

Bandstruktur von Polymeren mit konjugierten Bindungen

II. Bandstruktur der p-Polyphenyle^a

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 Δ_{corr} is the correlation correction, and Δ_{geom} and Δ_{top} are factors respectively determined by the geometry and the topology of the molecule.

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

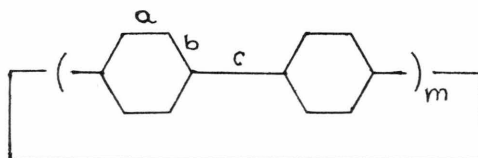
Die p-Polyphenyle gehören zu den wenigen Systemen, bei denen die Bestimmung der Energiegaps im optischen Spektrum der unendlichen Polymeren durch die Extrapolation experimenteller Daten als zuverlässig gilt. Andererseits kann man ihre Molekülorbitale in analytischer Form darstellen. Dies gestattet in 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 längstwelligen (p-Band) Singulett-Übergang bei den linearen p-Polyphenylen ergibt für die Breite



des Energiegaps (ΔE_{∞}) Werte, die von der Größenordnung 3,6–3,8 eV sind. Wirth¹ und Suzuki² geben für ΔE_{∞} die Werte 3,61 eV bzw. 3,66 eV an. Mit den Daten von Gillam und Hey³ (s. Tab. 1) ergeben sich für ΔE_{∞} die Werte 3,83 eV (Hexan) bzw. 3,71 eV (Chloroform).

Es wurde gezeigt⁵, daß das Energiediagramm der cyklo-p-Polyphenyle, mit $2m$ Benzolringen



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

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

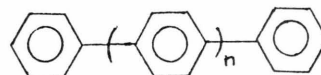
jedes dieser MO ist $2(m-1)$ -fach entartet; insgesamt also $(4m-4)$ Niveaus;

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

$$\omega_k = (\pi/m)k;$$

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 ΔE (in eV) des Singulett-Überganges (p-Band) für p-Polyphenyle³.



n	ΔE^a	ΔE^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
∞	3,83 ^c	3,71 ^c

^a Lösungsmittel: Hexan
^b Lösungsmittel: Chloroform
^c Extrapoliert mittels Pade-Approximation⁴.

^a Erste Mitteilung: Z. Naturforsch. **30a**, 1308 [1975].

^b 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.



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

Koutecky und Zahradnik⁶ 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
Molekül 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 Energiegap getrennt,
das nur durch die Molekültopologie bestimmt wird.
Nach (1) ergibt sich dieses Energiegap 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 Δ_{top} . Hierdurch unterscheiden
sich diese Systeme von anderen linearen und quasi-
linearen Verbindungen, wie z. B. Polyenen⁷ und
Polyacenen^{7, 8, 9}, bei denen die Topologiekomponente
von ΔE_∞ 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 Energiegap 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 δ_b und δ_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 Molekül 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^{9, 10} wurde gezeigt, daß beim Bin-
dungsabstand $R_0 = 1,40 \text{ \AA}$ der effektive Wert des
Resonanzintegrals β_0 in dem Intervall

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

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 Energiegap im
Intervall

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

Nimmt man an, daß die Bindungslängen in p-Poly-
phenylen nicht sehr von denen in Diphenyl¹¹ 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^{7, 8}

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

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

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

Somit ergibt sich aus (9) und (11) für das Energie-
gap

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

Bei Berücksichtigung der Winkel zwischen den Ebe-
nen der Benzolringe: $\Theta = 42^\circ$ ¹¹, kann das Reso-
nanzintegral β_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) ($\delta_c =$
 $0,426$)

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

bzw.

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

Aus dem experimentellen Wert ($3,6 - 3,8 \text{ eV}$) und
Gl. (12), (12') folgt in Übereinstimmung mit frü-
heren Befunden^{9, 10}, daß β_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 Polyacenen¹⁰, eine wesent-
liche Rolle spielt, nicht berücksichtigt. In den Arbei-
ten^{12, 13} wurde gezeigt, daß die MO-Energien E_k
(gleich für Orbitale mit Spin $\alpha(\uparrow)$ und $\beta(\downarrow)$:

$E_k^a = E_k^b = E_k$) für beliebige homonucleare alternierende Moleküle nach der erweiterten Hartee-Fock-Methode (EHF)-AMO-Variante durch den folgenden Ausdruck gegeben sind:

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

Darin sind:

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

γ Einzentren-Coulomb-Integral

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

δ 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):

$$\Delta E_{\infty} = 2 \sqrt{\delta^2 \gamma^2 + e_r^2} = \sqrt{\Delta_{\text{corr}}^2 + (\Delta_{\text{top}} + \Delta_{\text{geom}})^2}, \quad (15)$$

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

Die Gl. (15) ist für beliebige homonucleare 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^{14,15} und Polyacenen⁹ 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 Hubbard¹⁶, 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 Djalochinski¹⁷ 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 heteronucleare 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^{12,13}:

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

Für cyclische p-Polyphenyle folgt mit (1) hieraus

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

Mit wachsendem m geht (18) über in

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

Wenn

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

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 β_b/β_a und β_c/β_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 $(|\beta_a|/\gamma)_{\text{crit}}$ von den Zahlenwerten der Verhältnisse β_c/β_a und β_b/β_a .

β_c/β_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^{9, 10, 15, 18} 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 cyclische p-Polyphenyle können durch die bekannte Beziehung

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

berechnet werden.

Aus dem Ausdruck für die gesamte π -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 (Å) = 1,517 – 0,18 p)¹⁹:

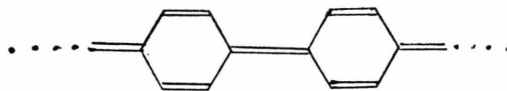
$$R_a = 1,40 \text{ \AA}, \quad R_b = 1,40 \text{ \AA}, \quad R_c = 1,47 \text{ \AA}, \quad (28)$$

die sich von den Bindungslängen in Diphenyl¹¹ nicht wesentlich unterscheiden.

Nimmt man für die cyklo-p-Polyphenyle dieselbe Geometrie wie für die Diphenyle ($R_a = R_b = 140 \text{ \AA}$, $R_c = 1,48 \text{ \AA}$, $\Theta = 42^\circ$)¹¹ an und berechnet man β_c nach (10'), folgt aus (19) für den kritischen Wert $(|\beta_a|/\gamma)_{\text{crit}} = 0,355$. 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 Diphenyls¹¹ zugrunde gelegt. Das Resonanzintegral β_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.^{3, 20}), der durchgeführten 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 quasideimensionalen Systemen hat, ist bisher ausschließlich am Beispiel der Polyene diskutiert worden^{7, 14, 15, 17, 18, 21–26}. In Abb. 1 sind weitere Systeme dargestellt, für welche ähnliche Untersuchungen ausgeführt wurden: Polymethin-Strep-

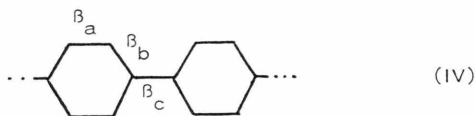
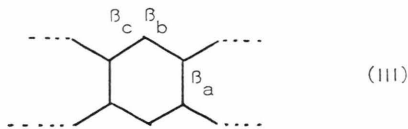
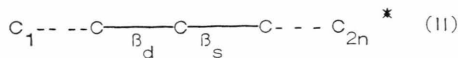
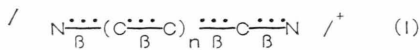


Abb. 1. Formelübersicht. (I) sind Kationen, (II), (III) und (IV) elektrisch neutrale Verbindungen.

* Auch α, ω -substituierte Polyene mit gerader Zahl von Methingruppen.

tocyanine¹⁰ (I), α, ω -substituierte Polyene mit gerader C-Zahl¹⁸ (II), lineare Polyacene⁹ (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 Effekte²⁷⁻³⁰, so wird das Vorhandensein eines Energiegaps im optischen Spektrum homonuklearer quasi-eindimensionalen π -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.

π -System	Geometrie	ΔE_∞ (HF)	ΔE_∞ (EHF)
I		0	Δ_{corr}
II	$\beta_s = \beta_d$	0	Δ_{corr}
	$\beta_s \neq \beta_d$	$\Delta_{\text{geom}} = 2 \beta_s - \beta_d $	$\sqrt{\Delta_{\text{corr}}^2 + \Delta_{\text{geom}}^2}$
III	$\beta_a = \beta_b = \beta_c$	0	Δ_{corr}
	$\beta_a \neq \beta_b = \beta_c$	0	Δ'_{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).

¹ H. O. Wirth, in *Luminiscences of Org. and Inorg. Materials*, ed. H. P. Kallmann u. G. M. Spruch, John Wiley, New York 1962.

² N. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 109 [1960].

³ 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.

⁴ R. C. Jonson, in *Pade Approximants and their Application*, ed. P. R. Graves-Morris, Acad. Press, London 1973, p. 53.

⁵ O. E. Polansky u. N. N. Tyutyulkov, *Micro-Symposium Graph-Theory in Chemistry*, Mülheim a. d. Ruhr, Mai 1975; *Match* No. 3 (in Vorbereitung).

⁶ J. Koutecky u. R. Zahradnik, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **25**, 811 [1960].

⁷ H. C. Longuet-Higgins u. L. Salem, *Proc. Roy. Soc. London* **A 251**, 172 [1959].

⁸ L. Salem u. H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. London* **A 255**, 435 [1960].

⁹ N. N. Tyutyulkov, O. E. Polansky u. J. Fabian, *Z. Naturforsch.* **30 a**, 1308 [1975].

¹⁰ O. E. Polansky, N. N. Tyutyulkov u. J. Fabian (in Vorbereitung).

¹¹ O. Bastiansen, *Acta Chem. Scand.* **3**, 408 [1949]; A. Almenningen u. O. Bastiansen, *Klg. Norske Videns Selsk. Skifter* **4** [1958].

¹² N. Tyutyulkov, *C. R. Acad. Sci. Paris, Serie C* **227**, 949 [1973].

¹³ N. Tyutyulkov, *Int. J. Quantum Chem.* **9**, 683 [1975].

¹⁴ N. A. Popov, *J. Struktur Chemie (USSR)* **9**, 875 [1968].

¹⁵ A. A. Ovchinnikov, I. I. Ukrainski u. G. F. Kwenzel, *Fortschritte d. phys. Wissensch. (USSR)* **10**, 81 [1972].

¹⁶ J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London* **A 276**, 283 [1963].

¹⁷ J. A. Bitchkov, L. P. Gorkov u. A. Djalochinski, *J. Exp. u. Theoret. Phys. (USSR)* **34**, 739 [1965].

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

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