

**Elektronenlokalisierung im Grundzustand  
und in angeregten Zuständen\*  
Pars-Orbital-Methode, 12. Mitt.\*\***

**Filip Fratev<sup>a</sup>, Gottfried Olbrich und Oskar E. Polansky\***

Institut für Strahlenchemie, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr, Bundesrepublik Deutschland

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie, Bulgarische Akademie der Wissenschaften,  
BG-1113 Sofia, Bulgarien

*(Eingegangen 15. Juli 1978. Angenommen 18. September 1978)*

*Electron Localization in Ground State and Excited States.  
Pars Orbital Method, 12.*

Using *Gleason's* theorem the pars orbital concept is developed for excited states of conjugated systems described by CI-methods. A significance index is introduced to evaluate different patterns of fragmentation. The usefulness of this approach is illustrated for butadiene, biphenyl, naphthalene, and azulene.

*(Keywords: Character orders; Electron localization in excited states; Electron localization in ground states; Pars orbital method; Significance index for pattern of fragmentations)*

### 1. Einleitung

Die Elektronenstruktur und die Geometrie angeregter Zustände von organischen Molekülen sind experimentellen Untersuchungen kaum zugänglich. Quantenchemische Methoden, wie z. B. die *PPP-CI*-Näherung, bieten demgegenüber die Möglichkeit, experimentell nicht zugängliche Information zu erhalten und darüber hinaus zu systematisieren. Die Elektronenverteilung eines konjugiert ungesättigten Moleküls in einem angeregten Zustand kann mit Hilfe der in der *PPP-CI*-Näherung berechneten Ladungsdichten und Bindungsordnungen

\* Herrn Prof. Dr. *Hermann Hartmann* zum 65. Geburtstag herzlich gewidmet.

\*\* 11. Mitt.: *H. Karpf, O. E. Polansky und M. Zander*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2069.

beschrieben werden (siehe z. B.<sup>1</sup>). Diese Größen ermöglichen ein besseres Verständnis mancher photochemischer Eigenschaften<sup>2</sup>, wie z. B. des Lumineszenzverhaltens<sup>3</sup>. Es scheint aber nicht möglich zu sein, mit den genannten Größen Mehrzentrenreaktionen wie 1,2- oder 1,4-Cycloadditionen zu interpretieren<sup>4</sup>.

*Lusanov* und Mitarb.<sup>5</sup> erhielten Kriterien für die Lokalisierung eines Elektronenübergangs durch eine Analyse der Übergangsdichte zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand. Ein anderes Verfahren, die Methode der Konfigurationsanalyse<sup>6</sup>, erlaubt ebenfalls Aussagen über den Lokalisierungsgrad eines elektronischen Zustands. Dabei wird eine Zustandsfunktion eines Moleküls durch eine Linearkombination von Vielteilchenfunktionen ausgedrückt, die aus Orbitalen von Bruchstücken aufgebaut sind<sup>6</sup>.

In einer früheren Arbeit<sup>7</sup> konnte qualitativ gezeigt werden, daß organische Moleküle in manchen angeregten Zuständen sich so verhalten als beständen sie aus zwei oder mehreren Fragmenten, die nur schwach miteinander wechselwirken, während andere angeregte Zustände diese Eigenschaft nicht aufweisen. Ausgehend von diesen qualitativen Beobachtungen wird in der vorliegenden Arbeit ein quantitatives Maß für eine etwaige „Fragmentierung“ eines Moleküls in einem angeregten Zustand angegeben. Dieses quantitative Kriterium stellt eine Bewertung der Signifikanz einer bestimmten Aufteilung des Moleküls in Fragmente dar und ein Vergleich dieser Bewertungen von verschiedenen Aufteilungen erlaubt Rückschlüsse über die Elektronenstruktur von Molekülen in angeregten Zuständen. Weiters wird eine Größe abgeleitet, die angibt, in welchem Ausmaß die Elektronenstruktur eines gegebenen Fragments in einem Zustand eines Moleküls dem Grundzustand eines isolierten Referenzmoleküls entspricht.

Für eine Verwirklichung dieses Vorhabens wurde vom Pars-Orbital-Konzept ausgegangen<sup>8</sup>. Die Pars-Orbital-Theorie wurde ursprünglich im Rahmen der *Hückel*-Methode entwickelt<sup>8</sup> und später auch für Allvalenzmethoden wie CNDO-<sup>9,10</sup> und EH-Verfahren<sup>11</sup> formuliert. In allen zitierten Arbeiten wurden ausschließlich die Grundzustände von Molekülen untersucht. Ein Versuch, die PO-Theorie für angeregte Zustände zu erweitern wurde im Rahmen der *Hückel*-Methode gemacht<sup>12</sup>. Die in dieser Arbeit vorgelegten numerischen Ergebnisse wurden im Rahmen der *PPP*-Methode erhalten.

## 2. Pars-Orbital-Theorie für angeregte Zustände im bezug auf ein Referenzmolekül im Grundzustand

Das Pars-Orbital-(PO)-Konzept wurde eingeführt, um ein zahlenmäßiges Äquivalent des Analogieprinzips in der Chemie herleiten zu

können<sup>8</sup>. Gegeben sei ein Molekül  $M$ , das aus mehreren Bruchstücken  $M_i$  aufgebaut gedacht wird, z. B. Naphthalin aus zwei *cis*-Butadienmolekülen und einem Ethylenmolekül. In der  $\pi$ -Elektronennäherungen ergeben sich die Molekülorbitale  $|\psi_i^M\rangle$  des Moleküls  $M$  durch eine unitäre Transformation der MO's  $|\chi_k^{L_i}\rangle$  der entsprechenden Referenzmoleküle  $L_i$ <sup>8</sup>:

$$|\psi^M\rangle = |\chi^{L_i}\rangle \mathbf{U}; \quad \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}$$

Die wichtigste Größe der PO-Theorie — die Bruchstückscharakterordnung  $r_{L_i}$  — ist wie folgt definiert:

$$r_{L_i} \equiv \frac{1}{n_{L_i}} \sum_{k \in L_i} \sum_{j \in L_i}^{\text{bes}} |U_{kj}|^2 = \frac{1}{2n_{L_i}} \text{Sp} (\mathbf{P}^M \mathbf{P}^{L_i}) \quad (1)$$

Der zweite Teil der Gleichung (1) folgt bei Verwendung der LCAO-Darstellung<sup>8</sup>.  $\mathbf{P}^M$  und  $\mathbf{P}^{L_i}$  sind die Ladungsdichte-Bindungsordnungsmatrizen von  $M$ , respektive des Referenzmoleküls  $L_i$ ,  $n_{L_i}$  ist die Zahl der Elektronen im Bruchstück. Zu Gleichung (1) äquivalent ist die Bezeichnung:

$$r_{L_i} = \frac{1}{n_{L_i}} \text{Sp} (\mathbf{P}^M \mathbf{R}^{L_i}) \quad (2)$$

Darin ist  $\mathbf{R}^{L_i}$  der Projektionsoperator auf den Unterraum der im Referenzmolekül  $L_i$  besetzten PO  $|\chi_j^{L_i}\rangle$ .

Nach dem Theorem von *Gleason*<sup>13,14</sup> läßt sich die Größe  $r_{L_i}$  anschaulich interpretieren. Sei  $\mathbf{R}$  ein Projektionsoperator ( $\mathbf{R}^2 = \mathbf{R}$ ,  $\mathbf{R}^\dagger = \mathbf{R}$ ), der einen Unterraum des *Hilbertraum* repräsentiert und  $\mathbf{D}$  ein Dichteoperator des Raums. Dann stellt die Größe  $\text{Sp}(\mathbf{D}\mathbf{R})$  die Besetzung des Unterraums dar, der durch  $\mathbf{R}$  repräsentiert wird. In dieser Interpretation bildet die Größe  $\text{Sp}(\mathbf{P}^M \mathbf{R}^{L_i})$  die Besetzungszahl des Unterraums, der durch  $\mathbf{R}^{L_i}$  repräsentiert wird, d. h. sie gibt den Bruchteil der Elektronen des Moleküls  $M$  an, die sich im Unterraum der besetzten PO befinden<sup>11,14</sup>. Der Faktor  $1/n_{L_i}$  in (2) ist ein Normierungsfaktor, so daß  $0 \leq r_{L_i} \leq 1$  gilt.  $r_{L_i}$  kann nur dann 1 werden, wenn der Unterraum der besetzten PO mit dem Unterraum der besetzten MO's von  $M$  identisch wird.

Eine Veranschaulichung dieser Interpretation bildet die Untersuchung der Charakterordnung des SCF-Grundzustands in einem mit Konfigurationswechselwirkung berechneten angeregten Zustand eines Moleküls. Sei  $\mathbf{P}^\alpha$  die Dichtematrix des angeregten Zustands  $\alpha$  und  $\mathbf{R}_\alpha$  der

Projektor auf den Unterraum der im Grundzustand besetzten MO's, dann gilt für  $r_o^\alpha$  (unnormiert):

$$r_o^\alpha = \text{Sp}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{R}_o) = \sum_{i=1}^{\text{bes}} \sum_{k,l}^{\text{alle}} \langle \psi_i | \psi_k \rangle b_{kl} \langle \psi_l | \psi_i \rangle = \\ \sum_{i=1}^{\text{bes}} \sum_{k,l}^{\text{alle}} b_{kl} \delta_{ik} \delta_{li} = \sum_{i=1}^{\text{bes}} b_{ii}$$

Die Matrix  $b$  ist die Darstellung der Dichtematrix  $\mathbf{P}^\alpha$  in der MO-Basis. Je nach der Form der Wellenfunktion erhält man aus den analytischen Ausdrücken der  $b_{ii}$  die folgenden Werte für  $r_o^\alpha$ :

$$\text{SCI: } r_o^\alpha = \sum_{i=1}^{\text{bes}} b_{ii} = N - \sum_k |a_K^\alpha|^2 = N - 1 \\ \text{DCI: } r_o^\alpha = N - \sum_K v_K |a_K^\alpha|^2 < N - 1;$$

$$v_K = 1 \text{ für } \varphi_{i \rightarrow a} \\ v_K = 2 \text{ für } \varphi_{ij \rightarrow ab}$$

Die  $a_K$  sind die CI-Entwicklungskoeffizienten. In der Einteilchennäherung wird ein Elektronenübergang durch Anregung eines Elektrons aus den besetzten MO's beschrieben und entsprechend ist  $r_o^\alpha$  bei Verwendung von SCI genau  $N - 1$ . Die Zumischung von Zweifachsubstitutionen in der CI bewirkt hauptsächlich eine Korrelationskorrektur<sup>15,16</sup>. Dadurch wird die Zahl der Elektronen im Unterraum  $R_o$  des angeregten Zustands  $\alpha$  kleiner als  $N - 1$ . Wie dieses Illustrationsbeispiel außerdem zeigt, sollte die Analogie zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen eines Moleküls umso größer sein, je größer die Zahl  $N$  der Elektronen des Moleküls ist.

### 3. Charakterordnungen in angeregten Zuständen

Die Verallgemeinerung des PO-Konzepts<sup>8</sup> für angeregte Zustände erfolgt auf folgende Weise: Wir denken uns ein gegebenes Molekül  $M$  in Fragmente  $M_1, M_2 \dots M_k$  zerlegt, die den Referenzmolekülen  $L_1, L_2 \dots L_k$  entsprechen, und konstruieren den Projektionsoperator:

$$\mathbf{R} = \bigoplus_{i=1}^k \mathbf{R}_{L_i}; \mathbf{R}_{L_i} = \sum_{i=1}^{n_{L_i}} |\chi_j^{L_i}\rangle \langle \chi_j^{L_i}|; \mathbf{R}_{L_i}^2 = \mathbf{R}_{L_i} \forall i$$

$\mathbf{R}_{L_i}$  ist der Projektor auf den Unterraum der im Referenzmolekül  $L_i$  besetzten  $n_{L_i}$  Parsorbitale. Der Projektor  $\mathbf{R}$  besitzt in der Basis der

Atomorbitale Blockdiagonalform. Im Zustand  $\alpha$  des Moleküls ist mit den Ergebnissen des vorangegangenen Abschnittes die Größe

$$\bar{r}^\alpha = \text{Sp}(\mathbf{P}_M^\alpha \mathbf{R}) \quad (3)$$

die Zahl der Elektronen in den Unterräumen, auf welche die  $\mathbf{R}_{L_i}$  projizieren. Wegen der Blockdiagonalstruktur von  $\mathbf{R}$  läßt sich Gleichung (3) umformen zu:

$$\bar{r}^\alpha = \text{Sp}(\mathbf{P}_M^\alpha \mathbf{R}) = \sum_{i=1}^k \text{Sp}(\mathbf{P}_{M_i}^\alpha \mathbf{R}_{L_i}) \equiv \sum_{i=1}^k \bar{r}_{L_i}^\alpha \quad (4)$$

Die Matrix  $\mathbf{P}_{M_i}^\alpha$  ist diejenige Untermatrix von  $\mathbf{P}_M^\alpha$ , mit allen Elementen  $(\mathbf{P}_{M_i}^\alpha)_{rs}$ , für die  $r$  und  $s$  sowohl zu  $M$  als auch zu  $L_i$  gehören.  $M_i$  ist ein bestimmtes Fragment von  $M$ , das mit dem Referenzmolekül  $L_i$  verglichen wird. Die Größe  $\bar{r}_{L_i}^\alpha$  bezeichnen wir als die unnormierte Charakterordnung im Zustand  $\alpha$  des Moleküls  $M$  bezogen auf das Referenzmolekül  $L_i$ . Die Gleichungen (3) und (4) bilden die Modifizierung der PO-Theorie für angeregte Zustände, wenn diese mit Referenzmolekülen im Grundzustand verglichen werden.

Es liegt nahe, die Charakterordnungen  $\bar{r}_{L_i}^\alpha$  auf die Zahl der Elektronen,  $n_{L_i}$ , des Referenzmoleküls zu normieren<sup>8,17</sup>. Diese Normierung ist aber begrenzt und gilt nur falls  $n_{L_i}$  gleich  $n_{M_i}^\alpha$ , der Zahl der Elektronen im Bruchstück  $M_i$  ist. Im Allgemeinen ist aber  $n_{M_i}^\alpha > n_{L_i}$ , wobei sich als größte Differenz  $|n_{M_i}^\alpha - n_{L_i}| = 2$  ergeben kann, wenn das Bruchstück  $M_i$  ein Kation und das Referenzmolekül  $L_i$  ein Anion ist oder umgekehrt. Es lassen sich drei Fälle unterscheiden:

- a)  $n_{L_i} = n_{M_i}^\alpha$ ; dann ist  $\bar{r}_{L_i}^\alpha \leq n_{L_i} = n_{M_i}^\alpha$ ;
- b)  $n_{L_i} > n_{M_i}^\alpha$ ; dann ist  $\bar{r}_{L_i}^\alpha \leq n_{M_i}^\alpha$ ;
- c)  $n_{L_i} < n_{M_i}^\alpha$ ; dann ist  $\bar{r}_{L_i}^\alpha \leq n_{L_i}$ .

Eine allgemeine Normierung, die auch diejenige von<sup>8</sup> als Grenzfall enthält, hat die Form:

$$r_{L_i}^\alpha = \bar{r}_{L_i}^\alpha / [2 \max(n_{L_i}, n_{M_i}^\alpha) - \min(n_{L_i}, n_{M_i}^\alpha)] \quad (6)$$

Mit dieser Normierung erfüllt die Charakterordnung  $r_{L_i}^\alpha$  die Ungleichung  $0 < r_{L_i}^\alpha \leq 1$ .

#### 4. Signifikanz einer vollständigen Aufteilung

Wie oben ausgeführt wurde, kann man sich ein Molekül  $M$  im Zustand  $\alpha$  aus  $k$  Bruchstücken aufgebaut denken. Die einzelnen Bruchstücke werden mit entsprechenden Referenzmolekülen verglichen, die Ähn-

lichkeit zwischen Bruchstück und Referenzmolekül wird quantitativ durch die Zahl  $r_{L_i}^\alpha$  ausgedrückt. Als Beispiel wollen wir die Zerlegung von Butadien in zwei Ethylenbruchstücke betrachten. Falls im Zustand  $\alpha$  des Butadiens  $r_{\text{Ethylen}}^\alpha$  fast gleich 1 ist, schließen wir, daß in diesem Zustand die Struktur des Butadiens durch das Bild schwach gekoppelter Ethylen-Moleküle zutreffend beschrieben wird. Wenn dagegen alle  $r_{L_i}^\alpha$ -Werte einer vollständigen Aufteilung klein sind, ist das dieser Aufteilung entsprechende Bild sicher unzutreffend. Diese Überlegungen führen unter Verwendung von Gleichung (4) zur Definition eines Signifikanzindex  $W_K^\alpha$  für eine vollständige Aufteilung:

$$W_K^\alpha \equiv \frac{1}{n_M} \sum_{L_i \in K} \bar{r}_{L_i}^\alpha \quad (7)$$

Der Index  $K$  in Gleichung (7) bezeichnet die spezielle Aufteilung von  $M$  in Bruchstücke und die Summe erstreckt sich über die Gesamtheit dieser Bruchstücke, die die gewählte Aufteilung bilden.  $n_M$  ist die Zahl der Elektronen im Molekül  $M$ ; infolge Gl. (5) erfüllt  $W_K^\alpha$  mit dieser Normierung die Ungleichungen  $0 < W_K^\alpha \leq 1$ . Von zwei denkbaren Aufteilungen eines Moleküls im elektronischen Zustand  $\alpha$  entspricht diejenige dem Analogieprinzip besser, für welche der Signifikanzindex größer ist.

## 5. Numerische Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden numerische Resultate für die in den Gleichungen (6) und (7) definierten Größen  $r_{L_i}^\alpha$  und  $W_K^\alpha$  für die Moleküle Butadien, Diphenyl, Naphthalin und Azulen mitgeteilt und diskutiert. Alle Rechnungen wurden in der *PPP-CI*-Näherung unter Verwendung der sogenannten Singlett-Triplett-Parametrisierung<sup>18</sup> durchgeführt. Die gewählten Bruchstücke der einzelnen Moleküle sind in Tab. 1 angegeben. Die Abb. 1 zeigt die betrachteten vollständigen Aufteilungen. In der Tab. 2 sind die  $r_{L_i}^\alpha$  und  $W_K^\alpha$ -Werte für die Grundzustände und die wichtigsten angeregten Zustände zusammengestellt.

Die ethylenoiden Charakterordnungen der angeregten Zustände beim Butadien sind deutlich geringer als im Grundzustand (Spalte 1 von Tab. 2), dagegen nehmen die entsprechenden Werte für die 2,3-Bindung zu (Spalte 2). Betrachtet man die  $W_K^\alpha$ -Werte für die zwei verschiedenen Aufteilungen, so läßt sich leicht ein qualitatives Bild der Elektronenstruktur des Butadiens in den verschiedenen Zuständen ableiten. Im Grundzustand überwiegt die Aufteilung I bei weitem, das Butadien-Molekül wird gut durch zwei schwach gekoppelte Ethylenfragmente beschrieben. Dagegen hat im  $S_1$ -Zustand die Aufteilung II den größeren Signifikanzindex infolge eines Doppelbindungscharakters

in der zentralen 2,3-Bindung. Der  $S_2$ -Zustand ist ebenfalls durch weitgehenden Bindungsausgleich charakterisiert. In diesem einfachen Fall wäre man auf Grund der *Coulsonschen* Bindungsordnungen zu den gleichen Schlüssen gelangt<sup>1,7</sup>.

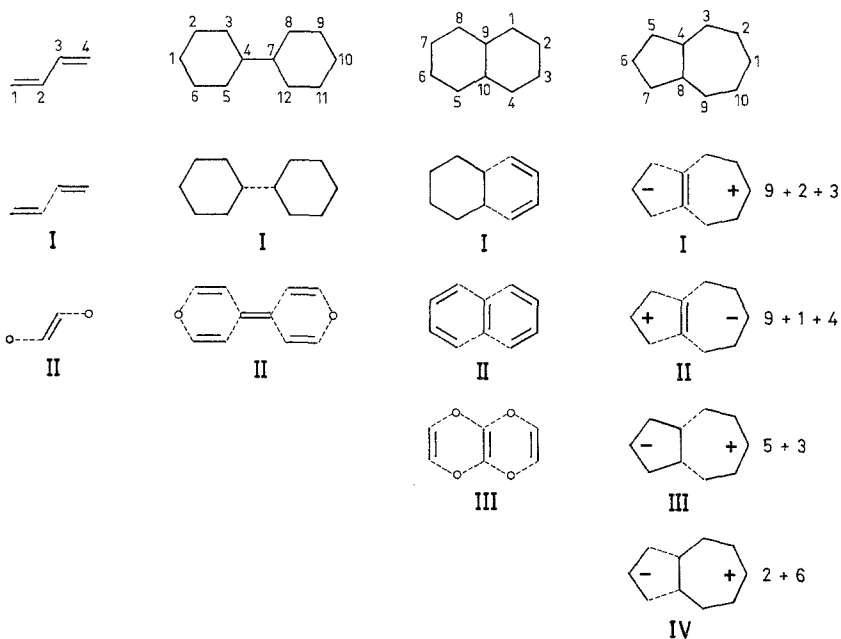


Abb. 1

Die angeregten Zustände von Diphenyl zeigen eine beträchtliche Abnahme des Benzolcharakters (Spalte 1) und gleichzeitig eine Zunahme des Ethylencharakters (Spalte 2) der zentralen C—C-Bindung (4,7 in Fig. 1). Dies zeigt eine Verstärkung der Konjugation zwischen den Ringen in Übereinstimmung mit dem Experiment an, demzufolge das Molekül im angeregten Zustand eine planare oder nahezu planare Geometrie besitzen soll<sup>19,20</sup>. Die Signifikanz der Aufteilung I in zwei Benzolmoleküle ist im Grundzustand am größten und nimmt in den angeregten Zuständen ab, während die Werte für die „chinoide“ Zerlegung II in etwa einen entgegengesetzten Verlauf zeigen.

Im Grundzustand besitzt das Naphthalin-Molekül eine große Benzolcharakterordnung und eine fast ebenso große *cis*-Butadiencharakterordnung für das periphere Bruchstück (Spalten 1 und 2). Dieser Sachverhalt drückt sich auch in dem großen  $W_I^0$ -Wert für die

Tabelle 1. Spezifikation der berechneten Bruchstücke und Aufteilungen

Butadien	1	Ethylen	(1, 2)
	2	Ethylen	(2, 3)
Diphenyl:	1	Benzol	(1, 2, 3, 4, 5, 6)
	2	Ethylen	(4, 7)
	3	Ethylen	(1, 2)
	4	Ethylen	(2, 3)
	5	Ethylen	(3, 4)
Naphthalin:	1	Benzol	(1, 2, 3, 4, 9, 10)
	2	Butadien	(5, 6, 7, 8)
	3	Butadien	(1, 9, 10, 4)
	4	Ethylen	(9, 10)
	5	Ethylen	(1, 9)
	6	Ethylen	(1, 2)
	7	Ethylen	(2, 3)
Azulen:	1	Allylkation	(5, 6, 7)
	2	Allylanion	(5, 6, 7)
	3	Pentadienylkation	(3, 2, 1, 10, 9)
	4	Pentadienylanion	(3, 2, 1, 10, 9)
	5	Cyclopentadienylanion	(4, 5, 6, 7, 8)
	6	Tropyliumkation	(1, 2, 3, 4, 8, 9, 10)
	7	Butadien	(3, 4, 8, 9)
	8	Butadien	(7, 8, 4, 5)
	9	Ethylen	(4, 8)
	10	Ethylen	(8, 9)
	11	Ethylen	(7, 8)

Aufteilung I aus. Die angeregten Zustände zeigen dagegen eine Abnahme dieser Charakterordnungen. Die ethylenoiden Charakterordnungen am Molekülperimeter (Tab. 2, Spalten 5—7) sind im  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustand stärker ausgeglichen als im Grundzustand und im  $S_2$ -Zustand, der Ethylencharakter der zentralen 9,10-Bindung ist im  $S_1$ - und  $S_3$ -Zustand wesentlich kleiner als in den beiden anderen Zuständen. Die  $W_K^\alpha$ -Werte für die gewählten Aufteilungen nehmen mit einer Ausnahme bei der Anregung ab: Nur der  $W_{III}^{S_1}$ -Wert wird größer, so daß dem  $S_2$ -Zustand möglicherweise eine teilweise fragmentierte Struktur zukommt. Auf Grund dieser Ergebnisse kann die elektronische Struktur des Naphthalins in den verschiedenen Zuständen wie folgt charakterisiert werden:  $S_0$  stellt ein aromatisches Molekül mit gewisser *cis*-butadienartiger Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronen an den Zentren 1, 2, 3, 4 bzw. 5, 6, 7, 8 dar; im  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustand ist der aromatische Charakter ausgeprägter, im  $S_2$ -Zustand macht sich eine gewisse Tendenz zum Fragmentierungsmuster III bemerkbar.

Das Azulen-System zeigt im Grundzustand Bindungsausgleich



Tabelle 2.  $r_{L_i}^{\alpha}$  und  $W_K^{\alpha}$ -Werte für die berechneten Bruchstücke und vollständigen Fragmentierungen

Zustand	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	I	II	III	IV	
<b>Butadien</b>																
S <sub>0</sub> SCF	0,965	0,684											0,965	0,671		
S <sub>1</sub> 1 <sup>1</sup> Ag	0,559	0,800											0,559	0,700		
S <sub>2</sub> 1B <sub>u</sub>	0,747	0,780											0,747	0,695		
<b>Diphenyl</b>																
S <sub>0</sub> SCF	0,991	0,663	0,831	0,837	0,815								0,991	0,835		
S <sub>1</sub> 1 <sup>1</sup> B <sub>2u</sub>	0,909	0,706	0,798	0,795	0,767								0,909	0,814		
S <sub>2</sub> 1 <sup>1</sup> B <sub>3u</sub>	0,912	0,803	0,787	0,874	0,698								0,912	0,883		
S <sub>3</sub> 2 <sup>1</sup> B <sub>2u</sub>	0,909	0,733	0,808	0,974	0,757								0,911	0,861		
<b>Naphthalin</b>																
S <sub>0</sub> SCF	0,958	0,934	0,836	0,771	0,770	0,871	0,793						0,948	0,901	0,872	
S <sub>1</sub> 1 <sup>1</sup> B <sub>2u</sub>	0,871	0,860	0,793	0,669	0,763	0,818	0,755						0,867	0,822	0,836	
S <sub>2</sub> 1 <sup>1</sup> B <sub>3u</sub>	0,903	0,812	0,799	0,766	0,767	0,763	0,856						0,866	0,803	0,896	
S <sub>3</sub> R <sup>1</sup> B <sub>2u</sub>	0,872	0,859	0,796	0,672	0,766	0,817	0,753						0,867	0,821	0,836	
<b>Azulen</b>																
S <sub>0</sub> SCF	0,423	0,679	0,725	0,623	0,778	0,790	0,747	0,749	0,666	0,752	0,693		0,850	0,785	0,912	0,910
S <sub>1</sub> 1B <sub>2</sub>	0,550	0,509	0,590	0,744	0,655	0,690	0,711	0,665	0,761	0,662	0,673		0,803	0,861	0,849	0,850
S <sub>2</sub> 1A <sub>1</sub>	0,469	0,522	0,419	0,690	0,634	0,681	0,803	0,754	0,691	0,765	0,740		0,795	0,775	0,842	0,844
S <sub>3</sub> 2B <sub>2</sub>	0,444	0,617	0,622	0,618	0,682	0,679	0,706	0,764	0,611	0,711	0,713		0,800	0,724	0,847	0,834

entlang des Molekülperimeters und ist nach dem Aromatizitätsindex von *Julg*<sup>21</sup> eine stark aromatische Verbindung. Alle Bruchstücke besitzen fast gleiche Charakterordnungen, so daß kein Fragmentierungsmuster bevorzugt ist. Das gleiche Bild erhält man für den  $S_2$ - und den  $S_3$ -Zustand, jedoch sind alle  $W_K^z$ -Werte für diese Zustände etwas kleiner als für den Grundzustand, was — wie beim Naphthalin — auf eine verstärkte Konjugation hindeutet. Bei der Anregung  $S_0 \rightarrow S_1$  hingegen nehmen alle Charakterordnungen mit Ausnahme der des Allylkations, Pentadienylanions und des Ethylencharakters der 4,8-Bindung ab. Der  $S_1$ -Zustand zeigt somit eine Analogie zur Aufteilung II, d. h. dieser Zustand besteht aus den relativ schwach gekoppelten Fragmenten Allylkation, Pentadienylanion und Ethylen.

### Zusammenfassung

Das PO-Konzept wurde für angeregte Zustände (CI-Beschreibung) erweitert; dabei werden die Charakterordnungen im angeregten Molekül auf die Grundzustände des Referenzmoleküls bezogen. Die Anwendung des *Gleason*-Theorems in der Formulierung von *Roby*<sup>14</sup> ergibt eine allgemeine und anschauliche Interpretation der Charakterordnungen. Zum objektiven Vergleich von vollständigen Aufteilungen eines Moleküls im Zustand  $\alpha$  wird ein Signifikanzindex  $W_K^z$  definiert. An einzelnen Beispielen wird gezeigt, wie die Größen  $r_{L_i}^z$  und  $W_K^z$  zu einer vertieften Analyse der Elektronenstruktur von konjugierten Systemen in verschiedene Anregungs-Zuständen benutzt werden können. Es wird eine allgemeine Normierung der  $r_{L_i}$ -Werte vorgeschlagen, die auch im Falle von  $n_{M_i} \neq n_{L_i}$  anwendbar ist.

### Literatur

- <sup>1</sup> K. Schulten, I. Ohumine und M. Karplus, J. chem. Phys. **64**, 4422 (1976).
- <sup>2</sup> J. Michl, Topics Current Chem. **46**, 1 (1974).
- <sup>3</sup> F. Fratev, Z. Naturforsch. **30a**, 1691 (1975).
- <sup>4</sup> Dieser Gedanke wurde in unserem Arbeitskreis zuerst von Herrn Dr. F. Mark geäußert.
- <sup>5</sup> A. V. Lusanov, A. A. Shukhorukov und V. E. Umanskii, Theor. Experim. Khim. **10**, 456 (1974).
- <sup>6</sup> A. Baba, S. Suzuki und T. Takemura, J. chem. Phys. **50**, 2078 (1969).
- <sup>7</sup> F. Fratev, J. Mol. Structure **30**, 217 (1976).
- <sup>8</sup> O. E. Polansky und G. Derflinger, Int. J. Quantum Chem. **1**, 379 (1967).
- <sup>9</sup> A. Golebiewski, Acta Phys. Polon. **A46**, 719 (1974).
- <sup>10</sup> O. E. Polansky und F. Fratev, Chem. Phys. Letters **37**, 602 (1976).
- <sup>11</sup> U. Döring und F. Mark, Chem. Phys. Letters **46**, 509 (1977).
- <sup>12</sup> O. E. Polansky, Z. Naturforsch. **29a**, 529 (1974).
- <sup>13</sup> A. M. Gleason, J. Math. Mech. **6**, 885 (1957).
- <sup>14</sup> K. R. Roby, Mol. Phys. **27**, 81 (1974).

- <sup>15</sup> *J. Cizek, J. Paldus und I. Hubac*, Int. J. Quantum Chem. **8**, 951 (1974).
- <sup>16</sup> *G. Olbrich und F. Fratev*, Izv. Otd. Khim. Nauki, Bulg. Akad. Nauk., im Druck.
- <sup>17</sup> *G. Rasch*, Mh. Chem. **100**, 1372 (1969).
- <sup>18</sup> *F. Fratev, G. Hiebaum und A. Gochev*, J. Mol. Struct. **23**, 437 (1974).
- <sup>19</sup> *E. C. Lim und Y. H. Li*, J. chem. Phys. **52**, 6416 (1970).
- <sup>20</sup> *I. B. Berlman*, J. chem. Phys. **52**, 5616 (1970).
- <sup>21</sup> *A. Julg*, The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. III (*E. Bergmann und B. Pullman*, Hrsg.), S. 383. Jerusalem: 1971.