochemische Information bewahrt, so daß die Cycloaddition stereospezifisch verläuft. Da Photocycloadditionen sowohl mechanistisch als auch präparativ von großem Interesse sind, wäre es wichtig, Voraussagen über die Struktur des Produkts machen zu können, wenn mehr als eine regiochemische (Kopf-Kopf, Kopf-Schwanz) und/oder stereochemische (*exo, endo*) Möglichkeit der Verknüpfung besteht. Drei der vielen Faktoren, die den Ausgang der Reaktion beeinflussen können, sind die Energien von 28^* und 29^* sowie die Höhe der Energiebarriere zwischen ihnen.

Einfache störungstheoretische Überlegungen zeigen, daß die elektronischen Faktoren immer die Kopf-Kopf-Verknüpfung und die *syn*- oder *cis*-Konfiguration in einem

Excimer begünstigen^[50]. Basierend auf diesen Überlegungen und auf einer Abschätzung der Energie von 29^* aus den Triplet-Energien der beiden Reaktionspartner wurde versucht vorauszusagen, welche Cycloadditionen ablaufen können und welche nicht^[51]. Tatsächlich werden bei der Singulett-Photodimerisierung von Olefinen im allgemeinen die *syn*- oder *cis*-Addukte gebildet. Einige Singulett-Photocycloadditionen, z.B. von substituierten Acenaphthylenen und Anthracenen, führen allerdings zu Kopf-Schwanz-verknüpften Produkten, auch wenn dafür auf den ersten Blick keine sterischen oder sonstige Gründe zu erkennen sind^[52].



Schema 7. Regiochemie einer [2 + 2]-Photocycloaddition.

Aus den in diesem Beitrag vorgestellten Ergebnissen und aus der Analogie von 29 zu gestörten Cyclobutadienen läßt sich ein Vorschlag zur Lösung dieses Dilemmas ableiten (Schema 7): Die lokalisierten, nichtbindenden Orbitale der pericyclischen Zwischenstufe 29 A und 29 B haben bei einer Kopf-Kopf-Cyclodimerisierung die gleiche Energie ($\delta_{AB} = 0$), bei einer Kopf-Schwanz-Cyclodimerisierung hingegen unterschiedliche Energien ($\delta_{AB} > 0$). Ein $\delta_{AB} > 0$ sollte den S_1 -Zustand des Diradikaloids stabilisieren und zu einem tieferen pericyclischen Minimum führen. Wenn unsere qualitativen Vorstellungen stimmen, sollte dies auch die Barrieren in der Nähe des Minimums erniedrigen und so die Bildung von 29* aus dem Excimer begünstigen. Im Excimer 28 wird also die Kopf-Kopf-Geometrie günstiger sein, in der „pericyclischen“ Zwischenstufe 29 die Kopf-Schwanz-Geometrie (Abb. 15); für die Struktur

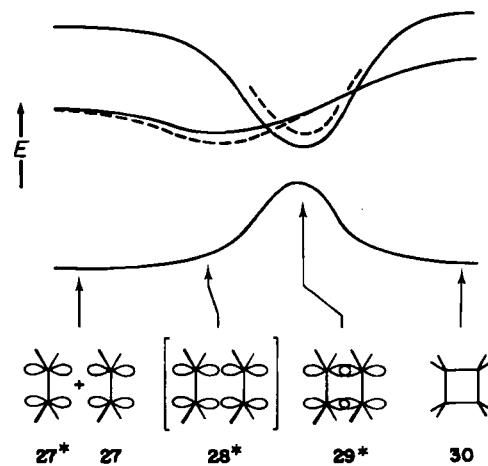


Abb. 15. Regiochemie einer konzertierten Singulett-Photocycloaddition: schematische Darstellung der Energien der Zustände S_0 , S_1 und S_2 für eine Kopf-Kopf- (---) und Kopf-Schwanz-Verknüpfung (—).

des bevorzugt gebildeten Produkts kann die von 28* oder die von 29* entscheidend sein.

Ähnliche Überlegungen für pericyclische Reaktionen von Molekülen in angeregten Singulettzuständen lassen vermuten, daß sie wohl kaum entlang des Wegs höchster Symmetrie ablaufen, für den bisher die meisten Rechnungen durchgeführt wurden (z.B. Butadien \rightleftharpoons Cyclobuten^[7,23]), obwohl – anders als bei den entsprechenden Reaktionen aus Triplettzuständen – entlang des Reaktionswegs eine cyclische Bindung entsteht, die auch beibehalten wird.

5. Zusammenfassung

Ausgehend von einem einfachen Zweielektronen-Zweiorbitale-Modell und einem Vergleich mit ab-initio-Rechnungen an ausgewählten Beispielen haben wir versucht, einen systematischen Überblick über das gesamte Gebiet Diradikal-ähnlicher Spezies zu geben, das sich von perfekten Diradikalen bis zu Systemen mit polaren, geladenen, kovalenten und dativen Bindungen erstreckt. Besondere Beachtung wurde den Bedingungen gewidmet, die zu einer S₀-S₁-Berührung führen, da ihr in der Photochemie eine Schlüsselposition zukommen dürfte. Es wurden Vorschläge zu verschiedenen photophysikalischen und photochemischen Vorgängen, darunter auch zum Primärprozeß des Sehvorgangs, formuliert.

Anhang

1. Orbitaltransformationen

Eine allgemeine unitäre Transformation der Orbitale \mathcal{A} und \mathcal{B} in ein neues Orbitalpaar $\mathcal{A}_{\omega\phi}, \mathcal{B}_{\omega\phi}$ ist durch einen Drehwinkel ω und eine komplexe Phase ϕ definiert [Gl. (A1)]. Die neuen Wellenfunktionen ergeben sich gemäß (A2) aus den ursprünglichen Funktionen. Für den Fall, daß $\mathcal{A} = A$ und $\mathcal{B} = B$ interessieren besonders die Transformationen mit $\phi = 0$, $\omega = \pi/4$ ($\mathcal{A}_{\omega\phi} = a$, $\mathcal{B}_{\omega\phi} = b$) und $\phi = \pi/2$, $\omega = \pi/4$ ($\mathcal{A}_{\omega\phi} = c^*$, $\mathcal{B}_{\omega\phi} = ic$).

$$(\mathcal{A}_{\omega\phi}, \mathcal{B}_{\omega\phi}) = (\mathcal{A}, \mathcal{B}) \begin{pmatrix} \cos \omega & -e^{-i\phi} \sin \omega \\ e^{i\phi} \sin \omega & \cos \omega \end{pmatrix} = (\mathcal{A}, \mathcal{B}) U(\omega, \phi)$$

$$\begin{pmatrix} {}^3|\mathcal{A}_{\omega\phi}, \mathcal{B}_{\omega\phi}\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}_{\omega\phi}^2 + \mathcal{B}_{\omega\phi}^2\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}_{\omega\phi}, \mathcal{B}_{\omega\phi}\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}_{\omega\phi}^2 - \mathcal{B}_{\omega\phi}^2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - 2 \sin^2 \phi \sin^2 \omega & i \sin \phi \sin 2\omega & -i \sin 2\phi \sin^2 \omega \\ 0 & i \sin \phi \sin 2\omega & \cos 2\omega & -\cos \phi \sin 2\omega \\ 0 & i \sin 2\phi \sin^2 \omega & \cos \phi \sin 2\omega & \cos 2\omega + 2 \sin^2 \phi \sin^2 \omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} {}^3|\mathcal{A}, \mathcal{B}\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}, \mathcal{B}\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle \end{pmatrix} \quad (A2)$$

Im folgenden beschränken wir uns auf orthogonale Transformationen der Orbitale ($\phi = 0$), so daß nur ${}^1|\mathcal{A}, \mathcal{B}\rangle$ und ${}^1|\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle$ mischen. Die dann auftretenden Transformationen lassen sich in der Form von (A3) zusammenfassen.

$$((K'_\omega - K_\omega), \gamma_\omega^-) = ((K' - K), \gamma^-) \cup (4\omega, 0) \quad (A3)$$

$$(\delta_\omega, \gamma_\omega) = (\delta, \gamma) \cup (2\omega, 0)$$

Hier und im folgenden beziehen sich Größen ohne Indizes auf die ursprünglichen Orbitale \mathcal{A}, \mathcal{B} ($\omega = 0$) und indizierte Größen auf die um ω gedrehten Orbitale, d.h. beispielsweise J steht für das Abstoßungsintegral $J_{\mathcal{A}, \mathcal{B}}$ und

J_ω für $J_{\mathcal{A}_\omega, \mathcal{B}_\omega}$. Die Größen E_0 , $(K' + K)$, $(J - K)$, $(\gamma^2 + \delta^2)$ und $[(K' - K)^2 + (\gamma^-)^2]$ sind bezüglich einer orthogonalen Transformation invariant. Für die Ableitungen der von ω abhängigen Größen in (A3) nach ω ergibt sich (A4). Die Ableitungen $dK'_\omega/d\omega$ und $dJ_\omega/d\omega$ haben für $\gamma_\omega^- = 0$ den Wert null. Dies zeigt, daß die vollständig lokalisierten Orbitale A, B (J_ω und K_ω minimal) ebenso wie die vollständig delokalisierten Orbitale a, b (J_ω und K_ω maximal) die Bedingung $\gamma^- = 0$ erfüllen. Dasselbe gilt für den Orbitalsatz c, c*.

$$\begin{aligned} \frac{dK'_\omega}{d\omega} &= -\frac{dK_\omega}{d\omega} = -\frac{dJ_\omega}{d\omega} = 2\gamma_\omega^- \\ \frac{d\gamma_\omega^-}{d\omega} &= 4(K_\omega - K'_\omega) \\ \frac{d\gamma_\omega}{d\omega} &= -2\delta_\omega \\ \frac{d\delta_\omega}{d\omega} &= 2\gamma_\omega \end{aligned} \quad (A4)$$

Für den Drehwinkel ω , der willkürlich gewählte Orbitale \mathcal{A}, \mathcal{B} entweder in A, B oder in a, b transformiert, gilt (A5). Diese Gleichung hat in dem ausschließlich interessierenden Bereich $-\pi/4 \leq \omega \leq \pi/4$ zwei Lösungen ($\omega_+ > 0$ und $\omega_- < 0$, die über $\omega_+ - \omega_- = \pi/4$ miteinander verknüpft sind. Da für die zweite Ableitung von K_ω nach ω (A6) gilt, transformiert eine der Lösungen \mathcal{A}, \mathcal{B} in die lokalisierten Orbitale A, B ($K'_\omega \geq K_\omega$) und die andere in die delokalisierten Orbitale a, b ($K'_\omega \leq K_\omega$).

$$\omega = \frac{1}{4} \arctan \frac{\gamma^-}{K' - K} \quad (A5)$$

$$\frac{d^2 K_\omega}{d\omega^2} = 8(K'_\omega - K_\omega) \quad (A6)$$

Aus $[dK_\omega/d\omega]_{\omega=0} = 2\gamma^-$ folgt, daß für $\gamma^- > 0$ ω_- zu A, B und ω_+ zu a, b führt und daß für $\gamma^- < 0$ das Umgekehrte zutrifft. Wenn $\gamma^- = 0$ und $K' > K$ ist, sind die Orbitale \mathcal{A}, \mathcal{B} mit den Orbitalen A, B ($\omega = 0$) identisch, für $\gamma^- = 0$ und $K' < K$ sind sie es mit den Orbitalen a, b, die durch eine Transformation mit $\omega = \pm \pi/4$ in A, B überführt werden. Für $\gamma^- = (K' - K) = 0$ sind alle möglichen Orbitale

(A1)

$$\begin{pmatrix} {}^3|\mathcal{A}, \mathcal{B}\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}, \mathcal{B}\rangle \\ {}^1|\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle \end{pmatrix} \quad (A2)$$

nach unseren Kriterien gleichermaßen lokalisiert oder delokalisiert, da $[(K' - K)^2 + (\gamma^-)^2]$ invariant ist.

2. Dichtematrizen und natürliche Orbitale

Für eine beliebige orthonormale Basis \mathcal{A}, \mathcal{B} ist ein Einelektronen-Anregungsoperator E durch seine Elemente $E_{\mathcal{A}\mathcal{B}}$ gemäß (A7) definiert^[53]. Seine Wirkung auf die Wellenfunktionen ${}^1|\mathcal{A}^2 \pm \mathcal{B}^2\rangle$ und ${}^1|\mathcal{A}, \mathcal{B}\rangle$ ist in Tabelle 3 zusammengefaßt. Für jeden der Singulettzustände läßt sich damit die Zustandsdichtematrix in der in Gleichung (8) (Abschnitt 2.2) angegebenen Form ableiten. Da dazu keine weiteren Annahmen hinsichtlich \mathcal{A} und \mathcal{B} nötig sind,

ergibt sich daraus auch, daß beliebige orthonormale Orbitale \mathcal{A} und \mathcal{B} identisch mit den natürlichen Orbitalen des Systems sind. Für die sechs Übergangsdictematrizen erhält man die Ausdrücke (A8) bis (A10).

$$E^0 = |Q(1)\rangle\langle P(1)| + |Q(2)\rangle\langle P(2)| \quad P, Q = \mathcal{A}, \mathcal{B} \quad (A7)$$

$$\langle \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2 | E | \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2 \rangle = \langle \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2 | E | \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2 \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (A8)$$

$$\langle \mathcal{A}\mathcal{B} | E | \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2 \rangle = \langle \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2 | E | \mathcal{A}\mathcal{B} \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (A9)$$

$$\langle \mathcal{A}\mathcal{B} | E | \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2 \rangle = -\langle \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2 | E | \mathcal{A}\mathcal{B} \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (A10)$$

Tabelle 3. Wirkung des Operators E auf die vier Zweielektronenbasisfunktionen des 3×3 -Cl-Modells.

	${}^1 \mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2\rangle$	${}^1 \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle$	${}^1 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$	${}^3 \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$
$E \mathcal{A}\rangle$	$\sqrt{2} {}^1\mathcal{A}^2\rangle$	$\sqrt{2} {}^1\mathcal{A}^2\rangle$	$ {}^1\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$	$ {}^3\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$
$E \mathcal{B}\rangle$	$\sqrt{2} {}^1\mathcal{B}^2\rangle$	$-\sqrt{2} {}^1\mathcal{B}^2\rangle$	$ {}^1\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$	$ {}^3\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$
$E \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$	$ {}^1\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$	$ {}^1\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$	$\sqrt{2} {}^1\mathcal{B}^2\rangle$	0
$E \mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$	$ {}^1\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$	$- {}^1\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$	$\sqrt{2} {}^1\mathcal{A}^2\rangle$	0

Der Zusammenhang, der laut (A10) zwischen den Übergangsdictematrizen $\langle \mathcal{A}\mathcal{B} | E | \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2 \rangle$ und $\langle \mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2 | E | \mathcal{A}\mathcal{B} \rangle$ besteht, garantiert, daß sich für jeden Zustand, der durch eine Linearkombination der Wellenfunktionen $|{}^1\mathcal{A}\mathcal{B}\rangle$ und $|{}^1\mathcal{A}^2 - \mathcal{B}^2\rangle$ beschrieben wird, als Zustandsdictematrix eine Diagonalmatrix gemäß Gleichung (8) ergibt. Für beliebige nach Gleichung (10) definierte Singulettzustände $|S_i\rangle$ und $|S_j\rangle$ erhält man für die Übergangsdictematrix den Ausdruck (A11), aus dem die Ausdrücke für die Einelektronendictematrix von perfekten Diradikalen [Gl. (8)] und von Diradikaloiden [Gl. (11)] abgeleitet werden können.

$$\langle S_i | E | S_j \rangle = \left(\langle S_i | S_j \rangle + (C_{i,+} C_{j,-} + C_{i,-} C_{j,+}) - \frac{C_{i,+} C_{j,0} + C_{i,0} C_{j,-} + C_{i,0} C_{j,+} - C_{i,-} C_{j,0}}{\langle S_i | S_j \rangle - (C_{i,+} C_{j,-} + C_{i,-} C_{j,+})} \right) \quad (A11)$$

mit $\langle S_i | S_j \rangle = C_{i,+} C_{j,+} + C_{i,-} C_{j,-} + C_{i,0} C_{j,0}$

3. Zustandsenergien eines nichtsymmetrischen Diradikaloids

1. Orthogonale Orbitale \mathcal{A}, \mathcal{B} : Graphische Lösungen der Gleichung (26) für E werden gemäß (A12) aus den x-

$$\begin{aligned} {}^1|A^2 - B^2\rangle & \left((1 - S_{AB}^2)^{-1} E_T^0 + 2K'_{AB} \right) \\ {}^1|A^2 + B^2\rangle & \left((1 - S_{AB}^4)^{-1/2} \delta_{AB} \right) \\ {}^1|AB\rangle & \left((1 - S_{AB}^4)^{-1/2} \gamma_{AB} \right) \end{aligned} \quad (A12)$$

Koordinaten der Punkte erhalten, in denen sich die Parabel $y = x^2 - (\delta^2 + K^2)$ und die beiden Äste der Hyperbel $y = 2(K - K')\gamma^2 / (x - K + 2K') + \gamma^2$ schneiden.

$$E = x + E(T) + 2K' + K \quad (A12)$$

Wie Abbildung 16 zu entnehmen ist, ist der x-Wert für den Zustand S_0 immer kleiner als der für die Asymptote ($x = K - 2K'$), die x-Werte für die Zustände S_1 und S_2 dagegen sind größer als der Asymptotenwert. Wenn das Produkt $(K - K')\gamma^2$ gegen null geht, nähern sich die Lösungen

für die Zustände S_0 und S_1 , vorausgesetzt die Parabel schneidet die Asymptote $y = \gamma^2$ nahe der x-Asymptote. Die beiden Lösungen können nur dann zusammenfallen, wenn zwei Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind: 1. Die Hyper-

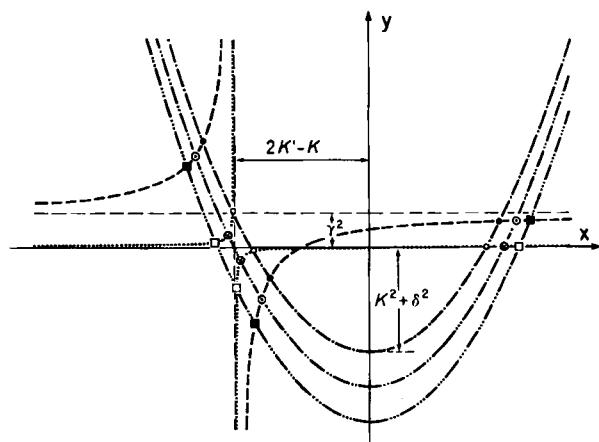


Abb. 16. Graphische Lösungen von Gleichung (26) für zwei Werte von γ^2 (0 und $\neq 0$; zwei Hyperbeln) und drei Werte von $(\delta^2 + K^2)$ (drei Parabeln). Für jede der sechs damit möglichen Kombinationen werden drei Lösungen erhalten: die x-Koordinaten der gekennzeichneten Schnittpunkte.

bel entartet in ein Linienpaar; 2. die Parabel schneidet die y-Asymptote bei $x = K - 2K'$. Bedingung 1 wird von $\gamma = 0$ und/oder $K = K'$ erfüllt, Bedingung 2, wenn $4K'(K' - K) = \delta^2 + \gamma^2$. Wenn $K = K'$ ist, werden beide Bedingungen von perfekten, axialen Diradikalen ($\delta = \gamma = 0$) erfüllt. Wenn $K \neq K'$ gilt, dann erfüllen nur kritisch heterosymmetrische Diradikaloide ($\gamma = 0$, $\delta = \delta_0 = 2\sqrt{K'(K' - K)}$) beide Bedingungen.

2. Nichtorthogonale Orbitale A, B : Die Tripletenergie E_T^0 ist in Gleichung (31) angegeben. Für die Hamilton-Matrix der Singulettzustände erhält man (A13), wobei die Größen κ und γ' gemäß (A14) bzw. (A15) definiert sind.

$$\begin{pmatrix} (1 - S_{AB}^4)^{-1/2} \delta_{AB} & (1 - S_{AB}^4)^{-1/2} \gamma_{AB} \\ (1 + S_{AB}^2)^{-1} E_T^0 + 2(K'_{AB} + \kappa_{AB}) & (1 + S_{AB}^2)^{-1} \gamma'_{AB} \\ (1 + S_{AB}^2)^{-1} \gamma'_{AB} & (1 + S_{AB}^2)^{-1} E_T^0 + 2\kappa_{AB} \end{pmatrix} \quad (A13)$$

$$\kappa_{AB} = K_{AB} + 2h_{AB}S_{AB} \quad (A14)$$

$$\gamma'_{AB} = \gamma_{AB} + S_{AB}(h_{AA} + h_{BB})/2 \quad (A15)$$

V. B.-K. und J. K. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für ihre Unterstützung. J. M. dankt für die Unterstützung durch die National Science Foundation und für ein Guggenheim-Stipendium.

Ein eingegangen am 19. Dezember 1985 [A 593]
Übersetzt von Dr. Gerhard Hirsch, Wuppertal, und
Prof. Dr. Vlasta Bonacić-Koutecký, Dipl.-Chem. K. Schöffel, Berlin

- [1] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* 84 (1972) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 92.
- [2] J. Michl, *Mol. Photochem.* 4 (1972) 257.
- [3] W. T. Borden (Hrsg.): *Diradicals*, Wiley, New York 1982.
- [4] L. Salem: *Electrons in Chemical Reactions*, Wiley, New York 1982.
- [5] G. Herzberg, H. C. Longuet-Higgins, *Discuss. Faraday Soc.* 1963, 77.
- [6] H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1566; *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 312.
- [7] W. T. A. M. van der Lugt, L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6042.
- [8] R. C. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 7187.
- [9] J. Michl, *Mol. Photochem.* 4 (1972) 243.
- [10] J. Michl, *Top. Curr. Chem.* 46 (1974) 1.
- [11] M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum, New York 1975.
- [12] W. G. Dauben, L. Salem, N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 41.
- [13] N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, New York 1978.
- [14] H. Kollmar, V. Staemmler, *Theor. Chim. Acta* 48 (1978) 223.
- [15] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* 9 (1975) 75.
- [16] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4587.
- [17] a) D. Döhnert, J. Koutecký, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1789; b) J. Koutecký, D. Döhnert, P. E. S. Wormer, J. Paldus, J. Čížek, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 2244.
- [18] C. M. Meerman-van Benthem, H. J. C. Jacobs, J. J. C. Mulder, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 123.
- [19] W. Gerhardt, R. D. Poshusta, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6427; J. Michl, *Photochem. Photobiol.* 25 (1977) 141; *Pure Appl. Chem.* 41 (1975) 507.
- [20] Komplexe Orbitale eignen sich besonders für die Berechnung axialer Diradikale, deren Symmetrie durch Punktgruppen mit drei- oder höherzähligen Symmetrieeachsen beschrieben wird und für die gilt $K'_{AB} = K_{AB}$. Wenn die Orbitale A und B entartet sind, transformieren sich c und c* gemäß den Darstellungen ϵ_n und ϵ_n^* . Für $\epsilon_n \neq \epsilon_n^*$ folgt sofort, daß die Konfigurationen |c²| und |c²| nicht wechselwirken können. Sie bilden vielmehr die beiden Komponenten der entarteten Zustände S₀ und S₁ (Tabelle 2). Im Sauerstoffmolekül z. B. ist c = π₊, c* = π₋, und c² sowie c²* beschreiben zusammen den entarteten Zustand 1^A. Entsprechendes gilt für Methylnitren CH₃–N mit c = 2p₊, c* = 2p₋. Die komplexen MOs des π-Systems regulärer [n]Annulene von D_n-Symmetrie mit 4N-Elektronen (7) sind Ausgangspunkt einer kürzlich entwickelten Klassifikation elektronisch angeregter Zustände cyclischer π-Systeme, die von diesen Perimetern ableitbar sind [21] (z. B. Biphenyl, 9b-Azaphenalens, Heptalenen). Diese Klassifikation ist mit der klassischen L_b, L_a, B_b, B_a-Nomenklatur für die angeregten Zustände aromatischer π-Systeme verwandt; vgl. das Perimetermodell von Platt für (4N+2)e-Perimeter: J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 484; W. Moffitt, *ibid.* 22 (1954) 320, 1820; E. Heilbronner, J. N. Murrell, *Mol. Phys.* 6 (1963) 1; M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138; J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6801, 6812.
- [21] U. Höweler, J. Michl, unveröffentlicht.
- [22] C. R. Flynn, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3280.
- [23] D. Grimbert, G. Segal, A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6629.
- [24] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 57; H. E. Zimmerman, G. A. Epling, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8749; H. E. Zimmerman, D. Armesto, M. G. Amezua, T. P. Gannett, R. P. Johnson, *ibid.* 101 (1979) 6367.
- [25] Das Adjektiv „diradikaloid“ wird in der Bedeutung „von einem Diradikal“ oder „von einem Diradikaloid“ gebraucht.
- [26] Dieses Ergebnis ergibt sich aus der Form der S₀-Wellenfunktion, wenn $(\delta_{\omega, \omega} + \gamma_{\omega, \omega})$ sehr groß wird: Sowohl diese Summe als auch C_{0,+} sind invariant bezüglich einer unitären Transformation der Orbitalbasis [(A2) und (A3)]; wählt man nun eine Transformation gemäß (A1) mit $\omega = 1/2 \arctan(\gamma_{AB}/\delta_{AB})$, die die vollständig lokalisierten Orbitale A, B in das Paar $\delta_{\omega}, \delta_{\omega}$ überführt, für das $\gamma_{\omega, \omega} = 0$ ist, und beachtet zu dem, daß $\gamma_{\omega, \omega}, \delta_{\omega}$ und $2K_{\omega, \omega}$ im Grenzfall gegenüber $\delta_{\omega, \omega}$ vernachlässigbar sind, so sieht man, daß sich C_{0,+} 1/2, C_{0,-} -1/2 und C_{0,0} 0 nähert. Die S₀-Wellenfunktion läßt sich dann durch $|\delta_{\omega}\rangle$ beschreiben. In einem System mit $\gamma_{AB} = 0$ ist $\delta_{\omega} = B$, d.h. beide Elektronen befinden sich im stabileren lokalisierten Orbital B. Dagegen ist in einem System mit $\delta_{AB} = 0$ $\delta_{\omega} = b$, so daß beide Elektronen im bindenden delokalisierten Orbital b sind.
- [27] C. Doubleday, Jr., J. W. McIver, Jr., M. Page, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6533; A. H. Goldberg, D. A. Dougherty, *ibid.* 105 (1983) 284.
- [28] a) C. E. Wulfman, S. Kumei, *Science* 172 (1971) 1061; b) V. Bonačić-Koutecký, P. Bruckmann, P. Hiberty, J. Koutecký, C. Leforestier, L. Salem, *Angew. Chem.* 87 (1975) 599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 575; c) L. Salem, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 87; d) R. J. Buenker, V. Bonačić-Koutecký, L. Pogliani, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 1836; e) V. Bonačić-Koutecký, L. Pogliani, M. Persico, J. Koutecký, *Tetrahedron* 38 (1982) 741.
- [29] C. F. Bender, H. F. Schaefer III, D. R. Franceschetti, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6888.
- [30] W. Gerhardt, R. D. Poshusta, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4263; E. R. Davidson, W. T. Borden, J. Smith, *ibid.* 100 (1978) 3299.
- [31] a) V. Bonačić-Koutecký, J. Köhler, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* 104 (1984) 440; b) V. Bonačić-Koutecký, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1765.
- [32] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta* 35 (1974) 33; R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, W. Butscher, *Mol. Phys.* 35 (1978) 771; die Rechnungen wurden mit dem Bonn-Wuppertaler MRD-CI-Programmpaket durchgeführt, das den „Table-Cl“-Algorithmus für die Bestimmung der Hamilton-Matrixelemente benutzt: R. J. Buenker in R. Carbo (Hrsg.): *Studies in Physical and Theoretical Chemistry (Current Aspects of Quantum Chemistry Vol. 2)*, Elsevier, Amsterdam 1982, S. 17-34; *Proc. Workshop Quantum Chem. Mol. Phys.* (Wollongong, Australien 1980); R. J. Buenker, R. A. Phillips, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 123 (1985) 291.
- [33] V. Bonačić-Koutecký, M. Persico, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3388.
- [34] R. Hoffmann, *Chem. Commun.* 1969, 240.
- [35] a) R. Gompper, G. Seybold in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata (Hrsg.): *Topics in Non-benzoid Aromatic Chemistry, Vol. II*, Hirokawa, Tokyo 1977; b) R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold, H. U. Wagner, *Tetrahedron* 32 (1976) 629.
- [36] V. H. Hess, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 2342.
- [37] N. C. Baird, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 473.
- [38] V. Bonačić-Koutecký, J. Köhler, unveröffentlicht.
- [39] F. A. Houle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3290.
- [40] S. Katsumata, T. Iwai, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 3391.
- [41] E. Teller, *J. Phys. Chem.* 41 (1937) 109.
- [42] R. M. Weiss, A. Warshel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6131; H. E. Zimmerman, R. E. Factor, *ibid.* 102 (1980) 3538; V. Bonačić-Koutecký, J. Michl, *Theor. Chim. Acta* 68 (1985) 45.
- [43] T. Suzuki, R. H. Callender, *Biophys. J.* 34 (1981) 261.
- [44] Z. R. Grabowski, J. Dobkowski, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 245; W. Rettig, M. Zander, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983) 1143; Übersicht: W. Rettig, *Angew. Chem.* 98 (1986) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 971.
- [45] A. Weller, H. Staerk, R. Treichel, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 78 (1984) 271, 332; H. Staerk, W. Kühnle, R. Treichel, A. Weller, *Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 19.
- [46] M. Ottolenghi, *Adv. Photochem.* 12 (1980) 97; W. Stoeckenius, R. A. Bogomolni, *Annu. Rev. Biochem.* 52 (1982) 587; A. G. Doukas, M. R. Junnarkar, R. R. Alfano, R. H. Callender, T. Kakitani, B. Honig, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81 (1984) 4790; R. R. Birge, A. F. Lawrence, T. M. Cooper, C. T. Martin, D. F. Blair, S. I. Chan in W. R. Adey, A. F. Lawrence (Hrsg.): *Nonlinear Electrodynamics in Biological Systems*, Plenum, New York 1984; R. S. H. Liu, A. E. Asato, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82 (1985) 2559; R. S. H. Liu, D. T. Browne, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 42; J. K. Lanyi, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* 15 (1986) 21; R. A. Matthes, S. O. Smith, I. Palings in T. G. Spiro (Hrsg.): *Biological Applications of Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, im Druck.
- [47] P. M. Rentzepis, *Prog. Clin. Biol. Res.* 102 (1982) 461.
- [48] L. Salem, P. Bruckmann, *Nature (London)* 258 (1975) 526; L. Salem, *Science* 191 (1976) 822.
- [49] A. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75 (1978) 549.
- [50] W. C. Herndon, *Top. Curr. Chem.* 46 (1974) 141.
- [51] R. A. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4004; R. A. Caldwell, K. Mizuno, P. E. Hansen, L. P. Vo, M. Frentrup, C. D. Ho, *ibid.* 103 (1981) 7263.
- [52] a) J.-P. Desvergne, C. Courseille, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 50 (1979) 59; b) H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2633; c) J. Bendig, J. Fischer, D. Kreysig, *Tetrahedron* 37 (1981) 1397; d) T. Wolff, N. Müller, G. von Bünau, *J. Photochem.* 22 (1983) 61.
- [53] J. Koutecký, A. Laforgue, *Int. J. Quantum Chem.* 11 (1977) 505; F. A. Matsen, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 8 (1974) 379.