

# Magnetischer Circular Dichroismus (MCD) von cyclischen $\pi$ -Elektronensystemen mit $4N \pm 1$ Elektronen

B. Kramer und J. Fleischhauer

Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie,  
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, FRG

J. Michl

Department of Chemistry and Biochemistry, Colorado State University at Boulder, USA

Z. Naturforsch. **48a**, 1243–1255 (1993), received August 21, 1993

*Magnetic Circular Dichroism (MCD) of Cyclic  $\pi$ -Electron Systems with  $4N \pm 1$  Electrons*

The theory of the magnetic circular dichroism (MCD) of cyclic  $\pi$ -electron systems with  $4N \pm 1$  electrons, such as the radical anion of [16] annulene, has been investigated in the perimeter model approximation. General solutions and formulas for the calculation of the Faraday parameters  $A$ ,  $B$ , and  $C$  are derived analytically. The calculated and measured spectra of the 17  $\pi$ -electron [16] annulene radical are in good agreement.

**Key words:** Magnetic circular dichroism, Perimeter model, PPP method,  $\pi$ -Electron systems, Radicals.

## 1. Einleitung

Mit seinen Arbeiten über den magnetischen Circulardichroismus (MCD) von cyclischen  $(4N+2)\pi$ -Elektronensystemen konnte Michl [1] zeigen, daß mit der MCD-Spektroskopie auch Aussagen über die molekulare Struktur in der organischen Chemie möglich sind. Bis dahin war diese Spektroskopie eher eine Domäne der Anorganiker, da sie eine gute Untersuchungsmethode gerade bei Komplexverbindungen darstellt. Auf der Basis des Perimetermodells von Platt und Moffit [2] konnte Michl für die reinen und viele der gestörten cyclischen Systeme sowohl analytische Lösungen ableiten als auch Vorzeichen-Regeln angeben. Mit lediglich 4 einfach angeregten Konfigurationen können wenigstens die ersten beiden MCD-Effekte der meisten untersuchten Systeme gut beschrieben werden. Weitauß größere Schwierigkeiten treten dagegen bei den von Höweler et al. [3] untersuchten antiaromatischen  $\pi$ -Systemen mit  $4N$  Elektronen auf. Mit dem schon von Michl verwendeten

Näherungsmodell gelangt man hier zu Hamilton-Matrizen der Größe  $11 \times 11$ . Höweler et al. können für die gestörten Probleme keine kompletten analytischen Lösungen angeben. Sie gelangen zu genähernten Lösungen durch Reduktion der CI-Basis auf 7 Funktionen.

Unser Ziel war es nun zu sehen, welches das einfachste Modell ist, das MCD-Vorzeichen und möglicherweise auch Intensitäten von cyclischen Radikalen erklären kann. Weiterhin wollen wir untersuchen, ob man einfache Regeln aufstellen kann, die MCD-Vorzeichen und vielleicht auch Intensitäten mit der Struktur von ganzen Klassen cyclischer Radikale in einer Art und Weise verknüpfen, wie es für Systeme gerader Elektronenzahl möglich ist.

In dieser Arbeit wollen wir die ungestörten cyclischen  $(4N \pm 1)\pi$ -Elektronensysteme untersuchen. Unter Verwendung des Perimetermodells von Michl [1] werden allgemeine Lösungen und Berechnungsformeln für die Faraday-Parameter ((4)–(6)) angegeben. Mit den allgemeinen Lösungen (Tab. 4, 5, siehe [4]) sind dann für einige Beispiele mit den für Kohlenstoff üblichen Parametern numerische Werte erhalten (Tab. 6 und 7) und MCD-Kurven berechnet worden (Abb. 2–4).

Die Behandlung der ungestörten Systeme stellt den Einstieg zu den realen, gestörten Systemen dar, auf die in einer folgenden Arbeit eingegangen werden soll. Schon jetzt sind aber in den dargestellten Hamilton-

Reprint requests to Prof. Dr. Jörg Fleischhauer, Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1, 52074 Aachen, FRG, or to Prof. Josef Michl, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Colorado at Boulder, Campus Box 215, Boulder, Colorado 80309-0215, U.S.A.

0932-0784 / 93 / 1200-1243 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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

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

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

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

Matrizen die möglichen Störmatrixelemente mit aufgeführt.

Unsere Ergebnisse können mit den experimentellen Spektren von reinen Annulen verglichen werden, wenn die wahrscheinlich auftretenden Jahn-Teller-Verzerrungen vernachlässigbar sind. Ein hier behandeltes Beispiel ist das [16] Annulen Radikal-Anion, von dem ein gemessenes MCD-Spektrum vorliegt.

## 2. Praktischer Teil

### Methode

Das in dieser Arbeit verwendete Modell stimmt im wesentlichen mit dem von Michl [1] angegebenen überein. Der Perimeter wird durch ein in der  $x$ - $y$ -Ebene liegendes reguläres  $n$ -Eck genähert, dessen Mittelpunkt sich im Koordinatenursprung befindet (Das erste Atom mit dem Index  $l=0$  liegt auf der positiven  $x$ -Achse, die weitere Nummerierung ist entgegengesetzt zum Uhrzeigersinn). Eine solche Anordnung weist  $D_{nh}$ -Symmetrie auf. Im weiteren benutzen wir nur die Untergruppe  $C_n$ . Aus den in den Ecken lokalisierten  $p_z$ -Funktionen werden nach der Methode von Löwdin  $n$  orthogonale Orbitale  $\chi_i$  gebildet [1, 5]. Mit ihnen erhält man  $n$  komplexe Molekülorbitale  $\phi_k$ , die sich nach den eindimensionalen irreduziblen Darstellungen  $e_k$  der  $C_n$ -Gruppe transformieren:

$$\phi_k = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \chi_i \exp\left(\frac{2\pi i k}{n}\right)}, \quad (1)$$

$$\hat{C}_n \phi_k = \exp\left(\frac{-2\pi i k}{n}\right) \phi_k. \quad (2)$$

Für die CI-Rechnungen werden mit den Molekülorbitalen nun Dublett-Konfigurationen aufgestellt, die den von Kuhn et al. [6] angegebenen entsprechen. Wir verwenden hier auch die von diesen Autoren eingeführten Symbole. Genauso wie schon bei Michl [1] und Höweler et al. [3] werden nur solche Konfigurationen betrachtet, bei denen nur ein Elektron eine Anregung vom HOMO ( $\phi_{\pm(N-1)}$ ) zum SOMO ( $\phi_{\pm N}$ ) oder vom SOMO zum LUMO ( $\phi_{\pm(N+1)}$ ) erfährt.

Im allgemeinen Fall sind die HOMO's, SOMO's und LUMO's zweifach entartet. In Tab. 1 sind für die verschiedenen betrachteten radikalischen Perimeter die minimalen Ringgrößen angegeben, bei denen man das typische in Abb. 1 dargestellte allgemeine MO-Schema erhält.

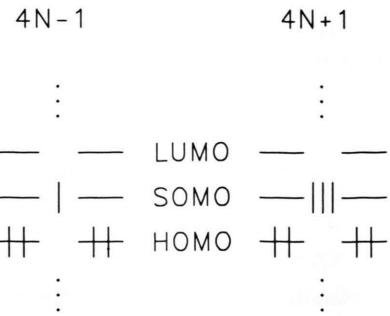


Abb. 1. MO-Schema der allgemeinen Fälle der  $4N \pm 1$ -Elektronen-Systeme.

Tab. 1. Minimale Ringgrößen der allgemeinen ( $4N \pm 1$ )  $n$ -Perimeter.

Elektronenzahl	Ladung $q$	Ringgrößen
$4N+1=9$	-1	8
$4N+1=9$	0	9
$4N+1=9$	+1	10
$4N-1=11$	-1	10
$4N-1=7$	0	7
$4N-1=7$	+1	8

Im folgenden sind die beiden benutzten Sätze von jeweils 12 CI-Basis-Funktionen aufgeführt.

1. Basisfunktionen, die zur Berechnung der  $(4N+1)$   $n$ -Annulene benutzt wurden, und die jeweilige irreduzible Darstellung:

$$\Phi_1 = G^2(-N, \overline{-N}, N) = |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} - N \overline{-N} N|, E_{-N}$$

$$\Phi_2 = G^1(N, \overline{N}, -N) = |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} N \overline{N} - N| (= \Phi_1^*), E_{+N}$$

$$\Phi_{11} = A^3(N-1 \rightarrow -N, N) = |-(N-1) \overline{-(N-1)} (N-1) \overline{-N} N \overline{N} - N|, E_{-(N-1)}$$

$$\Phi_{21} = A^3(-(N-1) \rightarrow -N, N) = |-(N-1) \overline{-N} (N-1) \overline{(N-1)} N \overline{N} - N| (= \Phi_{11}^*), E_{(N-1)}$$

$$\Phi_{12} = B^2(N \rightarrow (N+1)) = |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} - N \overline{-N} (N+1)|, E_{-(N-1)}$$

$$\Phi_{22} = B^1(-N \rightarrow -(N+1)) = |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} N \overline{N} - (N+1)| (= \Phi_{12}^*), E_{(N-1)}$$

$$\begin{aligned}
\Phi_{13} &= E_\alpha(-N, N \rightarrow -(N+1)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} - (N+1) \overline{N} N | \\
&\quad + |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} - (N+1) \overline{N} - N | \}, \\
&E_{-(N+1)} \\
\Phi_{23} &= E_\alpha(-N, N \rightarrow (N+1)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} (N+1) \overline{N} N | \\
&\quad + |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} (N+1) \overline{N} - N | \} (= \Phi_{13}^*), \\
&E_{(N+1)} \\
\Phi_{14} &= E_\beta(-N, N \rightarrow -(N+1)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{6}} \{ |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} - (N+1) \overline{N} N | \\
&\quad - |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} - (N+1) \overline{N} - N | \\
&\quad + 2 |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} - N - (N+1) N | \}, \\
&E_{-(N+1)} \\
\Phi_{24}^a &= E_\beta(-N, N \rightarrow (N+1)) \\
&= \frac{-1}{\sqrt{6}} \{ |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} (N+1) \overline{N} N | \\
&\quad - |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} (N+1) \overline{N} - N | \\
&\quad + 2 |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} - N - (N+1) N | \} \\
& (= \Phi_{14}^*), E_{(N+1)} \\
\Phi_{15} &= B^1(-N \rightarrow (N+1)) \\
&= |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} N \overline{N} (N+1) |, E_{(3N+1)} \\
\Phi_{25} &= B^2(N \rightarrow -(N+1)) \\
&= |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} - N \overline{N} - (N+1) | \\
& (= \Phi_{15}^*), E_{-(3N+1)}
\end{aligned}$$

2. Basisfunktionen, die zur Berechnung der  $(4N-1)$ -Annulene benutzt wurden, und die jeweilige irreduzible Darstellung:

$$\begin{aligned}
X_1 &= G^1(-N) \\
&= |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} - N |, E_{-N} \\
X_2 &= G^2(N) \\
&= |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} N | (= X_1^*), E_N \\
X_{11} &= B^3(-N, N \rightarrow -(N+1)) \\
&= |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} - (N+1) |, E_{-(N+1)}
\end{aligned}$$

<sup>a</sup> Für  $E_\beta(-N, N \rightarrow (N+1))$  haben wir hier im Gegensatz zu Kuhn [6] ein negatives Vorzeichen gewählt. Jetzt gilt:  $\phi_{24} = \phi_{14}^*$ .

$$\begin{aligned}
X_{21} &= B^3(-N, N \rightarrow (N+1)) \\
&= |-(N-1) \dots \overline{(N-1)} (N+1) | (= X_{11}^*), E_{(N+1)} \\
X_{12} &= A^1(-(N-1) \rightarrow -N) \\
&= |-(N-1) \overline{N} (N-1) \overline{(N-1)} - N |, E_{-(N+1)} \\
X_{22} &= A^2((N-1) \rightarrow N) \\
&= |-(N-1) \overline{-(N-1)} (N-1) \overline{N} N | \\
& (= X_{12}^*), E_{(N+1)} \\
X_{13} &= D_\alpha((N-1) \rightarrow -N, N) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |-(N-1) \overline{-(N-1)} (N-1) \overline{N} - N | \\
&\quad + |-(N-1) \overline{-(N-1)} (N-1) \overline{N} N | \}, E_{-(N-1)} \\
X_{23} &= D_\alpha(-(N-1) \rightarrow -N, N) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |-(N-1) \overline{N} (N-1) \overline{(N-1)} - N | \\
&\quad + |-(N-1) \overline{N} (N-1) \overline{(N-1)} N | \} (= X_{13}^*), \\
&E_{(N-1)} \\
X_{14} &= D_\beta((N-1) \rightarrow -N, N) \\
&= \frac{1}{\sqrt{6}} \{ |-(N-1) \overline{-(N-1)} (N-1) \overline{N} - N | \\
&\quad - |-(N-1) \overline{-(N-1)} (N-1) \overline{N} N | \\
&\quad + 2 |-(N-1) \overline{-(N-1)} N \overline{(N-1)} - N | \}, \\
&E_{-(N-1)} \\
X_{24}^b &= D_\beta(-(N-1) \rightarrow -N, N) \\
&= \frac{-1}{\sqrt{6}} \{ |-(N-1) \overline{N} (N-1) \overline{(N-1)} - N | \\
&\quad - |-(N-1) \overline{N} (N-1) \overline{(N-1)} N | \\
&\quad + 2 |N \overline{-(N-1)} (N-1) \overline{(N-1)} - N | \} (= X_{14}^*), \\
&E_{(N-1)} \\
X_{15} &= A^2(-(N-1) \rightarrow N) \\
&= |-(N-1) \overline{N} (N-1) \overline{(N-1)} N |, E_{(3N-1)} \\
X_{25} &= A^1((N-1) \rightarrow -N) \\
&= |-(N-1) \overline{-(N-1)} (N-1) \overline{N} - N | (= X_{15}^*), \\
&E_{-(3N-1)}
\end{aligned}$$

In den folgenden Tab. 2 und 3 sind die mit diesen Funktionen berechneten H-Matrizen angegeben. Man erkennt die Blockstruktur der Matrix, die sich

<sup>b</sup> Für  $D_\beta(-(N-1) \rightarrow -N, N)$  haben wir hier im Gegensatz zu Kuhn [6] ein negatives Vorzeichen gewählt. Jetzt gilt:  $X_{24} = X_{14}^*$ .

Tab. 2. H-Matrix für allgemeine  $(4N+1)n$ -Annulene.

	$\Phi_1$	$\Phi_{11}$	$\Phi_{12}$	$\Phi_{13}$	$\Phi_{14}$	$\Phi_{15}$	$\Phi_2$	$\Phi_{21}$	$\Phi_{22}$	$\Phi_{23}$	$\Phi_{24}$	$\Phi_{25}$
$\Phi_1$	0	0	0	0	0	$-\frac{[2N]}{q=0}$ falls	$-s^*$	0	0	0	0	0
$\Phi_{11}$	0	$x'$	[1]	0	0	$\frac{[2N-1]}{q=-1}$ falls	0	$-h^*$	0	0	0	0
$\Phi_{12}$	0	[1]	$y'$	0	0	$\frac{[2N]}{q=-1}$ falls	0	0	0	$-\sqrt{2}s^*$	0	$l$
$\Phi_{13}$	0	0	0	$z'$	$\gamma$	$\frac{a}{q=1}$ falls	0	0	$-\sqrt{2}s^*$	$l^*$	0	$-\sqrt{2}s$
$\Phi_{14}$	0	0	0	$\gamma$	$w'$	$\frac{b}{q=1}$ falls	0	0	0	0	$-l^*$	0
$\Phi_{15}$	$-\frac{[2N]}{q=0}$ falls	$\frac{[2N-1]}{q=-1}$ falls	$\frac{[2N]}{q=-1}$ falls	$\frac{a}{q=1}$ falls	$\frac{b}{q=1}$ falls	$v'$	0	0	$l$	$-\sqrt{2}s$	0	0
$\Phi_2$	$-s$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{[2N]}{q=0}$ falls
$\Phi_{21}$	0	$-h$	0	0	0	0	0	$x'$	[1]	0	0	$\frac{[2N-1]}{q=-1}$ falls
$\Phi_{22}$	0	0	0	$-\sqrt{2}s$	0	$l^*$	0	[1]	$y'$	0	0	$\frac{[2N]}{q=-1}$ falls
$\Phi_{23}$	0	0	$-\sqrt{2}s$	$l$	0	$-\sqrt{2}s^*$	0	0	0	$z'$	$\gamma$	$\frac{a}{q=1}$ falls
$\Phi_{24}$	0	0	0	0	$-l$	0	0	0	0	$\gamma$	$w'$	$\frac{b}{q=1}$ falls
$\Phi_{25}$	0	0	$l^*$	$-\sqrt{2}s^*$	0	0	$-\frac{[2N]}{q=0}$ falls	$\frac{[2N-1]}{q=-1}$ falls	$\frac{[2N]}{q=-1}$ falls	$\frac{a}{q=1}$ falls	$\frac{b}{q=1}$ falls	$v'$

ohne Störung ergibt. Die Störmatrixelemente kommen nur in den Nebendiagonal-Blöcken vor, deren Elemente Integrale zwischen Funktionen  $\Phi_{1x}$  und  $\Phi_{2x}$  bzw.  $X_{1x}$  und  $X_{2x}$  sind. Bei den aufgeführten Matrix-Elementen des  $(4N+1)$ -Falls wurden die im folgenden angegebenen Abkürzungen verwendet. Die  $\varepsilon_i$  sind dabei die Hartree-Fock-Einelektronenenergien für den  $(4N+2)$ -Fall, in dem also  $\phi_{-N}$  und  $\phi_N$  doppelt besetzt sind.

$$\begin{aligned}
 v &= \varepsilon_{(N+1)} - \varepsilon_N - [0] + [2N+1], \\
 w &= \varepsilon_{(N+1)} - \varepsilon_N - [0] - [2N] + \frac{3}{2} \{ [2N+1] + [1] \}, \\
 x &= \varepsilon_N - \varepsilon_{(N-1)}, \\
 y &= \varepsilon_{(N+1)} - \varepsilon_N - [0] + [1], \\
 z &= \varepsilon_{(N+1)} - \varepsilon_N - [0] + [2N] + \frac{1}{2} \{ [2N+1] + [1] \},
 \end{aligned}$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ [2N+1] - 2[2N] \},$$

$$b = -\sqrt{\frac{3}{2}} [2N+1],$$

$$\gamma = \frac{\sqrt{3}}{2} \{ [1] - [2N+1] \},$$

$$v' = v + l_D - s_D,$$

$$w' = w + l_D - s_D,$$

$$x' = x + s_D - h_D,$$

$$y' = y + l_D - s_D,$$

$$z' = z + l_D - s_D.$$

Tab. 3. H-Matrix für allgemeine  $(4N-1)n$ -Annulene.

	$X_1$	$X_{11}$	$X_{12}$	$X_{13}$	$X_{14}$	$X_{15}$	$X_2$	$X_{21}$	$X_{22}$	$X_{23}$	$X_{24}$	$X_{25}$
$X_1$	0	0	0	0	0	$\begin{smallmatrix} [2N] \\ \text{falls} \\ q=0 \end{smallmatrix}$	$s^*$	0	0	0	0	0
$X_{11}$	0	$\tilde{x}'$	[1]	0	0	$\begin{smallmatrix} [2N+1] \\ \text{falls} \\ q=1 \end{smallmatrix}$	0	$l^*$	0	0	0	0
$X_{12}$	0	[1]	$\tilde{y}'$	0	0	$\begin{smallmatrix} [2N] \\ \text{falls} \\ q=1 \end{smallmatrix}$	0	0	$\sqrt{2}s^*$	0	$-h$	
$X_{13}$	0	0	0	$\tilde{z}'$	$\tilde{\gamma}$	$\begin{smallmatrix} \tilde{a} \\ \text{falls} \\ q=-1 \end{smallmatrix}$	0	0	$\sqrt{2}s^* - h^*$	0	$\sqrt{2}s$	
$X_{14}$	0	0	0	$\tilde{\gamma}$	$\tilde{w}'$	$\begin{smallmatrix} \tilde{b} \\ \text{falls} \\ q=-1 \end{smallmatrix}$	0	0	0	$h^*$	0	
$X_{15}$	$\begin{smallmatrix} [2N] \\ \text{falls} \\ q=0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} [2N+1] \\ \text{falls} \\ q=1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} [2N] \\ \text{falls} \\ q=1 \end{smallmatrix}$	$\tilde{a}$ falls $q=-1$	$\tilde{b}$ falls $q=-1$	$\tilde{v}'$	0	0	$-h$	$\sqrt{2}s$	0	0
$X_2$	$s$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\begin{smallmatrix} [2N] \\ \text{falls} \\ q=0 \end{smallmatrix}$
$X_{21}$	0	$l$	0	0	0	0	$\tilde{x}'$	[1]	0	0	0	$\begin{smallmatrix} [2N+1] \\ \text{falls} \\ q=1 \end{smallmatrix}$
$X_{22}$	0	0	0	$\sqrt{2}s$	0	$-h^*$	0	[1]	$\tilde{y}'$	0	0	$\begin{smallmatrix} [2N] \\ \text{falls} \\ q=1 \end{smallmatrix}$
$X_{23}$	0	0	$\sqrt{2}s$	$-h$	0	$\sqrt{2}s^*$	0	0	0	$\tilde{z}'$	$\tilde{\gamma}$	$\begin{smallmatrix} \tilde{a} \\ \text{falls} \\ q=-1 \end{smallmatrix}$
$X_{24}$	0	0	0	0	$h$	0	0	0	0	$\tilde{\gamma}$	$\tilde{w}'$	$\begin{smallmatrix} \tilde{b} \\ \text{falls} \\ q=-1 \end{smallmatrix}$
$X_{25}$	0	0	$-h^*$		$\sqrt{2}s^*$	0	0	$\begin{smallmatrix} [2N] \\ \text{falls} \\ q=0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} [2N+1] \\ \text{falls} \\ q=1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} [2N] \\ \text{falls} \\ q=1 \end{smallmatrix}$	$\tilde{a}$ falls $q=-1$	$\tilde{b}$ falls $q=-1$
												$\tilde{v}'$

Bei der H-Matrix für die  $(4N-1)$ -Systeme wurden die unten aufgeführten Abkürzungen verwendet. Die  $\varepsilon_i$  sind hier die Hartree-Fock-Einelektronenenergien für den  $(4N-2)$ -Fall, d.h. im Grundzustand sind  $\phi_{-(N-1)}$  und  $\phi_{(N-1)}$  doppelt besetzt.

$$\tilde{v} = \varepsilon_N - \varepsilon_{(N-1)} - [0] + [2N-1],$$

$$\tilde{w} = \varepsilon_N - \varepsilon_{(N-1)} - [0] - [2N] + \frac{3}{2} \{ [2N-1] + [1] \},$$

$$\tilde{x} = \varepsilon_{(N+1)} - \varepsilon_N,$$

$$\tilde{y} = \varepsilon_N - \varepsilon_{(N-1)} - [0] + [1],$$

$$\tilde{z} = \varepsilon_N - \varepsilon_{(N-1)} - [0] + [2N] + \frac{1}{2} \{ [2N-1] + [1] \},$$

$$\tilde{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ [2N-1] - 2[2N] \},$$

$$\tilde{b} = -\sqrt{\frac{3}{2}} [2N-1],$$

$$\tilde{\gamma} = \frac{\sqrt{3}}{2} \{ [1] - [2N-1] \},$$

$$\tilde{v}' = \tilde{v} + s_D - h_D,$$

$$\tilde{w}' = \tilde{w} + s_D - h_D,$$

$$\tilde{x}' = \tilde{x} + l_D - s_D,$$

$$\tilde{y}' = \tilde{y} + s_D - h_D,$$

$$\tilde{z}' = \tilde{z} + s_D - h_D.$$

Die Matrixelemente des Störoperators  $\hat{a}$  sind in beiden Fällen wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}s &= \langle N | \hat{a} | -N \rangle, \\ l &= \langle (N+1) | \hat{a} | -(N+1) \rangle, \\ h &= \langle (N-1) | \hat{a} | -(N-1) \rangle, \\ s_D &= \langle N | \hat{a} | N \rangle, \\ l_D &= \langle (N+1) | \hat{a} | (N+1) \rangle, \\ h_D &= \langle (N-1) | \hat{a} | (N-1) \rangle.\end{aligned}$$

Bei den Ausdrücken  $[K]$  handelt es sich um Elektronenwechselwirkungsintegrale,

$$[K] = \langle \phi_i(1) \phi_r(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(1) \phi_s(2) \rangle.$$

Nur solche  $[K]$  sind ungleich Null, für die gilt:  $K = |j-i| = |s-r|$  und  $j-i = -(s-r)$ . Für die Berechnung der spektralen Parameter werden die Matrixelemente des magnetischen und elektrischen Momentoperators benötigt. Sowohl bei den  $(4N+1)$ - als bei den  $(4N-1)$ -Systemen hat der magnetische Momentoperator nur Diagonalelemente. Bei den elektrischen Momenten sind nur die Integrale zwischen den Grundzustandsfunktionen  $\Phi_1, \Phi_2$  bzw.  $X_1, X_2$  und den zugehörigen angeregten Funktionen  $\Phi_{1x}, \Phi_{2x}$  bzw.  $X_{1x}, X_{2x}$  von Null verschieden ( $x=1, 2, 3$  und  $4$ ).

Matrixelemente des magnetischen Momentoperators bei den  $(4N+1)$ -Systemen:

$$\begin{aligned}\langle \Phi_1 | \hat{\mu} | \Phi_1 \rangle &= -\langle \Phi_2 | \hat{\mu} | \Phi_2 \rangle = -\mu(n, N) \mathbf{e}_3, \\ \langle \Phi_{11} | \hat{\mu} | \Phi_{11} \rangle &= -\langle \Phi_{21} | \hat{\mu} | \Phi_{21} \rangle = -\mu(n, N-1) \mathbf{e}_3, \\ \langle \Phi_{12} | \hat{\mu} | \Phi_{12} \rangle &= -\langle \Phi_{22} | \hat{\mu} | \Phi_{22} \rangle \\ &= (\mu(n, N+1) - 2\mu(n, N)) \mathbf{e}_3, \\ \langle \Phi_{13} | \hat{\mu} | \Phi_{13} \rangle &= -\langle \Phi_{23} | \hat{\mu} | \Phi_{23} \rangle = -\mu(n, N+1) \mathbf{e}_3, \\ \langle \Phi_{14} | \hat{\mu} | \Phi_{14} \rangle &= -\langle \Phi_{24} | \hat{\mu} | \Phi_{24} \rangle = -\mu(n, N+1) \mathbf{e}_3, \\ \langle \Phi_{15} | \hat{\mu} | \Phi_{15} \rangle &= -\langle \Phi_{25} | \hat{\mu} | \Phi_{25} \rangle \\ &= (\mu(n, N+1) + 2\mu(n, N)) \mathbf{e}_3.\end{aligned}$$

Matrixelemente des elektrischen Momentoperators bei den  $(4N+1)$ -Systemen:

$$\begin{aligned}\langle \Phi_1 | \hat{m} | \Phi_{11} \rangle &= m(n, 2N-1) \mathbf{e}^+, \\ \langle \Phi_2 | \hat{m} | \Phi_{21} \rangle &= m(n, 2N-1) \mathbf{e}^-, \\ \langle \Phi_1 | \hat{m} | \Phi_{12} \rangle &= m(n, 2N+1) \mathbf{e}^+, \\ \langle \Phi_2 | \hat{m} | \Phi_{22} \rangle &= m(n, 2N+1) \mathbf{e}^-, \\ \langle \Phi_1 | \hat{m} | \Phi_{13} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} m(n, 2N+1) \mathbf{e}^-,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \Phi_2 | \hat{m} | \Phi_{23} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} m(n, 2N+1) \mathbf{e}^+, \\ \langle \Phi_1 | \hat{m} | \Phi_{14} \rangle &= \sqrt{\frac{3}{2}} m(n, 2N+1) \mathbf{e}^-, \\ \langle \Phi_2 | \hat{m} | \Phi_{24} \rangle &= \sqrt{\frac{3}{2}} m(n, 2N+1) \mathbf{e}^+.\end{aligned}$$

Matrixelemente des magnetischen Momentoperators bei den  $(4N-1)$ -Systemen:

$$\begin{aligned}\langle X_1 | \hat{\mu} | X_1 \rangle &= -\langle X_2 | \hat{\mu} | X_2 \rangle = -\mu(n, N) \mathbf{e}_3, \\ \langle X_{11} | \hat{\mu} | X_{11} \rangle &= -\langle X_{21} | \hat{\mu} | X_{21} \rangle = -\mu(n, N+1) \mathbf{e}_3, \\ \langle X_{12} | \hat{\mu} | X_{12} \rangle &= -\langle X_{22} | \hat{\mu} | X_{22} \rangle \\ &= (\mu(n, N-1) - 2\mu(n, N)) \mathbf{e}_3, \\ \langle X_{13} | \hat{\mu} | X_{13} \rangle &= -\langle X_{23} | \hat{\mu} | X_{23} \rangle = -\mu(n, N-1) \mathbf{e}_3, \\ \langle X_{14} | \hat{\mu} | X_{14} \rangle &= -\langle X_{24} | \hat{\mu} | X_{24} \rangle = -\mu(n, N-1) \mathbf{e}_3, \\ \langle X_{15} | \hat{\mu} | X_{15} \rangle &= -\langle X_{25} | \hat{\mu} | X_{25} \rangle \\ &= (\mu(n, N-1) + 2\mu(n, N)) \mathbf{e}_3.\end{aligned}$$

Matrixelemente des elektrischen Momentoperators bei den  $(4N-1)$ -Systemen:

$$\begin{aligned}\langle X_1 | \hat{m} | X_{11} \rangle &= m(n, 2N+1) \mathbf{e}^-, \\ \langle X_2 | \hat{m} | X_{21} \rangle &= m(n, 2N+1) \mathbf{e}^+, \\ \langle X_1 | \hat{m} | X_{12} \rangle &= m(n, 2N-1) \mathbf{e}^-, \\ \langle X_2 | \hat{m} | X_{22} \rangle &= m(n, 2N-1) \mathbf{e}^+, \\ \langle X_1 | \hat{m} | X_{13} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} m(n, 2N-1) \mathbf{e}^+, \\ \langle X_2 | \hat{m} | X_{23} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} m(n, 2N-1) \mathbf{e}^-, \\ \langle X_1 | \hat{m} | X_{14} \rangle &= \sqrt{\frac{3}{2}} m(n, 2N-1) \mathbf{e}^+, \\ \langle X_2 | \hat{m} | X_{24} \rangle &= \sqrt{\frac{3}{2}} m(n, 2N-1) \mathbf{e}^-.\end{aligned}$$

Dabei ist  $\mathbf{e}_3$  der Einheitsvektor in der positiven  $z$ -Richtung. Die weiterhin verwendeten Einheitsvektoren  $\mathbf{e}^+$  und  $\mathbf{e}^-$  werden wie folgt aus  $\mathbf{i}$  und  $\mathbf{j}$  gebildet:

$$\mathbf{e}^\pm = \frac{\mathbf{i} \pm i\mathbf{j}}{\sqrt{2}}. \quad (3)$$

Die Bedeutung von  $\mu(n, N)$ ,  $\mu(n, N \pm 1)$  und  $m(n, 2N \pm 1)$  wird im Anhang erklärt.

In den Tab. 4 und 5 (s. [4]) sind für die  $(4N \pm 1)$ -Perimeter und die Ladungen  $q=0, \pm 1$  die analytischen Lösungen angegeben. Die Dublett-Zustände (s. Tab. 6 und 7) sind nach den irreduziblen Darstellungen, nach denen sie sich transformieren, benannt. Gibt es mehrere Zustände gleicher Symmetrie, so sind sie durch einen rechten oberen Index gekennzeichnet, der mit wachsender Energie ansteigt. Die bei den Fällen  $q=\pm 1$  angegebenen Wellenfunktionen der  $3 \times 3$ -Gleichungssysteme sind nur Näherungen, die aber sehr gut mit den exakten Lösungen übereinstimmen, wie numerische Betrachtungen zeigen (bzgl. Rechenbeispiel siehe [4]). Die Tab. 4 und 5 (s. [4]) enthalten neben den Energien, Wellenfunktionen und magnetischen Momenten auch die Dipolstärken ( $D$ ) und die Faraday-Parameter ( $A, B, C$ ) der Übergänge aus den Grundzuständen, die mit (4)–(7) berechnet wurden [7].

$$A_{G \rightarrow F} = \frac{1}{2d_G} \sum_{g, f} (\langle F_f | \hat{\mu} | F_f \rangle - \langle G_g | \hat{\mu} | G_g \rangle) \cdot \text{Im}(\langle G_g | \hat{m} | F_f \rangle \times \langle F_f | \hat{\mu} | G_g \rangle), \quad (4)$$

$$B_{G \rightarrow F} = \frac{1}{d_G} \sum_{g, f} \text{Im} \left( \sum_{I_i, I \neq F} \frac{\langle F_f | \hat{\mu} | I_i \rangle \cdot \langle G_g | \hat{m} | F_f \rangle \times \langle I_i | \hat{m} | G_g \rangle}{E_I - E_F} + \sum_{I_i, I \neq G} \frac{\langle I_i | \hat{\mu} | G_g \rangle \cdot \langle G_g | \hat{m} | F_f \rangle \times \langle F_f | \hat{m} | I_i \rangle}{E_I - E_G} \right), \quad (5)$$

$$C_{G \rightarrow F} = \frac{1}{2d_G} \sum_{g, f} \langle G_g | \hat{\mu} | G_g \rangle \cdot \text{Im}(\langle G_g | \hat{m} | F_f \rangle \times \langle F_f | \hat{\mu} | G_g \rangle), \quad (6)$$

$$D_{G \rightarrow F} = \sum_{g, f} |\langle G_g | \hat{m} | F_f \rangle|^2. \quad (7)$$

Dabei ist  $d_G$  der Entartungsgrad des Grundzustandes und  $\hat{\mu}$  und  $\hat{m}$  sind die Operatoren des magnetischen und elektrischen Momentes. Die Summation  $\sum_{g, f}$  geht über alle Wellenfunktionen der entarteten Zustände  $G$  und  $F$ . Bei der Angabe der  $B$ -Werte werden weiterhin noch folgende Abkürzungen verwendet:

$$B_{I_i, F_f}^{F_f} = \text{Im} \left( \frac{\langle F_f | \hat{\mu} | I_i \rangle \cdot \langle G_g | \hat{m} | F_f \rangle \times \langle I_i | \hat{m} | G_g \rangle}{E_I - E_F} \right), \quad (8)$$

$$B_{I_i, G_g}^{F_f} = \text{Im} \left( \frac{\langle I_i | \hat{\mu} | G_g \rangle \cdot \langle G_g | \hat{m} | F_f \rangle \times \langle F_f | \hat{m} | I_i \rangle}{E_I - E_G} \right). \quad (9)$$

Die häufigsten Vertreter radikalischer Perimeter, von denen das [16] Annulen-Radikal-Anion das bisher einzige mit der MCD-Spektroskopie vermessene ist, sind Kohlenstoff-Systeme. Wir haben daher mit den Formeln der Tab. 4 und 5 (s. [4]) mit einem für C-Atome typischen PPP-Parametersatz ( $I=11,42$  eV,  $\gamma=10,84$  eV,  $\beta=-2,318$  eV) die Anregungsenergien und Wellenfunktionen, sowie die  $A$ -,  $B$ -,  $C$ -, und  $D$ -Werte bestimmt (Für die geladenen Spezies haben wir die durch Diagonalisierung der  $3 \times 3$ -Matrizen gewonnenen Wellenfunktionen benutzt). Die Ergebnisse für eine Reihe verschiedener Ringgrößen sind in den Tab. 6 und 7 dargestellt. Aus den erhaltenen Faraday-Parametern sind mit (10) außerdem MCD-Spektren für 300 K berechnet worden (Abb. 2 und 3). Dabei wurde eine Halbwertsbreite  $\Gamma$  von  $2500 \text{ cm}^{-1}$  angenommen [8].

$$[\Theta]_M = -21,3458 \left( f_1(v, v_{G, F}) \cdot A_{G \rightarrow F} + f_2(v, v_{G, F}) \cdot \left( B_{G \rightarrow F} + \frac{C_{G \rightarrow F}}{kT} \right) \right) \quad (10)$$

mit

$$f_1(v, v_{G, F}) = \frac{4v_{G, F}v^3(v_{G, F}^2 - v^2)\Gamma}{h((v_{G, F}^2 - v^2)^2 + v^2\Gamma^2)^2} \quad (11)$$

und

$$f_2(v, v_{G, F}) = \frac{v^3\Gamma}{(v_{G, F}^2 - v^2)^2 + v^2\Gamma^2}. \quad (12)$$

Die Lösungen der ungestörten, allgemeinen  $(4N \pm 1)$ -Elektronen-Perimeter weisen sechs doppelt entartete Zustände auf (s. Tab. 4, 5, 6 und 7; und im Anhang Tab. 11 und 12). Die intensivsten MCD- und UV-Übergänge sind bei allen Systemen die Anregungen in die Zustände 9/10 und 11/12. Sie sind, beginnend bei den kleinen Ringen, wenigstens ca. zehnmal und bei den größten gerechneten Systemen ca. hundertmal stärker als die energetisch tiefer liegenden.

Bei den ungeladenen Systemen sind die Übergänge in die Zustände 5/6 und 7/8 sogar elektrisch verboten. Der einzige weitere erlaubte Übergang nach 3/4 verliert mit zunehmender Ringgröße schnell an Intensität.

Dagegen spielt bei den einfach positiv oder einfach negativ geladenen Ringen der Zustand 5/6 eine gleichbleibend wichtige Rolle. Die  $A$ -,  $B$ - und  $C$ -Werte sind zwar kleiner als die der letzten Übergänge, sie bleiben aber verhältnismäßig gesehen intensiv, während die Übergänge nach 3/4 und 7/8 mit zunehmender Größe des Perimeters schwächer werden.

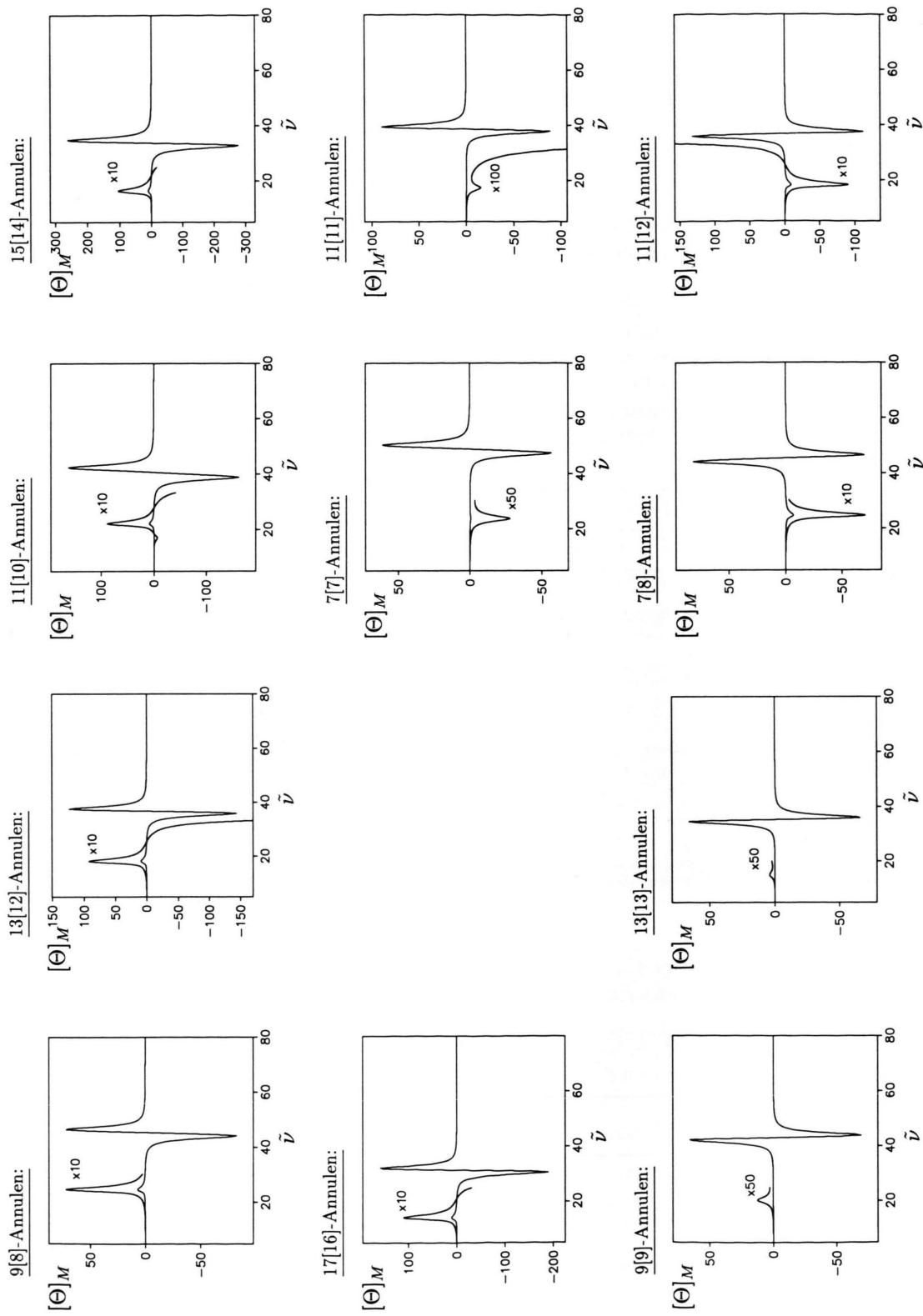


Abb. 3. Berechnete MCD-Spektren einiger  $(4N-1)$ -Elektronen-Syteme. Einheiten:  $\Theta$  in Grad  $\cdot$  m  $\cdot$  mol  $^{-1}$  und  $\tilde{\nu}$  in  $10^3$  cm  $^{-1}$ .



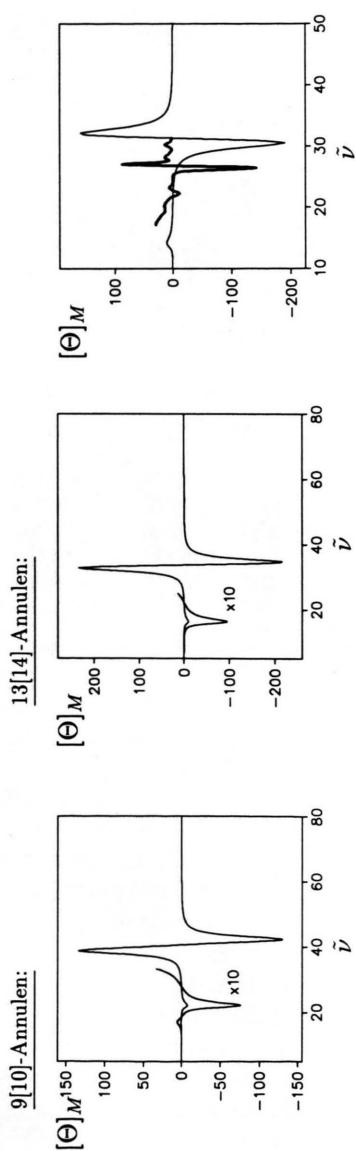


Abb. 2. Berechnete MCD-Spektren einiger  $(4N+1)$ -Elektronen-Systeme. Einheiten:  $\Theta$  in Grad,  $\tilde{\nu}$  in  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Abb. 4. Berechnetes und gemessenes (dicke Kurve) MCD-Spektrum des  $17[16]$ -Annulen. Einheiten:  $\Theta$  in Grad,  $\tilde{\nu}$  in  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$ .

Betrachtet man die MCD-Parameter (Tab. 6 und 7) bzw. die daraus berechneten Kurven (Abb. 2 und 3), so sieht man deutlich, daß die bestimmenden Größen der Spektren, zumindest bei  $300 \text{ K}$  ( $kT = 208,5 \text{ cm}^{-1}$ ), die  $C$ -Werte sind.

Die Anregungsenergien der Systeme erfahren bei steigender Größe eine langwellige Verschiebung. Das prinzipielle Aussehen der Spektren bleibt aber in einer Gruppe mit  $4N+1$  oder  $4N-1$  Elektronen für gleiches  $q$  unabhängig von  $N$  ähnlich. Tabelle 8 zeigt dies in der Abfolge der Vorzeichen der  $\Theta$ -Kurve. Die geradzahligen Perimeter zeigen bei entgegengesetzten gleichen Loch- und Elektronen-Anzahlen im MO-Schema das bekannte Pairing-Verhalten. So haben die einfach positiven  $(4N+1)$ -Perimeter und die einfach negativen  $(4N-1)$ -Perimeter exakt gleiche Anregungsenergien und Dipolstärken. Dagegen treten bei den  $A$ -,  $B$ - und  $C$ -Werten derartiger Paare durchaus Unterschiede auf (s. die Beispiele 9 [8]/7 [8] und 9 [10]/11 [10] in den Tab. 6 und 7), da bei der Berechnung der magnetischen Übergangsmomente auch Integrale zwischen 1,3-ständigen STO's Berücksichtigung finden. Die berechneten Spektren sind jedoch trotzdem nahezu spiegelbildlich, wie es zu erwarten ist [9].

Auch die ungeradzahligen, ungeladenen Perimeter der  $(4N+1)$ - und der  $(4N-1)$ -Reihe zeigen in der Vorzeichenabfolge (s. Tab. 8) ein spiegelbildliches Verhalten.

#### Vergleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse beim $[16]$ -Annulen-Anion

Abbildung 4 zeigt eine Reproduktion des von Koning und Zandstra [10] aufgenommenen MCD-Spektrums vom  $[16]$ -Annulen-Radikal-Anion im Vergleich mit dem berechneten Spektrum des  $17[16]$ -Perimeters. Die beiden intensiven experimentellen MCD-Banden bei  $26\,400$  und  $27\,000 \text{ cm}^{-1}$  können den berechneten Banden bei  $30\,500$  und  $32\,200 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Bedenkt man den groben Näherungscharakter des Perimeteransatzes, so muß die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten  $\Theta_M$ -Werte als erstaunlich gut angesehen werden. Allerdings weisen die beiden berechneten Banden eine um ca.  $5000 \text{ cm}^{-1}$  zu hoch liegende Energie auf. Die  $\Theta_M$ -Kurve ergibt sich nahezu ausschließlich aus den  $C$ -Werten (siehe Tab. 6) der berechneten Zustände  $^2E_{+3}^3$  und  $^2E_{-3}^3$  (mit  $31\,500 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie  $^2E_{+5}^2$  und  $^2E_{-5}^2$  (mit  $31\,000 \text{ cm}^{-1}$ ). Zwischen den Extrema der Kurve und den zugrundeliegenden berechneten Anre-

Tab. 6. Numerisch bestimmte Wellenfunktionen, relative Energien, Dipolstärken und Faraday-Parameter einiger ungestörter ( $4N+1$ ) [n]-Annulene. Bei Entartung wird nur eine Funktion angegeben. Die andere ist die dazu konjugiert komplexe. Einheiten: Energie in eV,  $D$  in  $D^2$ ,  $A$  und  $C$  in  $\beta_e D^2$  und  $B$  in  $10^{-3} \beta_e D^2/cm^{-1}$ . ( $\beta_e$  = Bohrsches Magneton)

Zustand	rel. Energie	Wellenfunktionen	$D$	$A$	$B$	$C$
9 [8]-Annulen:						
$^2E_{+3}^3, ^2E_{-1}^3$	5,74	$^2E_{-1}^3 = 0,70 \Phi_{11} + 0,66 \Phi_{12} + 0,31 \Phi_{15}$	143,325	26,924	1,725	-51,576
$^2E_{+3}^2, ^2E_{-3}^2$	5,48	$^2E_{-3}^2 = 0,88 \Phi_{14} + 0,48 \Phi_{13}$	158,915	-8,172	0,000	57,187
$^2E_{+3}^1, ^2E_{-3}^1$	3,85	$^2E_{-3}^1 = -0,48 \Phi_{14} + 0,88 \Phi_{13}$	0,115	-0,006	0,000	0,041
$^2E_{+1}^2, ^2E_{-1}^2$	3,01	$^2E_{-1}^2 = 0,95 \Phi_{15} - 0,28 \Phi_{12} - 0,16 \Phi_{11}$	15,668	19,456	-1,821	-5,638
$^2E_{+1}^1, ^2E_{-1}^1$	2,70	$^2E_{-1}^1 = -0,72 \Phi_{11} + 0,69 \Phi_{12} + 0,08 \Phi_{15}$	0,037	0,003	0,096	-0,013
$^2E_{+2}, ^2E_{-2}$	0,00	$^2E_{-2} = \Phi_1$				
9 [9]-Annulen:						
$^2E_{+3}^2, ^2E_{-3}^2$	5,41	$^2E_{-3}^2 = 0,50 \Phi_{13} + 0,87 \Phi_{14}$	193,879	12,051	0,537	67,026
$^2E_{+1}^2, ^2E_{-1}^2$	5,24	$^2E_{-1}^2 = 0,66 \Phi_{11} + 0,75 \Phi_{12}$	192,411	10,652	-0,623	-66,518
$^2E_{+3}^1, ^2E_{-3}^1$	3,70	$^2E_{-3}^1 = -0,87 \Phi_{13} + 0,50 \Phi_{14}$	0,000	0,000	0,000	0,000
$^2E_{+2}^2, ^2E_{-2}^2$	3,28	$^2E_{-2}^2 = 0,15 \Phi_1 - 0,99 \Phi_{15}$	0,000	0,000	0,000	0,000
$^2E_{+1}^1, ^2E_{-1}^1$	2,50	$^2E_{-1}^1 = -0,75 \Phi_{11} + 0,66 \Phi_{12}$	0,882	0,068	0,088	-0,305
$^2E_{+2}, ^2E_{-2}$	0,00	$^2E_{-2} = 0,99 \Phi_1 + 0,15 \Phi_{15}$				
9 [10]-Annulen:						
$^2E_{+3}^3, ^2E_{-3}^3$	5,23	$^2E_{-3}^3 = -0,26 \Phi_{15} + 0,83 \Phi_{14} + 0,50 \Phi_{13}$	225,744	-8,416	-2,606	89,361
$^2E_{+1}^2, ^2E_{-1}^2$	4,82	$^2E_{-1}^2 = 0,78 \Phi_{12} + 0,63 \Phi_{11}$	238,632	29,725	-0,124	-94,463
$^2E_{+3}^2, ^2E_{-3}^2$	3,32	$^2E_{-3}^2 = -0,03 \Phi_{15} - 0,52 \Phi_{14} + 0,85 \Phi_{13}$	0,149	0,012	0,046	0,059
$^2E_{+3}^1, ^2E_{-3}^1$	2,69	$^2E_{-3}^1 = 0,97 \Phi_{15} + 0,21 \Phi_{14} + 0,16 \Phi_{13}$	16,307	-25,181	2,560	6,455
$^2E_{+1}^1, ^2E_{-1}^1$	2,11	$^2E_{-1}^1 = -0,63 \Phi_{12} + 0,78 \Phi_{11}$	2,627	0,389	0,124	-1,040
$^2E_{+2}, ^2E_{-2}$	0,00	$^2E_{-2} = \Phi_1$				
17 [16]-Annulen:						
$^2E_{+3}^3, ^2E_{-3}^3$	3,91	$^2E_{-3}^3 = 0,70 \Phi_{11} + 0,70 \Phi_{12} + 0,18 \Phi_{15}$	579,994	101,009	6,165	-434,625
$^2E_{+5}^2, ^2E_{-5}^2$	3,84	$^2E_{-5}^2 = 0,87 \Phi_{14} + 0,50 \Phi_{13}$	599,249	13,447	0,000	449,054
$^2E_{+5}^1, ^2E_{-5}^1$	2,05	$^2E_{-5}^1 = -0,50 \Phi_{14} + 0,87 \Phi_{13}$	0,006	0,0001	0,000	0,004
$^2E_{+3}^2, ^2E_{-3}^2$	1,70	$^2E_{-3}^2 = 0,98 \Phi_{15} - 0,14 \Phi_{12} - 0,11 \Phi_{11}$	19,258	56,313	-6,184	-14,432
$^2E_{+3}^1, ^2E_{-3}^1$	1,50	$^2E_{-3}^1 = -0,71 \Phi_{11} + 0,71 \Phi_{12} + 0,02 \Phi_{15}$	0,002	0,0001	0,019	-0,001
$^2E_{+4}, ^2E_{-4}$	0,00	$^2E_{-4} = \Phi_1$				

gungsenergien ergeben sich natürlich immer kleine Verschiebungen.

Die dritte, um einiges kleinere, berechnete Bande bei  $14\,300\text{ cm}^{-1}$  korrespondiert mit dem positiven Randverhalten des gemessenen MCD-Spektrum bei  $17\,100\text{ cm}^{-1}$ .  $B$ - und  $C$ -Wert der zugehörigen Zustände  $^2E_{+3}^2$  und  $^2E_{-3}^2$  (mit  $13\,700\text{ cm}^{-1}$ ) bestimmen hier in gleichem Maße die  $\Theta_M$ -Kurve. Der ebenfalls recht große  $A$ -Wert sorgt dagegen nur für einen unsymmetrischen Verlauf der Bande.

Außer den schon erwähnten wurden noch die Zustände  $^2E_{+5}^2$  und  $^2E_{-5}^2$  bei  $16\,500$  und  $^2E_{+3}^1$  und

$^2E_{-3}^1$  bei  $12\,100\text{ cm}^{-1}$  berechnet. Sowohl UV- als auch MCD-Intensitäten sind nach dem Perimetermodell nahezu Null. Trotzdem könnte man die Zustände  $^2E_{\pm 5}^1$  den schwächeren MCD-Effekten bei  $22\,200\text{ cm}^{-1}$  zuordnen, wenn man bedenkt, daß die Perimeter-Geometrie sicher nicht der Wirklichkeit entspricht. Eine realere Struktur und auch die Berücksichtigung von Jahn-Teller-Verzerrungen dürften für eine Intensivierung dieser Übergänge sorgen, sowie auch für eine bessere Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Übergangsenergien nicht nur in diese, sondern auch in alle anderen Zustände.

Tab. 7. Numerisch bestimmte Wellenfunktionen, relative Energien, Dipolstärken und Faraday-Parameter einiger ungestörter  $(4N-1)$ -[n]-Annulene. Bei Entartung wird nur eine Funktion angegeben. Die andere ist die dazu konjugiert komplexe. Einheiten: Energie in eV,  $D$  in  $D^2$ ,  $A$  und  $C$  in  $\beta_e D^2$  und  $B$  in  $10^{-3} \beta_e D^2/cm^{-1}$ . ( $\beta_e$  = Bohrsches Magneton).

Zustand	rel. Energie	Wellenfunktionen	$D$	$A$	$B$	$C$
7 [7]-Annulen:						
$^2E_{+1}^2, ^2E_{-1}^2$	6,22	$^2E_{-1}^2 = 0,50 X_{13} + 0,87 X_{14}$	122,092	11,664	-0,217	-35,683
$^2E_{+3}^2, ^2E_{-3}^2$	5,88	$^2E_{-3}^2 = 0,61 X_{11} + 0,79 X_{12}$	119,162	6,314	0,386	34,827
$^2E_{+1}^1, ^2E_{-1}^1$	4,68	$^2E_{-1}^1 = 0,87 X_{13} - 0,50 X_{14}$	0,000	0,000	0,000	0,000
$^2E_{+2}^2, ^2E_{-2}^2$	4,13	$^2E_{-2}^2 = 0,16 X_1 + 0,99 X_{15}$	0,000	0,000	0,000	0,000
$^2E_{+3}^1, ^2E_{-3}^1$	2,94	$^2E_{-3}^1 = 0,79 X_{11} - 0,61 X_{12}$	2,022	-0,040	-0,170	0,591
$^2E_{+2}^1, ^2E_{-2}^1$	0,00	$^2E_{-2}^1 = 0,99 X_1 - 0,16 X_{15}$				
7 [8]-Annulen:						
$^2E_{+3}^3, ^2E_{-3}^3$	5,74	$^2E_{-3}^3 = 0,68 X_{11} + 0,31 X_{15} + 0,66 X_{12}$	143,325	-11,451	-1,725	51,576
$^2E_{+1}^2, ^2E_{-1}^2$	5,48	$^2E_{-1}^2 = 0,88 X_{14} + 0,48 X_{13}$	158,915	25,328	0,000	-57,187
$^2E_{+1}^1, ^2E_{-1}^1$	3,85	$^2E_{-1}^1 = -0,48 X_{14} + 0,88 X_{13}$	0,115	0,018	0,000	-0,041
$^2E_{+3}^2, ^2E_{-3}^2$	3,01	$^2E_{-3}^2 = 0,95 X_{15} - 0,28 X_{12} - 0,16 X_{11}$	15,668	-17,765	1,821	5,638
$^2E_{+3}^1, ^2E_{-3}^1$	2,70	$^2E_{-3}^1 = -0,72 X_{11} + 0,69 X_{12} + 0,08 X_{15}$	0,037	0,002	-0,096	0,013
$^2E_{+2}, ^2E_{-2}$	0,00	$^2E_{-2} = X_1$				
11 [10]-Annulen:						
$^2E_{+2}^3, ^2E_{-2}^3$	5,23	$^2E_{-2}^3 = -0,26 X_{15} + 0,83 X_{14} + 0,50 X_{13}$	225,744	44,938	2,606	-107,623
$^2E_{+4}^2, ^2E_{-4}^2$	4,82	$^2E_{-4}^2 = 0,78 X_{12} + 0,63 X_{11}$	238,632	-1,637	0,249	113,767
$^2E_{+2}^2, ^2E_{-2}^2$	3,32	$^2E_{-2}^2 = -0,03 X_{15} - 0,52 X_{14} + 0,85 X_{13}$	0,149	0,012	-0,046	-0,071
$^2E_{+2}^1, ^2E_{-2}^1$	2,69	$^2E_{-2}^1 = 0,97 X_{15} + 0,21 X_{14} + 0,16 X_{13}$	16,307	27,820	-2,560	-7,775
$^2E_{+4}^1, ^2E_{-4}^1$	2,11	$^2E_{-4}^1 = -0,63 X_{12} + 0,78 X_{11}$	2,627	-0,142	-0,249	1,253
$^2E_{+3}, ^2E_{-3}$	0,00	$^2E_{-3} = X_1$				

Tab. 8. Vorzeichen-Absolte der  $\Theta$ -Kurve für  $(4N \pm 1)$ -n-Annulene.

Elektronenzahl	Ladung $q$	Bande			
		1	2	3	4
$4N+1$	-1	$\oplus$	$\ominus$	$\oplus$	
$4N+1$	0	$\oplus$	$\oplus$	$\ominus$	
$4N+1$	+1	( $\oplus$ )	$\ominus$	$\oplus$	$\ominus$
$4N-1$	-1	( $\ominus$ )	$\oplus$	$\ominus$	$\oplus$
$4N-1$	0	$\ominus$	$\ominus$	$\oplus$	
$4N-1$	+1	$\ominus$	$\oplus$	$\ominus$	

( $3 \times 3$ )-Blöcke in der H-Matrix sind nur näherungsweise gelöst worden. Der Vergleich mit Rechnungen, denen numerische Diagonalisierungen zu grunde liegen, zeigte eine hinreichend genaue Übereinstimmung. Für kleinere Perimeter (z.B. das 3[3]-Annulen mit 8 Cl-Funktionen) oder Systeme mit den Ladungen +2 und -2 liegen uns ebenfalls Lösungen vor, die wir jedoch erst in einer folgenden Arbeit veröffentlichen wollen.

Die Vorhersage von MCD-Spektren radikalischer Annulene gelingt jetzt schon gut, wie der Vergleich mit dem [16]-Annulen-Anion gezeigt hat. Für reale radikalische  $\pi$ -Elektronensysteme, die stärker von der Perimeterstruktur abweichen (z. B. durch Querverknüpfungen oder Heteroatome), müssen die aufgeführten Störungen in der H-Matrix berücksichtigt werden. Schon jetzt lässt sich sagen, daß keine einfachen, allgemeinen, genauen Lösungen zu den gestörten Systemen möglich sein werden, da die Struktur der "gestörten" H-Matrix zu kompliziert ist. Wir planen jedoch numerische Lösungen zu konkreten Beispielen solcher

### 3. Diskussion und Ausblick

Zu den allgemeinen  $(4N \pm 1)$ - $\pi$ -Elektronen-Perimetern mit den Ladungen +1, 0 und -1 haben wir die H-Matrizen für  $12 \times 12$  CI-Probleme aufgestellt und analytische Lösungen für die Wellenfunktionen, Energien, Dipolstärken und MCD-Parameter angegeben. Die bei den einfach geladenen Ringen auftretenden

Tab. 11. Numerisch bestimmte Anregungsenergien, Dipolstärken und Faraday-Parameter einiger weiterer ungestörter  $(4N+1)$  [n]-Annulene. Einheiten: Energie in eV,  $D$  in  $D^2$ ,  $A$  und  $C$  in  $\beta_e D^2$  und  $B$  in  $10^{-3} \cdot \beta_e D^2/cm^{-1}$ . ( $\beta_e$  = Bohrsches Magneton)

Zustand (Nr.)	Anregungs- energie	$D$	$A$	$B$	$C$
13 [12]-Annulen:					
3/ 4	1,946	0,006	0,000	0,034	-0,003
5/ 6	2,198	17,189	36,295	-3,662	-9,562
7/ 8	2,689	0,017	0,000	0,000	0,009
9/10	4,482	342,560	-0,776	0,000	190,563
11/12	4,603	325,382	58,795	3,629	-181,007
13 [13]-Annulen:					
3/ 4	1,849	0,252	0,014	0,057	-0,133
5/ 6	2,305	0,000	0,000	0,000	0,000
7/ 8	2,592	0,000	0,000	0,000	0,000
9/10	4,336	390,739	20,005	-2,250	-205,734
11/12	4,399	391,286	38,768	2,194	206,022
13 [14]-Annulen:					
3/ 4	1,640	0,860	0,117	0,095	-0,511
5/ 6	1,973	18,151	-42,843	4,764	10,785
7/ 8	2,379	0,043	0,004	0,035	0,026
9/10	4,084	460,661	58,940	-0,095	-273,718
11/12	4,271	443,837	-6,752	-4,799	263,722
17 [18]-Annulen:					
3/ 4	1,317	0,374	0,048	0,074	-0,295
5/ 6	1,553	20,429	-64,401	7,702	16,121
7/ 8	1,854	0,018	0,002	0,028	0,014
9/10	3,573	754,532	94,315	-0,074	-595,427
11/12	3,677	734,776	-2,497	-7,729	579,837

Tab. 12. Numerisch bestimmte Anregungsenergien, Dipolstärken und Faraday-Parameter einiger weiterer ungestörter  $(4N-1)$  [n]-Annulene. Einheiten: Energie in eV,  $D$  in  $D^2$ ,  $A$  und  $C$  in  $\beta_e D^2$  und  $B$  in  $10^{-3} \cdot \beta_e D^2/cm^{-1}$ . ( $\beta_e$  = Bohrsches Magneton)

Zustand (Nr.)	Anregungs- energie	$D$	$A$	$B$	$C$
11 [11]-Annulen:					
3/ 4	2,135	0,445	0,029	-0,097	0,213
5/ 6	2,708	0,000	0,000	0,000	0,000
7/ 8	3,049	0,000	0,000	0,000	0,000
9/10	4,734	282,760	22,475	1,254	135,523
11/12	4,835	283,610	21,290	-1,159	-135,931
11 [12]-Annulen:					
3/ 4	1,946	0,006	0,000	-0,034	0,003
5/ 6	2,198	17,189	-33,810	3,662	9,562
7/ 8	2,689	0,017	0,003	0,000	-0,009
9/10	4,482	342,560	50,285	0,000	-190,563
11/12	4,603	325,382	-11,768	-3,629	181,007
15 [14]-Annulen:					
3/ 4	1,640	0,860	-0,001	-0,159	0,584
5/ 6	1,973	18,151	45,929	-4,764	-12,328
7/ 8	2,379	0,043	0,004	-0,035	-0,029
9/10	4,084	460,661	5,922	0,159	312,877
11/12	4,271	443,837	82,210	4,799	-301,451
19 [18]-Annulen:					
3/ 4	1,317	0,374	0,009	-0,111	0,328
5/ 6	1,553	20,429	67,945	-7,702	-17,893
7/ 8	1,854	0,018	0,002	-0,028	-0,016
9/10	3,573	754,532	21,954	0,111	660,873
11/12	3,677	734,776	129,963	7,729	-643,570

Probleme, gemeinsam mit MCD-Messungen zu publizieren.

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie (J.F.) und der U.S. National Science Foundation (J.M.).

#### 4. Anhang

Im folgenden soll kurz auf die Ableitung der mit dem elektrischen und dem magnetischen Moment-Operator ( $\hat{\mu}$ ,  $\hat{m}$ ) gebildeten Integrale in der Basis der Löwdin-orthogonalisierten Orbitale  $\chi_i$  und der MO's  $\phi_k$  eingegangen werden. Diese ist ausführlich bei Michl [1] dargestellt.

Zur Aufstellung der  $S^{-1/2}$ -Matrix für die Orthogonalisierung nach Löwdin werden nur die Überlappungsintegrale ( $S$ ) direkt benachbarter Atomorbitale

berücksichtigt. Alle Terme, die  $S$  in einer höheren Potenz als 2 enthalten, werden vernachlässigt.

#### Elektrische Momente

Die einzigen nicht verschwindenden Matrixelemente des elektrischen Momentoperators in der MO-Basis sind

$$\langle \phi_k | \hat{m} | \phi_{k \pm 1} \rangle = m(n, 2k \pm 1) \cdot e^{\pm} \quad (13)$$

mit

$$m(n, j) = \frac{-el_0}{2\sqrt{2} \sin\left(\frac{\pi}{n}\right)} \cdot \left( 1 + 2S^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{n}\right) \sin^2\left(\frac{\pi j}{n}\right) \right).$$

Dabei ist  $e$  die (positive) Elementarladung und  $l_0$  der Abstand direkt benachbarter Ringatome. Tabelle 9 (siehe [4]) enthält die für die betrachteten Ringgrößen berechneten elektrischen Momente für reine Kohlen-

stoff-Perimeter. Für die Berechnung des Überlappungsintegrals ( $S=0,244$ ) wurde  $l_0$  gleich 1,4 Å gesetzt und ein Slaterexponent von 1,625 verwendet.

### Magnetische Momente

Von den bei der Berechnung der magnetischen Momente auftretenden Integralen des Impulsoperators werden nur die zwischen 1,2- und 1,3-ständigen Atomorbitalen berücksichtigt:

$$P = l_0^{-1} |\langle p_{z,k} | \hat{p} | p_{z,k+1} \rangle|, \quad (14)$$

$$P' = \left( 2l_0 \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) \right)^{-1} |\langle p_{z,k} | \hat{p} | p_{z,k+2} \rangle|. \quad (15)$$

Die Berechnung von  $P$  erfolgt mit Hilfe der Linderberg-Näherung [11] über das Resonanzintegral  $\beta_{12}$ . Die einzigen nicht verschwindenden Matrixelemente

des magnetischen Momentoperators in der MO-Basis sind die Diagonalelemente

$$\langle \phi_k | \hat{\mu} | \phi_k \rangle = -\langle \phi_{-k} | \hat{\mu} | \phi_{-k} \rangle = \mu(n, k) \cdot e_3 \quad (16)$$

mit

$$\mu(n, k) = -|\beta_{12}| \frac{m \beta_e l_0^2}{\hbar^2} \cot\left(\frac{\pi}{n}\right) \cdot \left( \sin\left(\frac{2\pi k}{n}\right) - 0,15 \sin\left(\frac{4\pi k}{n}\right) \right),$$

wobei  $m$  und  $\beta_e$  Elektronenmasse und Bohrsches-Magneton sind. Numerische Ergebnisse für Kohlenstoff-Perimeter, bei denen  $\beta_{12} = -2,318$  eV angenommen wurde, sind in Tab. 10 (siehe [4]) angegeben.

In Tab. 11 und 12 sind noch weitere numerisch bestimmte Lösungen zu  $(4N+1)$ - und  $(4N-1)$ -Perimetern aufgeführt. Dabei wurde auf die Angabe der Wellenfunktion verzichtet.

- [1] a) J. Michl, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 6801 (1978); b) J. Michl, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 6812 (1978) und folgende.
- [2] a) J. R. Platt, J. Chem. Phys. **17**, 484 (1949); b) W. Moffitt, J. Chem. Phys. **22**, 320–333, 1820–1829, (1954).
- [3] U. Höweler, P. S. Chatterjee, K. A. Klingensmith, J. Waluk und J. Michl, Pure Appl. Chem. **61**, 2117 (1989).
- [4] Einige Tabellen sowie ein Rechenbeispiel konnten wegen des sonst zu großen Umfangs der Arbeit nicht mitaufgenommen werden, können aber angefordert werden. Es handelt sich dabei um die Tab. 4 und 5 mit allgemeinen Lösungen für die Fälle  $q=0, \pm 1$  sowie die Tab. 9 und 10 mit berechneten elektrischen und magnetischen Momenten in der MO-Basis für verschie-

- dene Ringgrößen. In dem Rechenbeispiel wird gezeigt, daß die für  $q = \pm 1$  angegebenen genäherten Lösungen gut mit den durch Diagonalisierung der auftretenden  $3 \times 3$ -H-Matrix erhaltenen übereinstimmen.
- [5] P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950).
- [6] J. Kuhn, P. Carsky und R. Zahradník, Coll. Czech. Chem. Commun. **39**, 2175 (1974).
- [7] P. N. Schatz und A. J. McCaffery, Q. Rev., Chem. Soc. **23**, 552 (1969).
- [8] B. Kramer, Dissertation; RWTH Aachen, BRD, 1991.
- [9] J. Michl, J. Chem. Phys. **61**, 4270 (1974).
- [10] R. E. Koning und P. J. Zandstra, Chem. Phys. **8**, 338 (1975).
- [11] J. Linderberg, Chem. Phys. Lett. **1**, 39 (1967).