

ELEKTRONENSPEKTREN DER OPEN-SHELL-SYSTEME*

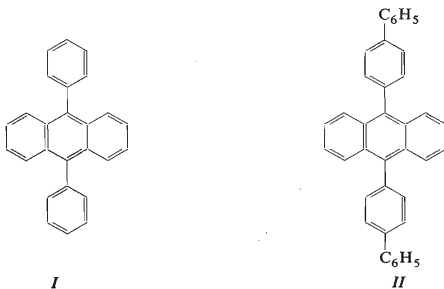
R.STÖSSER, P.JANIETZ, J.SAUER und C.JUNG

*Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin
DDR-108 Berlin, DDR*

Eingegangen am 13. September 1973

Die experimentell ermittelten Elektronenspektren der Ionen von 9,10-Diphenyl- und 9,10-Dibiphenylylanthracen werden mit den Ergebnissen von open-shell-SCF-LCI-Rechnungen nach Roothaan für verschiedene Verdrillungswinkel verglichen. Die Übergänge werden auf Grundlage einer Analyse der beteiligten Konfigurationen und der Lokalisierung der MO charakterisiert. Sowohl die Rechnung für einen Verdrillungswinkel von 60° als auch von 0° reproduziert mit geringfügigen Unterschieden in Lage und Intensität das Spektrum im untersuchten Bereich.

Über Untersuchungen an open-shell-Systemen unsubstituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe liegen zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten vor^{3,4}. Elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen an 9,10-arylsubstituierten Anthracenen zeigten^{1,2,5-7}, daß die elektronischen Eigenschaften trotz Vergrößerung des π -Elektronensystems durch den Grundkörper bestimmt werden. Zur weiteren Charakterisierung dieser Verbindungen werden deshalb die Elektronenspektren der entsprechenden open-shell-Systeme – die Ionen von 9,10-Diphenylanthracen (I, Abb. 1) und 9,10-Dibiphenylylanthracen (II) – herangezogen. Dazu werden die



* III. Mitteilung in der Reihe Untersuchung der spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften 9,10-arylsubstituierter Anthracene; I. und II. Mitteilung siehe^{1,2}.

experimentellen Daten mit den Ergebnissen einer open-shell-SCF-LCI-Rechnung für verschiedene Verdrehungswinkel verglichen.

EXPERIMENTELLES

Spektroskopische Messungen: Für die Darstellung der Kationen und Anionen eignen sich neben chemischen Verfahren besonders elektrochemische Methoden (siehe⁸ und die dort zitierte Literatur). Dazu wurde die in Abb. 2 dargestellte Anordnung benutzt. Die Ionen wurden direkt in einer Quarzküvette des UV-Spektrometers Unicam SP 800 unter Verwendung eines Potentiostaten PS 2,3 erzeugt. Das Potential der aus einem Platinkäfig bestehenden Arbeitselektrode lag im Bereich des Diffusionsgrenzstromes der ersten Oxidations- bzw. Reduktionsstufe von *I* und *II* (siehe¹). Als Bezugslektrode diente eine 0,1M-Ag/AgNO₃-Elektrode in Acetonitril und als Gegenelektrode ein Platinblech. Zur Durchmischung der Lösung wurde ein speziell dimensionierter Magnetrührer verwendet. Die Anionen wurden in Dimethylformamid, die Kationen in Benzonitril und Acetonitril erzeugt. Die Ausgangskonzentration an *I* bzw. *II* betrug $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Der Leitelektrolyt war Tetrabutylammoniumperchlorat in einer Konzentration von 0,1 mol/l. Alle Lösungsmittel und Substanzen wurden in hochgereinigter Form¹ eingesetzt. Die Erzeugung der Ionen und die Messung erfolgten in einer Inertgasatmosphäre. Die aufgenommenen Spektren der Ionen sind in Abb. 3 enthalten.

Berechnungen: Das Elektronenspektrum des Anions von *I* wurde mit dem Roothaan-open-shell-Verfahren in PPP-Näherung berechnet⁹. In^{3,4} wird ein Überblick über MO-Methoden zur Berechnung von open-shell-Systemen gegeben. Anwendungen auf planare π -Elektronensysteme sind in⁹ beschrieben. Als Valenzzustandsionisierungspotential I_c wurde der Wert des Methylradikals (9,84 eV) benutzt^{4,10} mit dem auch energetische Grundzustandseigenschaften (z.B. Ionisierungspotentiale) gut reproduziert werden können. Bei der Wahl der Resonanzintegrale β_{CC} wurde die Verdrehung der Substituenten durch die Beziehung $\beta_{CC}(\vartheta) = \beta_{CC} \cos \vartheta$ berücksichtigt^{11,12}. Die verwendeten semiempirischen Parameter sind in Tabelle I zusammengefaßt. In der CI-Rechnung konnten nicht alle der insgesamt 337 einfach angeregten Konfigurationen (13 vom A-Typ, 12 vom B-Typ und je 156 vom C $_{\alpha}$ - und C $_{\beta}$ -Typ) berücksichtigt werden. Das CI-Problem kann jedoch entsprechend der Symmetriegruppe D_2 bei Annahme einer symmetrischen gegenläufigen Verdrehung (Abb. 1) oder der Symmetriegruppe C_{2v} bei Annahme einer planaren Geometrie in CI-Probleme der einzelnen Symmetrietypen faktorisiert werden. Tabelle II enthält die Zahl der für die verschiedenen Symmetrietypen berücksichtigten Konfigurationen einschließlich der Polarisationsrichtung (Abb. 1) der entsprechenden Übergänge. Für die Berechnungen wurde ein modifiziertes Fortran-Programm nach Čársky⁹ benutzt, das u.a. für nichtplanare π -Elektronensysteme erweitert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle III und Abb. 3 dargestellt. Die in Abb. 3 enthaltenen Ergebnisse für das Anthracenanion sind⁹ entnommen.

DISKUSSION

In Analogie zum Spektrum des Anthracenanions¹³ treten sowohl bei den Ionen von *I* als auch von *II* im Gebiet von 12 000–32 000 cm⁻¹ drei zum Teil strukturierte Banden auf. Die Spektren der Ionen von *I* sind eine Erweiterung der in¹³ angegebenen Ergebnisse. Bezogen auf die Elektronenspektren der entsprechenden closed-shell-Systeme stellt das Auftreten der ersten Bande im sichtbaren Gebiet den wesentlichsten Unterschied dar. Dieses Phänomen wurde schon bei vielen aromatischen Systemen

beobachtet und diskutiert^{3,9}. Auffallend ist bei den Spektren der Ionen von *II* im Vergleich zu *I* die zusätzliche intensive Absorptionsbande bei $12\,100\text{ cm}^{-1}$. Die Herkunft dieser Bande läßt sich schon mit Hilfe des HMO-Schemas erklären. Nach⁹ besteht eine Korrelation zwischen der niedrigsten HMO-Anregungsenergie und der niedrigsten LCI-Übergangsenergie. Damit erhält man für das Anion von *II* eine LCI-Übergangsenergie von ca. $9\,990\text{ cm}^{-1}$ ($0,4227\beta$ für den Übergang $20 \rightarrow 21$, berechnet für Verdrillungen von 60° und 45° , Lit.¹⁴). Die entsprechenden Werte für die Ionen von *I* sind $15\,500\text{ cm}^{-1}$ ($\vartheta = 0^\circ$), $14\,100\text{ cm}^{-1}$ ($\vartheta = 60^\circ$) und $13\,800\text{ cm}^{-1}$ ($\vartheta = 70^\circ$). Die aus der LCI-Rechnung erhaltene Übergangsenergie von $14\,700\text{ cm}^{-1}$ für das Anion von *I* bestätigt den empirischen Zusammenhang. Die HMO-Anregungs-

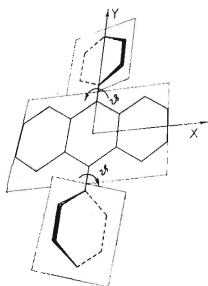


ABB. 1

Angenommene Struktur von 9,10-Diphenylanthracen (*I*), $\vartheta = 0^\circ$ und $\vartheta = 60^\circ$

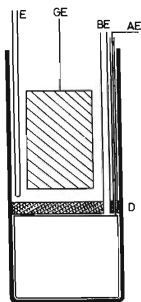


ABB. 2

Meßzelle

AE Arbeitselektrode, BE Bezugslektrode, GE Gegenelektrode, E Gaseinleitung, D Diaphragma.

TABELLE I

PPP-Parameter (in eV) und idealisierte Geometrie (in Å)

	$I_C = -9,84$	$\gamma_{CC} = 10,53$
Bindungslänge im Aromaten	$R_1 = 1,4$	$\beta_0 = -2,318$
Länge der Bindung zum Substituenten $\vartheta = 0^\circ$ und 60°	$R_2 = 1,5$	$\beta_{CC}(\vartheta) = \beta_0 \cos \vartheta \cdot 1,159 \exp. (-1,862 R_2 + 2,597)$

energien bei den Ionen von *II* sind kleiner, weil an den Übergängen MO beteiligt sind, die an den Biphenylsubstituenten lokalisiert sind, deren Orbitalenergien kleiner

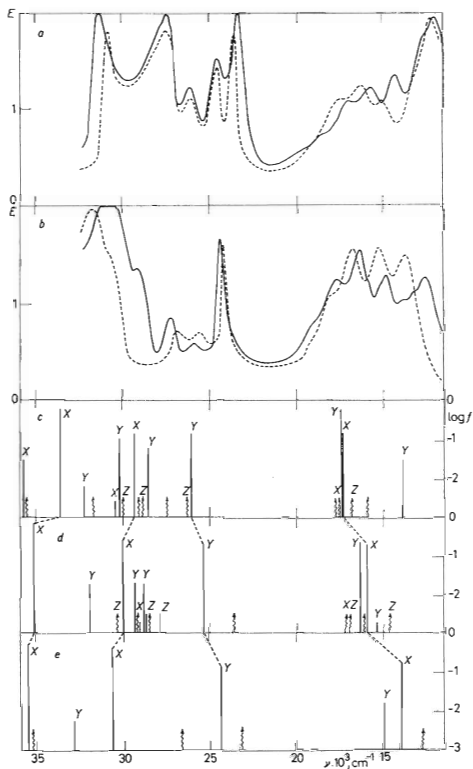


Abb. 3

UV-Spektren der Ionen von *I* und *II* sowie open-shell-Berechnungen für das Anion von *I* (Roothaansche Version) und das Anthracenianion⁹ (Version von Longuet-Higgins und Pople)

a *II* Anion ———, Kation - - - - -; *b* *I* Anion ———, Kation - - - - -; *c* Berechnung für das Anion von *I* ($\beta = 0^\circ$), *d* Berechnung für das Anion von *I* ($\beta = 60^\circ$), *e* Berechnung für das Anthracenianion.

als die der Phenylsubstituenten in *I* sind. Wie ein Vergleich mit dem Experiment zeigt, ist dieser Zusammenhang geeignet, die Lage der ersten langwelligen Bande der arylsubstituierten Ionen abzuschätzen (Kationen: $13\,850\text{ cm}^{-1}$ (*I*), $12\,100\text{ cm}^{-1}$ (*II*); Anionen: $12\,800\text{ cm}^{-1}$ (*I*), $12\,100\text{ cm}^{-1}$ (*II*)).

Die experimentell festgestellte große Ähnlichkeit der Kationen- und Anionenspektren ist ein Ausdruck für die bekannten Paarigkeitseigenschaften der elektronischen Zustände alternierender Kohlenwasserstoffe¹⁵. Die allgemeine Formulierung dieses Problems¹⁶ führt darauf, daß die Erwartungswerte für n-Elektronensysteme bis auf eine Konstante mit denen für Systeme mit n-Löchern unter bestimmten Bedingungen übereinstimmen. Diese Bedingungen werden u.a. durch die Verwendung paariger Einelektronenzustände bei der Erzeugung der Molekülzustände realisiert. Es wurde gezeigt¹⁷⁻²⁰, daß eine Reihe semiempirischer SCF-Verfahren, darunter das open-shell-Verfahren nach Longuet-Higgins und Pople^{21,22} zu solchen paarigen Einelektronenzuständen führt. Für das open-shell-Verfahren nach Roothaan²³ wurden derartige Eigenschaften der Rechenergebnisse zwar beobachtet²⁴ aber noch nicht explizit hergeleitet. Dieser Beweis wird im Anhang durchgeführt. Die gute Übereinstimmung der experimentellen Spektren von Anionen und Kationen (Abb. 3) ließ die Anwendung eines Verfahrens gerechtfertigt erscheinen, das für beide Ionen identische Übergänge liefert. Deshalb wurde nur das Anion berechnet. In den experimentellen Spektren dennoch auftretende Differenzen können durch die Aufnahmebedingungen bzw. durch unterschiedliche Verdrillung verursacht werden. Weiterhin ist eine vollständige Übereinstimmung auch aus theoretischen Gründen nicht zu erwarten, weil Berechnungen mit orthogonalisiertem Basissatz unterschiedliche Zustände für Anionen und Kationen liefern können²⁵.

Die bisher diskutierten Berechnungsverfahren basierten auf reinen Molekülzuständen und können auf sehr komplizierte Anregungsschemata führen. Verein-

TABELLE II

In der CI-Rechnung berücksichtigte einfach angeregte Orbitalkonfigurationen des Anion von *I*

Planar (C_{2v})			Verdrillt (D_2)		
Symmetrie- typ	Polarisation	Zahl der Konfig.	Symmetrie- typ	Polarisation	Zahl der Konfig.
A_1	<i>z</i>	30	<i>A</i>	—	30
A_2	—	26	B_1	<i>z</i>	26
B_1	<i>x</i>	25	B_2	<i>y</i>	31
B_2	<i>y</i>	31	B_3	<i>x</i>	25

fachungen werden z.B. in²⁶ durch Verwendung gemischter Gesamtheiten erreicht, die zu gebrochenen Besetzungszahlen führen.

Die in Abb. 3 und Tabelle III dargestellten Ergebnisse der Berechnungen zeigen, daß den drei Banden der experimentellen Spektren drei Gruppierungen von Übergängen zugeordnet werden können. Eine Gegenüberstellung der Lage dieser Übergänge läßt eine Verschiebung der ersten und zweiten Bande zu höheren und der dritten Bande zu niedrigeren Energien in der Reihenfolge Anthracen, *I* (60°) und *I* (planar) erkennen. Die für das Anthracenanion berechneten *x*-polarisierten Übergänge treten im Anion von *I* nur geringfügig verändert auf; die beteiligten MO sind im wesentlichen am Anthracengrundkörper lokalisiert. Von den *y*-polarisierten Banden bleibt im Anion von *I* nur der ebenfalls am Grundkörper lokal-

TABELLE III

Berechnete Übergänge für das Anion von *I* ($\theta = 60^\circ$)

Nr.	E cm^{-1}	$\log f$	Polarisations- richtung	Typ ^a	Beteiligte Konfigurationen: von — nach (Gewicht der Konfigurationen)		
1	14 660	-5,7	<i>z</i>	LE(A)	14—20 (95,52)		
2	15 420	-2,7	<i>y</i>	CT(A → Ph)	14—15 (45,43)	13—14 (42,78)	
3	16 000	-0,7	<i>x</i>	LE(A)	14—19 (88,53)		
4	16 030		verb.	CT(A → Ph)	14—18 (92,46)		
5	16 420	-0,6	<i>y</i>	CT(A → Ph)	14—15 (48,40)	13—14 (38,20)	
6	16 980	-3,0	<i>z</i>	CT(A → Ph)	14—17 (96,54)		
7	16 990	-4,6	<i>x</i>	CT(A → Ph)	14—16 (90,48)		
8	23 720		verb.	LE(A)	14—22 (84,11)		
9	25 420	-0,7	<i>y</i>	LE(A)	14—21 (68,16)	12—20 (11,58)	
10	27 860	-2,5	<i>z</i>	LE(A)	13—19 (56,87)	11—14 (19,55)	13—16 (11,97)
11	28 590		verb.	CT(A → Ph)	13—15 (50,64)	8—17 (22,18)	7—16 (21,03)
12	28 610	-2,5	<i>z</i>	CT(A → Ph)	13—16 (47,82)	11—14 (26,98)	13—19 (12,61)
13	28 760	-1,7	<i>y</i>	CT(A → Ph)	13—18 (42,90)	7—17 (21,07)	8—Y6 (19,97)
14	29 170	-2,7	<i>x</i>	CT(A → Ph)	13—17 (96,85)		
15	29 260		verb.	CT(A → Ph)	13—15 (46,88)	7—16 (24,12)	8—17 (25,45)
16	29 440	-1,7	<i>y</i>	CT(A → Ph)	13—18 (42,81)	7—17 (25,98)	8—16 (24,62)
17	29 940	-0,6	<i>x</i>	LE(A)	13—20 (79,43)	12—14 (18,72)	
18	30 490	-3,2	<i>z</i>	CT(A → Ph)	13—19 (50,37)	13—16 (35,73)	
19	32 870	-1,7	<i>y</i>	^b	10—14 (39,58)	11—19 (16,97)	13—22 (14,60)
20	35 150	-0,1	<i>x</i>	LE(A)	12—14 (67,56)	13—20 (27,30)	
21	36 520	-2,8	<i>z</i>	LE(Ph)	7—15 (42,32)	8—18 (39,96)	8—14 (12,96)
22	36 530	-2,8	<i>x</i>	LE(Ph)	8—15 (42,30)	7—18 (39,96)	7—14 (12,96)

^a LE lokale Anregung, CT Charge-Transfer-Anregung; ^b nicht als LE oder CT Anregung klassifizierbar.

sierte Übergang bei $25\,000\text{ cm}^{-1}$ erhalten. Die anderen y -polarisierten Übergänge lassen sich wie in Tabelle III dargestellt zum Teil als CT-Übergänge klassifizieren. Der Ursprung der Banden des Anions von I ist nach Tabelle III folgendermaßen erklärbar: Die langwelligste Bande läßt sich durch Übergänge aus der offenen Schale sowohl in MO, die am Grundkörper (LE) als auch in MO, die in den Substituenten lokalisiert sind (CT) beschreiben (das einfach besetzte MO ist zu 94 bzw. 81% ($\vartheta = 60^\circ$ bzw. 0°) am Grundkörper lokalisiert. Die mittlere Bande wird durch Übergänge aus der offenen Schale in höhere am Grundkörper lokalisierte MO bestimmt. Damit bilden die bisher diskutierten Banden das für viele open-shell-Systeme charakteristische langwellige Bandensystem³. Das höchste Gewicht in den Übergängen der dritten Bande haben Konfigurationen, bei denen ein Elektron aus dem obersten doppelt besetzten Orbital entfernt wird. Dabei können lokale Anregungen oder CT-Anregungen auftreten.

Sowohl die Rechnung für $\vartheta = 60^\circ$ als auch für $\vartheta = 0^\circ$ reproduziert mit geringfügigen Unterschieden in Lage und Intensität das Spektrum im untersuchten Bereich. An den Banden – mit Ausnahme der mittleren – sind mehrere Übergänge beteiligt, so daß es nicht sinnvoll erscheint, den Verdrillungswinkel aus dem Vergleich der Rechnungen mit dem Experiment zu ermitteln.

ANHANG

Damit die Eigenfunktionen und Eigenwerte der Hartree-Fock-Operatoren für das Anion und das Kation eines geraden alternierenden Kohlenwasserstoffes \mathcal{F}_2 und \mathcal{F}_1 Paarigkeitseigenschaften aufweisen, müssen sie folgenden Bedingungen genügen²⁷:

$$\mathcal{F}_2^+ + \mathcal{F}_1^+ = 2k\epsilon \quad \mathcal{F}_2^- - \mathcal{F}_1^- = 0. \quad (1)$$

$\mathcal{F}_{1/2}^+$ und $\mathcal{F}_{1/2}^-$ sind über die Projektionsoperatoren \mathcal{L}° und \mathcal{L}^* auf die orthogonalen Unterräume, die durch die Klassen $^\circ$ und * der AO gebildet werden, in folgender Weise definiert:

$$\mathcal{L}^\circ = \sum_r^{\circ} |r\rangle \langle r| \quad \mathcal{L}^* = \sum_s^* |s\rangle \langle s|. \quad (2)$$

$$\mathcal{F}_{1/2}^+ = \mathcal{L}^\circ \mathcal{F}_{1/2} \mathcal{L}^\circ + \mathcal{L}^* \mathcal{F}_{1/2} \mathcal{L}^* \quad \mathcal{F}_{1/2}^- = \mathcal{L}^\circ \mathcal{F}_{1/2} \mathcal{L}^* + \mathcal{L}^* \mathcal{F}_{1/2} \mathcal{L}^\circ. \quad (3)$$

Der Hartree-Fock-Operator für open-shell-Systeme nach Roothaan²³ \mathcal{F}^T unterscheidet sich vom Operator nach Longuet-Higgins und Pople²¹ um die Kopplungsoperatoren

$$\mathcal{O} \equiv 2\alpha(\mathcal{L}_T - \mathcal{J}_O) \quad \mathcal{P} \equiv \beta(\mathcal{M}_T - \mathcal{H}_O). \quad (4)$$

Da für den Operator nach Longuet-Higgins und Pople die Gültigkeit von (I) bereits bewiesen wurde, bleibt nur noch zu zeigen: Falls die Kopplungsoperatoren aus paarigen Orbitalen gebildet werden, liefern sie wieder paarige Orbitale, das heißt sie erfüllen (I).

Voraussetzung ist weiterhin die Orthogonalität der AO, das heißt die Schlußfolgerungen gelten

auch bei Einführung der ZDO-Näherung. Mit Gleichung (19) aus²³ lassen sich die Matrixelemente von \mathcal{O} und \mathcal{P} in der AO-Basis darstellen²⁸:

$$\langle p | \mathcal{O} | q \rangle = \alpha f (P_{pq} - \delta_{pq}) \sum_r Q_{rr} (\gamma_{pr} + \gamma_{qr})$$

$$\langle p | \mathcal{P} | p \rangle = \beta f \sum_s (P_{sp} - \delta_{sp}) Q_{sp} \gamma_{sp}, \quad (5)$$

$$\langle p | \mathcal{P} | q \rangle = \beta f \sum_s (P_{sp} \gamma_{sp} - \delta_{sp} P_{pq} \gamma_{pq}) Q_{sp} \quad (p \neq q),$$

$$Q_{\alpha\beta} = c_{m\alpha} c_{m\beta} \quad P_{\alpha\beta} = 2 \sum_k c_{k\alpha} c_{k\beta} + 2f c_{m\alpha} c_{m\beta}.$$

$\gamma_{\alpha\beta}$ ist das Zweizentren-Zweielektronenintegral.

Für paarige Orbitale gilt:

$$\left. \begin{aligned} P_{1\alpha\beta} + P_{2\alpha\beta} &= 2\delta_{\alpha\beta} \\ P_{1\alpha\beta} - P_{2\alpha\beta} &= 0 \end{aligned} \right\} (\alpha \text{ und } \beta \text{ aus verschiedenen Klassen}) \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} Q_{1\alpha\beta} + Q_{2\alpha\beta} &= 0 \quad (\alpha \text{ und } \beta \text{ aus verschiedenen Klassen}) \\ Q_{1\alpha\beta} - Q_{2\alpha\beta} &= 0 \quad (\alpha \text{ und } \beta \text{ aus der gleichen Klasse}) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Damit ergibt sich für die Matrixelemente der Kopplungsoperatoren²⁸:

$$\langle p | \mathcal{O}_1 \pm \mathcal{O}_2 | q \rangle = \alpha f (P_{1pq} \pm P_{2pq} - \delta_{pq} \mp \delta_{pq}) \sum_r Q_{rr} (\gamma_{pr} + \gamma_{qr}) \quad (8)$$

s und p aus gleicher Klasse:

$$\langle p | \mathcal{P}_1 \pm \mathcal{P}_2 | p \rangle = \beta f \sum_s (P_{1sp} + P_{2sp} - \delta_{sp} \mp \delta_{sp}) Q_{sp} \gamma_{sp},$$

$$\langle p | \mathcal{P}_1 \pm \mathcal{P}_2 | q \rangle = \beta f \sum_s [(P_{1sp} \pm P_{2sp}) \gamma_{sp} - \delta_{sp} (P_{1pq} \pm P_{2pq}) \gamma_{pq}] \quad (9)$$

s und p aus verschiedenen Klassen:

$$\langle p | \mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 | p \rangle = \beta f \sum_s (P_{1sp} - P_{2sp}) Q_{sp} \gamma_{sp},$$

$$\langle p | \mathcal{P}_1 \pm \mathcal{P}_2 | q \rangle = \beta f \sum_s (P_{1sp} \mp P_{2sp}) Q_{sp} \gamma_{sp}. \quad (10)$$

Man erkennt, daß nach den Gleichungen (6) alle Matrixelemente (8)–(10) verschwinden und damit die Kopplungsoperatoren \mathcal{O} und \mathcal{P} die Bedingung (1) erfüllen, wobei $k=0$ ist. Damit erfüllt auch der gesamte Operator \mathcal{F}^T nach Roothaan die Gleichung (1), wobei man für die Orbitale den gleichen Wert für k erhält wie beim Verfahren nach Longuet-Higgins und Pople.

Unserer besonderer Dank für die Bereitstellung der Liste des PPP-open-shell-Programmes, anregende Diskussionen und die Durchsicht des Manuskriptes gilt Doz. Dr. R. Zahradnik und Dr. P. Čársky, J. Heyrovský Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag.

LITERATUR

1. Stößer R., Janietz P., Preidel J.: *J. Prakt. Chem.* **315**, 620 (1973).
2. Stößer R., Janietz P., Jung C., Sauer J., Preidel J.: *J. Prakt. Chem.* **315**, 629 (1973).
3. Čársky P., Zahradník R.: *Fortschr. Chem. Forsch.* **43**, 1 (1973).
4. Zahradník R., Čársky P.: *Progr. Phys. Org. Chem.* **10**, 327 (1973).
5. Stößer R., Janietz P., Fabian G., Preidel J.: *Z. Chem.* **13**, 180 (1973).
6. Wheeler L. O., Santhanam K. S. V.: *J. Phys. Chem.* **71**, 2223 (1967).
7. Marcoux L. S., Lomax A., Bard A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 243 (1970).
8. Hobza P., Nykl L., Uhlíř K.: *diese Zeitschrift* **38**, 994 (1973).
9. Zahradník R., Čársky P.: *J. Phys. Chem.* **74**, 1235, 1240 (1970).
10. Julg A.: *J. Chim. Phys.* **55**, 413 (1958).
11. Suzuki H.: *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*. Academic Press, New York—London 1967.
12. Tinland G.: *Theoret. Chim. Acta* **11**, 385 (1968).
13. Hoytink G. J., Velthorst N. H., Zandstra P. J.: *Mol. Phys.* **3**, 533 (1960).
14. Sioda R. E.: *J. Phys. Chem.* **72**, 2322 (1968).
15. McLachlan A. D.: *Mol. Phys.* **2**, 271 (1959).
16. McLachlan A. D.: *Mol. Phys.* **4**, 49 (1961).
17. Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C.: *Proc. Roy. Soc. (London)* **49**, 1375 (1953).
18. Pople J. A.: *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
19. Brickstock A., Pople J. A.: *Trans. Faraday Soc.* **50**, 901 (1954).
20. Amos A. T.: *Mol. Phys.* **5**, 91 (1962).
21. Longuet-Higgins H. C., Pople J. A.: *Proc. Phys. Soc.* **A68**, 591 (1955).
22. Distler D., Hohlneicher G.: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **74**, 960 (1970).
23. Roothaan C. C. J.: *Rev. Mod. Phys.* **32**, 172 (1960).
24. Čársky P., Zahradník R.: *diese Zeitschrift* **36**, 961 (1971).
25. Wasilewski J.: *Dissertation*. Universität Torun 1971.
26. Jørgensen P.: *J. Chem. Phys.* **57**, 4884 (1972).
27. Koutecký J.: *J. Chem. Phys.* **44**, 3702 (1966).
28. Jung C., Sauer J.: *Dissertation*. Humboldt-Universität, Berlin 1972.