

KORRELATION ZWISCHEN PHOTOELEKTRONEN- UND ELEKTRONEN-SPEKTREN—II¹

UNTERSUCHUNG AROMATISCHER π -SYSTEME MIT MODIFIZIERTEN PPP-SCF-CI-PARAMETERN

F. MARSCHNER* und H. GOETZ

Inst. für Organ. Chem., Lehrgebiet für Theor. Organ. Chemie, der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 7 November 1973; Received in the UK for publication 30 April 1974)

Zusammenfassung—Mit modifizierten PPP-SCF-CI-Parametern werden die Photoelektronen- und Elektronen-Spektren von Naphthalin, Anthracen und Naphthacen im Rahmen experimenteller Messgenauigkeit gedeutet. Es wird gezeigt, dass Ionisations- bzw. Anregungs-induzierte Bindungslängenänderungen auf der Grundlage eines Strukturmodells des Benzols signifikant sind.

Abstract—By modified PPP-SCF-CI-parameters the PE- and UV-spectra of naphthalene, anthracene and naphthacene can be interpreted within the error-limit of experimental values. It is shown that ionisation- and excitation-induced bond-length changes on the basis of a structural model of benzene are significant.

Bei der Untersuchung von Korrelationen zwischen Photoelektronen-(PE-) und UV-spektroskopischen Befunden am Benzol (1)¹ haben wir das PPP-SCF-CI-Verfahren so modifiziert, dass eine zweifelsfreie Zuordnung von vertikalen Ionisationspotentialen $I_{v,m}$ und Anregungsenergien $E_{v,m}$ möglich wurde. Wir erhielten optimierte Parameter, die eine nahezu quantitative Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Daten lieferten. Ein Fundamental-Problem in der Deutung von PE- und UV-Spektren mit Hilfe semiempirischer MO-Methoden ist die Gewinnung geeigneter Parametersätze.² Deshalb haben wir jetzt die allgemeine Anwendbarkeit dieser "Benzol"-Parameter untersucht. Als Beispiele wählten wir dazu die π -Elektronensysteme des Naphthalins (2), Anthracens (3) und Naphthacens (4) [Symmetrieklasse D_{2h}]. Einer besonderen Prüfung bedurfte in diesem Zusammenhang die nach dem Koopmans Theorem³ geforderte Korrelation zwischen den SCF-Orbitalenergien ϵ_m und den experimentellen $I_{v,m}$ -Werten, sowie die zwischen den berechneten Anregungsenergien ΔE_m und den entsprechenden experimentellen $E_{v,m}$ -Werten mit der Voraussetzung des Franck-Condon Prinzips.⁴ Dabei haben wir analog Heilbronner die Modellkonzeption der partiellen Bindungs-lokalisierung⁵ verwendet, die bislang mit gutem Erfolg auf die Korrelation von HMO-Orbitalenergien und I_v 's von *iso*-konjugierten Kohlenwasserstoffen angewendet wurde.^{6,7,8}

Rahmen des PPP-Verfahrens durch folgenden Parametersatz vollständig beschrieben^{9,10}: 1) das Valenzzustandsionisationspotential $W = W_\mu$ ($\mu = 1, \dots, N$, N Anzahl der Zentren), 2) das Resonanzintegral $\beta = \beta_{\mu\nu}$ (eindlich nur für μ und ν benachbart) und 3) die Elektronenwechselwirkungsparameter $\gamma = \gamma_{\mu\nu}$ (Zweielektroneneinzentrum-) $\gamma_{\mu\nu}$ (Zweielektronenzweizentren-Wechselwirkungsintegrale). In der 1. Mitteilung¹ haben wir für die Parameter-Bestimmung von 1 zur iterativen Lösung der dort angegebenen Gleichungen (1) und (2) als Anfangsparameter nur einen von Pariser¹¹ beschriebenen Satz verwendet. Zur weiteren Prüfung des Rechenverfahrens sind wir jetzt zusätzlich wie folgt vorgegangen: Sämtliche in Tabelle 2 der Lit.¹ angegebenen Literatur-Parameter W und γ wurden vollständig mit den dort gleichfalls angeführten verschiedenen Literatur-Werten für β , γ_0 , γ_m und γ_p kombiniert. Diese unterschiedlichen Sätze sind als Anfangsparameter mit den Zielwerten der Komb. 1a (Tabelle 1 in Lit.¹) im Iterationsverfahren verwendet worden. Es zeigt sich, dass dabei als Endparameter W und β stets numerisch gleich, also unabhängig von der Wahl des Satzes der Anfangsparameter erhalten werden. Die γ -Endparameter sind dagegen von der Wahl des Anfangsparameter-Satzes numerisch abhängig. Es ergibt sich jedoch, dass unabhängig von dieser Wahl zwischen ihnen stets folgende lineare Beziehungen auftreten:

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma + 5.814 \\ \gamma_0 &= \gamma_0 + 1.976 \\ \gamma_m &= \gamma_0 + 0.749 \end{aligned} \quad (1)$$

A. PARAMETRISIERUNG

Die π -Elektronensysteme 1 bis 4 werden im

Tabelle 1. Für 4 verschiedene Werte Z_μ für 1 berechnete PPP-Parameter (Nr. 1 bis Nr. 4) in [eV]

Parameter	$r_{\mu\nu}$	Nr. 1*	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
γ	0	10.776	10.710	10.384	12.702
γ_0	1.4	6.937	6.871	6.549	8.865
γ_m	2.424	5.710	5.644	5.319	7.637
γ_p	2.8	4.961	4.896	4.569	6.888
Z_μ	—	3.4	2.8	1.4	0.8
A_μ	—	0.444	0.510‡	0.836¶	-0.482
W_μ^\dagger	—	-9.107	-9.107	-9.107	-9.107
$\beta_{\mu\nu}$	1.4	-2.392	-2.392	-2.392	-2.392

*Aus Tabelle 2 in Lit.¹ (Komb. 1a); †wird in Lit.¹ diskutiert; ‡0.58[eV] in Lit.¹³; ¶0.69[eV] in Lit.¹⁴

(in [eV]; o-, m- und p-ständige Zentren in 1). Zur Berechnung von $\gamma_{\mu\nu}$ -Werten für interatomare Abstände $r_{\mu\nu} \geq 2.8 \text{ \AA}$ wurde von Roothaan und Parris¹¹ der Ausdruck

$$\gamma_{\mu\nu} = \eta / \rho_{\mu\nu} - 3\eta / \rho_{\mu\nu}^3 + 81\eta / 4\rho_{\mu\nu}^5$$

$$\eta = Z e^2 / 2a_0$$

$$\rho_{\mu\nu} = Z r_{\mu\nu} / 2a_0$$

$$Z = (Z_\mu + Z_\nu) / 2$$

$$r_{\mu\nu} \geq 2.8 \text{ \AA} \quad (2)$$

(Z_μ, Z_ν : eff. Kernladungszahlen; $e^2/2a_0 = 13.602$ [eV]) angegeben. Da man bei 1 allgemein $r_{12} = 1.4 \text{ \AA}$ voraussetzt, ergibt sich mit $r_{14} = 2.8 \text{ \AA}$, dass γ_p nach (2) als Funktion von Z_μ berechnet werden kann. Dann sind nach (1) vollständige Sätze von γ -Werten festgelegt (s. Tabelle 1). Die in Tabelle 1 angegebenen Elektronenaffinitäten A_μ ($A_\mu = I_\mu - \gamma$)¹² wurden mit dem Valenzzustandsionisationspotential $I_\mu = 11.22$ [eV]¹¹ ermittelt.

Der Vergleich in Tabelle 1 zeigt, dass die A_μ -Werte der Sätze Nr. 2 und 3 mit denen aus der Literatur näherungsweise übereinstimmen. Der Wert $Z_\mu = 2.8$ wurde nach Burns¹⁵ berechnet, der Wert 1.4 ist der des entsprechenden Slater-Orbitalexponenten.

Für die $\gamma_{\mu\nu}$'s im Bereich $r_{\mu\nu} \leq 2.8 \text{ \AA}$ wird üblicherweise eine Parabelnäherung [$\gamma_{\mu\nu} = (\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu})/2 + a' r_{\mu\nu} + b' r_{\mu\nu}^2$]^{11,12} angenommen. Zwischen den nach dieser Beziehung berechneten γ_0 - (γ_m -) Werten und denen der Tabelle 1 ergeben sich jedoch Abweichungen von 9.3 (1.2) %. Zur besseren numerischen Anpassung an unsere Werte (Tabelle 1) haben wir daher versuchsweise die $\gamma_{\mu\nu}$'s als Polynom $\gamma_{\mu\nu} = a_0 + a_1 r_{\mu\nu} + a_2 r_{\mu\nu}^2 + a_3 r_{\mu\nu}^3$ angesetzt. Danach erhält man mit den Werten $r_{11} = 0$ (γ_{11}), $r_{12} = 1.4$ (γ_{12}), $r_{13} = 2.424$ (γ_{13}) und $r_{14} = 2.8 \text{ \AA}$ (γ_{14}) vier Gleichungen, in denen die $\gamma_{\mu\nu}$'s durch die Beziehungen (1) und (2) (mit $r_{14} = 2.8 \text{ \AA}$) substituiert werden. Nach Bestimmung von a_0 bis a_3 ergibt sich so die Gleichung:

$$\gamma_{\mu\nu}(r_{\mu\nu}, Z_\mu, Z_\nu) = 10.956 - 8.816(Z_\mu + Z_\nu)^{-2}$$

$$+ 34.014(Z_\mu + Z_\nu)^{-4} - 5.090 r_{\mu\nu}$$

$$+ 2.280 r_{\mu\nu}^2 - 0.430 r_{\mu\nu}^3 \quad (3)$$

Für (3) postulieren wir den Gültigkeitsbereich $0 \leq r_{\mu\nu} \leq 2.8 \text{ \AA}$. Bei $r_{\mu\nu} = 0$ und $Z_\mu = Z_\nu = Z$ wird γ_{11} nur noch von Z abhängig, mit einem Funktions-Minimum bei $Z = 1.4$.

Für das Resonanzintegral β zwischen zwei $2p_z$ -AO's im Abstand $r_{\mu\nu}$ lässt sich analog zu Lit.¹⁰ aus den Kraftkonstanten der A_{1g} - und B_{2u} -Schwingungen von 1 ($k_{A_{1g}} = 7.62 \times 10^5$, $k_{B_{2u}} = 3.94 \times 10^5$ [dyn · cm⁻¹])^{16,17} mit $\beta = -2.392$ [eV] (s. Tabelle 1) für eine Benzol-Modell-Bindung ($r_{\mu\nu} = 1.4 \text{ \AA}$) die Funktion

$$\beta_{\mu\nu}(r_{\mu\nu}) = -52.522 e^{-2.206 r_{\mu\nu}} \quad (4)$$

(in [eV]; μ, ν benachbart; $r_{\mu\nu}$ in [\AA]) ermitteln.

Die bei einem vertikalen Ionisations-(Anregungs)-Prozess eines Moleküls möglicherweise auftretenden Änderungen $\delta r_{\mu\nu}$ in den Gleichgewichtsabständen $r_{\mu\nu}$ geben zu einer Korrektur $\delta \epsilon_m$ der SCF-Orbitalenergie ϵ_m Anlass. Mit Hilfe der Modellkonzeption der partiellen Bindungslokalisierung³ lassen sich durch Störungsrechnung 1. Ordnung im PPP-Verfahren die $\delta r_{\mu\nu}$'s den auf ein Standardmodell bezogenen Änderungen in den SCF-Bindungsordnungen benachbarter AO's nach

$$\delta r_{\mu\nu} = t_{\mu\nu}(P_0 - P_{\mu\nu}) \quad (5)$$

(μ, ν benachbart; $P_0 = 2/3$ in 1) bestimmen. Ein solcher Ansatz beruht auf der realistischen Annahme einer linearen Abhängigkeit von Bindungslänge und Bindungsordnung.¹⁸ Analog zu (5) lassen sich die Störungen δZ_μ in der effektiven Kernladungszahl Z_μ mit den SCF-Elektronen-tolladungen nach

$$\delta Z_\mu = t_\mu(n_\mu - P_{\mu\mu}) \quad (6)$$

erfassen. Da die π -Systeme 2 bis 4 alternierend sind, ist $\delta Z_\mu = 0$ wegen $n_\mu = P_{\mu\mu} = 1$ und man erhält daher aus (6) keinen Beitrag zu $\delta \epsilon_m$. Zur Erreichung der Selbstkonsistenz der korrigierten ϵ_m^{SCF} müsste im konsequenten PPP-Verfahren nach jeder Iteration $r_{\mu\nu}$ um $\delta r_{\mu\nu}$ korrigiert werden. Die Schwierigkeit wäre dann, optimale $t_{\mu\nu}$'s zu finden, was die Rechenzeit nicht unerheblich vergrößern würde. Zusätzlich ist bekannt, dass die Bindungslokalisierung 1. Ordnung im SCF-Schema für 2 Eigenwerte und -Vektoren liefert, die sich nicht gravierend von denen des HMO-Schemas unterscheiden.⁵ Deshalb erschien es uns sinnvoll zu versuchen, die ϵ_m^{SCF} 's mit den nach (5) in Störungsrechnung 1. Ordnung ermittelten $\delta \epsilon_m$ -Werten zu korrigieren. Dabei haben wir $t_{\mu\nu} = t = 0.446 \text{ \AA}$ verwendet. Dieser Wert lässt sich durch Vergleich der Koeffizienten der für $\delta \epsilon_m$ im SCF- und HMO-Schema zu entwickelnden Gleichungen aus der von Heilbronner⁶ an benzenoiden KW-Stoffen ermittelten Regressionskonstanten $b = 5.106$ [eV] berechnen.

B. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Berechnungen erfolgten so, dass zunächst die ϵ_m -Werte mit den in Tabelle 1 (Nr. 2 u. 3) und den durch (2) bis (4) bestimmten Parametern ermittelt wurden. Um den Einfluss von Z zu untersuchen, wurden zwei Testrechnungen für Z = 2·8 und 1·4 durchgeführt [Tabelle 2; $\epsilon_m(a)$ und $\epsilon_m(b)$].

Es zeigt sich, dass Z = 1·4 ($r = 0\cdot9752$) eine geringfügige Verbesserung der Korrelation zwischen ϵ_m und $I_{v,m}$ gegenüber Z = 2·8 ($r = 0\cdot9745$) bewirkt, was dem für $r_{uv} = 0$ gefundenen Extremwert von (3) entspricht. Deshalb wurde in allen weiteren Berechnungen Z = 1·4 verwendet. $\epsilon_m(c)$ wurde unter Anwendung von (5) mit $t = 0\cdot446$ erhalten. Eine lineare Varianzanalyse nach $I_{v,m} =$

$a' + b'\epsilon_m(c)$ mit 22 Wertepaaren von 1 bis 4 ergibt bei 90% Sicherheit hohe Signifikanz ($a' = -0\cdot1471 \pm 0\cdot2666$; $b' = 1\cdot0235 \pm 0\cdot0265$; $r = 0\cdot9919$), sodass im Rahmen des Modells die Gültigkeit von Koopmans' Theorem gewährleistet ist. Es ist interessant, dass die durch das Modell beschriebene Ionisations-induzierte Bindungslängenänderung so gravierend sein kann, dass bei 3 die Sequenz der Orbitale b_{1u} ($m = 4$) und b_{3g} ($m = 5$) sowie bei 4 die der Orbitale b_{3g} ($m = 2$) und b_{1u} ($m = 3$) vertauscht wird. In solchen Fällen kann dann die Zuordnung der I_v 's problematisch sein, sofern keine strukturellen Änderungen bei der Ionisation berücksichtigt werden.

Die Berechnung der Triplett- und Singulett-

Tabelle 2. Experimentelle vertikale Ionisationspotentiale $I_{v,m}$ und Energien der bindenden SCF-Orbitale ϵ_m in [eV]

Verb.- Nr.	m	Lit.*	$I_{v,m}$ Lit. ^a	Symm.	$\epsilon_m(a)$	$\epsilon_m(b)$	$\epsilon_m(c)$
2	1	8·31,	8·15	a_u	-7·989	-8·002	-8·192
	2	9·04,	8·88	b_{1u}	-9·051	-9·062	-8·820
	3	10·15,	10·10	b_{3g}	-10·231	-10·223	-10·097
	4	11·11,	11·00	b_{2g}	-11·186	-11·180	-11·198
	5	12·45,	12·36	b_{1u}	-13·059	-13·060	-12·644
3		Lit.*	Lit. ^{a,7}				
	1	7·44,	7·41	b_{3g}	-7·259	-7·282	-7·477
	2	8·61,	8·55	b_{2g}	-8·937	-8·955	-8·602
	3	9·24,	9·16	a_u	-9·276	-9·273	-9·290
	4	10·26,	10·16	b_{1u}	-10·503	-10·560	-10·435
	5			b_{3g}	-10·585	-10·576	-10·426
	6	(11·88)		b_{2g}	-12·217	-12·212	-11·911
7	(12·69)		b_{1u}	-13·343	-13·344	-12·784	
4		Lit. ⁷	Lit. ^{6,8}				
	1	6·95,	7·01	a_u	-6·808	-6·838	-7·002
	2		8·41	b_{3g}	-8·538	-8·542	-8·622
	3		(8·60)	b_{1u}	-8·868	-8·890	-8·475
	4		9·56	a_u	-9·902	-9·893	-9·828
	5		(9·70)	b_{2g}	-10·060	-10·061	-9·909
	6		10·25	b_{3g}	-10·750	-10·740	-10·587
	7		(11·20)	b_{1u}	-11·551	-11·545	-11·278
	8		(12·00)	b_{2g}	-12·738	-12·734	-12·273
9			b_{1u}	-13·477	-13·479	-12·853	

*Die He-I-(584-Å)-PE-Spektren wurden auf einem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England) mit einer Genauigkeit von $\pm 0\cdot03$ [eV] gemessen.

Tabelle 3. Experimentelle (3E_m) und berechnete (${}^3\Delta E_m$) Triplett-Energien in [eV]. ${}^3\Delta E_m[A]$: Unter Berücksichtigung von vier Konfigurationen mit $\epsilon_m(b)$; f: Oszillatorstärke nach Mulliken und Rieke;²³ Pol: Polarisationsrichtung bezogen auf eine x,y-Molekül-Ebene und der x-Achse als Längsachse des Moleküls; ${}^3\Delta E_m[B]$: nach einer MIM-Methode ermittelt;²⁴ ${}^3\Delta E_m[C]$: von Pariser¹¹ berechnet

Verb.- Nr.	Platt ²⁰	3E_m	Symm.	${}^3\Delta E_m[A]$	f	Pol.	${}^3\Delta E_m[B]$	${}^3\Delta E_m[C]$
2	3L_u	2·64 ²¹	${}^3B_{2u}$	2·757	0·279	y	2·640	2·180
3	3L_u	1·85 ²¹ , 1·82 ²²	${}^3B_{2u}$	1·885	0·273	y	2·233	1·660
4	3L_u	1·27 ^{21,22}	${}^3B_{2u}$	1·157	0·279	y	1·631	1·103

Tabelle 4a. Experimentelle (1E_m) und berechnete (${}^1\Delta E_m$) Singulett-Energien in [eV]. ${}^1\Delta E_m$ [A]: Mit vollständiger Konfigurationswechselwirkung unter Verwendung von (5) und ϵ_m (c); f[A]: Oszillatorstärke gemäss Lit.²³ und korrigiert mit einem multiplikativen Faktor 0.53 (vgl. Lit.²⁹); Pol: Polarisationsrichtung (s. Tabelle 3); ${}^1\Delta E_m$ [B]: Unter Verwendung von ϵ_m (b)

Verb.-Nr.	m	Platt ²⁶	1E_m	f_{exp}	Lit.	Symm.	${}^1\Delta E_m$ [A]	f[A]	Pol.	${}^1\Delta E_m$ [B]
2	1	1L_b	3.99, 3.97	0.002	Lit. ^{25,26}	${}^1B_{3u}$	3.953	0		4.008
	2	1L_a	4.51, 4.29	0.18	Lit. ^{25,26}	${}^1B_{2u}$	4.742	0.074	y	4.455
	3	1B_b	5.62	1.70	Lit. ^{25,26}	${}^1B_{3u}$	5.783	1.151	x	5.837
	4	1B_a	5.90–6.20	0.21	Lit. ²⁶	${}^1B_{2u}$	5.902	0.434	y	6.297
	5		7.40–7.50	(0.60)	Lit. ²⁶	${}^1B_{2u}$	7.886	0.423	y	8.146
3	1	1L_a	3.48, 3.27	0.10	Lit. ^{27,26}	${}^1B_{2u}$	3.812	0.133	y	3.482
	2		3.47		Lit. ²⁸	${}^1B_{3u}$	3.433	0		3.588
	3	1B_b	4.92, 4.83	2.28	Lit. ^{27,26}	${}^1B_{3u}$	5.062	1.582	x	5.218
	4					${}^1B_{2u}$	5.206	0.006	y	5.178
	5	${}^1C_b(?)$	5.60, 5.61	0.28	Lit. ^{27,26}	${}^1B_{2u}$	5.662	0.360	y	6.280
	6					${}^1B_{3u}$	6.918	0.020	x	7.282
	7					${}^1B_{3u}$	7.288	0.018	x	7.513
	8	${}^1B_a(?)$	6.60–6.70		Lit. ²⁶	${}^1B_{2u}$	7.496	0.534	y	7.549
4	1	1L_a	2.80, 2.62	0.08	Lit. ^{29,26}	${}^1B_{2u}$	3.177	0.158	y	2.892
	2		3.22		Lit. ²⁸	${}^1B_{2u}$	3.109	0		3.348
	3		4.23		Lit. ²⁸	${}^1B_{2u}$	4.719	0.292	y	4.617
	4	1B_b	4.51, 4.55	1.85	Lit. ^{29,26}	${}^1B_{3u}$	4.522	1.924	x	4.764
	5	1C_b	5.40	0.28	Lit. ²⁶	${}^1B_{2u}$	5.549	0.284	y	6.203
	6	${}^1B_a(?)$	5.89, 5.87	0.45	Lit. ^{29,26}	${}^1B_{2u}$	6.532	0.095	y	6.580
	7		6.62	0.27	Lit. ²⁶	${}^1B_{3u}$	6.687	0.010	x	6.933
	8					${}^1B_{3u}$	6.875	0.077	x	7.161
	9		6.89	0.68	Lit. ²⁶	${}^1B_{2u}$	6.968	0.537	y	6.993

Anregungsenergien ${}^3\Delta E_m$, ${}^1\Delta E_m$ erfolgte mit Hilfe des CI-Verfahrens unter Berücksichtigung einfach angeregter Konfigurationen. Als Basisorbitale wurden die SCF-MO's der Eigenwerte ϵ_m (b) und ϵ_m (c) verwendet.

Tabelle 3 zeigt, dass die experimentellen 3E_m durch die ${}^3\Delta E_m$ [A]-Werte mit einer mittleren Abweichung von ± 0.08 [eV] (4.94%) gegenüber einer Abweichung von 14 bis 16% bei den anderen Rechenmethoden reproduziert werden. Eine Berücksichtigung von (6) brachte keine Verbesserung dieser Korrelation.

Der Vergleich in Tabelle 4a zeigt, dass die ${}^1\Delta E_m$ [A]-Werte (Berücksichtigung von Bindungs-Längenänderungen nach (5)) die 1E_m -Werte für >4.7 [eV] besser annähern (mittlere Gesamt-Abweichung aller 22 Werte von 1 bis 4 $F = \pm 0.1840$ [eV], 3.85%) als die ${}^1\Delta E_m$ [B]-Werte ($F = \pm 0.3428$ [eV], 6.53%). Der umgekehrte Befund tritt bei 1E_m -Werten <4.7 [eV] auf. Offensichtlich beschreibt das Strukturmodell 1 die energetisch niedrigen Triplett- und Singulett-Anregungszustände (vgl. Tabelle 3 u. 4a) von 2 bis 4 zufriedenstellend, während in den höheren Bindungslängenänderungen signifikant werden.

Tabelle 4b. Nach verschiedenen Methoden berechnete (${}^1\Delta E_m$) Singulett-Energien in [eV]. ${}^1\Delta E_m$ [C]: Von Pariser¹¹ berechnet; ${}^1\Delta E_m$ [D]: Mit Störungsrechnung 1. und 2. Ordnung berechnet²⁸

Verb.-Nr.	m	${}^1\Delta E_m$ [C]	f[C]	${}^1\Delta E_m$ [D]	f[D]	Pol[D]
2	1	4.02	0	3.52	0	
	2	4.49	0.256	4.27	0.049	y
	3	5.94	2.115	5.54	1.370	x
	4	6.31	0.699	5.48	0.608	y
	5	8.18	0.851	7.07	0.618	y
3	1	3.65	0.386	3.08	0.099	y
	2	3.71	0	3.09	0	
	3	5.50	3.230	4.89	2.016	x
	5	5.25	0.091	5.35	0.324	y
	8	7.84		5.80	1.160	y
4	1	3.11	0.440	2.56	0.110	y
	2	3.56	0	2.85	0	
	3	4.68	0.160	4.83	0.141	y
	4	5.09	3.780	4.45	2.710	x
	5	6.54	0.001	4.87	0.998	y
	6	6.94	1.200	5.81	3.290	y
	8	7.19	0.086	6.96		x

Dieses Ergebnis deckt sich mit den PE-Befunden. Ferner erscheint wichtig, dass die mittlere Abweichung der ${}^1\Delta E_m[A]$ -Werte für >4.7 [eV] und der ${}^1\Delta E_m[B]$ -Werte für <4.7 [eV] (± 0.1261 [eV], 2.40%) im Vergleich zu den Abweichungen in den 1E_m -Werten (± 0.1290 [eV], 2.64%) kleiner ist. Die in Tabelle 4b angeführten Literatur Werte zeigen mit [C]: ± 0.5160 [eV] (10.22%) und [D]: ± 0.3298 [eV] (6.54%) erheblich grössere Abweichungen. Diese Resultate beweisen, dass dich das PP-SCF-CI-Verfahren mit (5) auf der Basis des "Benzol"-Strukturmodells so parametrisieren lässt, dass die vorhandenen 1E_m -Werte hervorragend reproduziert werden.

Danksagung—Der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie auch der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin sind wir für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Frau Dr. H. Juds danken wir sehr herzlich für die Durchführung der PE-Messungen.

Rechendetils—Für die numerischen Berechnungen haben wir die CD-6500-Anlage des Recheninstituts der TU Berlin benutzt. Die Programme sind von uns entwickelt worden.

LITERATUR

- ¹I. Mitteilung: F. Marschner und H. Goetz, *Tetrahedron* **29**, 3105 (1973)
²K. Jug, *Theor. chim. Acta* **14**, 91 (1969)
³T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934)
⁴J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* **21**, 536 (1925)
⁵G. Binsch, E. Heilbronner und J. N. Murrell, *Mol. Phys.* **11**, 305 (1966)
⁶F. Brogli und E. Heilbronner, *Angew. Chem.* **84**, 551 (1972)
⁷F. Brogli und E. Heilbronner, *Theor. chim. Acta* **26**, 289 (1972); und dort zit. Lit.
⁸P. A. Clark, F. Brogli und E. Heilbronner, *Helv. chim. Acta* **55**, 1415 (1972)
⁹J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953)
¹⁰R. Pariser und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466, 767 (1953)
¹¹R. Pariser, *Ibid.* **24**, 250 (1956)
¹²R. Pariser, *Ibid.* **21**, 568 (1953)
¹³H. O. Pritchard und H. A. Skinner, *Chem. Rev.* **55**, 745 (1955)
¹⁴R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **2**, 782 (1934)
¹⁵G. Burns, *Ibid.* **41**, 1521 (1964)
¹⁶R. D. Mair und D. F. Hornig, *Ibid.* **17**, 1236 (1949)
¹⁷D. H. Whiffen, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **A248**, 17 (1955)
¹⁸C. A. Coulson und R. Taylor, *Proc. Phys. Soc. (London)* **A65**, 815 (1952)
¹⁹D. L. Davies und P. L. Goldsmith, *Statistical Methods in research and production*, London: Oliver and Boyd, 1972, S. 244 f.
²⁰J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 470, 484 (1949)
²¹S. F. Mason, *Quart. Rev. (London)* **15**, 287 (1961)
²²G. Porter und M. W. Windsor, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A245**, 238 (1958)
²³R. S. Mulliken und C. A. Rieke, *Rep. Progr. Physics* **8**, 231 (1941)
²⁴A. Gamba, G. Tantardini und M. Simonetta, *Theor. chim. Acta* **23**, 330 (1972)
²⁵E. M. F. Roe in *DMS-UV-Atlas organischer Verbindungen*, E1/1, Butterworth/London und Verlag Chemie/Weinheim/Bergstr. (1967)
²⁶J. R. Platt, *Systematics of the electronic spectra of conjugated molecules*, J. Wiley, New York (1964)
²⁷H.-H. Perkampus und L. Pohl in *DMS-UV-Atlas*, E2/1; vgl. auch Lit.²⁵
²⁸J. F. Gouyet und M. T. Prat, *Theor. chim. Acta* **26**, 89 (1972); und dort zit. Lit.
²⁹H.-H. Perkampus und C. Schmiele in *DMS-UV-Atlas*, E4/2; vgl. auch Lit.²⁵
³⁰M. L. Bailey, *Theor. chim. Acta* **26**, 87 (1972)