

Bandstruktur der linearen Polyacene

N. N. Tyutyulkov*, O. E. Polansky

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

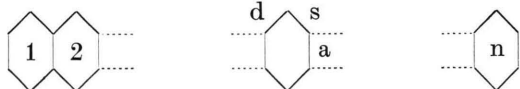
J. Fabian

Sektion Chemie der „Technische Universität“, Dresden, DDR

(Z. Naturforsch. 30 a, 1308–1310 [1975]; eingegangen am 8. Juli 1975)

For infinite polyacenes the energy gap (ΔE_∞) is given by $\Delta E = \sqrt{\Delta^2_{\text{corr}} + \Delta^2_{\text{geom}}}$, where Δ_{corr} is a factor determined by the electronic correlation and Δ_{geom} is a molecular geometry dependent factor. We find in the selected case $\Delta_{\text{corr}} > \Delta_{\text{geom}}$. The energy gap values calculated with this formula are in good agreement with the values calculated from the spectroscopic data of polyacenes (0.8–0.9 eV).

Unter gewöhnlichen Bedingungen sind die Acene ($C_{4n+2}H_{2n+4}$)



mit $n > 7$ instabil, und die Vertreter dieser Reihe mit größerem n deshalb ohne praktische Bedeutung. Als Modell für die Interpretation des Einflusses der Molekulargeometrie und der Elektronenkorrelation auf die Energiespektren ist das unendliche Polyacen aber sehr gut geeignet. Nach Rechnung von Salem und Longuet-Higgins¹ ist die Gleichgewichtsgeometrie des unendlichen Polyacens durch folgende Bindungslängen gekennzeichnet:

$$R_s = R_d = 1,4103 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad R_a = 1,438 \text{ \AA}.$$

In der Einelektronen- π -Näherung (HMO) ergeben sich für die MO Energien bei beliebigem n die folgenden Ausdrücke^{1, 2}:

$$e_k = \varepsilon_k - a = 1/2 [\beta_a \pm \sqrt{\beta_a^2 + 4(\beta_s^2 + \beta_d^2 + 2\beta_s\beta_d \cos 2\tau_k)}], \quad (1)$$

worin
$$\tau_k = \frac{\pi}{n+1} k; \quad k = 1, 2, 3, \dots, n,$$

bzw. falls $\beta_s = \beta_d$

$$e_k = 1/2 (\beta_a - \sqrt{\beta_a^2 + 16\beta_s^2 \cos^2 \tau_k}). \quad (1')$$

Im Falle, daß $n \rightarrow \infty$ zustrebt ($\beta_s = \beta_d$), nähert sich der längstwellige Elektronen-Übergang, der das

HMO-Energiegap ΔE_∞ bestimmt, dem Werte 0; das Gap ist davon unabhängig, ob im Molekülmodell Bindungsausgleich ($\beta_s = \beta_d = \beta_a$) angenommen ist, oder nicht ($\beta_s = \beta_d \neq \beta_a$).

Im Rahmen der Pariser-Parr-Pople-Näherung ergeben sich befriedigende Resultate für die Anregungsenergien nur für die ersten Glieder³ der Acenreihe ($n \leq 4$); für $n \geq 5$ unterscheiden sich die berechneten Werte der Anregungsenergien wesentlich von den experimentellen Werten (siehe Tabelle 1).

Wie in den Arbeiten von Gutfreund und Little⁴ gezeigt wurde, ist bei Systemen mit einer großen Anzahl von π -Elektronen die Elektronenkorrelation

Tab. 1. Experimentelle^{5, 6} und berechnete Spektraldaten für Polyacene (p-Band).

n	E_{exp} (eV)	E_{theor}^a (eV)	E_{theor}^b (eV)	E_{theor}^c (eV)
2	4,34	4,42	4,42	4,35
3	3,31	3,23	3,24	3,40
4	2,63	2,54	2,54	2,84
5	2,12	2,10	2,10	2,47
6	1,80	1,80	1,80	2,19
7	1,48	1,60	1,59	2,04
∞	(0,88) ^d	0,81	0,77	/

^a Berechnete Werte mittels Korrelationsgleichung ($\beta_a = \beta_s = \beta_d = \beta$): $\Delta E_{\text{theor}} (\text{eV}) = 2,9203 \cdot \Delta E + 0,8120$

$$\Delta E = \left(1 - \sqrt{1 + 16 \cdot \cos^2 \frac{n\pi}{2(n+1)}} \right) \beta.$$

^b Berechnete Werte mittels Korrelationsgleichung ($\beta_a \neq \beta_s = \beta_d$; β_s/β_a na.,¹³): $\Delta E_{\text{theor}} (\text{eV}) = 2,5952 \cdot \Delta E + 0,7735$

$$\Delta E = \left(1 - \sqrt{1 + 16 \frac{\beta_s^2}{\beta_a^2} \cdot \cos^2 \frac{n\pi}{2(n+1)}} \right) \beta_a.$$

^c LCI-PPP-Rechnungen: $I_C = -11,42 \text{ eV}$, $\gamma_{00} = 10,842 \text{ eV}$, Mataga-Nishimoto-Näherung¹⁵ für Coulomb-Integrale, $\beta_{\text{core}} = -2,318 \text{ eV}$.

^d Extrapoliert mittels Padé-Approximation⁷.

* Ständige Anschrift: Institut für Organische Chemie der „Bulgarische Akademie der Wissenschaften“, Sofia. Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. E. Polansky, Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr, Stiftstraße 34–36.



für die Abweichung zwischen den berechneten und experimentellen Anregungsenergien verantwortlich. Extrapoliert man die zur Verfügung stehenden experimentellen Spektraldaten^{5,6} unter Anwendung einer 5-Punkte-Padé Approximation⁷, erhält man für das Energiegap $\Delta E_\infty = 0,88$ eV. In Tab. 1 wird dieses mit denjenigen berechneten Werten verglichen, welche aus den betreffenden linearen Korrelationsfunktionen folgen.

Mit Hilfe der AMO-Methode wurde gezeigt^{8,9}, daß für alle alternierenden homonuklearen Systeme die AMO-Energien E_k und die Einelektronenenergien e_k durch die folgende Gleichung

$$E_k^\alpha = E_k^\beta = \pm \sqrt{\pm \sqrt{\delta^2 \gamma^2 + a_k^2}} \quad (2)$$

verknüpft sind (bezüglich δ und γ siehe weiter unten). Daraus folgt für $\beta_s = \beta_d$ mit Gl. (1') und $\tau_k = \pi/2$ (wie auch von Misurkin und Ovchinnikov¹⁰ gezeigt) für das Energiegap der Ausdruck

$$\Delta E_\infty = 2 \delta \gamma = \Delta_{\text{corr}}, \quad (3)$$

den wir mit Δ_{corr} abkürzen, da dieses Energiegap durch die Elektronenkorrelation zustandekommt.

In den Gln. (2) und (3) ist γ das Einzentren-Coulomb-Integral; der Parameter δ ist aus der Gleichung

$$\sum_k \frac{\gamma}{\sqrt{\delta^2 \gamma^2 + e_k^2}} = (4n + 2) \quad (4)$$

zu bestimmen. Die Gl. (4) hat nichttriviale Lösungen ($\delta \neq 0$), wenn die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\gamma \sum_k |e_k^{-1}| > 4n + 2. \quad (5)$$

Für $n \rightarrow \infty$, führt Gl. (4) im Falle $\delta \neq 0$ zu

$$2\pi = \int_0^{\pi/2} \frac{\gamma d\varphi}{\sqrt{\delta^2 \gamma^2 + 1/4(\beta_a + \beta_x)^2}} + \int_0^{\pi/2} \frac{\gamma d\varphi}{\sqrt{\delta^2 \gamma^2 + 1/4(\beta_a - \beta_x)^2}} \quad (4')$$

wobei

$$\beta_x = \sqrt{\beta_a^2 + 16\beta_s^2 \cos^2 \varphi} \quad (\beta_s = \beta_d).$$

Für $\beta_s \equiv \beta_d$ ist die Bedingung (5) für alle Werte des Verhältnisses $|\beta_s|/\gamma$ erfüllt.

Čížek und Paldus¹¹ haben ausführlich die Stabilitätsbedingungen der HF-Lösung für endliche Acene ($n \leq 9$) untersucht. Ihre Resultate können wir aber nicht zur Abschätzung des Verhältnisses β/γ (von dem die Resultate für δ bzw. ΔE_∞ wesent-

lich abhängen) verwenden, da sie nicht auch den Fall $n \rightarrow \infty$ untersuchten. In der Arbeit¹⁰ ist $|\beta_a|/\gamma = (2,4)/(5,4) = 0,444$ abgeschätzt worden. Mit diesem Wert erhält man jedoch aus den Gln. (4') und (3) die Werte $\delta = 0,194$ bzw. $\Delta E_\infty = 2,10$ eV. Wie Tab. 1 zeigt, ist das so abgeschätzte Energiegap größer als die experimentellen Anregungsenergien für Hexa- und Heptacen und natürlich auch wesentlich größer als das nach der Extrapolation der experimentellen Daten zu erwartende Energiegap von 0,8–0,9 eV.

Tab. 2. Abhängigkeit des berechneten Wertes des Energiegaps (ΔE_∞ , ber.) vom Wert des Verhältnisses $|\beta_a|/\gamma$ bei $R_s = R_d = 1,41$ Å und $R_a = 1,348$ Å¹. Das Verhältnis β_s/β_a ist mittels der Formel¹³: $\beta_s/\beta_a = \exp\{(R_a - R_s)/0,3106\}$ berechnet [* $\gamma = 5,4$ eV¹⁰].

β_a (eV)	$ \beta_a /\gamma$ *	δ	ΔE_∞ , ber. (eV)
2,124	0,393	0,194	2,10
2,655	0,492	0,126	1,36
3,009	0,557	0,097	1,05
3,185	0,590	0,087	0,94
3,362	0,623	0,078	0,84
3,539	0,655	0,071	0,77
3,655	0,677	0,066	0,71

In Tab. 2 ist die Abhängigkeit der berechneten Werte des Energiegaps vom Verhältnis $|\beta_a|/\gamma$ angeführt. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, ist ΔE_∞ von der Größe 0,7–0,9 eV dann, wenn:

$$0,59 < |\beta_a|/\gamma < 0,68.$$

Da sich für β^{eff} bei einem Abstand von $R_0 = 1,40$ Å die Einschränkung

$$3,35 \leq |\beta^{\text{eff}}| \leq 4,13 \text{ (eV)}$$

ergibt¹² folgt für $|\beta^{\text{eff}}/\gamma|$ mit $\gamma = 5,4$ eV

$$0,62 \leq \frac{|\beta^{\text{eff}}(R_0 = 1,40 \text{ Å})|}{5,4} \leq 0,765.$$

Wenn man die Resonanzintegrale β_a für $R_a = 1,438$ Å¹ nach der Gleichung¹³

$$\beta(R_a) = \beta(R_0) \cdot \exp\{(R_0 - R_a)/0,3106\}$$

berechnet, ergeben sich aus der obigen Einschränkung von β^{eff} für das effektive β_a bzw. für das Verhältnis $|\beta_a|/\gamma$ die folgenden Schranken

$$2,964 \leq |\beta_a| < 3,655 \text{ (eV)},$$

$$0,546 \leq |\beta_a|/\gamma \leq 0,677.$$

Aus den in Tetracen und Pentacen experimentell bestimmten Bindungslängen¹⁴ kann man schließen, daß die Längen der peripheren C – C-Bindungen geringfügig alternieren. Wird dementsprechend $\beta_s \neq \beta_d$ vorausgesetzt, folgt aus den Gln. (1) und (2) für das Energiegap:

$$\Delta E_\infty = \sqrt{4\delta^2\gamma^2 + [\beta_a + \sqrt{\beta_a^2 + 4(\beta_d - \beta_s)^2}]^2}. \quad (6)$$

Zum Energiegap trägt also nicht nur der Korrelationsfaktor Δ_{corr} der Gl. (3), sondern auch der geometrische Faktor Δ_{geom} bei, welcher sich ergibt zu:

$$\Delta_{\text{geom}} = \beta_a + \sqrt{\beta_a^2 + 4(\beta_d - \beta_s)^2}. \quad (7)$$

Für das Energiegap folgt somit

$$\Delta E_\infty = \sqrt{\Delta_{\text{corr}}^2 + \Delta_{\text{geom}}^2}. \quad (8)$$

Im Falle alternierender Längen der peripheren C – C-Bindungen ist Gl. (5) zu ersetzen durch:

$$\frac{\pi}{\gamma} < \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{|\beta_a - \sqrt{\beta_a^2 + 4(\beta_s^2 + \beta_d^2 + 2\beta_s\beta_d \cos 2\varphi)}|} + \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{|\beta_a + \sqrt{\beta_a^2 + 4(\beta_s^2 + \beta_d^2 + 2\beta_s\beta_d \cos 2\varphi)}|}. \quad (9)$$

Gleichung (9) stellt einen Zusammenhang mit den Polyenen her: mit $\beta_a = 0$ zerfällt das Polyacen in zwei Polyene (periphere Bindungen) und (9) geht über in^{16, 17, 18}

$$|\beta_d|/\gamma < \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{(1+t)^2 - 4t \sin^2 \varphi}},$$

worin $t = \beta_s/\beta_d$.

Wenn $\beta_a \neq 0$ ergibt sich aus (9) als Bedingung für die Existenz nicht-trivialer Lösungen ($\delta \neq 0$) bei Polyacenen.

$$4 \frac{|\beta_d|}{\gamma} < \frac{\beta_a}{\beta_d} \cdot \frac{1}{1-t^2}. \quad (9')$$

In Tab. 3 sind die berechneten Werte von Δ_{geom} , Δ_{corr} und ΔE_∞ in Abhängigkeit vom Verhältnis β_s/β_d angeführt. Nimmt man nach Tab. 1 als gesichert an, daß $0,8 < \Delta E_\infty < 0,9$ eV beträgt, hat man aus Tab. 3 zu folgern: (1) daß $|\beta_a|/\gamma$ näher bei 0,590 liegt als bei 0,677; (2) daß im Hinblick auf die Erniedrigung von ΔE_∞ mit zunehmender Bindungsalternanz, diese im unendlichen Polyacen nicht sehr stark ausgeprägt sein sollte.

Herrn Dr. F. Mark danken wir für ein Programm, mit welchem die Integrale numerisch berechnet wurden.

Tab. 3. Berechnete Werte von Δ_{geom} , Δ_{corr} und ΔE_∞ (in eV) bei $R_a = 1,438$ Å; $|\beta_a|/\gamma = 0,590$ und $0,677$ (in Klammern).

$R_s(\text{Å})/R_d(\text{Å})$	Δ_{geom}	Δ_{corr}	$\frac{\Delta E_\infty}{\sqrt{\Delta_{\text{geom}}^2 + \Delta_{\text{corr}}^2}}$
1,41/1,41	0(0)	0,94(0,71)	0,94(0,91)
1,41/1,39	0,03(0,04)	0,85(0,64)	0,85(0,64)
1,42/1,38	0,13(0,15)	0,81(0,58)	0,82(0,62)
1,425/1,375	0,26(0,30)	0,75(0,50)	0,79(0,58)

¹ L. Salem u. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. London **A 255**, 435 [1960].

² G. Derflinger u. H. Sofer, Monatshefte für Chemie **99**, 1866 [1968].

³ R. Pariser, J. Chem. Phys. **24**, 250 [1956].

⁴ H. Gutfreund u. W. A. Little, Phys. Rev. **183**, 68 [1969]; J. Chem. Phys. **50**, 4468 [1969].

⁵ E. Clar, Angew. Chem. **56**, 293 [1943].

⁶ E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Academic Press, London 1963.

⁷ R. C. Johnson, in Padé Approximants and their Application, ed. P. R. Graves-Morris, Academic Press, London 1973, p. 53.

⁸ N. Tyutyulkov, C. R. Acad. Sci. Paris, Serie C **227**, 949 [1973].

⁹ N. Tyutyulkov, Int. J. Quantum Chem. (im Druck).

¹⁰ I. A. Misurkin u. A. A. Ovchinnikov, Theor. Chim. Acta (Berl.) **13**, 115 [1969].

¹¹ J. Čížek u. J. Paldus, J. Chem. Phys. **53**, 821 [1970].

¹² O. E. Polansky, N. N. Tyutyulkov u. J. Fabian (in Vorbereitung).

¹³ H. C. Longuet-Higgins u. L. Salem, Proc. Roy. Soc. London **A 251**, 172 [1959].

¹⁴ R. B. Campbell, R. B. Roberson u. J. M. Trotter, Acta Cryst. **15**, 289 [1962].

¹⁵ N. Mataga u. K. Nishimoto, Z. phys. Chem. **13**, 140 [1957].

¹⁶ N. A. Popov, in Theory of Electronic Shells of Atoms and Molecules; Rep. int. Symp. Vilnius, Minits, Vilnius 1971, p. 183.

¹⁷ C. Tric, J. Polymer Sci. Part C **29**, 119 [1970].

¹⁸ N. Tyutyulkov, J. Petkov, O. E. Polansky u. J. Fabian, Theor. Chim. Acta **38**, 1 [1975].