

# Bandstruktur von Polymeren mit konjugierten Bindungen

## II. Bandstruktur der p-Polyphenyle<sup>a</sup>

N. N. Tyutyulkov und O. E. Polansky

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr

(Z. Naturforsch. **32a**, 490–495 [1977]; eingegangen am 31. Januar 1977)

*Band Structure of Polymers with Conjugated Bonds: II. Band Structure of p-Polyphenyls*

It is shown that the energy gap for any arbitrary homonuclear alternant system is given by the expression

$$\Delta E_{\infty} = \sqrt{\Delta_{\text{corr}}^2 + (\Delta_{\text{geom}} + \Delta_{\text{top}})^2}$$

where  $\Delta_{\text{corr}}$  is the correlation correction, and  $\Delta_{\text{geom}}$  and  $\Delta_{\text{top}}$  are factors respectively determined by the geometry and the topology of the molecule.

For the infinite p-polyphenyls the correlation correction  $\Delta_{\text{corr}}$  equals to zero; this means that the width of the energy gap depends only on the topology and geometry of the system.

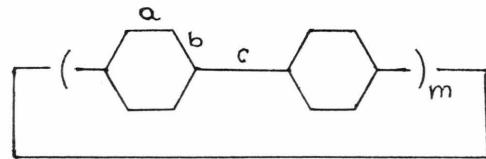
Die p-Polyphenyle gehören zu den wenigen Systemen, bei denen die Bestimmung der Energiegaps im optischen Spektrum der unendlichen Polymeren durch die Extrapolation experimenteller Daten als zuverlässig gilt. Andererseits kann man ihre Molekülorbitale in analytischer Form darstellen. Dies gestattet in allgemeiner und durchsichtiger Form die Untersuchungen derjenigen Faktoren, welche das Energiegap bestimmen: Elektronenkorrelation, Molekülgeometrie und Topologie. Die vorliegende Arbeit setzt sich dies zum Ziel.

Die Extrapolation der experimentellen Daten für den längstwülligen (p-Band) Singulett-Übergang bei den linearen p-Polyphenylen ergibt für die Breite



des Energiegaps ( $\Delta E_{\infty}$ ) Werte, die von der Größenordnung 3,6–3,8 eV sind. Wirth<sup>1</sup> und Suzuki<sup>2</sup> geben für  $\Delta E_{\infty}$  die Werte 3,61 eV bzw. 3,66 eV an. Mit den Daten von Gillam und Hey<sup>3</sup> (s. Tab. 1) ergeben sich für  $\Delta E_{\infty}$  die Werte 3,83 eV (Hexan) bzw. 3,71 eV (Chloroform).

Es wurde gezeigt<sup>5</sup>, daß das Energiediagramm der cyclo-p-Polyphenyle, mit 2 m Benzolringen



zwölf essentiell nicht entartete HMO enthält. Außer diesen treten auf:

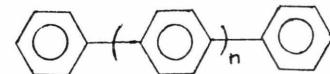
$$e_k = \alpha \pm \beta_a ;$$

jedes dieser MO ist  $2(m-1)$ -fach entartet; insgesamt also  $(4m-4)$  Niveaus;

$$e_k = \alpha \pm 1/2 [\beta_a + \beta_c \cos \omega_k \pm \sqrt{(\beta_a - \beta_c \cos \omega_k)^2 + 8 \beta_b^2}] , \quad (1)$$
$$\omega_k = (\pi/m) k ;$$

jedes dieser Niveaus ist zweifach entartet: jeder dieser 4 Ausdrücke ergibt mit  $k = 1, 2, 3, \dots, (m-1)$  einen Satz von  $(m-1)$  zweifach entarteter Niveaus, daher insgesamt  $8(m-1)$  Niveaus.

Tab. 1. Energien  $\Delta E$  (in eV) des Singulett-Überganges (p-Band) für p-Polyphenyle<sup>3</sup>.



n	$\Delta E^a$	$\Delta E^b$
0	5,04	4,93
1	4,49	4,43
2	4,24	4,13
3	4,00	4,00
4	3,90	3,91
$\infty$	3,83 <sup>c</sup>	3,71 <sup>c</sup>

- <sup>a</sup> Lösungsmittel: Hexan  
<sup>b</sup> Lösungsmittel: Chloroform  
<sup>c</sup> Extrapoliert mittels Pade-Approximation<sup>4</sup>.

<sup>a</sup> Erste Mitteilung: Z. Naturforsch. **30a**, 1308 [1975].

<sup>b</sup> Ständige Anschrift: Institut für organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, 1113 Sofia.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. E. Polansky, Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.



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.

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.

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.

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.

Bei den weiter unten durchgeföhrten Grenzbe-  
trachtungen ( $m \rightarrow \infty$ ) werden nur die entarteten  
Niveaus betrachtet.

Koutecky und Zahradník<sup>6</sup> erhalten für die MO-  
Energien der linearen unendlichen p-Polyphenyle  
den Ausdruck ( $\beta_a = \beta_b = \beta_c$ )

$$e_k = \alpha \pm \beta \sqrt{3 \pm 2 \sqrt{1 + \cos \omega_k}}, \quad 0 \leq \omega_k \leq 2\pi. \quad (2)$$

Wenn man für die cyklo-p-Polyphenyle ideale  
Geometrie, d. h. alle Bindungslängen gleich und das  
Moleköl als planar annimmt ( $\beta_a = \beta_b = \beta_c = \beta$ ), so  
sind die Zonen der bindenden und der antibindenden  
MO auch für  $m \rightarrow \infty$ , durch ein Energiedipol getrennt,  
das nur durch die Molekültopologie bestimmt wird.  
Nach (1) ergibt sich dieses Energiedipol zu

$$\Delta E_\infty = \Delta_{\text{top}} = 2(\sqrt{2} - 1)|\beta| = 0,828|\beta|. \quad (3)$$

Für die linearen p-Polyphenyle erhält man aus (2)  
denselben Wert für  $\Delta_{\text{top}}$ . Hierdurch unterscheiden  
sich diese Systeme von anderen linearen und quasi-  
linearen Verbindungen, wie z. B. Polyenen<sup>7</sup> und  
Polyacenen<sup>7, 8, 9</sup>, bei denen die Topologiekomponen-  
te von  $\Delta E_\infty$  gleich Null ist.

Wenn man die reale Geometrie des Moleküls be-  
rücksichtigt, die durch die entsprechenden Werte der  
Resonanzintegrale ausgedrückt werden kann

$$\beta_a = \beta, \quad \beta_b = \beta(1 - \delta_b), \quad \beta_c = \beta(1 - \delta_c), \quad (4)$$

so erhält man für das Energiedipol den Ausdruck:

$$\begin{aligned} \Delta E_\infty &= -2|\beta| + \delta_c|\beta| \\ &+ 2\sqrt{2}|\beta|\sqrt{(1-\delta_b)^2 + 1/8\delta_c^2} = 2(\sqrt{2}-1)|\beta| \\ &+ \left( \delta_c - 2\sqrt{2}\delta_b + \sqrt{2}\delta_b^2 + \frac{\sqrt{2}}{8}\delta_c^2 \dots \right) |\beta| \\ &= \Delta_{\text{top}} + \Delta_{\text{geom}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Falls  $\delta_b = \delta_c = 0$ , wird  $\Delta_{\text{geom}} = 0$ ; bei kleinen Wer-  
ten von  $\delta_b$  und  $\delta_c$  folgt

$$\Delta_{\text{geom}} \approx (\delta_c - 2\sqrt{2}\delta_b)|\beta|. \quad (6)$$

Die Gl. (5) kann ohne besondere Schwierigkeiten  
für beliebige alternierende Systeme verallgemeinert  
werden. Wenn man die Energien des höchsten bin-  
denden und des niedrigsten antibindenden HMO's mit  $e_t$  bzw.  $-e_t$  bezeichnet und das Moleköl ideale  
Geometrie besitzt, erhält man

$$\Delta E_\infty = 2e_t = \Delta_{\text{top}}.$$

Bezeichnet man mit  $e_r$  und  $-e_r$  die Energien der  
Grenzorbitale bei reeller Geometrie, und setzt  
 $e_r = e_t + e_g$ , dann folgt

$$\Delta E_\infty = 2e_r = 2e_t + 2e_g = \Delta_{\text{top}} + \Delta_{\text{geom}}. \quad (7)$$

In den Arbeiten<sup>9, 10</sup> wurde gezeigt, daß beim Bin-  
dungsabstand  $R_0 = 1,40 \text{ \AA}$  der effektive Wert des  
Resonanzintegrals  $\beta_0$  in dem Intervall

$$-3,35 \text{ eV} \geqq \beta_0(R_0 = 1,40 \text{ \AA}) \geqq -4,13 \text{ eV} \quad (8)$$

und zwar näher bei  $-3,35 \text{ eV}$  als bei  $-4,13 \text{ eV}$   
liegt.

Falls die p-Polyphenyle ideale Geometrie besitzen  
und alle Bindungsabstände den Wert  $1,40 \text{ \AA}$  anneh-  
men ( $R_a = R_b = R_c = R_0 = 1,40 \text{ \AA}$ ), so liegt nach (3)  
und (8) der topologische Beitrag zu Energiedipol im  
Intervall

$$2,77 \text{ eV} \leqq \Delta_{\text{top}} \leqq 3,42 \text{ eV}. \quad (9)$$

Nimmt man an, daß die Bindungslängen in p-Poly-  
phenylen nicht sehr von denen in Diphenyl<sup>11</sup> abwei-  
chen, d. h. setzt man  $R_a = R_b = 1,40 \text{ \AA}$  und  $R_c =$   
 $1,48 \text{ \AA}$  [s. Gl. (27) u. (28)], erhält man<sup>7, 8</sup>

$$\beta_c = \beta_a \cdot \exp \{ (R_a - R_c)/0,3106 \} = 0,773 \beta_a \quad (10)$$

bzw.  $\delta_c = 0,227$ . Mit diesen Werten kann der geo-  
metrische Beitrag zum Energiedipol cyclischer p-Poly-  
phenyle mit Hilfe von (5) und (8) abgeschätzt  
werden zu

$$0,76 \text{ eV} \leqq \Delta_{\text{geom}} \leqq 0,94 \text{ eV}. \quad (11)$$

Somit ergibt sich aus (9) und (11) für das Energiedipol

$$3,53 \text{ eV} \leqq \Delta_{\text{top}} + \Delta_{\text{geom}} \leqq 4,36 \text{ eV}. \quad (12)$$

Bei Berücksichtigung der Winkel zwischen den Ebe-  
nen der Benzolringe:  $\Theta = 42^\circ$ <sup>11</sup>, kann das Reso-  
nanzintegral  $\beta_c$  mittels der Beziehung

$$\beta_c = 0,773 \beta_a \cos 42^\circ = 0,574 \beta_a \quad (10')$$

berechnet werden. Dann ergibt sich nach (8) ( $\delta_c =$   
 $0,426$ )

$$1,43 \text{ eV} \leqq \Delta_{\text{geom}} \leqq 1,76 \text{ eV} \quad (11')$$

bzw.

$$4,20 \text{ eV} \leqq \Delta_{\text{geom}} + \Delta_{\text{top}} \leqq 5,18 \text{ eV}. \quad (12')$$

Aus dem experimentellen Wert ( $3,6 - 3,8 \text{ eV}$ ) und  
Gl. (12), (12') folgt in Übereinstimmung mit frü-  
heren Befunden<sup>9, 10</sup>, daß  $\beta_0$  näher bei  $-3,35 \text{ eV}$  als  
bei  $-4,13 \text{ eV}$  liegt.

In den bisherigen Betrachtungen wurde die Elek-  
tronenkorrelation, die bei manchen Mehrelektronen-  
systemen, z. B. bei den Polyacenen<sup>10</sup>, eine wesent-  
liche Rolle spielt, nicht berücksichtigt. In den Arbei-  
ten<sup>12, 13</sup> wurde gezeigt, daß die MO-Energien  $E_k$   
(gleich für Orbitale mit Spin  $\alpha(\uparrow)$  und  $\beta(\downarrow)$ ):

$E_k^\alpha = E_k^\beta = E_k$ ) für beliebige homonukleare alternierende Moleküle nach der erweiterten Hartee-Fock-Methode (EHF)-AMO-Variante durch den folgenden Ausdruck gegeben sind:

$$E_k = \sqrt{\delta \gamma^2 + e_k^2}. \quad (13)$$

Darin sind:

$e_k$  MO-Energien in Einelektronennäherung (konventionelle HF-Methode oder Hückel-Methode)

$\gamma$  Einzentren-Coulomb-Integral

$$\left( \gamma = \left\langle \varphi_\mu^2(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_\mu^2(2) \right\rangle \right)$$

$\delta$  Korrelationskorrektur, die aus der Gleichung

$$N \delta = \delta \sum_{k=1}^{N/2} \frac{\gamma}{\sqrt{\delta^2 \gamma^2 + e_k^2}} \quad (14)$$

erhalten werden kann ( $N$  ist die Gesamtzahl der AO).

Aus (7) und (13) resultiert der folgende Ausdruck für das Energiegap (EHF):

$$\Delta E_\infty = 2 \sqrt{\delta^2 \gamma^2 + e_r^2} = \sqrt{\Delta_{\text{corr}}^2 + (\Delta_{\text{top}} + \Delta_{\text{geom}})^2},$$

wobei  $\Delta_{\text{corr}} = 2 \delta \gamma$  die Korrelationskorrektur zu dem Wert des Energiegaps darstellt.

Die Gl. (15) ist für beliebige homonukleare alternierende Systeme gültig. Falls  $\Delta_{\text{top}} = 0$ , folgt

$$\Delta E_\infty = \sqrt{\Delta_{\text{corr}}^2 + \Delta_{\text{geom}}^2}. \quad (16)$$

Dieser Fall ist im Rahmen der EHF-Methode bei den Polyenen<sup>14, 15</sup> und Polyacenen<sup>9</sup> gegeben, bei welchen  $\Delta_{\text{top}} = 0$  ist.

Wenn  $\delta = 0$ , gehen die Energien  $E_k$  (EHF) in die durch die traditionelle HF-Methode erhaltenen Energien  $e_k$  (HF) über und Gl. (15) kann daher wie folgt geschrieben werden

$$\Delta E_\infty(\text{EHF}) = \sqrt{\Delta_{\text{corr}}^2 + \Delta E_\infty^2(\text{HF})}. \quad (15')$$

In der Näherung von Hubbard<sup>16</sup>, welche nur die Coulomb-Wechselwirkung am selben Zentrum berücksichtigt,

$$\gamma_{\mu\nu} = \gamma \delta_{\mu\nu},$$

fallen infolge von

$$\beta_{\mu\nu} - 1/2 p_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \rightarrow \beta_{\mu\nu}$$

die HF-MO-Energien mit den HMO-Energien zahlenmäßig zusammen.

Die Gl. (16) wurde von Bitchkov, Gorkov und Djalochinski<sup>17</sup> für die Polyene mit korrekter Berücksichtigung des Potentials abgeleitet. Wie in einer nächsten Arbeit gezeigt werden wird, lässt sich (15) auch für beliebige homo- und heteronukleare Systeme unter Berücksichtigung der Zwei-Zentren Coulomb-Wechselwirkung herleiten.

Die Existenz nichttrivialer Lösungen der Gl. (14),  $\delta \neq 0$ , von denen der Wert der Korrelationskorrektur abhängt, wird durch die folgende Bedingung bestimmt<sup>12, 13</sup>:

$$N < \sum_{k=1}^{N/2} \frac{\gamma}{|e_k|}. \quad (17)$$

Für cyklische p-Polyphenyle folgt mit (1) hieraus

$$12 m / \gamma < 2 m / |\beta_a| + 4 m \sum_1^m \frac{1}{|\beta_a + \beta_c \cos \omega_k + V(\beta_a - \beta_c \cos \omega_k)^2 + 8 \beta_b^2|} + 4 m \sum_1^m \frac{1}{|\beta_a + \beta_c \cos \omega_k - V(\beta_a - \beta_c \cos \omega_k)^2 + 8 \beta_b^2|}. \quad (18)$$

Mit wachsendem  $m$  geht (18) über in

$$\frac{|\beta_a|}{\gamma} < \frac{1}{6} + \frac{1}{6\pi} \int_0^\pi \frac{\sqrt{8(\beta_b/\beta_a)^2 + 1 - \beta_c/\beta_a \cos \varphi^2}}{2(\beta_b/\beta_a)^2 - \beta_c/\beta_a \cos \varphi} d\varphi = \left( \frac{|\beta_a|}{\gamma} \right)_{\text{crit}}. \quad (19)$$

Wenn

$$|\beta_a| / \gamma \geqq (|\beta_a| / \gamma)_{\text{crit}},$$

gibt es keine nichttriviale Lösungen ( $\delta \neq 0$ ) und die Korrelationskomponente wird  $\Delta_{\text{corr}} = 0$ .

In Tab. 2 sind die nach (9) berechneten Daten für  $(|\beta_a| / \gamma)_{\text{crit}}$  angegeben, die für verschiedene Werte  $\beta_b/\beta_a$  und  $\beta_c/\beta_a$  erhalten wurden. Wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, hängt der kritische Wert des Quotienten  $|\beta_a| / \gamma$  wesentlich von der Geometrie der p-Polyphenyle ab.

Für lineare p-Polyphenyle mit idealer Geometrie folgt aus (2) und (17)

$$\frac{|\beta|}{\gamma} < \frac{1}{3\pi} \left[ \frac{\pi}{2} + \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{3+2\sqrt{2}\cos 2\varphi}} + \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{3-2\sqrt{2}\cos 2\varphi}} \right]. \quad (20)$$

Tab. 2. Abhängigkeit der kritischen Werte ( $|\beta_a|/\gamma$ )<sub>crit</sub> von den Zahlenwerten der Verhältnisse  $\beta_c/\beta_a$  und  $\beta_b/\beta_a$ .

$\beta_c/\beta_a$	$\beta_b/\beta_a=1$	$\beta_b/\beta_a=0,9$	$\beta_b/\beta_a=0,8$
1,2	0,458	0,636	1,540
1,0	0,411	0,519	0,785
0,8	0,379	0,453	0,595
0,6	0,358	0,414	0,506

Die numerische Auswertung der obigen elliptischen Integrale ergibt

$$(|\beta|/\gamma)_{\text{crit}} = 0,444. \quad (21)$$

Mit dem Wert  $\gamma = 5,4 \text{ eV}$  für das Einzentren-Coulombintegral<sup>9, 10, 15, 18</sup> erhält man für  $|\beta|/\gamma$  das Intervall

$$0,620 \leq \frac{|\beta(R_0 = 1,40 \text{ \AA})|}{\gamma} \leq 0,765. \quad (22)$$

Sind alle Bindungslängen und damit auch alle Resonanzintegrale untereinander gleich, ergeben sich aus (19) für cyklo-p-Polyphenyle bzw. aus (22) für lineare p-Polyphenyle die Werte 0,411 und 0,444, die kleiner als die zulässigen Werte für  $|\beta|/\gamma$ , d. h. kleiner als 0,620 sind. Gleichung (14) ist dann nur durch die triviale Lösung  $\delta = 0$  befriedigt und  $\Delta_{\text{corr}} = 2\delta\gamma$  wird daher Null; die Breite des Energiegaps wird dann nur durch die Topologie des Systems bestimmt.

Die Bindungsordnungen für cyklische p-Polyphenyle können durch die bekannte Beziehung

$$p_i = \partial \varepsilon_\pi / \partial \beta_i$$

berechnet werden.

Aus dem Ausdruck für die gesamte  $\pi$ -Elektronenenergie

$$\varepsilon_\pi \xrightarrow{m \rightarrow \infty} 4m\beta_a - 4m/\pi \int_0^\pi \sqrt{8\beta_b^2 + (\beta_a - \beta_c \cos \varphi)^2} d\varphi$$

erhält man

$$p_a = 1/2 - 1/2 \pi \int_0^\pi (\beta_a - \beta_c \cos \varphi) R^{-1} d\varphi, \quad (24)$$

$$p_b = -2/\pi \int_0^\pi \beta_b R^{-1} d\varphi, \quad (25)$$

$$p_c = 2/\pi \int_0^\pi (\beta_a - \beta_c \cos \varphi) \cos \varphi R^{-1} d\varphi, \quad (26)$$

worin  $R = \sqrt{8\beta_b^2 + (\beta_a - \beta_c \cos \varphi)^2}$ .

Wenn die Resonanzintegrale untereinander gleich sind, ergibt die Berechnung der obigen elliptischen

Integrale die Bindungsordnungen:

$$p_a = 0,655, \quad p_b = 0,654, \quad p_c = 0,291. \quad (27)$$

Die erhaltenen Bindungsordnungen ergeben folgende Werte für die Bindungslängen ( $R(\text{\AA}) = 1,517 - 0,18 p$ )<sup>19</sup>:

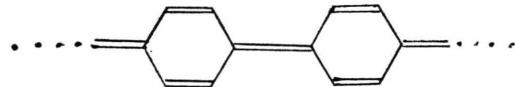
$$R_a = 1,40 \text{ \AA}, \quad R_b = 1,40 \text{ \AA}, \quad R_c = 1,47 \text{ \AA}, \quad (28)$$

die sich von den Bindungslängen in Diphenyl<sup>11</sup> nicht wesentlich unterscheiden.

Nimmt man für die cyklo-p-Polyphenyle dieselbe Geometrie wie für die Diphenyle ( $R_a = R_b = 140 \text{ \AA}$ ,  $R_c = 1,48 \text{ \AA}$ ,  $\Theta = 42^\circ$ )<sup>11</sup> an und berechnet man  $\beta_c$  nach (10'), folgt aus (19) für den kritischen Wert ( $|\beta_a|/\gamma$ )<sub>crit</sub> = 0,355. Da dieser Wert kleiner als 0,620 ist, besitzt Gl. (14) keine nichttrivialen Lösungen und  $\Delta_{\text{corr}} = 0$ .

Um den Einfluß der Geometrie und Elektronenkorrelation auf das Energiegap zu untersuchen, wurden numerische Rechnungen für die linearen p-Polyphenyle durchgeführt. Auch diesen Rechnungen wurde die Geometrie des Diphenyls<sup>11</sup> zugrunde gelegt. Das Resonanzintegral  $\beta_c$  wurde nach (10') berechnet. Bei der so ausgewählten Geometrie und diesen Parametern, ergeben numerische Untersuchungen, für das p-Polyphenyl mit 50 Benzolringen, daß Gl. (14) in diesem Fall nur durch die triviale Lösung befriedigt wird, d. h.  $\Delta_{\text{corr}} = 0$ .

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Energiegap der p-Polyphenyle keinen von Null verschiedenen Korrelationsbeitrag enthält. Die Gl. (14) würde nur dann nichttriviale Lösungen  $\delta = 0$  haben, wenn  $\beta_c/\beta_a \geq 1$ . Dieser Bedingung entspricht eine chinoide Struktur



die zwar in der Literatur oft erwähnt wird (s. z. B. <sup>3, 20</sup>), der durchgeföhrten Untersuchung zufolge aber nicht als reell gelten kann [s. Gl. (27) und (28)].

Die Frage, welchen Einfluß die Geometrie und die Elektronenkorrelation auf das Energiegap von eindimensionalen und quasieindimensionalen Systemen hat, ist bisher ausschließlich am Beispiel der Polyene diskutiert worden<sup>7, 14, 15, 17, 18, 21–26</sup>. In Abb. 1 sind weitere Systeme dargestellt, für welche ähnliche Untersuchungen ausgeführt wurden: Polymethin-Strepen-

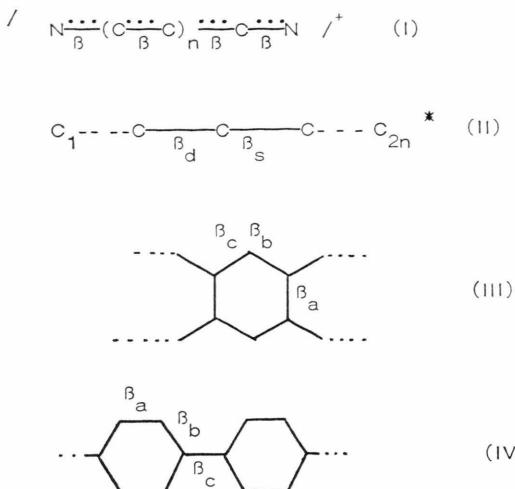


Abb. 1. Formelübersicht. (I) sind Kationen, (II), (III) und (IV) elektrisch neutrale Verbindungen.

\* Auch  $\alpha, \omega$ -substituierte Polyene mit gerader Zahl von Methingruppen.

tocyanine<sup>10</sup> (I),  $\alpha, \omega$ -substituierte Polyene mit gerader C-Zahl<sup>18</sup> (II), lineare Polyacene<sup>9</sup> (III) und hier diskutierte p-Polyphenyle (IV). Alle diese Systeme können als quasi-linear aufgefaßt werden. Die Zusammenfassung der bei dieser Verbindungsklasse erzielten Ergebnisse führt zu dem folgenden Schluß:

Vernachlässigt man die Effekte der nichtadiabatischen Wechselwirkung und die kollektiven Effekte<sup>27–30</sup>, so wird das Vorhandensein eines Energiegaps im optischen Spektrum homonuklearer quasi-eindimensionalen  $\pi$ -Elektronensysteme durch Topologie, Geometrie und Elektronenkorrelation in einer für das System charakteristischen Weise bestimmt (s. Tabelle 3).

Da bei der Herleitung von (13) und (15) die Quasi-Linearität nicht vorausgesetzt wurde, sollte diese Schlussfolgerung auch für beliebige homonukleare alternierende Systeme gelten.

$\pi$ -System	Geometrie	$\Delta E_\infty$ (HF)	$\Delta E_\infty$ (EHF)
I		0	$\Delta_{\text{corr}}$
II	$\beta_s = \beta_d$	0	$\Delta_{\text{corr}}$
	$\beta_s + \beta_d$	$\Delta_{\text{geom}} = 2  \beta_s - \beta_d $	$\sqrt{\Delta_{\text{corr}}^2 + \Delta_{\text{geom}}^2}$
	$\beta_a = \beta_b = \beta_c$	0	$\Delta_{\text{corr}}$
III	$\beta_a \neq \beta_b = \beta_c$	0	$\Delta'_{\text{corr}}$
	$\beta_a \neq \beta_b \neq \beta_c$	$\Delta_{\text{geom}} = \beta_a + \sqrt{\beta_a^2 + (\beta_b - \beta_c)^2}$	$\sqrt{\Delta_{\text{corr}}^2 + \Delta_{\text{geom}}^2}$
IV	$\beta_a = \beta_b = \beta_c$	$\Delta_{\text{top}} = 2(\sqrt{2} - 1)  \beta $	$\sqrt{\Delta_{\text{corr}}^2 + \Delta_{\text{top}}^2}$
	$\beta_a \neq \beta_b \neq \beta_c$	$\Delta_{\text{top}} + \Delta_{\text{geom}}^*$	$\sqrt{\Delta_{\text{corr}}^2 + (\Delta_{\text{top}} + \Delta_{\text{geom}})^2}$

Tab. 3. Ausdrücke für das Energiegap.

\* s. Gl. (5) und (6).

- <sup>1</sup> H. O. Wirth, in Luminiscences of Org. and Inorg. Materials, ed. H. P. Kallmann u. G. M. Spruch, John Wiley, New York 1962.
- <sup>2</sup> N. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 109 [1960].
- <sup>3</sup> A. E. Gillam u. D. H. Hey, J. Chem. Soc. London **1939**, 1170; A. E. Gillam u. E. S. Stern, An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Org. Chemistry, Arnold, London 1962.
- <sup>4</sup> R. C. Jonson, in Pade Approximants and their Application, ed. P. R. Graves-Morris, Acad. Press, London 1973, p. 53.
- <sup>5</sup> O. E. Polansky u. N. N. Tyutyulkov, Micro-Symposium Graph-Theory in Chemistry, Mülheim a. d. Ruhr, Mai 1975; Match No. 3 (in Vorbereitung).
- <sup>6</sup> J. Koutecky u. R. Zahradník, Coll. Czech. Chem. Comm. **25**, 811 [1960].
- <sup>7</sup> H. C. Longuet-Higgins u. L. Salem, Proc. Roy. Soc. London **A 251**, 172 [1959].
- <sup>8</sup> L. Salem u. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. London **A 255**, 435 [1960].

- <sup>9</sup> N. N. Tyutyulkov, O. E. Polansky u. J. Fabian, Z. Naturforsch. **30a**, 1308 [1975].
- <sup>10</sup> O. E. Polansky, N. N. Tyutyulkov u. J. Fabian (in Vorbereitung).
- <sup>11</sup> O. Bastiansen, Acta Chem. Scand. **3**, 408 [1949]; A. Almenningen u. O. Bastiansen, Kgl. Norske Videns Selsk. Skifter **4** [1958].
- <sup>12</sup> N. Tyutyulkov, C. R. Acad. Sci. Paris, Serie C **227**, 949 [1973].
- <sup>13</sup> N. Tyutyulkov, Int. J. Quantum Chem. **9**, 683 [1975].
- <sup>14</sup> N. A. Popov, J. Struktur Chemie (USSR) **9**, 875 [1968].
- <sup>15</sup> A. A. Ovchinnikov, I. I. Ukrainski u. G. F. Kwenzel, Fortschritte d. phys. Wissenschaft. (USSR) **10**, 81 [1972].
- <sup>16</sup> J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London **A 276**, 283 [1963].
- <sup>17</sup> J. A. Bitchkov, L. P. Gorkov u. A. Djalochnski, J. Exp. u. Theoret. Phys. (USSR) **34**, 739 [1965].
- <sup>18</sup> N. Tyutyulkov, O. E. Polansky u. J. Fabian, Theor. Chim. Acta (Berl.) **38**, 1 [1975].

- <sup>19</sup> C. A. Coulson u. A. Golebiewski, Proc. Roy. Soc. London **78**, 1319 [1961].  
<sup>20</sup> H. A. Pohl, in *Organic Semiconductors*, ed. J. J. Brophy u. J. W. Butterly, Macmillan, New York 1962, p. 146.  
<sup>21</sup> H. Kuhn, J. Chem. Phys. **17**, 1198 [1949].  
<sup>22</sup> M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc. London 3544 [1952].  
<sup>23</sup> H. Labhart, J. Chem. Phys. **27**, 957 [1957].  
<sup>24</sup> C. Tric, J. Polymer Sci. Part C **29**, 119 [1970].  
<sup>25</sup> J. Paldus u. J. Čizek, Phys. Rev. A **2**, 2268 [1970].  
<sup>26</sup> N. A. Popov, in *Theory of Electronic Shells of Atom and Molecules*, Rep. Int. Symp. Vilnius, Minitis, Vilnius 1971, p. 183.  
<sup>27</sup> Y. Mizuno u. T. Izuyma, Progr. Theor. Phys. **21**, 593 [1959].  
<sup>28</sup> T. Izuyma, Progr. Theoret. Phys. **22**, 681 [1959].  
<sup>29</sup> A. W. Tulub, J. Exp. u. Theoret. Phys. (USSR) **45**, 1450 [1963].  
<sup>30</sup> E. E. Nikitin, in *Probleme d. Quantenchemie (russ.)*, Hrsg. M. G. Weselov, Universitätsverlag, Leningrad 1963, p. 100.