

36. Die Photoelektron-Spektren der Dihalogen-acetylene¹⁾

von E. Heilbronner, V. Hornung und Else Kloster-Jensen

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(12. I. 70)

Summary. The photoelectron-spectra of the six dihaloacetylenes $\text{XC}\equiv\text{CY}$ with $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ have been recorded. The first five bands of these spectra can be assigned (in order of increasing ionization potentials) to the states ${}^2\Pi_{(u)}(1), {}^2\Pi_{(g)}(2), {}^2\Pi_{(u)}(3), {}^2\Sigma_{(g)}^+(4), {}^2\Sigma_{(u)}^+(5)$ where the lower indices g, u are valid only for the centro-symmetrical molecules $\text{I}(\text{X}, \text{X})$. The first three states correspond to π -ionization, the last two to σ -ionization of the axially symmetrical lone pairs. The ${}^2\Pi$ -states split under the influence of spin-orbit-coupling into components ${}^2\Pi_{3/2}$ and ${}^2\Pi_{1/2}$, the former having the lower energy. The assignment of states and components to the individual bands is confirmed by the size of the split due to spin-orbit-coupling, the vibrational fine structure of the bands and by a simple parametrization of the ZDO. molecular orbital model assumed as a basis for the qualitative discussion.

Die Fig. 1 und 2 enthalten die Photoelektron-Spektren (PE.-Spektren) der sechs Dihalogen-acetylene $\text{I}(\text{X}, \text{Y})$ mit $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$, deren Darstellung kürzlich beschrieben wurde [2]. Die entsprechenden charakteristischen Grössen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

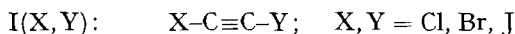


Tabelle 1. Lage der Bandenmaxima (= vertikale Ionisationspotentiale) in den PE.-Spektren der Dihalogen-acetylene (alle Werte in eV)

Index J des Startorbitals	1		2		3		4	5
Zustand des Ions $\text{I}(\text{X}, \text{Y})^\oplus$	${}^2\Pi_{3/2}(1)$	${}^2\Pi_{1/2}(1)$	${}^2\Pi_{3/2}(2)$	${}^2\Pi_{1/2}(2)$	${}^2\Pi_{3/2}(3)$	${}^2\Pi_{1/2}(3)$	${}^2\Sigma_{(g)}^+$	${}^2\Sigma_{(u)}^+$
Ionisationspotential	$I_{3/2}(1)$	$I_{1/2}(1)$	$I_{3/2}(2)$	$I_{1/2}(2)$	$I_{3/2}(3)$	$I_{1/2}(3)$	$I(4)$	$I(5)$
$\text{I}(\text{Cl}, \text{Cl})$	$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$	10,09 ^{a)}		13,44 ^{a)}		14,45 ^{a)}	16,76	17,81
$\text{I}(\text{Br}, \text{Br})$	$\text{Br}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$	9,67	9,87	12,11	12,40	13,31	13,45	15,64
$\text{I}(\text{J}, \text{J})$	$\text{J}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{J}$	9,03	9,47	10,63	11,23	12,17	12,38	14,22
$\text{I}(\text{Cl}, \text{Br})$	$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$	9,98 ^{a)}		12,54	12,73	14,08 ^{a)}		16,07
$\text{I}(\text{Cl}, \text{J})$	$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{J}$	9,44	9,75	11,48	11,84	13,85 ^{a)}		14,88
$\text{I}(\text{Br}, \text{J})$	$\text{Br}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{J}$	9,34	9,68	11,24	11,67	13,03 ^{a)}		14,71

^{a)} Diese Banden sind nicht deutlich in Teilbanden aufgelöst. Der angegebene Wert bezieht sich auf das höchste Feinstruktur-Maximum, welches vermutlich zum Zustand mit $\Omega = 3/2$ gehört.

In der vorliegenden, vorläufigen Mitteilung soll die Struktur dieser PE.-Spektren auf qualitativer Ebene diskutiert werden. Ein eingehender Vergleich mit theoretischen Grössen, die man aus semi-quantitativen MO-Modellen herleiten kann, wird zu einem späteren Zeitpunkt und im Zusammenhang mit analogen Untersuchungen an monohalogen-substituierten Acetylenen ($\text{XC}\equiv\text{CH}$), Methylacetylenen ($\text{XC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$),

¹⁾ 6. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. 5. Mitteilung: [1].

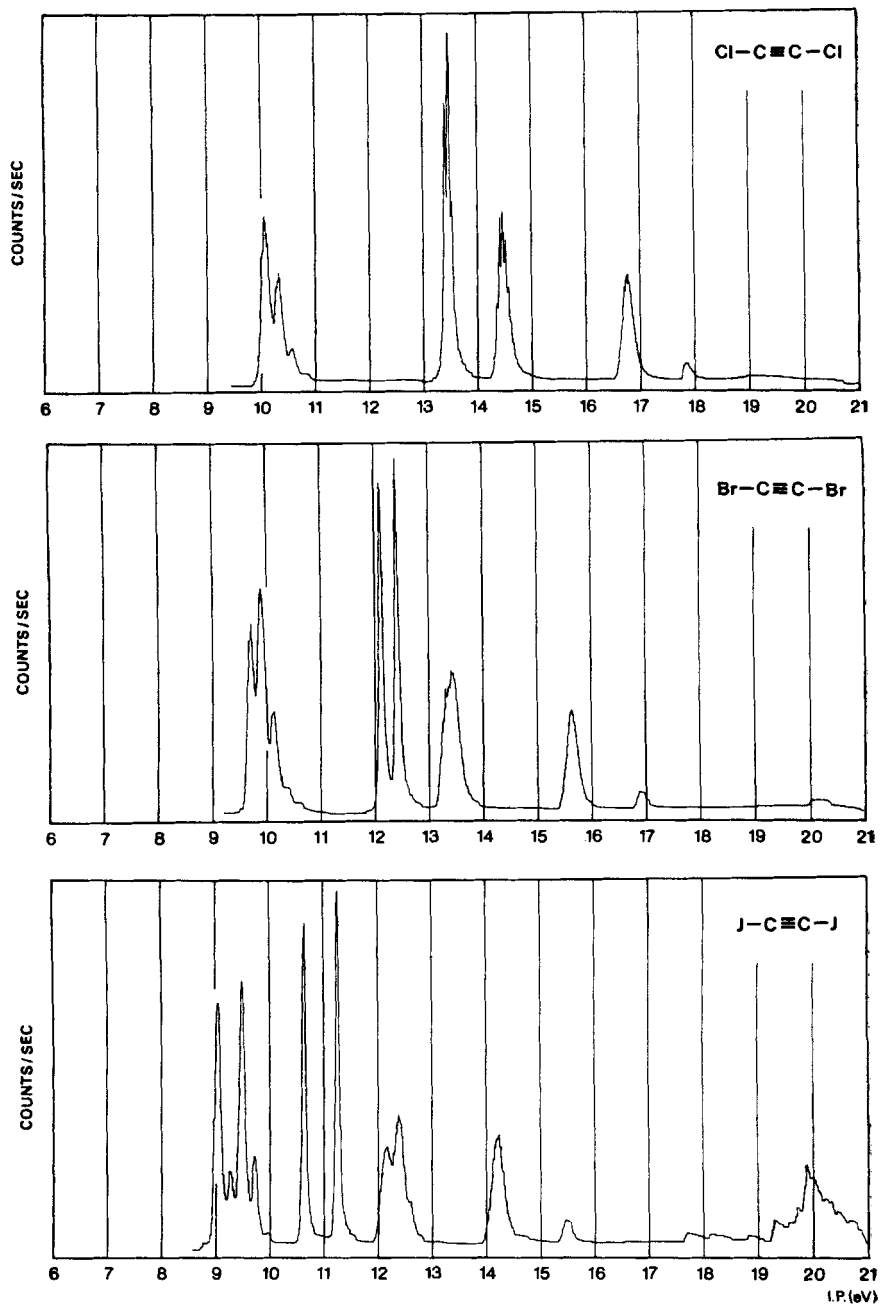


Fig. 1. PE.-Spektren der Dihalogenacetylene $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$, $\text{Br}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$ und $\text{J}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{J}$ (Symmetrie $D_{\infty h}$)

Abszisse: Potentiale in eV; Ordinate: Zählrate in arbiträren Einheiten

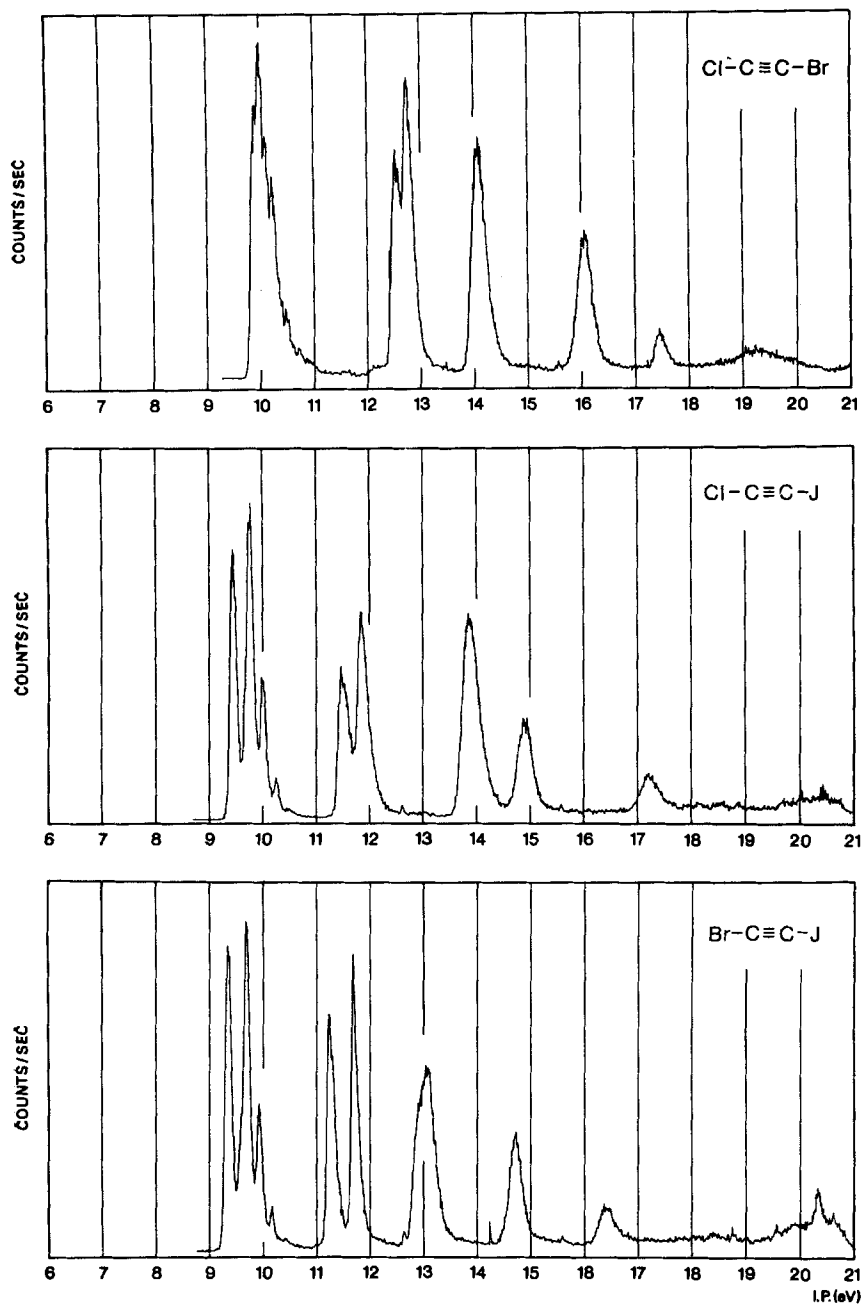


Fig. 2. PE.-Spektren der Dihalogenacetylene $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$, $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{J}$ und $\text{Br}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{J}$ (Symmetrie $C_{\infty v}$)

Abszisse: Potentiale in eV; Ordinate: Zählrate in arbiträren Einheiten

Diacetylenen ($\text{XC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$) und an dihalogensubstituierten Diacetylenen ($\text{XC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CY}$) durchgeführt werden.

Modell-Orbitale. Um einen ersten, qualitativen Einblick in die Struktur der PE.-Spektren der Dihalogen-acetylene $\text{I}(\text{X}, \text{Y})$ zu erlangen, stützen wir uns auf die in Fig. 3 schematisch angegebenen Molekelorbitale ψ_J ($J = 1$ bis 5), die streng genommen nur für die zentrosymmetrischen Verbindungen $\text{I}(\text{X}, \text{X})$ (Symmetrie $D_{\infty h}$) Geltung haben. Für die Molekeln $\text{I}(\text{X}, \text{Y})$ mit $\text{X} \neq \text{Y}$ (Symmetrie $C_{\infty v}$) wären im Prinzip Orbitale zu verwenden, welche die unterschiedliche Elektronegativität der beiden verschiedenen Halogenatome X, Y berücksichtigen. Solche Orbitale lassen sich im Prinzip durch Mischen der geraden und ungeraden ψ_J der Fig. 3 erzeugen. Man darf aber die ungemischten Orbitale ψ_J der Fig. 3 auch im Fall $\text{X} \neq \text{Y}$ als erste, grobe Näherung verwenden, solange ein rein qualitatives Verständnis der PE.-Spektren angestrebt wird. Es sind lediglich die auf das Symmetriezentrum i Bezug nehmenden, unteren Indizes g und u zu streichen.

Die π -MOs $\psi_J \equiv \pi(J)$ ($J = 1, 2, 3$) stützen sich auf die Basisorbitale $n p_\lambda$ der Halogenatome und auf die bindenden π -Orbitale $2\pi_\lambda$ der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung, während die beiden σ -MOs $\psi_J \equiv \sigma(J)$ ($J = 4, 5$) im wesentlichen Linearkombinationen der axialsymmetrischen Atomorbitale n der einsamen Elektronenpaare der Halogenatome X, Y darstellen. Für alle diese normierten Basisorbitale soll die «zero-differential overlap»-Näherung (ZDO) gelten, so dass z. B. $\langle n p_\lambda | 2\pi_\lambda \rangle = 0$ ist. Unter diesen Voraussetzungen findet man für die zentrosymmetrischen Fälle ($\text{X} = \text{Y}$) die nachstehenden, normierten MOs ψ_J ($a^2 + b^2 = 1$):

$$\begin{aligned}\pi_{u\lambda}(1) &= \frac{a}{\sqrt{2}} (n p_\lambda(\text{X}) + n p_\lambda(\text{Y})) - b \ 2\pi_\lambda(\text{C}\equiv\text{C}), \\ \pi_{g\lambda}(2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (n p_\lambda(\text{X}) - n p_\lambda(\text{Y})), \\ \pi_{u\lambda}(3) &= \frac{b}{\sqrt{2}} (n p_\lambda(\text{X}) + n p_\lambda(\text{Y})) + a \ 2\pi_\lambda(\text{C}\equiv\text{C}), \\ \sigma_g(4) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (n(\text{X}) + n(\text{Y})), \\ \sigma_u(5) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (n(\text{X}) - n(\text{Y})).\end{aligned}\tag{1}$$

Die drei π -Orbitale $\pi_{u\lambda}(1)$, $\pi_{g\lambda}(2)$ und $\pi_{u\lambda}(3)$ sind entartet, da die Bahnquantenzahl λ , entsprechend dem positiven oder negativen Umlauf des Elektrons bezüglich einer vorgegebenen Richtung der Molekelachse, nur die Werte $\lambda = +1$ oder $\lambda = -1$ annehmen kann (vgl. Fig. 3). (In Fig. 3, sowie in der Folge, soll als Abkürzung für $\lambda = +1$ bzw. $\lambda = -1$ stets das Vorzeichen $+$ bzw. $-$ Verwendung finden). Bezüglich der Orbitale (1) ist zu beachten:

1. Die Staffelung der Orbitalenergien $\varepsilon(J)$, wie sie in Fig. 3 zum Ausdruck kommt, entspricht primär der naiven Erwartung. Sie wird – wie die Diskussion zeigt – durch die Spektren der Fig. 1 und 2 völlig bestätigt (siehe weiter unten).

2. Ein Beitrag der etwa 6 bis 7 eV über $2\pi_\lambda(\text{C}\equiv\text{C})$ liegenden, antibindenden π -Orbitale $2\pi_\lambda^*(\text{C}\equiv\text{C})$ der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung (vgl. [3]) wurde vernachlässigt. Aus

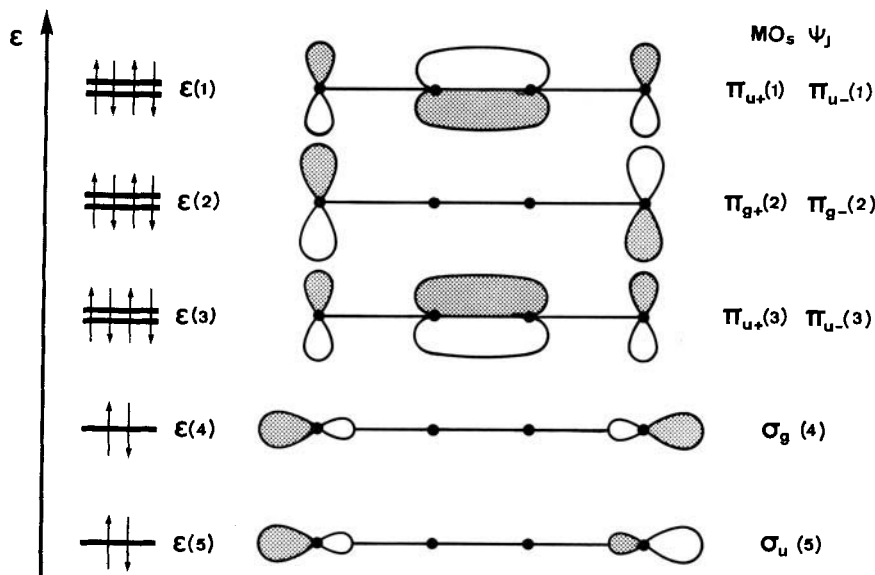


Fig. 3. Schematische Darstellung der obersten fünf Molekelorbitale Ψ_j der zentrosymmetrischen Dihalogenacetylene $XC\equiv CX$

Symmetriegründen könnten sie nur mit den Orbitalen $\pi_{g,\lambda}(2)$ mit gleichem Index λ mischen, wodurch deren Orbitalenergie $\varepsilon(2)$ erniedrigt würde. (Obschon dieser Effekt klein ist, muss er bei einer späteren quantitativen Diskussion berücksichtigt werden).

3. Das bindende σ -Orbital $\sigma_g(C\equiv C)$ der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung liegt vermutlich bei wesentlich tieferen Werten als $\varepsilon(5)$ (vgl. [4] [5]). Seine Wechselwirkung mit $\sigma_g(4)$ ist zum grossen Teil für die Aufspaltung zwischen diesem Orbital und $\sigma_u(5)$ verantwortlich, d. h. für die Verschiebung der Orbitalenergie $\varepsilon(4)$ nach positiveren Werten.

4. Das Verhältnis der Koeffizienten a und b in den Orbitalen $\pi_{u,\lambda}(1)$ und $\pi_{u,\lambda}(3)$ hängt von der relativen Lage und vom Betrag der Differenz zwischen den Orbitalenergien

$$A_X = \langle n p_\lambda(X) | \mathcal{H} | n p_\lambda(X) \rangle, \quad A_{C\equiv C} = \langle 2 \pi_\lambda(C\equiv C) | \mathcal{H} | 2 \pi_\lambda(C\equiv C) \rangle \quad (2)$$

der Basisorbitale $n p_\lambda(X)$ und $2 \pi_\lambda(C\equiv C)$ ab. In erster, grober Näherung darf man diese als etwa entartet annehmen ($A_X \approx A_{C\equiv C}$). Bei genauerer Betrachtung findet man allerdings, dass unser einfaches Modell die folgende Sequenz der Orbitalenergien (2) verlangt: A_J über $A_{C\equiv C}$, $A_{Br} \approx A_{C\equiv C}$, A_{Cl} unter $A_{C\equiv C}$. Es sei aber darauf hingewiesen, dass eine solche Parametrisierung ganz wesentlich durch das gewählte Modell geprägt ist und demzufolge die gefundenen Beziehungen zwischen den A_X einerseits und $A_{C\equiv C}$ andererseits nicht kritiklos auf andere Modelle übertragen oder losgelöst von dem ihnen zugrundegelegten Modell gedeutet werden dürfen.

$${}^1\Sigma_g^+ = \dots [\sigma_u(5)]^2 [\sigma_g(4)]^2 [\pi_u(3)]^4 [\pi_g(2)]^4 [\pi_u(1)]^4 \quad (3)$$

Ausgehend von der Grundkonfiguration (3) der neutralen, zentrosymmetrischen Molekel $I(X,X)$ erhält man durch Ionisation das entsprechende Radikal-Kation

$I(X, X)^\oplus$. Je nach der Provenienz, d. h. dem Startorbital ψ_J des abionisierten Elektrons liegt $I(X, X)^\oplus$ in der Dublett-Grundkonfiguration ${}^2\Pi(1)$ oder in einer der einfach elektronisch angeregten Dublett-Konfigurationen ${}^2\Pi(2)$, ${}^2\Pi(3)$, ${}^2\Sigma_g^+(4)$ oder ${}^2\Sigma_u^+(5)$ vor. (Der Index in der Klammer ist die Quantenzahl J des Startorbitals ψ_J). Unter Voraussetzung der Gültigkeit des Theorems von *Koopmans* [6] erwartet man also zunächst fünf Ionisationspotentiale $I(J)$, deren Betrag

$$I(J) = -\varepsilon(J) \quad (4)$$

in der Reihenfolge $J = 1$ bis 5 wächst.

Spin-Bahn-Kopplung. Die drei Terme (Konfigurationen) ${}^2\Pi(J)$ ($J = 1, 2, 3$) sind durch die Bahnquantenzahl $\Lambda = 1$ und die Spinquantenzahl $\Sigma = 1/2$ gekennzeichnet. Unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung spalten sie sich demnach symmetrisch in zwei Komponenten mit $\Omega = \Lambda + \Sigma = 3/2$ und $\Omega = \Lambda + \Sigma - 1 = 1/2$ auf: ${}^2\Pi_{3/2}(J)$, ${}^2\Pi_{1/2}(J)$. Da die nicht abgeschlossene Schale jeweils drei Elektronen enthält und somit mehr als halb besetzt ist, tritt Inversion auf, so dass die Komponente ${}^2\Pi_{1/2}(J)$ mit kleinerem Ω ($= 1/2$) bei höheren Energien zu liegen kommt als die Komponente ${}^2\Pi_{3/2}(J)$ mit grösserem Ω ($= 3/2$). Werden die Energien dieser Konfigurationen relativ zu derjenigen der Grundkonfiguration ${}^1\Sigma_g^+$ von $I(X, X)$ (3) definiert ($E({}^1\Sigma_g^+) = 0$), so findet man:

$$\begin{aligned} E({}^2\Pi_{1/2}(J)) &= -\varepsilon(J) - \frac{\Delta(J)}{2} = I_{1/2}(J), \\ E({}^2\Pi_{3/2}(J)) &= -\varepsilon(J) + \frac{\Delta(J)}{2} = I_{3/2}(J). \end{aligned} \quad (5)$$

(In den Formeln (5) bedeuten die $I_\Omega(J)$ die entsprechenden (vertikalen) Ionisationspotentiale.) Daraus resultiert, dass sich die ersten drei Hauptbanden im PE.-Spektrum von $I(X, X)$ und damit auch von $I(X, Y)$ jeweils um einen Betrag $|\Delta(J)|$ in zwei Teilbanden aufspalten:

$$E({}^2\Pi_{3/2}(J)) - E({}^2\Pi_{1/2}(J)) = \Delta(J). \quad (6)$$

Die Aufspaltung $\Delta(J)$ ist hier als negativer Wert definiert, wie es die Konvention für Spin-Bahn-Kopplung unter Inversion verlangt [7].

Innerhalb des hier verwendeten Modells erhält man die Orbitalenergien $\varepsilon(J)$ der drei obersten Niveaus als Durchschnitt der nach (5) festgelegten Energien:

$$-\varepsilon(J) = \frac{1}{2} \{E({}^2\Pi_{1/2}(J)) + E({}^2\Pi_{3/2}(J))\} = \frac{1}{2} \{I_{1/2}(J) + I_{3/2}(J)\}. \quad (7)$$

Die für eine vorgegebene Molekel $I(X, X)$ zu erwartenden Werte der Aufspaltung $\Delta(J)$ setzen sich additiv aus Beiträgen zusammen, die vor allem von zwei Faktoren abhängen. Der Beitrag zur Spin-Bahn-Kopplung ist

1. ungefähr proportional zum Quadrat der Kernladungszahl Z_X des Atoms X , in dessen Feld sich das ungepaarte Elektron momentan bewegt, und

2. proportional der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in diesem Atom X , d. h. proportional dem Quadrat des betreffenden Koeffizienten in der Linearkombination ψ_J .

Demzufolge erwarten wir für die PE.-Spektren von $I(X, X)$ anhand der Orbitale, wie sie in Fig. 3 und in (1) festgelegt sind, dass $\Delta(2)$ in allen Fällen grösser ist als $\Delta(1)$

oder $\Delta(3)$, da die Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten an den beiden Halogenatomen X für ein Elektron in $\pi_{g\lambda}(2)$ den Wert $2(1/\sqrt{2})^2 = 1$ annimmt. Im Gegensatz dazu wird die entsprechende Summe für ein Elektron in $\pi_{u\lambda}(1)$ oder $\pi_{u\lambda}(3)$ $2(a/\sqrt{2})^2 = a^2$ bzw. $2(b/\sqrt{2})^2 = b^2$ betragen, die wegen $a^2 + b^2 = 1$ immer kleiner als Eins sein muss. Entsprechend den Kernladungszahlen $Z_J = 53$, $Z_{Br} = 35$, $Z_{Cl} = 17$ erwartet man, dass $\Delta(2)$ in der Reihe I(J, J), I(Br, Br), I(Cl, Cl) wie $Z_J^2 : Z_{Br}^2 : Z_{Cl}^2 = 1 : 0,44 : 0,10$ abnimmt. In den gemischt substituierten Acetylenen I(X, Y) sollte $\Delta(2)$ im wesentlichen das Mittel aus den Aufspaltungen $\Delta(2)$ in den Spektren von I(X, X) und I(Y, Y) sein.

Wir vergleichen nun die aus den Modellorbitalen ableitbaren Voraussagen mit den experimentellen Daten (Fig. 1 und 2, Tab. 1).

Diskussion der PE.-Spektren

A) π -Ionisations-Banden. Die PE.-Spektren der Fig. 1 und 2 zeigen je fünf deutlich voneinander abgesetzte Banden, welche wir den fünf Orbitalen ψ_1 bis ψ_5 der Fig. 3 zuordnen. Vor allem in den Spektren von I(Br, Br), I(J, J) und I(Br, J) beobachtet man eine klare Aufspaltung der ersten drei Banden in je zwei weitgehend habitusgleiche Teilbanden, was bereits darauf hindeutet, dass das bei der Ionisation entstehende Ion $I(X, Y)^{\oplus}$ jeweils in einem $^2\Pi$ -Zustand vorliegt. (Die selbst im Spektrum von I(J, J) fehlende Aufspaltung der vierten und fünften Bande plädiert für eine Zuordnung zu $^2\Sigma$ -Zuständen (siehe unten)). Dass es sich bei den ersten drei Banden in der Tat um π -Banden handelt, lässt sich durch die folgenden Argumente erhärten:

a) *Spin-Bahn-Kopplung*. Wir betrachten zunächst die Aufspaltung der zweiten Bande ($J = 2$), die, ausgenommen bei I(Cl, Cl), stets deutlich erkennbar ist (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2. Durch Spin-Bahn-Kopplung bewirkte Aufspaltungen $\Delta(J)$ der niedrigsten drei $^2\Pi$ -Zustände von I(X, Y)

Vgl. Formel (6). Alle Werte in eV

	$\Delta(1)$	$\Delta(2)$	$\Delta(3)$	$\Delta(2)_{\text{ber.}}^a)$
I(Cl, Cl)		-0,1 ^{b)}		
I(Br, Br)	-0,20	-0,29	-0,13	
I(J, J)	-0,44	-0,60	-0,21	
I(Cl, Br)		-0,19		-0,20
I(Cl, J)	-0,31	-0,36		-0,35
I(Br, J)	-0,34	-0,43		-0,44

a) Die für I(X, Y) mit $X \neq Y$ berechneten $\Delta(2)_{\text{ber.}}$ -Werte sind das Mittel aus $\Delta(2)$ für I(X, X) und I(Y, Y).

b) Schätzwert, da die Aufspaltung kleiner als die Bandenbreite ist.

Wie im vorhergehenden Abschnitt vorausgesagt, nimmt $\Delta(2)$ mit zunehmender Kernladungszahl Z_X der Halogenatome X in I(X, X) zu und zwar im Verhältnis $-0,1 \text{ eV} : -0,29 \text{ eV} : -0,60 \text{ eV} = 0,16 : 0,48 : 1,00$, verglichen mit der Voraussage $0,10 : 0,44 : 1,00$. Absolut gesehen ist $\Delta(2)$ von der genau gleichen Grösse wie die durch Spin-Bahn-Kopplung bedingten Aufspaltungen zwischen $^2\Pi$ -Zuständen von Molekeln, die ein σ -gebundenes Halogenatom auf einer mehrzähligen Achse besitzen (alle Werte in eV):

X	X ₂ [8]	HX [8]	CH ₃ X [9]	I(X, X) Δ(2)
Cl		-0,10	-0,08	-0,1
Br	-0,39	-0,32	-0,30	-0,29
J	-0,63	-0,66	-0,64	-0,60

Zum Vergleich sei hier an den Betrag der Aufspaltung der Zustände ${}^2P_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}$ in den freien Halogenatomen erinnert [10]: Cl, -0,11 eV; Br, -0,46 eV; J, -0,94 eV. Laut Theorie sollte der Wert der Aufspaltung für σ -gebundene Atome rund $2/3$ des Wertes für freie Atome betragen.

Aus dieser, auch in quantitativer Hinsicht durchaus befriedigenden Übereinstimmung darf geschlossen werden, dass die zweite Bande im PE.-Spektrum von I(X, X) einer Ionisation entspricht, bei welcher das verbleibende, ungepaarte Elektron sich fast ausschliesslich auf den beiden Halogenatomen X lokalisiert, d. h. ein Orbital $\pi_{g\lambda}(2)$ besetzt. Behält die in (1) angegebene Linearkombination $\pi_{g\lambda}(2)$ auch für die heterosubstituierten Acetylene I(X, Y) ihre Gültigkeit, so erwartet man, dass $\Delta(2)$ in den PE.-Spektren der letzteren das arithmetische Mittel der Aufspaltungen $\Delta(2)$ von I(X, X) und I(Y, Y) ist. Wie die Tab. 2 zeigt, ist dies effektiv der Fall.

Aus dieser eindeutigen Zuordnung der Bande 2 zu den Konfigurationen ${}^2\Pi_{1/2}(2)$ und ${}^2\Pi_{3/2}(2)$ ergibt sich zwangsläufig, dass die erste Bande ebenfalls einer π -Ionisation, d. h. der Entnahme eines Elektrons aus $\pi_{u\lambda}(1)$ entsprechen muss. Dies wird durch die Aufspaltung der Bande 1 in zwei Teilbanden im Abstand $\Delta(1)$ bestätigt. Dies kann vor allem in den Spektren von I(J, J), I(Cl, J) und I(Br, J) deutlich beobachtet werden. Der Betrag von $\Delta(1)$ ist – in Übereinstimmung mit der Erwartung – stets kleiner als derjenige des entsprechenden Intervalls $\Delta(2)$ (vgl. Tab. 2).

Bei der dritten π -Bande, welche den Orbitalen $\pi_{u\lambda}(3)$ bzw. den Konfigurationen ${}^2\Pi_{\Omega}(3)$ zuzuordnen sind, kann es sich nur um die in den PE.-Spektren mit 3 bezeichnete Bande handeln, da sie bei höheren Potentialen in einem Abstand zur Bande 2 auftreten muss, der etwa demjenigen zwischen den Banden 1 und 2 entspricht. Diese Zuordnung wird wiederum durch die Aufspaltung in zwei Teilbanden – bedingt durch die für ${}^2\Pi$ -Zustände zu erwartende Spin-Bahn-Kopplung – bestätigt, wie dies die PE.-Spektren von I(Br, Br) und I(J, J) (Fig. 1) zeigen. Auch hier gilt wiederum, dass $\Delta(3)$ betragsmässig kleiner ist als $\Delta(2)$. (Betreffend das Verhältnis $\Delta(1)/\Delta(3)$ siehe weiter unten). Die so getroffene Zuordnung der ersten drei Banden in den PE.-Spektren der Dihalogen-acetylene zu ${}^2\Pi$ -Zuständen ist im Korrelationsdiagramm der Fig. 4 zusammengefasst.

b) *Schwingungsfinestruktur*. Eine glänzende Bestätigung dieser Zuordnung liefert die Deutung der Schwingungsfinestruktur der ersten drei Banden.

Bande 1. Diese Bande bzw. ihre um $\Delta(1)$ aufgespaltenen Teilbanden zeigen eine deutliche Sequenz von Feinstruktur-Maxima, deren mittlerer Abstand, wie in der Tab. 3 angegeben, 1800 bis 2000 cm^{-1} beträgt. (Die Bande 1 im PE.-Spektrum von I(Cl, Br) besitzt eine etwas kompliziertere Feinstruktur, die einer detaillierten Analyse bedarf.) Wie ein Vergleich mit den Ergebnissen der Infrarot- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen an den neutralen Molekeln I(X, X) und I(X, Y) zeigt [2] [11], muss es sich um jene totalsymmetrische Streckschwingung handeln (vgl. [4]), welche

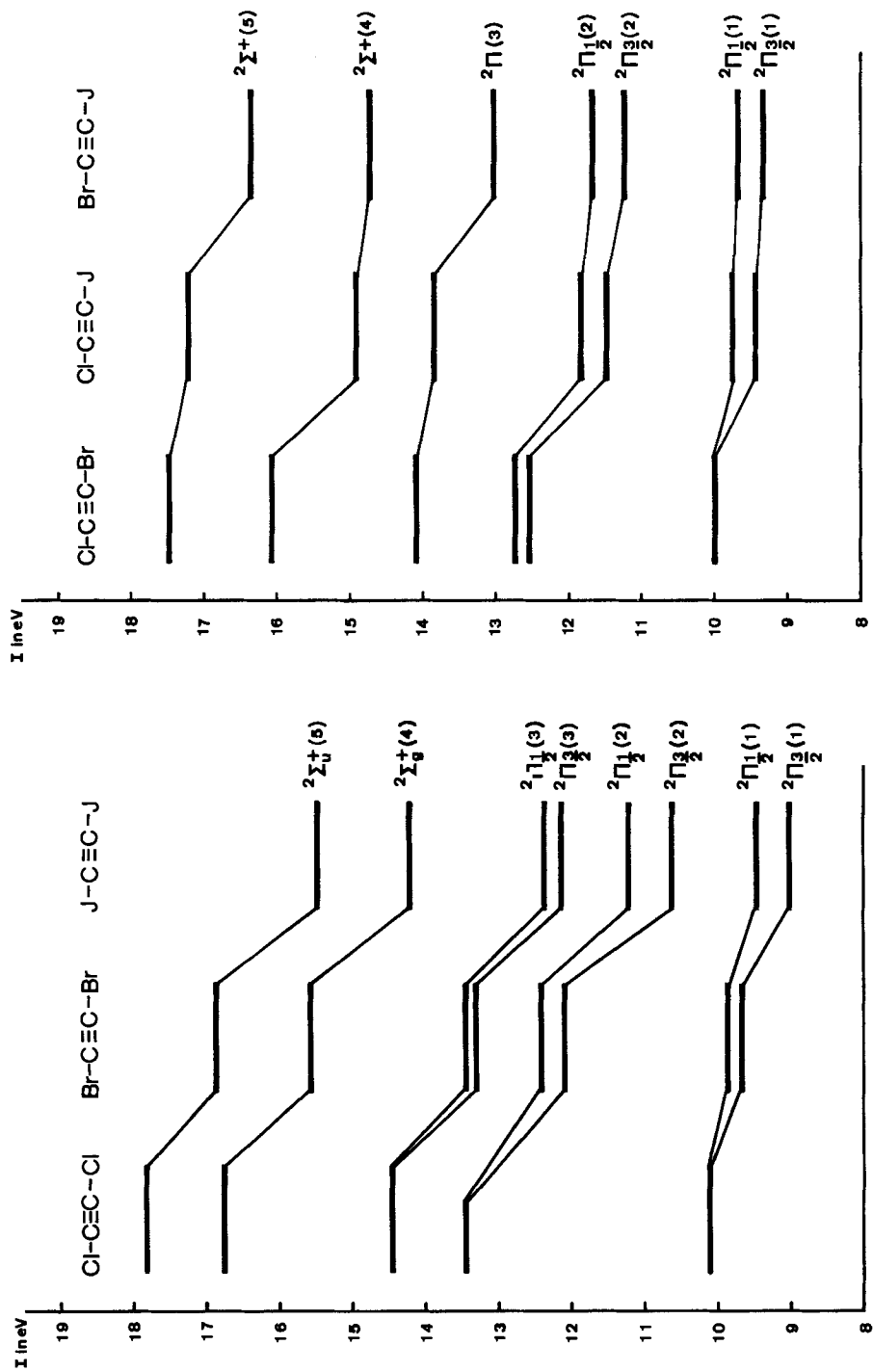


Fig. 4. Korrelations-Diagramm
Ordinate: Ionisationspotentiale in eV

Tabelle 3. Normal-Streckschwingung ν_1 des Radikalkations $I(X, Y)^{\oplus}$ im Zustand ${}^2\Pi_{g^+}(1)$ und der Molekel $I(X, Y)$ [11] im Grundzustand ${}^1\Sigma_g^+$ Gemessene Werte: für $I(X, Y)^{\oplus}$ in eV, für $I(X, Y)$ in cm^{-1}

	Radikal-Kation $I(X, Y)^{\oplus}$		Molekel $I(X, Y)$		Verhältnis a)
	eV	cm^{-1}	eV	cm^{-1}	
I(Cl, Cl)	0,25	2000	0,28	2230	0,90
I(Br, Br)	0,22	1800	0,27	2190	0,81
I(J, J)	0,22	1800	0,26	2120	0,84
I(Cl, Br)	?	–	0,28	2230	–
I(Cl, J)	0,25	2000	0,27	2190	0,92
I(Br, J)	0,24	1900	0,27	2170	0,89

a) Das Verhältnis $\nu_1(I(X, Y)^{\oplus})/\nu_1(I(X, Y))$ wurde aus den jeweils primär beobachteten Werten abgeleitet.

in der Nomenklatur nach *Herzberg* [12] im Fall $I(X, X)$ als ν_1 bezeichnet wird²⁾ und sich vornehmlich auf die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung konzentriert.

Bande 2. Hier werden nur die 0–0-Übergänge mit hoher Intensität beobachtet, was darauf hindeutet, dass bei der entsprechenden Ionisation die Geometrie der Molekeln $I(X, Y)$ nur in vernachlässigbarem Ausmass verändert wird.

Bande 3. Die Feinstruktur dieser Bande bzw. ihrer Teilbanden weist eine Staffe- lung auf, die um rund eine Zehnerpotenz enger ist als jene der ersten Bande: $\Delta\tilde{\nu} \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 0,025 eV. Damit wird die schwingungsbedingte Aufspaltung der Fein- struktur von der gleichen Grössenordnung wie die Auflösung des von uns verwendeten Photoelektron-Spektrometers ($\sim 0,018 \text{ eV}$). Die einer solchen Frequenz entsprechen- de, ebenfalls totalsymmetrische Streckschwingung – von *Herzberg* [12] im Fall $I(X, X)$ als ν_2 bezeichnet – tritt in den Schwingungsspektren der neutralen Molekeln $I(X, Y)$ bei folgenden Werten (in cm^{-1}) auf [2]²⁾ [11]: I(Cl, Cl), 477; I(Br, Br), 267; I(J, J), 190; I(Cl, Br), 389; I(Cl, J), 276; I(Br, J), 224.

Das hier skizzierte Verhalten ist nun exakt jenes, welches sich aus der Betrachtung der Orbitale (1), Fig. 3, ablesen lässt. Wie die Fig. 5 am Beispiel des symmetrischen Falls $I(X, X)$ verdeutlicht, werden durch Entnahme eines Elektrons aus $\pi_{u\lambda}(1)$ die beiden C–X-Bindungen durch den Wegfall einer antibindenden Wechselwirkung ge- stärkt, während die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung wegen des Verlustes einer bin- denden Wechselwirkung geschwächt wird. Die dadurch induzierten Änderungen in den Bindungslängen entsprechen der ν_1 -Normalschwingung, die demnach beim *Franck-Condon*-Übergang von $I(X, X)$ zum Kation $I(X, X)^{\oplus}$ in diesem angeregt wird und sich in der Feinstruktur manifestiert. Erwartungsgemäss liegen die aus der Fein- struktur ablesbaren Wellenzahlen der Schwingung ν_1 im Kation $I(X, Y)^{\oplus}$ bei kleine- ren Werten als in der neutralen Molekel $I(X, Y)$ (vgl. Tab. 3), was durch die Schwä- chung der Dreifachbindung, auf welche sich die Schwingung ν_1 konzentriert, bedingt ist (vgl. [4] [5]). Wird das Elektron dem Orbital $\pi_{u\lambda}(3)$ entnommen, so werden – wie Fig. 5 zeigt – alle drei Bindungen (X–C, C \equiv C, C–X) geschwächt, so dass beim *Franck-*

²⁾ In der Arbeit [2] sind die Diagramme für die Streckschwingungen «C \equiv C-str» und «XC \equiv CY- sym str» zu vertauschen.

Condon-Übergang in das Kation $I(X, Y)^{\oplus}$ die Normalschwingung ν_2 angeregt wird, die sich im wesentlichen als die niedrigfrequente C–X-Streckschwingung beschreiben lässt. In Analogie zu den oben zitierten, in den Schwingungsspektren der neutralen Molekeln $I(X, Y)$ beobachteten Werten [2]²⁾ [11] ist eine fünf- bis zehnmals engere Staffelung der Feinstruktur der Bande 3 bzw. ihrer Teilbanden zu erwarten. Schliesslich sagt unser Modell voraus, dass die Entnahme eines Elektrons aus $\pi_{g\lambda}(2)$ keine Änderung der interatomaren Abstände nach sich zieht, was das alleinige Auftreten des 0–0-Übergangs, wie es für die Bande 2 beobachtet wird, zwanglos erklärt.

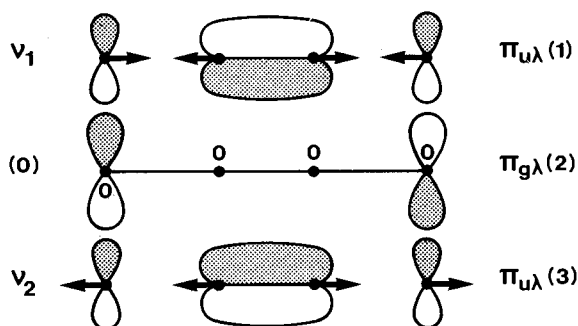


Fig. 5. Schematische Darstellung der totalsymmetrischen Streckschwingung, die durch Abionisation eines Elektrons aus einem der drei π -Orbitale angeregt wird

Alle diese Ergebnisse erlauben somit, eine eindeutige Zuordnung der ersten drei Banden zu π -Ionisationen vorzunehmen, d. h. zu Übergängen von ${}^1\Sigma_g^+(I(X, Y))$ nach ${}^2\Pi_u(J)$ ($I(X, Y)^{\oplus}$) (vgl. Korrelationsdiagramm der Fig. 4).

B) σ -Ionisations-Banden. Da sämtliche in $I(X, Y)$ vorliegenden π -Orbitale bereits den ersten drei Banden im PE.-Spektrum zugeordnet werden müssen, können die nun bei höheren Ionisationspotentialen folgenden Banden 4 und 5 (siehe Tab. 1) einzig ${}^2\Sigma$ -Zuständen entsprechen, bei welchen das abionisierte Elektron einem σ -Orbital entstammt. Darauf deutet auch die selbst im PE.-Spektrum von $I(J, J)$ fehlende Aufspaltung der Banden 4 und 5 hin. Bei den σ -Orbitalen kann es sich ferner nur um die in Fig. 3 und in (1) angegebenen Orbitale $\sigma_g(4)$ und $\sigma_u(5)$ der axialsymmetrischen, einsamen Elektronenpaare an den Halogenatomen X, Y handeln, da das σ_g -Orbital der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung unterhalb von -19 eV liegen muss. Dies wurde bereits von Baker & Turner [4] (vgl. auch [5]) am Beispiel des Acetylens gezeigt. Auch die σ -Orbitale der Kohlenstoff-Halogen-Bindungen liegen notwendigerweise bei tieferen Orbitalenergien.

Weitere Hinweise darauf, dass die Zuordnung der Banden 4 und 5 zu den Konfigurationen ${}^2\Sigma_g^+$ bzw. ${}^2\Sigma_u^+$ – und damit zu $\sigma_g(4)$ und $\sigma_u(5)$ (vgl. (1)) – im Falle der zentrosymmetrischen Molekeln $I(X, X)$ korrekt ist, ergeben sich aus folgenden Vergleichen:

Das mittlere Ionisationspotential $\overline{I(n)} = (I(4) + I(5))/2$ liegt innerhalb enger Toleranzen um einen konstanten Betrag über $\overline{I(2)} = (I_{1/2}(2) + I_{3/2}(2))/2$, d. h. über dem Ionisationspotential, welches der Orbitalenergie A_X eines $n p_\lambda(X)$ -Orbitals entspricht (siehe (2) sowie die weiter unten beschriebene Parametrisierung):

	$\bar{I}(n)$	$\bar{I}(2)$	$\bar{I}(n) - \bar{I}(2)$
I(Cl, Cl)	17,29	13,40	3,89
I(Br, Br)	16,27	12,26	4,01
I(J, J)	14,85	10,93	3,92

Der Betrag von rund 4 eV, um welchen demnach die Orbitale $\sigma_g(4)$ und $\sigma_u(5)$ im Mittel tiefer liegen als die entsprechenden np_λ -Orbitale ist auf den ns -Anteil an den axialsymmetrischen Atomorbitalen ($\sim sp$ -Hybride) der einsamen Elektronenpaare n zurückzuführen. Ferner kann man die Ionisationspotentiale $I(4)$, $I(5)$ bzw. ihren Mittelwert $\bar{I}(n)$ mit demjenigen Ionisationspotential vergleichen, welches der Ionisation $^1\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma^+$ der Halogenwasserstoff-Molekeln HX entspricht. Auch in diesem Fall entstammt das abionisierte Elektron dem zylindersymmetrischen sp -Atomorbital des Halogenatoms X. Man findet, dass die letztgenannten Potentiale nur um 1 eV kleiner sind und in Funktion von X den gleichen Gang aufweisen wie $I(4)$, $I(5)$ bzw. $\bar{I}(n)$ [8]: HCl: 16,28; HBr: 15,31; HJ: 14,03 eV. Auch die nachstehende Parametrisierung, welche einen Vergleich mit den Ionisationspotentialen $I(4)$ und $I(5)$ der unsymmetrischen Systeme I(X, Y) erlaubt, stützt die getroffene Zuordnung. Diese Zuordnung wird schliesslich durch die in einer späteren Arbeit zu beschreibenden PE.-Spektren der Monohalogen-acetylene $XC\equiv CH$ und der Dihalogen-diacetylene $XC\equiv C-C\equiv CY$ weiter bestätigt [13].

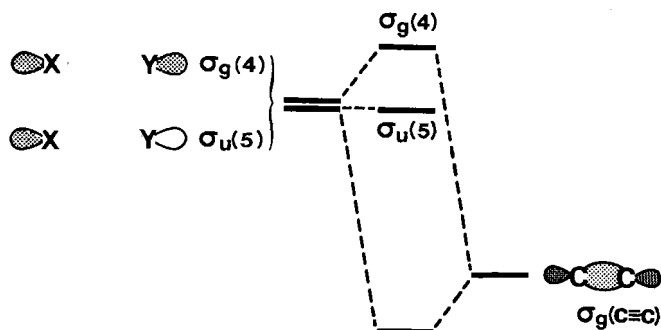


Fig. 6. Schema der Wechselwirkung zwischen der Kohlenstoff-Kohlenstoff- σ -Bindung und den axial-symmetrischen einsamen Elektronenpaaren

Die relative, energetische Sequenz der beiden σ -Orbitale, so wie sie in Fig. 3 und in (1) angegeben wird, entspricht dem in Fig. 6 skizzierten Bild vom Typus der Wechselwirkung, die für die beobachtete Aufspaltung $\varepsilon(4) - \varepsilon(5) \approx 1$ eV verantwortlich gemacht wird (vgl. dazu [14]). Danach soll vor allem die Wechselwirkung von $\sigma_g(4)$ mit dem σ_g -Orbital der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung für den Hauptanteil der Differenz zwischen den Orbitalenergien $\varepsilon(4)$ und $\varepsilon(5)$ verantwortlich sein, indem das Orbital $\sigma_g(4)$ relativ zu $\sigma_u(5)$ angehoben wird. Würde man in erster Näherung von anderen Effekten absehen, so entspräche die Orbitalenergie $\varepsilon(5)$ der Orbitalenergie eines der axialsymmetrischen Atomorbitale $n(X)$. Wie später im grösseren Zusammenhang gezeigt werden soll [13], ist eine solche Betrachtungsweise nicht ohne weiteres zulässig. Zum Vergleich mit der Aufspaltung $I(5) - I(4) \approx 1$ eV sei erwähnt, dass die Separa-

tion der 0-0-Komponenten derjenigen Banden im PE.-Spektrum des Dicyans ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$), die der Ionisation der axialsymmetrischen, einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome entsprechen, 0,4 eV beträgt [4] und somit nur halb so gross ist wie in unserem Fall.

Parametrisierung des Modells. Zum Abschluss soll gezeigt werden, wie sich das hier für die qualitative Diskussion verwendete Modell auf einfachste Art parametrisieren lässt. Dadurch kann dann von den symmetrischen Fällen I(X, X) auf die unsymmetrischen Fälle I(X, Y) geschlossen werden, wodurch die oben geführte Argumentation zusätzlich gestützt wird. Es sei aber nochmals darauf verwiesen, dass die hier abgeleiteten Parameter durchaus modellbezogen sind und erst noch anhand weiterer Verbindungen präzisiert bzw. korrigiert werden müssen [13].

A) π -Orbitale. Wir gehen von den in (2) definierten Orbitalenergien A_X und $A_{\text{C}\equiv\text{C}}$ der Basisorbitale $n p_\lambda(X)$ und $2\pi_\lambda(\text{C}\equiv\text{C})$ aus. Anhand der Ionisationspotentiale, die man dem PE.-Spektrum des Acetylens entnimmt, erhält man den Wert $A_{\text{C}\equiv\text{C}} = -11,40$ eV [4] [5], der in der Folge als Referenz für ein ungestörtes $2\pi_\lambda(\text{C}\equiv\text{C})$ -Orbital dienen soll. Unter dem induktiven Einfluss der beiden Substituenten X, Y in I(X, Y) verlagert sich die Orbital-Energie des $2\pi_\lambda(\text{C}\equiv\text{C})$ -Orbitals nach

$$A'_{\text{C}\equiv\text{C}} = A_{\text{C}\equiv\text{C}} + \delta A_X + \delta A_Y. \quad (8)$$

Die Wechselwirkung zwischen $n p_\lambda(X)$ und $2\pi_\lambda(\text{C}\equiv\text{C})$ soll durch das Resonanzintegral

$$B_X = \langle n p_\lambda(X) | \mathcal{H} | 2\pi_\lambda(\text{C}\equiv\text{C}) \rangle \quad (9)$$

beschrieben werden, während die Wechselwirkung zwischen $n p_\lambda(X)$ und $n p_\lambda(Y)$ vernachlässigt wird. Die Orbitalenergien $\varepsilon(J)$ mit $J = 1, 2, 3$ findet man durch Lösen der Säkulardeterminante

$$\begin{vmatrix} A_X - \varepsilon & B_X & & \\ B_X & A'_{\text{C}\equiv\text{C}} - \varepsilon & B_Y & \\ & B_Y & A_Y - \varepsilon & \\ & & & \end{vmatrix} = 0. \quad (10)$$

Sie hängen, entsprechend der Beziehung (4), mit den mittleren Ionisationspotentialen $\overline{I}(J)$ zusammen, die ausgehend von der Formel (5) für den Effekt der Spin-Bahn-Kopplung wie folgt korrigiert wurden:

$$\varepsilon(J) = -\overline{I}(J) = -(I_{1/2}(J) + I_{3/2}(J))/2. \quad (11)$$

Wendet man (10) und (11) auf die symmetrischen Fälle I(X, X) an, d.h. jene mit $X = Y$, so erhält man die Parameter A_X , $A'_{\text{C}\equiv\text{C}}$ und B_X entsprechend

$$\begin{aligned} A &= -\overline{I}(2), \\ A'_{\text{C}\equiv\text{C}} &= \overline{I}(2) - \overline{I}(1) - \overline{I}(3), \\ B_X &= -\left[\frac{(\overline{I}(1) - \overline{I}(2))(\overline{I}(2) - \overline{I}(3))}{2} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Die so für X = Cl, Br, J berechneten Werte sind in der Tab.4 zusammengestellt worden. Sie erlauben – in (10) eingesetzt – eine Voraussage der mittleren Ionisationspo-

Tabelle 4. Parameter A_X , $A'_{C\equiv C}$ und B_X , berechnet nach (12), ausgehend von den mittleren (vertikalen) Ionisationspotentialen $\bar{I}(1)$, $\bar{I}(2)$, $\bar{I}(3)$ der zentrosymmetrischen Dihalogenacetylene I(X, X)

Alle Werte in eV. Störungen δA_X definiert nach (8): $\delta A_X = (A'_{C\equiv C} - A_{C\equiv C})/2$
mit $A_{C\equiv C} = -11,40$ eV [4] [5]

X	Verbindung	$\bar{I}(1)$	$\bar{I}(2)$	$\bar{I}(3)$	A_X	$A'_{C\equiv C}$	B_X	δA_X
Cl	I(Cl, Cl)	10,09	13,40	14,45	-13,40	-11,14	-1,32	0,13
Br	I(Br, Br)	9,77	12,26	13,39	-12,26	-10,90	-1,19	0,25
J	I(J, J)	9,25	10,93	12,28	-10,93	-10,60	-1,07	0,40

tentiale $\bar{I}(J)$ ($J = 1, 2, 3$) der unsymmetrischen Dihalogenacetylene I(X, Y), welche (wie Tab. 5 zeigt) mit den beobachteten Werten $\bar{I}(J)$ bestens übereinstimmt.

Tabelle 5. Vergleich der nach (10) und (4) mit den Parametern der Tab. 4 berechneten Voraussagen der π -Ionisationspotentiale $\bar{I}(1)$, $\bar{I}(2)$, $\bar{I}(3)$ mit den experimentellen Werten (Tab. 1)

	$\bar{I}(1)$		$\bar{I}(2)$		$\bar{I}(3)$	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I(Cl, Br)	9,92	9,98	12,63	12,64	14,14	14,06
I(Cl, J)	9,57	9,60	11,60	11,66	14,03	13,87
I(Br, J)	9,46	9,51	11,42	11,46	13,06	13,03

Berechnet man, gestützt auf die Parameter der Tab. 4, die zu $\varepsilon(1)$ und $\varepsilon(3)$ gehörigen Linearkombinationen $\pi_{u\lambda}(1)$ und $\pi_{u\lambda}(3)$, so findet man, dass im Fall I(J, J) die relative Grösse der Aufspaltungen $\Delta(1)$ und $\Delta(3)$ (vgl. (6) und Tab. 2) nicht richtig vorausgesagt werden, wenn man die sich im Rahmen der ZDO.-Näherung aufdrängende Annahme $\Delta(1) : \Delta(3) = a^2 : b^2$ bzw. $\Delta(1) = a^2 \cdot \Delta(2)$; $\Delta(3) = b^2 \cdot \Delta(2)$ macht. Im speziellen erhält man (gestützt auf $\Delta(2) = -0,60$ eV): $\Delta(1) = 0,44 (-0,60) = -0,27$ eV; $\Delta(3) = 0,56 (-0,60) = -0,33$ eV verglichen mit den experimentellen Werten (siehe Tab. 2) $\Delta(1) = -0,44$ eV; $\Delta(3) = -0,21$ eV. In diesem Zusammenhang ist aber darauf hinzuweisen, dass eine ZDO.-Näherung für die π -Ionisation der Halogenmolekeln X_2 aus Symmetriegründen für die beiden π -Zustände ${}^2\Pi_g$ und ${}^2\Pi_u$ des Radikal-Ions X_2^\oplus die gleiche Aufspaltung Δ voraussagt, während experimentell am Beispiel des J_2^\oplus -Molekel-Ions die unterschiedlichen Aufspaltungen $\Delta({}^2\Pi_g) = -0,63$ eV und $\Delta({}^2\Pi_u) = -0,81$ eV beobachtet wurden. Damit fällt – so lange kein ausgedehnteres Versuchsmaterial vorliegt – die an sich attraktive Methode einer Verwendung der durch Spin-Bahn-Kopplung bedingten $\Delta(J)$ -Werte zur Festlegung der Linearkombinationen (1) dahin.

B) σ -Orbitale. Während die absoluten Beträge der Orbitalenergien $\varepsilon(n(X))$, $\varepsilon(n(Y))$ und damit auch $\varepsilon(\sigma_g(4)) = \varepsilon(4)$ sowie $\varepsilon(\sigma_u(5)) = \varepsilon(5)$ von einer Reihe von Effekten abhängen, darf man in erster Näherung annehmen, dass der in Fig. 6 schematisch charakterisierte Mechanismus für die Grösse des Intervalls $\varepsilon(4) - \varepsilon(5) = I(5) - I(4)$ verantwortlich ist. Wir betrachten zunächst den symmetrischen Fall I(X, X). Das Matrixelement, welches die Wechselwirkung zwischen $n(X)$ und dem Orbital $\sigma_g(C\equiv C)$ der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung beschreibt, sei

$$b_X = \langle n(X) | \mathcal{H} | \sigma_g(C\equiv C) \rangle. \quad (13)$$

Unter der Annahme, dass $\varepsilon(\sigma_g(C\equiv C))$ bei wesentlich tieferen Energien liegt als $\varepsilon(n(X))$, findet man über eine Störungsrechnung 2. Ordnung, dass

$$I_{XX}(5) - I_{XX}(4) = 2 b_X^2/D \tag{14}$$

ist. Die unteren Indizes der Ionisationspotentiale beziehen sich auf die Verbindung $I(X, X)$, und $D = \varepsilon(n(X)) - \varepsilon(\sigma_g(C\equiv C))$ soll der Beziehung $D \gg |b_X|$ genügen. Man beachte, dass

$$I_{XX}(5) = -\varepsilon_{XX}(5) = -\varepsilon(n(X)) \tag{15}$$

gilt. Wendet man nun die gleiche Betrachtungsweise auf den unsymmetrischen Fall $I(X, Y)$ an, so sind $\sigma_g(4)$ und $\sigma_u(5)$ aus (1) sinngemäss durch

$$\sigma_{XY}(4) = v n(X) + w n(Y) \quad \text{und} \quad \sigma_{XY}(5) = w n(X) - v n(Y) \tag{16}$$

mit $v^2 + w^2 = 1$ zu ersetzen. Die Berücksichtigung der Wechselwirkung von $\sigma_{XY}(4)$ und $\sigma_{XY}(5)$ mit $\sigma_g(C\equiv C)$ ergibt

$$\begin{aligned} \varepsilon_{XY}(4) &= v^2 \varepsilon(n(X)) + w^2 \varepsilon(n(Y)) + \frac{(v b_X + w b_Y)^2}{D}, \\ \varepsilon_{XY}(5) &= w^2 \varepsilon(n(X)) + v^2 \varepsilon(n(Y)) + \frac{(w b_X - v b_Y)^2}{D}. \end{aligned} \tag{17}$$

Unter Berücksichtigung von (14) und (15) sowie der Normierungsbedingung $v^2 + w^2 = 1$ erhält man die Summenregel

$$I_{XY}(4) + I_{XY}(5) = \frac{1}{2} (I_{XX}(4) + I_{XX}(5) + I_{YY}(4) + I_{YY}(5)). \tag{18}$$

Tabelle 6. *Verifikation der Summenregel (18) für die Ionisationspotentiale $I(4)$ und $I(5)$ der einsamen Elektronenpaare in den Orbitalen $\sigma_g(4)$ und $\sigma_u(5)$*

Alle Werte in eV

$I(X, Y)$	$I_{XY}(4) + I_{XY}(5) =$	$\frac{1}{2} (I_{XX}(4) + I_{XX}(5) + I_{YY}(4) + I_{YY}(5)) =$
$I(Cl, Br)$	$16,05 + 17,51 = 33,56$	$\frac{1}{2} (16,76 + 17,81 + 15,64 + 16,90) = 33,56$
$I(Cl, J)$	$14,88 + 17,18 = 32,06$	$\frac{1}{2} (16,76 + 17,81 + 14,22 + 15,48) = 32,14$
$I(Br, J)$	$14,07 + 16,38 = 31,08$	$\frac{1}{2} (15,64 + 16,90 + 14,22 + 15,48) = 31,12$

Diese Beziehung wird durch das Experiment, wie Tab. 6 zeigt, genauestens bestätigt. Schliesslich kann auf dem gleichen Weg aus den Aufspaltungen $I_{XX}(5) - I_{XX}(4)$ und $I_{YY}(5) - I_{YY}(4)$ auf $I_{XY}(5) - I_{XY}(4)$ geschlossen werden. Auch hier zeigt sich, dass die Beobachtung die Erwartungswerte weitgehend bestätigt, obschon hier die modellbedingten Fehlergrenzen etwas weiter zu stecken sind:

		$I(Cl, Br)$	$I(Cl, J)$	$I(Br, J)$
$I_{XY}(5) - I_{XY}(4)$	berechnet	1,5	2,3	1,7
(in eV)	beobachtet	1,5	2,7	1,9

Gesamthaft darf behauptet werden, dass bereits die hier vorgenommene einfachste Parametrisierung die prinzipielle Richtigkeit unseres in Fig. 3 und in (1) festgelegten Modells und die sich darauf beziehende Zuordnung der ersten fünf Banden in den PE.-Spektren der Dihalogen-acetylene I(X, Y) bestätigt.

Experimentelle Angaben. – Die PE.-Spektren wurden mittels eines modifizierten Spektrometers der Firma *Perkin-Elmer Ltd.* (Beaconsfield, England) aufgenommen, welches mit einem elektrostatischen Analysator entsprechend den Angaben von *Turner* [15] ausgerüstet ist ($\pi/\sqrt{2}$ -Sektor; Anregung durch Photonen der He-Resonanzlinie bei 584 Å; Auflösung 0,02 eV). Die Abzisse (Ionisationspotentiale in eV) der Spektren in Fig. 1 und 2 ist anhand des Ionisationspotentials des Argons kalibriert und die Ordinate entspricht der Zählrate des Spektrometers in willkürlichen Einheiten. Der Intensitätsabfall nach höheren Potentialen ist zum Teil apparativ bedingt.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2.120.69 SR des *Schweizerischen Nationalfonds*. Den Firmen *J. R. Geigy S. A.* und *CIBA AG* (Basel) danken wir für ihre Unterstützung. Schliesslich dankt *Else Kloster-Jensen* der Universität Oslo für die Gewährung eines Urlaubs.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *R. Hoffmann, E. Heilbronner & R. Gleiter*, J. Amer. chem. Soc. (im Druck).
- [2] *Else Kloster-Jensen*, J. Amer. Chem. Soc. *91*, 5673 (1969); Tetrahedron Letters (im Druck).
- [3] *J. N. Murrell*, «The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules», S. 59, Methuen & Co. Ltd., London 1963.
- [4] *C. Baker & D. W. Turner*, Chem. Commun. 1967, 797; Proc. Roy. Soc. A *308*, 19 (1968).
- [5] *D. P. May*, «Studies on Photoionization», Thesis, Imperial College, London 1966.
- [6] *T. Koopmans*, Physica *1*, 104 (1933); *W. G. Richards*, J. Mass Spectrom. Ion Physics *2*, 419 (1969).
- [7] *G. Herzberg*, «Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules», S. 214, D. van Nostrand Co., Toronto, New York, London, 1950.
- [8] *D. C. Frost, C. A. McDowell & D. A. Vroom*, J. chem. Physics *46*, 4255 (1967). Siehe dort für weitere Literaturangaben.
- [9] *W. C. Price*, J. chem. Physics *4*, 539, 547 (1936).
- [10] *C. E. Moore(-Sitterley)*, «Atomic Energy Levels», U.S. Bureau of Standards, Circular 467, Vol. 1 bis 3 (1949, 1952, 1958).
- [11] *P. Klabeo, Else Kloster-Jensen, D. H. Christensen & I. Johnsen*, Spectrochim. Acta (im Druck).
- [12] *G. Herzberg*, «Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules», S. 181, D. van Nostrand Co., Princeton, Toronto, London, Melbourne 1968.
- [13] *J. Haink, E. Heilbronner, V. Hornung & Else Kloster-Jensen*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] *R. Hoffmann, A. Imamura & W. J. Hehre*, J. Amer. chem. Soc. *90*, 1499 (1968).
- [15] *D. W. Turner*, Proc. Roy. Soc. A *307*, 15 (1968).