

KORRELATION ZWISCHEN PHOTOELEKTRONEN- UND ELEKTRONEN-SPEKTREN

DIE ZUORDNUNG DES A_{2u} - π -ORBITALS IM PE-SPEKTRUM DES BENZOLS

F. MARSCHNER* und H. GOETZ

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

(Received in Germany 13 February 1973; Received in UK for publication 16 May 1973)

Zusammenfassung—Mit einem modifizierten PPP-SCF-CI-Verfahren konnten wir am Benzol mit einer Fehlergrenze von $< \pm 10^{-3}$ [eV] PE- und UV-spektroskopische Befunde miteinander korrelieren. Dabei wurden Parameter-Sätze erhalten, die eine gute Allgemeingültigkeit für aromatische Verbindungen erwarten lassen. Mit dieser Methode wurde das bisher umstrittene Ionisationspotential von 12.30 [eV] dem π - a_{2u} -Orbital des Benzols zugeordnet.

Abstract—It has been possible to correlate, by a modified PPP-SCF-CI-method on benzene, PE- and UV-spectroscopical measurements with a deviation of $< \pm 10^{-3}$ [eV]. In this manner we obtained sets of parameters, of general application to aromatic compounds and we concluded, that the controversial ionisation potential of 12.30 [eV] should be assigned to the π - a_{2u} -orbital of benzene.

A. AUSGANGSPUNKT

Während die Zuordnung des entarteten e_{1g} - π -Orbitals im PE-Spektrum des Benzols zum $I_{ad} = I_v = 9.25$ [eV] (I_{ad} = adiabatisches, I_v = vertikales Ionisationspotential) gesichert erscheint, waren trotz zahlreicher Untersuchungen zweifelsfreie Zuordnungen der I 's im Bereich der zweiten PE-Hauptbande (11.0 bis 13.5 [eV]) nicht möglich¹. Wie in Abb. 1 gezeigt, lässt diese Bande deutlich zwei I_v 's bei 11.60 und 12.30 [eV] erkennen, zusätzlich tritt ein I_{ad} bei 11.49 [eV] auf. Vielleicht entspricht es dem Orbital, dem das $I_v = 11.60$ [eV] zuzuordnen ist. Über die Zuordnungen im Bereich dieser Bande bestehen auch in jüngster Zeit noch Widersprüche, einige charakteristische seien hier skizziert: So hat Murrell² mit einem störungstheoretischen, induktiven Zwei-Parameter-Modell aus Untersuchungen am Fluorbenzol gefolgert, daß das zweite π - I_v des Benzols bei 12.0 [eV] auftritt. In dieser Lage ist es jedoch im experimentellen Spektrum (Abb. 1) nicht erkennbar. Aus der Winkelabhängigkeit der Photoelektronen folgerte Carlson³ eine Lage von 12.3 [eV] und ordnete es dem a_{2u} - π -Orbital⁴ zu. Dagegen führte eine kürzlich von Klessinger⁵ innerhalb der HMO-Näherung durchgeführte störungstheoretische Untersuchung an Alkyl- und Fluorbenzolen zur Zuordnung dieses Orbitals zum $I_v = 11.60$ [eV]. Das I_{ad} bei 11.49 [eV] ist in seinen Spektren nicht erkennbar, auf dessen Existenz wurde aber bereits von Turner⁶ hingewiesen.

Allgemein fällt auf, dass die Mehrzahl aller Untersuchungen^{1,2,5} an substituierten Benzol-Derivaten durchgeführt und aus ihnen dann erst

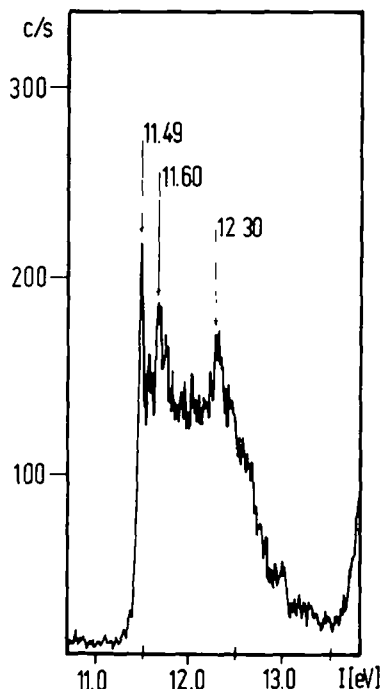


Abb. 1. Zweite PE-Hauptbande des Benzols (bei 400 c/s Vollausschlag).

deduktiv Rückschlüsse für das Benzol selbst gewonnen wurden. Dies, und die vorhandenen Widersprüche veranlassten uns zu versuchen, am PE-Spektrum des Benzols direkt zu entscheiden,

welches der beiden I_v 's (11·60 oder 12·30 [eV]) dem a_{2u} - π -Orbital zuzuordnen ist. Dabei erschien es uns, besonders auch im Hinblick auf weitere Untersuchungen sehr wesentlich, eine Methode zu entwickeln, die es gestattet, PE- und UV-spektroskopische Daten und zwar innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen zu korrelieren. Es war zu prüfen, ob dies im Rahmen einer σ/π -Trennung mit einem modifizierten PPP-SCF-MO-Verfahren (Pariser, Parr, Pople) möglich ist.

B. METHODE

Eine Korrelation der geforderten Genauigkeit zwischen PE-spektroskopischen I_v 's und UV-spektroskopischen Anregungsenergien ΔE ist im PPP-Verfahren nur mit der Voraussetzung des Kopmans Theorems⁷ und des Franck-Condon-Prinzips⁸ möglich. Die Molekülorbital-Energien ϵ_i (Anregungs-Energien ΔE_i) sind dann Funktionen der Eigenvektoren und der SCF-Matrixelemente (CI-Matrixelemente) des jeweiligen Säkularproblems. Beim Benzol (Symmetrieklasse D_{6h}) sind aber sowohl die MO- als auch die CI-Koeffizienten aus Symmetrie-Gründen eindeutig festgelegt und für die bindenden π -MO's ergeben sich dann die ϵ_i zu:

$$\begin{aligned} F_1 &= \epsilon_1(a_{2u}) = W + \gamma/2 + 2\beta - 2\gamma_0/3 + \gamma_p/6 \\ F_2 &= \epsilon_2(e_{1g}) = W + \gamma/2 + \beta - \gamma_0/3 + \gamma_p/6. \end{aligned} \quad (1)$$

Wegen ihrer hohen Anregungsenergie lässt sich im CI-Verfahren die Wechselwirkung der oberhalb von 10 [eV] auftretenden B_{1u} -Elektronenkonfiguration mit den übrigen vernachlässigen.⁹ Die drei niedrigsten Singulett- und die erste Triplett- ΔE lassen sich unter dieser Voraussetzung bezogen auf den Grundzustand wie folgt angeben:

$$\begin{aligned} F_3 &= {}^1\Delta E_1({}^1B_{2u}) = -2\beta + \gamma_0/6 - \gamma_m/2 + \gamma_p/3 \\ F_4 &= {}^1\Delta E_2({}^1B_{1u}) = \gamma/3 - 2\beta - 5\gamma_0/6 + 7\gamma_m/6 - \gamma_p/3 \\ F_5 &= {}^1\Delta E_3({}^1E_{1u}) = \gamma/6 - 2\beta + 2\gamma_0/3 - 2\gamma_m/3 - \gamma_p/6 \\ F_6 &= {}^3\Delta E_1({}^3B_{1u}) = -\gamma/3 - 2\beta + \gamma_0/2 - \gamma_m/6. \end{aligned} \quad (2)$$

Von den, im Gleichungs-System (1) und (2) auftretenden Parametern^{10,11} beschreiben das Ionisationspotential $W = W_\mu$ ($\mu = 1, \dots, 6$) und das Zweielektronen einzentrum-wechselwirkungsintegral $\gamma = \gamma_{\mu\mu}$ die Einzentren-Eigenschaften der einzelnen AO's, während deren Zweizentren-Eigenschaften durch das Resonanz-Integral $\beta = \beta_{\mu\nu}$ (endlich nur für μ und ν benachbart) und die Zweielektronenzweizentren-Wechselwirkungsintegrale γ_0 , γ_m und γ_p (o -, m - und p -ständige Zentren) charakterisiert werden.

Zur Lösung des Systems (1) und (2) müssen die Funktionswerte F_1 bis F_6 in Abhängigkeit von den Parametern berechnet werden. Die Schwierigkeit besteht darin, dass diese Gleichungen zwar ein lineares System bilden, jedoch deshalb nicht vollständig voneinander unabhängig sind, weil die

ΔE_i -Werte auch durch die Differenzen zwischen den bindenden und antibindenden MO's bestimmt werden. Deshalb wählten wir eine iterative Lösungsmethode nach einem linearen Gradienten-Verfahren¹². Bei ihm werden vorgegebene Anfangsparameter so lange variiert, bis für jeden einzelnen die euklidische Norm der Funktionen F_1 bis F_6 ((1) und (2) in der Normalform) kleiner als eine gewählte Lösungsgenauigkeit ist. Als numerische Anfangsparameter haben wir dabei die von Pariser¹³ angegebenen Werte verwendet. Die experimentellen I_v 's und ΔE_i -Werte der niedrigsten drei Singulett und der ersten Triplett-Anregung sind dann die Zielwerte der Funktionen F_m ($m = 1, \dots, 6$). Dabei haben wir eine Lösungsgenauigkeit von $< \pm 10^{-4}$ [eV] gefordert, was einem absoluten Fehler des Funktionswertes von $< \pm 10^{-2}$ [eV] entspricht. Wird in der Rechnung diese Fehlergrenze nicht unterschritten, so stagniert das Rechenverfahren.¹²

Die MO-Theorie unterscheidet nun aber bei der Berechnung von ΔE_i -Werten nicht zwischen $O \rightarrow O^+$ und Franck-Condon-Übergängen.¹⁴ Deshalb haben wir in Tabelle 1 auch bei Stagnation des Verfahrens die Abweichungen ΔF_m des Funktionswertes vom experimentellen Zielwert für verschiedene Kombinationen angegeben. In den a-Serien wurde dabei als experimenteller I_v -Wert des a_{2u} -Orbitals jeweils 12·30 [eV], in den b-Serien 11·60 [eV] vorausgesetzt. Da ferner die in der Literatur beschriebenen, experimentellen ΔE_i -Werte schwanken, haben wir bei der Kombination 1 die in Heptan aus der Schwingungsanalyse bestimmten $O \rightarrow O$ -Übergänge, bei 2 die am Benzol im Gaszustand gemessenen UV-Bandenmaxima, bei 3 die in Hexan erhaltenen und bei 4 die ebenfalls im Gaszustand am Benzol gefundenen Werte des jeweiligen Banden-Beginns verwendet. Wir meinen auf diese Weise die Variationsbreite der experimentellen Messwerte am besten erfasst zu haben.

C. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Werte der Tabelle 1 zeigen deutlich, dass nur eine nahezu quantitative Lösung der Funktionen F_m (Komb. 1a, $\Delta F_m < 10^{-3}$ [eV]) dann existiert, wenn als deren Zielwerte erstens $I_v = 12·30$ [eV] für das a_{2u} -Orbital vorausgesetzt und zweitens die in Heptan bestimmten $O \rightarrow O$ -Übergänge im UV-Spektrum des Benzols verwendet werden. In allen anderen Fällen stagniert das Verfahren, was graphisch bedeutet, dass sich die linearen Funktionen F_m zum Teil nicht schneiden, sondern lediglich nähern und ΔF_m daher relativ gross wird. Wie wir an anderen Beispielen zeigen konnten, ist dafür wahrscheinlich die Ursache, dass infolge von Banden-Überlappungen die direkt dem UV-Spektrum entnommenen Bandenmaxima nicht mehr die "wahren" ΔE -Werte repräsentieren.²¹ Dies wird z. B. deutlich an den Differenzen der

Tabelle 1. Experimentelle Zielwerte der bindenden MO's und angeregten Elektronenkonfigurationen, sowie ΔF_m -Werte (in [eV]) für verschiedene Kombinationen (s. Abschnitt B)

Komb.	a_{2u}	e_{1g}	$^1B_{2u}$	$^1B_{1u}$	$^1E_{1u}$	$^3B_{1u}$
1a	-12.300 ^{3,15}	-9.250 ^{3,5,15,16}	4.738 ¹⁷	5.948 ¹⁷	6.571 ¹⁷	3.709 ¹⁸
ΔF_m	< $\pm 10^{-3}$	< $\pm 10^{-3}$	< $\pm 10^{-3}$	< $\pm 10^{-3}$	< $\pm 10^{-3}$	< $\pm 10^{-3}$
1b	-11.600 ^{5,16}					
ΔF_m	-0.262	0.265	0.130	-0.035	-0.134	-0.101
2a	-12.300	-9.250	4.897 ¹⁹	6.273 ¹⁹	6.930 ¹⁹	3.800 ¹⁹
ΔF_m	-0.064	0.067	0.031	0.010	-0.035	-0.027
2b	-11.600					
ΔF_m	-0.328	0.331	0.163	-0.043	-0.167	-0.126
3a	-12.300	-9.250	4.872 ²⁰	6.075 ²⁰	6.732 ²⁰	3.709 ¹⁸
ΔF_m	-0.009	0.012	0.004	-0.003	-0.008	-0.006
3b	-11.600					
ΔF_m	-0.273	0.276	0.135	-0.036	-0.139	-0.105
4a	-12.300	-9.250	4.710 ¹⁹	5.960 ¹⁹	6.760 ¹⁹	3.590 ¹⁹
ΔF_m	-0.023	0.026	-0.011	-0.014	-0.005	0.010
4b	-11.600					
ΔF_m	-0.286	0.289	-0.110	-0.146	-0.039	0.142

$^1\Delta E_I$ -Werte bei der Komb. 1a im Vergleich zu 2a, 3a und 4a (Tabelle 1). Zusätzlich könnten Lösungsmittelleffekte wirksam werden. Daraus folgt zwangsläufig, dass bei den letzteren Kombinationen eine Korrelation zwischen den PE-spektroskopischen I_v 's und den UV-Bandenmaxima mit der von uns geforderten Genauigkeit verhindert wird. Trotzdem fällt auf, dass auch in diesen Kombinationen (1b bis 4b) der Fehler ΔF_m für sämtliche berechneten I_v 's und ΔE -Werte stets dann um Zehnerpotenzen kleiner ist, wenn man bei gleichen "Anregungsenergien" für das a_{2u} -Orbital den Wert $I_v = 12.30$ und nicht den von 11.60 [eV] verwendet.

Aus der Summe dieser Befunde folgern wir, dass der Wert $I_v = 12.30$ [eV] dem π - a_{2u} -Orbital des Benzols zuzuordnen ist. Da die Zuordnung des π - e_{1g} -Orbitals zum $I_v = 9.25$ [eV] gesichert

ist^{3,5,15,16}, lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuten, dass das $I_v = 11.60$ [eV] einem σ -Orbital des Benzols zugeordnet werden kann. In Übereinstimmung mit Heilbronner²² meinen wir daher, dass im PE-Spektrum des Benzols im Bereich von 9.0 bis 12.5 [eV] mit steigendem I_v die Sequenz π - $e_{1g}(\sigma)/\pi$ - a_{2u} auftritt.

Die Gegenüberstellung in der Tabelle 2 zeigt besonders bei der 1a-Kombination ($\Delta F_m < 10^{-3}$ [eV]) befriedigende Übereinstimmung mit den von Pariser und Parr^{9,10,11} berechneten Werten. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass deren Parameter an den Singulett- und Triplett-Anregungsenergien des Benzols justiert und von uns als Anfangsparameter des Iterationsverfahrens verwendet wurden.

Einer gesonderten Diskussion bedarf der von

Tabelle 2. Vergleich der aus (1) und (2) für die Funktionen F_m bei den a-Serien (a_{2u} -Orbital dem $I_v = 12.30$ [eV] zugeordnet) erhaltenen Parametersätzen mit Literatur-Angaben. (Werte in [eV]; vgl. Bezeichnungen der Tabelle 1)

Komb.	W	γ	β	γ_0	γ_m	γ_D
1a	-9.107	10.776	-2.392	6.937	5.710	4.961
2a	-9.169	11.046	-2.497	6.796	5.497	4.712
3a	-9.193	10.907	-2.441	6.745	5.493	4.853
4a	-9.315	11.037	-2.372	6.838	5.430	4.657
Lit. ¹³	-11.220	10.595	-2.477	6.895	5.692	4.978
Lit. ^{10,11}		10.530	-2.200	7.300	5.460	4.900
			-2.390			
			-2.790			
Lit. ²³	-9.59	11.90				
Lit. ²⁴	-9.84	11.97	-2.43			

uns berechnete Einzentren-Parameter W , der nach (1) lediglich in die Berechnung der ϵ_i -Werte eingeht. Sein Absolutwert ergibt sich niedriger als in früheren Arbeiten (Tabelle 2). Dieser Parameter ist nun durch

$$W_\mu = I_\mu + \sum_{q \neq p} V_{\mu q} - \sum_{\lambda \neq \mu}^{(p)} n_\lambda T_{\lambda \mu} \quad (3)$$

definiert,²⁵ wobei $I_\mu = -11.2$ [eV]¹³ als Ionisationspotential eines Elektrons im 2p-AO des isolierten, neutralen C-Atoms angesetzt wird. Der zweite Summand in (3) beschreibt die Wechselwirkungen zwischen einem Elektron im AO Φ_μ am Zentrum p mit den neutralen Rumpfen der übrigen Zentren q . Er erfasst daher die Coulombschen-Durchdringungintegrale, die mit steigendem Zentren-Abstand schnell gegen Null streben²⁶ und deshalb in der PPP-Theorie vernachlässigt werden.²⁵ Desgleichen vernachlässigt diese Theorie den dritten Summanden in (3), der die Wechselwirkung zwischen einem Elektron in Φ_μ und einem in Φ_λ am gleichen Zentrum p erfasst. Selbst wenn man in (3) die Coulombschen-Durchdringungintegrale berücksichtigt, bleibt für den dritten Summanden mit $W_\mu = -9.107$ [eV] (Tabelle 2) ein Restbetrag von ca. 0.3 [eV] übrig. Vielleicht ist dies die Größenordnung der in der PPP-Theorie vernachlässigten Einzentren- π/σ -Wechselwirkung.

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.

Messungen und Rechendetails—Die Messungen der PE-Spektren wurden mit dem Spektrometer PS 16 der Fa. Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield/England) mit einer Messgenauigkeit von ± 0.03 [eV] durchgeführt. Für die numerischen Berechnungen haben wir die CD 6500-Anlage des Recheninstituts der TU Berlin benutzt, die Programme sind grösstenteils von uns entwickelt worden.

LITERATUR

¹S. D. Warley, *Chem. Rev.* **71**, 295 (1971)

²B. Narayan und J. N. Murrell, *J. Mol. Physics* **19**, 169 (1970)

³T. A. Carlson und C. P. Anderson, *Chem. Phys. Letters* **10**, 561 (1971)

⁴Zur Symmetrie-Zuordnung dieses Orbitals S. E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine*

Anwendung, Bd. III, S. 57, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1970

⁵M. Klessinger, *Angew. Chem.* **84**, 544 (1972)

⁶D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, S. 266 f., Wiley-Interscience, London, New York, Sidney, Toronto (1970)

⁷T. Koppmans, *Physica* **1**, 104 (1934)

⁸J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* **21**, 536 (1925)

⁹R. Pariser und R. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 767 (1953)

¹⁰J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953)

¹¹R. Pariser und R. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953)

¹²H. Busch, Diplomarbeit TU Berlin 1970; Herrn Prof. Dr. K. Jaeckel möchten wir an dieser Stelle für das uns zur Verfügung gestellte Programm des Gradienten-Verfahrens herzlich danken

¹³R. Pariser, *J. Chem. Phys.* **24**, 250 (1955)

¹⁴L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems* S. 371, 425, Benjamin, New York-Amsterdam, (1966)

¹⁵B. Jonsson und E. Lindholm, *Arkiv Fysik* **39**, 65 (1968); L. Åsbrink, O. Edquist, E. Lindholm und L. E. Schu, *Chem. Phys. Letters* **5**, 192 (1970); L. Åsbrink, E. Lindholm und O. Edquist, *Ibid.* **5**, 609 (1970)

¹⁶Lit.⁶, dort S. 264

¹⁷H. B. Klevens und J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 470 (1949); J. R. Platt, *Ibid.* **18**, 1169 (1950)

¹⁸H. H. Jaffé und M. Orchin, *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, S. 549, Wiley and Sons, Inc., New York (1962)

¹⁹H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, S. 259, Academic Press, New York-London (1967)

²⁰H. H. Perkampus und G. Kassebeer, *UV-Atlas organischer Verbindungen*, I. D1/1, Butterworth/London und Verlag Chemie G. m. b. H./Weinheim/Bergstr., 1967

²¹B. Klabuhn, D. Spindler und H. Goetz, *Spectrochim. Acta* (im Druck). Das hier beschriebene Computersimulationsverfahren von UV-Spektren lässt z. B. bei Anilin und Nitrobenzol erkennen, dass die "wahren" Anregungsenergien nicht mit den UV-Bandenmaxima zusammen fallen

²²E. Heilbronner, private Mitteilung

²³I. Fischer-Hjalmars, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*, S. 361, Academic Press, New York-London (1964)

²⁴B. Roos und P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **21**, 233 (1967)

²⁵M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, S. 82 f., McGraw-Hill Book Comp., New York 1969; J. A. Pople und D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, S. 64 f., McGraw-Hill, New York (1970)

²⁶J. P. Dahl und A. E. Hansen, *Theor. chim. Acta* **1**, 199 (1963)