

- [116] S. D. Worley, Chem. Commun. 1970, 980.  
 [117] G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, A. Alzérrecu u. G. Maier, unveröffentlicht.  
 [118] R. Gompper, F. Holsboer, W. Schmidt u. G. Seybold, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8479 (1973).  
 [119] Bezüglich der energetischen Verhältnisse vgl.: S. Hünig u. H. Pütter, Angew. Chem. 85, 143 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 149 (1973).  
 [120] G. A. Olah, J. M. Bollinger u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3667 (1969).  
 [121] G. A. Olah u. G. D. Mateescu, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1430 (1970).  
 [122] J. S. McKennis, L. Brener, J. R. Schweiger u. R. Pettit, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 365.  
 [123] a) P. S. Skell u. R. J. Petersen, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2530 (1964); b) R. G. Doerr u. P. S. Skell, *ibid.* 89, 3062 (1967); c) D. G. Whitten u. W. Berngruber, *ibid.* 93, 3204 (1971).  
 [124] Zusammen mit H.-G. Hartan; Herrn Dr. B. Mann, Fachbereich Physikalische Chemie, Universität Marburg, danken wir für seine Hilfe beim Aufbau der Anlage für Tieftemperatur-Spektroskopie.

## Röntgen-Absorptionsspektroskopie an freien Molekülen

Von W. H. Eugen Schwarz<sup>[\*]</sup>

Die jüngste spektroskopische Methode, die sich auf chemische Probleme anwenden läßt, ist die Röntgen-Absorptionsspektroskopie, bei der die Anregung einzelner Atomrumpfelektronen untersucht wird. Die Analyse der Spektren mit einfachen theoretischen Modellen erlaubt es, Aussagen sowohl über die Atomrumpforbitale als auch über die unbesetzten Molekülorbitale zu gewinnen, woraus sich mancherlei Moleküleigenschaften herleiten lassen. Hierzu gehören nicht nur Ladungsverteilung, Elektronenkonfiguration, Geometrie sowie räumliche und energetische Charakteristika von Orbitalen des untersuchten Moleküls; es lassen sich auch Parameter von Radikalen erhalten (wie Stabilität, Bindungslänge, Ionisationspotential und elektronische Anregungsenergie), welche sich vom untersuchten Molekül durch eine um 1 höhere Kernladung eines Atoms unterscheiden.

### 1. Einleitung

Einen wesentlichen Beitrag zu den wissenschaftlichen Fortschritten in der Chemie leisten Fortschritte auf dem Gebiet der physikalischen, speziell der spektroskopischen Methoden. Die jüngste der spektroskopischen Methoden, die für die Chemie Bedeutung zu gewinnen beginnt, ist die Röntgen-Absorptionsspektroskopie. Wir wollen darunter die Spektroskopie in dem Energiebereich verstehen, der zur optischen Anregung von „Atomrumpfelektronen“ führt. Dazu sind Lichtquanten mit einer Energie von über 30–50 eV<sup>[\*\*]</sup> erforderlich, entsprechend Wellenlängen  $\lambda$  unterhalb von 400–200 Å. Diese Strahlung wird weiche Röntgen-Strahlung oder Röntgen-UV (XUV) genannt.

Daß die chemische Umgebung das Röntgen-Absorptionsspektrum eines gebundenen Atoms beeinflußt, wurde schon 1920 im Laboratorium von Siegbahn d. Å. bei der Untersuchung von Festkörpern entdeckt<sup>[1]</sup>. Die ersten Anwendungen der Röntgen-Absorptionsspektroskopie auf freie Moleküle stammen aus den dreißiger Jahren<sup>[2]</sup>. Seit 1945 mehrten sich die Arbeiten, wobei vornehmlich Komplexverbindungen untersucht wurden<sup>[3]</sup>, doch erst in den letzten Jahren konnten die Empfindlichkeit und das Auflösungsvermögen der Spektrometer so weit gesteigert werden, daß sich die nun erhältlichen Linienspektren für detailliertere chemische Fragestellungen nutzbringend auswerten lassen. Die Entwicklung verlief hier ähnlich wie bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (ESCA)<sup>[4]</sup>, die zwar auch auf eine über fünfzigjährige Geschich-

te zurückblicken kann, der aber erst vor wenigen Jahren ein geradezu spektakulärer Durchbruch zu einer vielseitig anwendbaren Methode in der Chemie gelang. Ursache dafür, daß die zugrunde liegenden Ideen ihre Anwendungsreife mit so großer Verzögerung erlangten, waren experimentelle Schwierigkeiten, die im Falle der ESCA-Methode erst durch die Entwicklungsarbeiten von Siegbahn d. J. überwunden werden konnten.

In Abschnitt 2 sollen zunächst einige experimentelle Fragen der Röntgen-Absorptionsspektroskopie gestreift werden. In Abschnitt 3 werden die Grundlagen der Röntgen-Absorptionsspektren und Modelle zu ihrer Interpretation referiert. Im folgenden Abschnitt werden dann anhand exemplarischer Spektren einige konkrete chemische und physikochemische Probleme diskutiert.

### 2. Experimentelles<sup>[9]</sup>

Wie jedes Spektrometer besteht auch ein Röntgen-Absorptionsspektrometer aus den vier Teilen: Strahlenquelle, Monochromator, Absorptionszelle, Detektor.

#### 2.1. Strahlenquelle

Eine der Hauptschwierigkeiten der Röntgen-Absorptionsspektroskopie liegt bei den Lichtquellen. Bis vor kurzem wurde hauptsächlich die Bremsstrahlung von Röntgen-Röhren benutzt<sup>[5–7]</sup>. Die Intensität der weichen und ultraweichen Komponente im Wellenlängenbereich von einigen Å bis zu einigen Hundert Å ist jedoch nur gering; darüber hinaus ist die Strahlung stark divergent. Durch die Entwicklung spezieller Rönt-

[\*] Doz. Dr. W. H. E. Schwarz  
 Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität  
 53 Bonn, Wegelerstraße 12

[\*\*] 1 eV (Elektronenvolt) entspricht 23 kcal/mol.

gen-Röhren ließ sich der Bereich der nutzbaren Strahlung bis zu Quantenenergien von 50 eV ( $\lambda \approx 250 \text{ \AA}$ ) herunter ausdehnen, wobei die Energieauflösung bestenfalls einige Zehntel eV beträgt. Hier sind besonders die Arbeiten einer Leningrader Arbeitsgruppe zu erwähnen<sup>[8]</sup>.

Ein wesentlicher Durchbruch gelang mit Hilfe der Synchrotronstrahlung<sup>[9-11]</sup>. In einem *Synchrotron* oder Speicherring laufen Elektronen mit nahezu Lichtgeschwindigkeit auf einer Kreisbahn EB um (s. Abb. 1 a und 1 b). Wegen der Zentripetal-

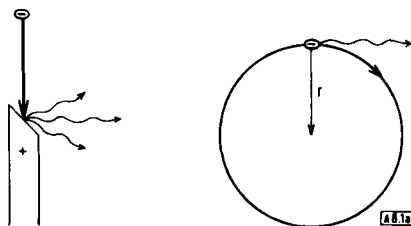


Abb. 1 a. Röntgen-Röhre (links) und Synchrotron (rechts) als Strahlenquelle (schematisch).  $r$  = Radiusvektor,  $\odot$  Elektron.

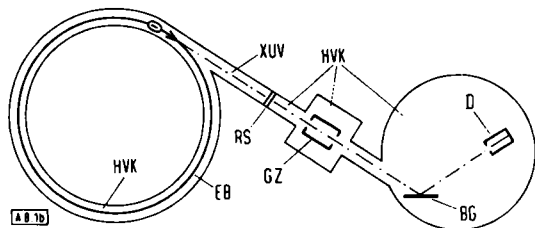


Abb. 1 b. Synchrotronstrahlungs-Absorptionsspektrometer. BG = Beugungsgitter, D = Detektor, EB = Elektronen-Kreisbahn im Synchrotron, GZ = Gas-Absorptionszelle, HVK = Hochvakuumkanal und -kessel, RS = Referenz-Sonde zur Messung der Primärintensität der Strahlung, XUV = Röntgen-Strahlung.

beschleunigung strahlen die Elektronen senkrecht zum Radiusvektor  $r$  ein elektromagnetisches Kontinuum ab, und zwar wegen ihrer relativistischen Geschwindigkeit in einen sehr schmalen Raumwinkel nach vorwärts. Der intensitätsstarke Bereich der recht parallelen Strahlung überstreicht die gesamte uns interessierende Energieskala. Bau und Betrieb solcher Anlagen sind allerdings außerordentlich kostspielig, nicht zuletzt auch wegen des erforderlichen Ultrahochvakuums, so daß man sich dieser Strahlung nur dort bedienen kann, wo sie quasi als Abfallprodukt der Hochenergiephysik auftritt oder wo ausgediente Elektronenbeschleuniger vorhanden sind. Die bestehenden Möglichkeiten wurden bisher vornehmlich im Bereich festkörper-physikalischer Fragestellungen ausgenutzt, während noch relativ wenige Untersuchungen an Molekülen und Atomen in der Gasphase durchgeführt wurden. Letztere stammen vor allem aus den Anlagen in Hamburg (DESY), Stoughton (University of Wisconsin), Washington (NBS) und Tokio.

## 2.2. Monochromator

Als Monochromatoren werden im Gebiet der mittelweichen Röntgen-Strahlung ( $E > 500 \text{ eV}$ ) häufig *Kristallspektrographen*, vornehmlich Doppelkristallspektrographen benutzt<sup>[5]</sup>. Durch Verwendung spezieller organischer Kristalle mit großem Netzebenenabstand konnte ihr Anwendungsbereich bis zu  $\lambda = 100 \text{ \AA}$  ( $E \approx 125 \text{ eV}$ ) ausgedehnt werden<sup>[9]</sup>. *Strichgitter* sind im gesamten hier interessierenden Wellenlängenbereich, spe-

ziell im Gebiet der längerwelligen ultraweichen Röntgen-Strahlung, anwendbar. Allerdings ist die Reflektivität aller Materialien so gering, daß mit streifendem Lichteinfall gearbeitet werden muß.

## 2.3. Absorptionszelle

Bei einem Gasdruck im Torr-Bereich werden meist Absorptionszellen von einigen cm Länge und mit *offenen* Ein- und Austrittsspalten für die Strahlung verwendet. Um das Hochvakuum in der Apparatur aufrecht zu erhalten, muß das durch die Spalte austretende Gas laufend abgepumpt und durch in die Zelle nachströmendes Material ersetzt werden. Zur Behebung dieses Nachteils kann man die *Fenster* der Zelle durch dünne Folien, z. B. aus Kohlenstoff, abdichten, muß dann aber die Eigenabsorption der Fensterfolien in Kauf nehmen.

## 2.4. Detektor

Zur Registrierung der Spektren kann man *Photoplatten* verwenden, bei genügend hoher Intensität der Strahlung auch elektronische Nachweisgeräte, speziell offene *Photomultiplier*. Neben der Verbesserung der Lichtquellen war es besonders die Detektortechnik, die zur Erhöhung der Auflösung der Geräte beigetragen hat, welche bis auf  $1:10^{-4}$  gesteigert werden konnte. Die apparative Entwicklung ist noch stark im Fluß. Weitere Details sowie die Beschreibung einzelner Apparaturen findet man in der zitierten Literatur.

## 3. Theoretische Grundlagen

### 3.1. Röntgen-Absorptionsspektroskopie im Vergleich mit anderen spektroskopischen Methoden

Wir betrachten ein einfaches Molekül (s. Abb. 2). Die Molekülorbitale (MOs), die den Zustand der Elektronen im Molekül beschreiben, können wir in drei Klassen einteilen: 1. *Atomrumpforbitale*; sie sind in der Nähe eines Atomkerns lokalisiert und beschreiben sehr fest gebundene Elektronen, die von der Molekülbildung wenig beeinflusst werden; 2. besetzte *Valenzorbitale*; diese MOs gehen aus den Atomorbitalen (AOs) der Valenzelektronenschalen hervor und erstrecken sich über das ganze Molekül oder zumindest über mehrere Atome; 3. *virtuel-*

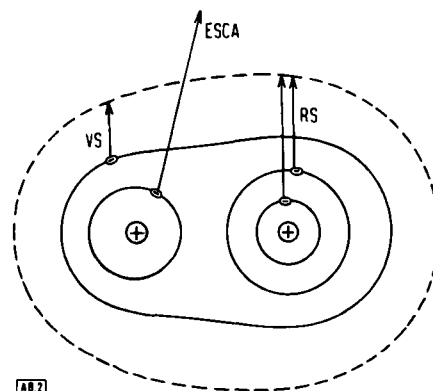


Abb. 2. Einelektron-Anregungen in einem zweiatomigen Molekül bei Lichtabsorption (VS), Röntgen-Absorption (RS) und ESCA. — — Besetzte Orbitale, - - - - virtuelles Orbital.

le MOs, die im Grundzustand des Moleküls unbesetzt sind, aber zur Beschreibung von angeregten Elektronen dienen können.

Bei der üblichen *Absorptionsspektroskopie mit sichtbarem und ultraviolettem Licht* werden Elektronen aus den besetzten Valenz-MOs in die unbesetzten MOs gehoben, während man mit der wesentlich energiereicheren Röntgen-Strahlung auch die fester gebundenen Atomrumpfelektronen anregen kann. Und zwar untersucht man mit der *Röntgen-Absorptionsspektroskopie* Übergänge in die virtuellen MOs, mit *ESCA* Übergänge ins Kontinuum (s. Abb. 2). Die drei Methoden vermögen daher sowohl miteinander zu konkurrieren als auch einander zu ergänzen.

Da die Rumpf-MOs an einzelnen Atomen lokalisiert sind und ihre Energie-Verschiebung im wesentlichen nur von der mittleren Stärke des Feldes der direkt gebundenen nächsten Nachbaratome abhängt, sind Röntgen-Absorptionsspektroskopie sowie ESCA Sonden für *einzelne Atome im Molekül*. Dabei ist anzumerken, daß man mit der Röntgen-Absorptionsspektroskopie in der Regel eine höhere Auflösung (0.1–0.01 eV) als mit ESCA (1–0.1 eV) erreicht. Insbesondere ist die absolute Genauigkeit der Röntgen-Absorptionsspektroskopie wesentlich besser, da die ESCA-Werte in schwer abzuschätzender Weise durch Kontaktpotentiale, Raumladungen und Fermi-Niveau verschoben sind<sup>[4]</sup>. Darüber hinaus liefert das Röntgen-Absorptionsspektrum Informationen über eine ganze Reihe von *unbesetzten MOs* unterhalb (und z. T. auch oberhalb) der Ionisierungsgrenze und somit zugleich über die Gesamtstruktur des Moleküls, während man mit ESCA nur das Ionisierungspotential (IP) des angeregten Atomrumpfelektrons selbst erhält. Damit stellt ESCA allerdings eine wesentliche Ergänzung zur Röntgen-Absorptionsspektroskopie dar, denn bei Kenntnis des Ionisationspotentials lassen sich die den unbesetzten MOs entsprechenden Röntgen-Absorptionslinien viel leichter zuordnen, was schon bei mittelgroßen Molekülen beträchtliche Schwierigkeiten bereiten kann.

Nichtsdestoweniger sind die Röntgen-Absorptionsspektren wesentlich übersichtlicher als die Valenzelektronen-Absorptionsspektren, und zwar aus zwei Gründen. Zum einen werden bei letzteren die Elektronen aus mehreren dicht beieinander liegenden Valenz-MOs angeregt, sodaß sich mehrere Linien-Serien überlagern und gegenseitig stören. Die Atomrumpf-Niveaus liegen dagegen im allgemeinen energetisch so weit auseinander, daß sich zwei zu verschiedenen Ausgangsniveaus gehörende Linien-Serien im Röntgen-Absorptionsspektrum nicht überlappen. Zum anderen ist die Wechselwirkung von dem (durch die Röntgen-Anregung entstandenen) tiefliegenden Lochzustand mit dem angeregten Elektron verhältnismäßig klein und kann vernachlässigt oder störungstheoretisch einfach in Rechnung gestellt werden, ganz im Gegensatz zum Valenzelektronenspektrum, in dem die Elektronen-Wechselwirkung von überragendem Einfluß ist. Daher ist die *Interpretation* von Röntgen-Absorptionsspektren viel einfacher und gelingt oft ohne Verwendung umfangreicher quantenchemischer Rechnungen, allein mit Hilfe einfacher Modellvorstellungen. Die Nachteile der Röntgen-Absorptionsspektroskopie gegenüber der Valenzelektronen-Absorptionsspektroskopie sollen nicht verschwiegen werden. Wegen der hohen Anregungsenergie bei der Röntgen-Absorption ist bei gleicher relativer Auflösung die absolute Energieauflösung im Röntgen-Absorptionsspektrum 1–2 Größenordnungen schlechter als im Valenzelek-

tronenspektrum. Auch wird das Auflösungsvermögen durch die natürliche Linienbreite begrenzt, die wegen der endlichen Lebensdauer der hochangeregten Zustände häufig 0.1 eV und mehr erreicht. So läßt sich im Röntgen-Absorptionsspektrum die Schwingungsstruktur meist nur bei kleinen Molekülen auflösen. Schließlich ist der apparative Aufwand der Röntgen-Absorptionsspektroskopie sehr groß, während es für Valenzelektronenspektroskopie und ESCA kommerzielle Geräte gibt.

### 3.2. Interpretations-Modelle für Röntgen-Absorptionsspektren

Um Röntgen-Absorptionsspektren von Molekülen für chemische Fragestellungen nutzbringend auswerten zu können, ist es erforderlich, die gemessenen Spektren mit Hilfe einfacher, qualitativer und halbquantitativer Prinzipien und ohne umfangreiche Rechnungen analysieren zu können. Die Modellvorstellungen, die in diesem Zusammenhang wichtig sind, sollen nun kurz aufgezählt werden.

Wie schon erwähnt, ist die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenloch im Atomrumpf und dem angeregten Elektron in der Regel sehr gering, so daß in erster Näherung das *Einelektron-Modell* zur Spektreninterpretation ausreicht, d. h., die elektronischen Übergangsenergien  $h\nu_{ij}$  entsprechen sehr gut den Differenzen eines einheitlichen Satzes von Einelektronen-Orbitalenergien  $\varepsilon_i$  (s. Abb. 3):

$$h \cdot \nu_{ij} = \varepsilon_j - \varepsilon_i \quad (1)$$

Einfache *MO-Vorstellungen* über die virtuellen MOs, die die Endniveaus der Einelektronen-Anregungen darstellen, liefern erste Anhaltspunkte über energetische Lage und Intensität der zu erwartenden Absorptionsbanden. In komplizierteren Fällen müssen semiempirische oder *ab-initio-MO-SCF-Rechnungen* durchgeführt werden.

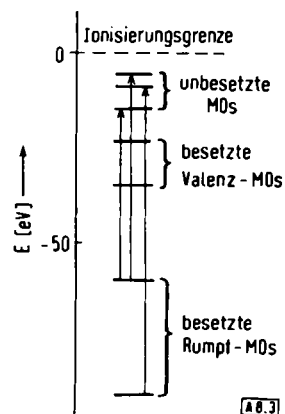


Abb. 3. Elektronische Anregung durch Röntgen-Absorption im Einelektron-Modell.

Die virtuellen MOs können grob in zwei Klassen eingeteilt werden: 1. MOs, die aus den Valenzelektronenschalen der Atome hervorgehen und häufig antibindenden Charakter haben; 2. MOs, die außerhalb der Valenzelektronenschale liegen, sog. Rydberg-Orbitale von nichtbindendem Charakter. Die Valenzelektronenspektren lassen sich, wie oben angedeutet, in der Regel nicht im Einelektron-MO-Modell deuten. Wegen des großen Abstandes der Rydberg-MOs von der Valenzelektronenschale ist dies jedoch für die optischen Rydberg-Spektren schon recht gut möglich. Daher besteht eine enge *Korrela-*

tion zwischen den Rydberg-Spektren verwandter Moleküle im normalen optischen und im Röntgen-Bereich, die zur Deutung ausgenutzt werden kann. Regen wir etwa im CO ein Kohlenstoff-1s-Elektron an, wird der positive C-Kern nicht mehr von zwei, sondern nur noch von einem 1s-Elektron abgeschirmt. In erster Näherung hat es den gleichen Effekt, ob man ein Rumpfelektron entfernt oder die Kernladung am entsprechenden Atom um 1 erhöht. Bei C-1s-Anregung ähnelt also der verbleibende Molekülrumpf des CO dem Rumpf des NO-Moleküls, d. h., das Röntgen-Spektrum des CO und das Valenzelektronenspektrum des NO sollten ähnliche Strukturen aufweisen [(Z+1)-Analogie].

Die anzuregenden Rumpfelektronen halten sich in großer Kernnähe auf. Der Einfluß der chemischen Umgebung auf dies Rumpf-AO hängt im wesentlichen von der absoluten Stärke und der Symmetrie des Feldes ab, das durch die direkt gebundenen Atome in Kernnähe erzeugt wird. Chemische Verschiebungen der Rumpf-orbital-Energie und Aufspaltungen von p- und d-AO-Niveaus können daher recht gut im elektrostatischen Punktladungsmodell (vgl. auch<sup>[4]</sup>) und mit der Ligandenfeldtheorie<sup>[1,2]</sup> behandelt werden.

Zur Abschätzung der Übergangsintensitäten benötigen wir das Verhalten der unbesetzten MOs wieder nur in Kernnähe. Dieses läßt sich in einer Einzentrum-Entwicklung gut durch eines der unbesetzten AOs des betrachteten Atoms beschreiben. Während die energetische Lage der Röntgen-Absorptionsbanden im Eielektron-Modell meist gut verstanden werden kann, weichen die beobachteten Intensitäten teilweise beträchtlich von denen im Eielektron-Modell ab. Die Elektronenwechselwirkung (und bei schwereren Atomen auch die Spin-Bahn-Kopplung) macht sich hier deutlich bemerkbar. Im Rahmen des Einzentrum-Modells können wir diese Effekte einfach so behandeln wie bei Atomen<sup>[13]</sup>.

Für ein Verständnis der räumlichen und energetischen Lage der virtuellen MOs ist neben dem MO- und Ligandenfeld-Modell besonders das Pseudopotential-Modell<sup>[14]</sup> sehr hilfreich. Gemäß dem Pauli-Prinzip müssen die höheren Orbitale auf den tieferen, besetzten MOs orthogonal sein. Dieses quantenmechanische Phänomen verhindert, daß sich das angeregte Elektron dort aufhalten kann, wo sich schon ein Elektron des Moleküls befindet. Das Phänomen kann durch ein Potential beschrieben werden, das dort auf das angeregte Elektron stark abstoßend wirkt, wo die Elektronendichte im Molekül besonders hoch ist. Dies Potential heißt Besetzungsverbot- oder Pseudopotential. (Der mit dem Pauli-Prinzip zusammenhängende Abstoßungseffekt, der dem Überlappungsquadrat zweier besetzter Orbitale proportional ist, hat nichts mit der elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung zu tun und ist in der Regel viel bedeutender als letztere<sup>[15]</sup>.)

Wie oben erwähnt, kommen für den Endzustand des angeregten Elektrons vornehmlich a) antibindende Valenz-MOs und b) nichtbindende Rydberg-MOs in Frage. Von nichtbindendem Charakter sind auch die Atomrumpforbitale, die die Ausgangsniveaus der Eielektronen-Anregungen darstellen. Bei Übergängen in nichtbindende Rydberg-MOs (Klasse b) ändert sich also an den Bindungsverhältnissen wenig, so daß wir scharfe Absorptionslinien vom 0-0-Typ erwarten. Im Gegensatz dazu werden bei Anregung in antibindende Valenz-MOs (Klasse a) Bindungen geschwächt und verlängert. Die Form der Absorptionsbanden wird dann stark von vibratorischen Effekten bestimmt (Franck-Condon-Modell). Bei hochsymme-

trischen Molekülen müssen wir zusätzlich den Jahn-Teller-Effekt berücksichtigen<sup>[16]</sup>.

## 4. Anwendungs-Beispiele der Röntgen-Absorptionsspektroskopie

### 4.1. Energie-Standards für ESCA-Messungen

Wie schon erwähnt, ist es schwierig, mit der ESCA-Methode genaue absolute Energiewerte zu erhalten. Am besten ist es, man setzt dem zu untersuchenden Gas ein Referenz-Gas zu, dessen Ionisierungspotential genau bekannt ist. Dafür sind Edelgase geeignet, von denen genaue Röntgen-Absorptionsspektren aufgenommen worden sind (z. B.<sup>[17,18]</sup>). In Abbildung 4 findet sich ein Röntgen-Absorptionsspektrum von Argon

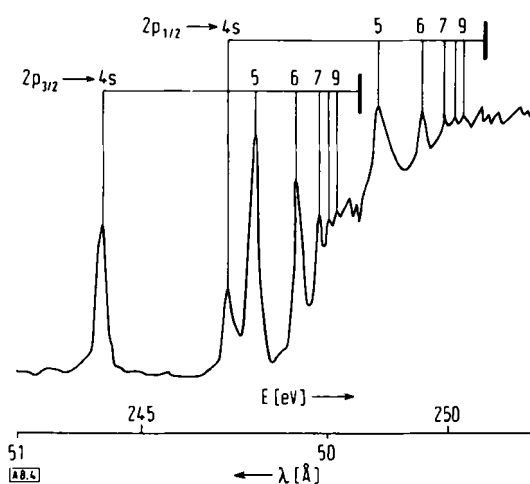


Abb. 4. Ar 2p-Röntgen-Absorptionsspektrum [17, 19].

im Bereich um 250 eV Anregungsenergie<sup>[17]</sup>. Die Linien entsprechen Übergängen eines 2p<sub>1/2</sub>- bzw. eines 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfelektrons in die unbesetzten ns-Rydberg AOs<sup>[19]</sup>. Die Energien der Rydberg-Orbitale lassen sich mit hoher Genauigkeit durch die „Rydberg-Formel“ darstellen:

$$\epsilon_n = 13.605 / (n - \delta)^2 \text{ [eV]} \quad (2)$$

wobei  $\delta$  eine empirische Konstante ist. Gemäß Gl. (1) sollten sich dann die gemessenen Energien  $\Delta E_n$  der Absorptionslinien durch die Formel

$$\Delta E_n = BE_{2p} - \epsilon_n \quad (2a)$$

reproduzieren lassen, wenn die beiden Parameter  $\delta$  und  $BE_{2p}$  geeignet gewählt sind.  $BE_{2p}$  ist dabei die gesuchte Ionisierungsenergie eines 2p-Elektrons, auch 2p-Bindungs-Energie genannt. Tabelle 1 zeigt ein Beispiel.

Auf diese Weise ist es möglich, Rumpfelektronen-Bindungsenergien (= Ionisationspotentiale) durch Extrapolation von Röntgen-Absorptions-Rydberg-Serien mit einer Genauigkeit von ca.  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  zu bestimmen.

### 4.2. Rumpfelektronen-Bindungsenergien von Molekülen, Ladungsverteilungen

Bei Molekülen sind die Rydberg-Spektren entsprechend der verminderten Symmetrie komplizierter als bei Atomen. Vor-

aussetzung für eine extrapolatorische Bestimmung von Ionisationspotentialen aus Röntgen-Spektren ist natürlich, daß die gemessenen Linien richtig zugeordnet werden können. Ohne Schwierigkeiten gelingt das, wenn ein  $(Z+1)$ -analoges Valenzelektronen-Rydberg-Spektrum bekannt ist. Als Beispiel vergleichen wir in Tabelle 2 das C1s-Röntgen-Absorptionsspektrum des CO<sup>[20]</sup> mit dem Valenzelektronen-Rydberg-Spektrum des NO<sup>[21]</sup>.

Tabelle 1. 2p-Anregungen im Röntgen-Absorptionsspektrum von Argon-Gas.  $\Delta E_n$  = Anregungsenergie.

Ausgangs-Niveau:	2p <sub>3/2</sub>		2p <sub>1/2</sub>	
	gemessen	ber. mit $\delta = 2.15$ und $BE = 248.53 \text{ eV}$	gemessen	ber. mit $\delta = 2.15$ und $BE = 250.57 \text{ eV}$
End-Niveau:	$\Delta E_n [\text{eV}]$		$\Delta E_n [\text{eV}]$	
4s	244.42	244.55	246.47	246.59
5s	246.89	246.86	248.93	248.90
6s	247.61	247.61	249.65	249.65
7s	247.94	247.95	249.99	249.99
8s	248.13	248.13	250.18	250.17
9s	248.25	248.24	250.28	250.28

Die Rydberg-Spektren im Röntgen-Bereich und im normalen UV korrespondieren also auf etwa 0.1 eV genau. Die so zugeordneten Röntgen-Absorptions-Rydberg-Serien lassen sich wie im Fall der Atome extrapolieren. Man erhält hier für die C1s-Bindungsenergie  $293.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ . Praktisch den gleichen Wert für das C1s-Ionisationspotential erhält man auch, wenn man die mittlere Energiedifferenz aus der letzten Spalte der Tabelle 2 zum Valenzelektronen-Ionisationspotential des NO addiert:  $293.3 \pm 0.1 \text{ eV}$ . Auf analoge Weise wurde das N1s-Ionisationspotential des N<sub>2</sub>-Moleküls aus seinem Röntgen-Spektrum erhalten:  $409.5 \pm 0.1 \text{ eV}$ <sup>[22]</sup>.

Tabelle 2. C1s-Anregungen des CO und Rydberg-Niveaus des NO.

Röntgen-Spektrum des CO [a] Linien-Energien [eV]	Rydberg-Orbital [b]	Rydberg-Spektrum des NO [21] Anregungsenergie [eV]	Energie-Differenz
289.4 <sub>3</sub>	3s	5.48	283.9 <sub>5</sub>
289.7 <sub>4</sub>	3s*	5.77	283.9 <sub>7</sub>
290.0 <sub>5</sub>	3s**	6.06	283.9 <sub>9</sub>
290.3 <sub>1</sub>	3p <sub>x</sub>	6.49	283.8 <sub>2</sub>
290.5 <sub>7</sub>	3p <sub>y</sub> , 3p <sub>z</sub> *	6.61, 6.79	283.8 <sub>7</sub> $\pm 0.09$
290.8 <sub>8</sub>	3p <sub>z</sub> *	6.89	283.9 <sub>4</sub>
291.6 <sub>2</sub>	4s	7.55	284.0 <sub>7</sub>
291.8 <sub>6</sub>	3d, 4s*	7.78, 7.84	284.0 <sub>5</sub> $\pm 0.03$
292.1 <sub>0</sub>	4p <sub>x,y</sub> , 3d*	7.97–8.07	284.0 <sub>8</sub> $\pm 0.05$
292.3 <sub>9</sub>	4p <sub>z</sub> , 5s	8.26–8.33	284.0 <sub>9</sub> $\pm 0.04$

[a] Die Energien wurden dem Spektrum in [20] entnommen.

[b] \* bzw. \*\* bedeutet, daß der Endzustand einfach bzw. zweifach schwingungangeregt ist.

In den Röntgen-Spektren einer größeren Anzahl weiterer Moleküle konnten ebenfalls Rydberg-Linien aufgelöst werden. In allen diesen Fällen sind jedoch keine  $(Z+1)$ -analogen Valenzelektronen-Spektren bekannt. Uns gelang es trotzdem, unter Verwendung qualitativer Modellvorstellungen, die z. T. durch ab-initio-SCF-Rechnungen gestützt wurden<sup>[23]</sup>, die Röntgen-

Absorptions-Rydberg-Spektren der meisten Moleküle zuzuordnen, wenn auch nicht immer mit letzter Sicherheit<sup>[23–26]</sup>. Unsere Zuordnungen der Spektren<sup>[23, 26]</sup> weichen teilweise von denen in den experimentellen Originalarbeiten ab, doch ist es beruhigend, daß die durch Extrapolation erhaltenen Bindungsenergien davon wenig beeinflusst werden. (Eine Ausnahme stellt H<sub>2</sub>S dar<sup>[23]</sup>.)

Selbst wenn die in der Regel schwachen Rydberg-Anregungen nicht mehr aufgelöst oder überhaupt nicht mehr beobachtet werden konnten, ist es möglich, gewisse Aussagen über die Rumpfelektronen-Bindungsenergien zu erhalten. Beispielsweise kann man aus dem gut aufgelösten S2p-Spektrum des SF<sub>6</sub> die Energien der beiden tiefsten unbesetzten Valenz-MOs zu  $-8.5 \text{ eV}$  und  $-3.3 \text{ eV}$  entnehmen<sup>[26]</sup>. Im S1s-Spektrum werden Linien bei 2481 eV und 2486 eV gemessen, aber keine Rydberg-Serien<sup>[27]</sup>. Aus diesen Daten ergibt sich die S1s-Bindungsenergie zu  $2489.1/2 \text{ eV}$ .

Auf diese und ähnliche Weise vom Autor aus experimentellen Spektren hergeleiteten Rumpfelektronen-Bindungsenergien sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Unsicherheit besteht jeweils in der letzten Dezimalstelle. Die Resultate sind mit verlässlichen ESCA-Daten verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend außer bei CO und GeH<sub>4</sub>, wo sich Differenzen von 3 bzw. 5 eV ergeben, die weit außerhalb der erwarteten Genauigkeit der Methoden liegen.

Aus den chemischen Verschiebungen der Ionisationspotentiale von Atomen in verschiedenen Molekülen lassen sich die Ladungen an diesen Atomen herleiten, was Siegbahn und Nordling<sup>[4]</sup> ausführlich diskutierten. In der Regel ist ein einfaches elektrostatisches Modell ausreichend. Dazu numerieren wir die Atome eines  $(N+1)$ -atomigen Moleküls durch, wobei wir dem zu ionisierenden Atom die Nummer 0 zuordnen. Eine Partialladung von  $+q_i$  Elementareinheiten am Atom i im Abstand  $R_i$  vom Atom 0 erhöht nach dem Coulomb-Gesetz die Ionisationspotentiale (IP) des Atoms 0 um  $\Delta IP = e^2 \cdot q_i / R_i$ . Aus Elektroneutralitätsgründen muß am Atom 0 in der Valenzschale gerade die Partialladung  $\sum_{i=1}^N q_i$  fehlen. Hat nun die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Valenzelektron v des Atoms 0 und dem zu ionisierenden Rumpfelektron r den Wert  $J_{vr}$ , so ist also das molekulare Ionisationspotential des Atoms 0 gegenüber einem freiem Atom um

$$\Delta IP = 27.2 \text{ eV} \cdot \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{R_i} - J_{vr} \right) \cdot q_i$$

chemisch verschoben.

Beispielsweise ist im freien Xenon das Ionisationspotential ( $\text{Xe } 4d_{5/2}$ ) = 67.55 eV, aber im XeF<sub>2</sub> beträgt es 70.4 eV (s. Tabelle 3), d. h.  $\Delta IP = 2.85 \text{ eV}$ . Mit  $R_1 = R_2 = \text{Xe} - \text{F} = 3.75 \text{ Bohr}$ ,  $J_{4d, 5p} = 0.43$  und der Annahme gleicher Ladung auf beiden Fluoratomern erhält man  $q_1 = q_2 = -1/3$ , d. h., die Ladungsverteilung im XeF<sub>2</sub> kann durch  $\text{F}^{-1/3} - \text{Xe}^{+2/3} - \text{F}^{-1/3}$  beschrieben werden<sup>[46]</sup>.

### 4.3. Eigenschaften von Radikalen

#### 4.3.1. Das Radikal CF

Im vorigen Abschnitt hatten wir das Valenzelektronenspektrum des NO herangezogen, um Aussagen über das C1s-Spektrum des CO zu gewinnen, und zwar bezüglich der Zuordnung

der gemessenen Banden. Umgekehrt wollen wir nun aus dem O1s-Spektrum des CO Aussagen über das CF-Radikal ableiten.

In Abbildung 5a findet sich das entsprechende experimentelle Spektrum<sup>[20]</sup> mit einer Zuordnung des Autors<sup>[47]</sup>, in Abbildung 5b ein schematisches Potentialkurvendiagramm. Die

– wegen der gegenüber dem O-Atom erhöhten effektiven Kernladung von O<sup>+</sup> bzw. F – um wenige Prozent kleiner sein als im CO. Die erste Linie<sup>[47]</sup> im CO-Spektrum entspricht dem Übergang des O1s-Elektrons in das tiefste unbesetzte MO von antibindendem  $\pi^*$ -Typ. Das entsprechend angeregte CO-Molekül wird daher einen etwas aufgeweiteten Gleichge-

Tabelle 3. Rumpfelektronen-Bindungsenergien (IP) einiger Moleküle.

Atom	Rumpf-AO	Molekül	Röntgen-Absorptions-spektrum	IP [eV]	ESCA-Wert
B	1s	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	[36]	197	166.5 [68]
		BCl <sub>3</sub>	[34, 36]	199	199.8 [68]
		BF <sub>3</sub>	[34, 36]	203 1/2	202.8 [68]
C	1s	sp <sup>3</sup> -KWS [a]	[28]	290 <sub>6</sub>	290.3–290.8 [39, 40]
		sp <sup>2</sup> -KWS [a]	[28]	291 <sub>0</sub>	290.4–290.6 [39]
		CO [b]	[20]	293.3	296.2 [42]
N	1s	N <sub>2</sub>	[22]	409.5	409.9 [41]
		NF <sub>3</sub>	[35]	414	
O	1s	CO [b]	[20]	539.8	542.6 [42]
		CO <sub>2</sub>	[28]	541 1/2	540.8 [41][c]
		O <sub>2</sub>	[20]	543 1/2	543.1, 544.2 [41]
F	1s	BF <sub>3</sub>	[35]	697	694.8 [68]
		SiF <sub>4</sub>	[29]	695	
		SF <sub>6</sub>	[43]	696	694.6 [41]
Si	1s	SiCl <sub>4</sub>	[31]	1850	
	2s	SiH <sub>4</sub>	[37]	156 1/2	
		SiCl <sub>4</sub>	[30]	160	
		SiF <sub>4</sub>	[29]	161	
	2p <sub>3/2</sub> 2p <sub>1/2</sub>	SiH <sub>4</sub>	[37]	106.8 (107.4)	107.1 [40]
		Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	[30]	107	105.8 [40]
		SiCl <sub>4</sub>	[30]	110	110.2 [40]
		SiF <sub>4</sub>	[29, 37]	113	111.5 [40]
P	2s	PH <sub>3</sub>	[37]	194	
	2p <sub>3/2</sub> 2p <sub>1/2</sub>	PH <sub>3</sub>	[37]	137.0 (137.9)	
S	1s	H <sub>2</sub> S	[27]	2477 1/2	
		SOF <sub>2</sub>	[38]	2485	
		SF <sub>6</sub>	[27]	2489 1/2	
	2s	SF <sub>6</sub>	[45]	245	244.7 [41]
	2p <sub>3/2</sub> 2p <sub>1/2</sub>	H <sub>2</sub> S	[32, 37]	170.4 (171.6)	170.2 (171.5) [41]
		CS <sub>2</sub>	[38]	171 (172)	169.8 (171.1) [41]
		SO <sub>2</sub>	[38]	175 (176)	174.8 (176.1) [41]
		SF <sub>6</sub>	[20]	180.6 (181.8)	180.4 (181.7) [41]
Cl	2p <sub>3/2</sub> 2p <sub>1/2</sub>	HCl	[37]	207.4 (209.0)	
		BCl <sub>3</sub>	[34]	207	207.0 [68]
Ge	3p <sub>3/2</sub> 2p <sub>1/2</sub>	GeH <sub>4</sub> [b]	[37]	128 1/2 (133 1/2)	123.7 [40]
Te	4d <sub>5/2</sub> 2p <sub>3/2</sub>	Te <sub>2</sub>	[33]	48 (49 1/2)	
I	4d <sub>5/2</sub> 2p <sub>3/2</sub>	I <sub>2</sub>	[24]	57.2 (58.9)	
Xe	4p <sub>3/2</sub>	XeF <sub>2</sub>	[25]	148.4	
		XeF <sub>4</sub>	[25]	151.0	
	4d <sub>5/2</sub> 2p <sub>3/2</sub>	XeF <sub>2</sub>	[25]	70.4 (72.4)	70.5 (72.5) [46]
		XeF <sub>4</sub>	[25]	72.9 (74.8)	73.0 (75.0) [46]

[a] KWS = Kohlenwasserstoffe.

[b] Unbefriedigende Übereinstimmung zwischen Röntgen-Absorptions- und ESCA-Wert, eventuell durch ungenaue Eichung des XUV-Spektrometers verursacht.

[c] Der neuere ESCA-Wert von Johansson [69] von 541.3 eV stimmt mit unserem IP besser überein.

Anregung eines O1s-Elektrons in Rydberg-MOs oder ins Ionisationskontinuum dürfte Kraftkonstante und Länge der Bindung nur unwesentlich verändern. Allenfalls könnte z. B. der Gleichgewichtsabstand im CO<sup>+</sup> wie im (Z + 1)-analogen CF<sup>+</sup>

wichts-Kernabstand und eine verminderte Kraftkonstante aufweisen, desgleichen das CF-Molekül in seinem Grundzustand. Das Maximum entspricht ungefähr dem vertikalen Übergang (s. Abb. 5b), der gemäß dem Franck-Condon-Modell um den

Betrag  $\epsilon \approx \Delta^2/5.8 \text{ h}\nu$  gegenüber dem 0-0-Übergang zu höheren Energien verschoben ist ( $\Delta$  = Halbwertsbreite des Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$ ;  $h\nu$  = Schwingungsquant). Schließlich ist

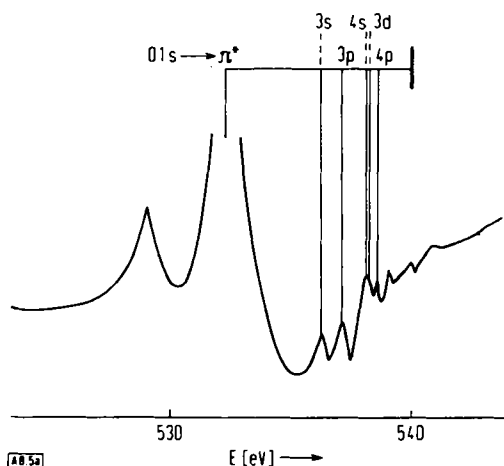


Abb. 5a. O1s-Röntgen-Absorptionsspektrum von CO [20].

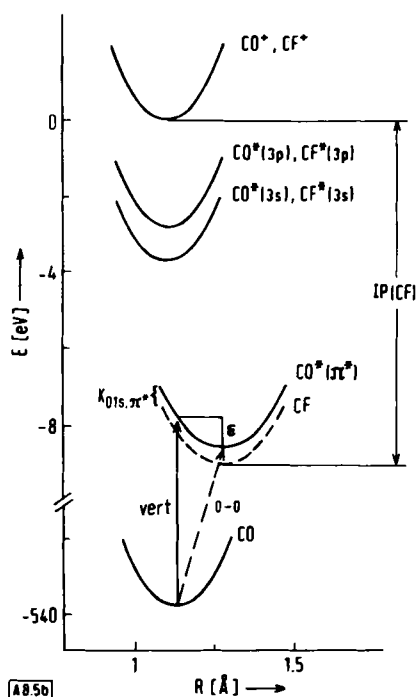


Abb. 5b. Potentialkurvendigramm (schematisch) von CO (bei Rumpfelektron-Anregung) und CF (bei Valenzelektron-Anregung).

noch zu berücksichtigen, daß der  $^2\Pi$ -Grundzustand des CF-Moleküls energetisch dem Mittel von  $^1\Pi$ - und  $^3\Pi$ -Zustand des ( $O1s \rightarrow \pi^*$ )-angeregten CO-Moleküls entspricht und also um den Wert des Austauschintegrals  $K_{O1s, \pi^*}$  unter dem beobachteten  $^1\Pi$ -CO-Zustand liegt. Damit erhält man folgende Aussagen über das Radikal CF:

1. Das Ionisierungspotential liegt bei 9 eV. Dadurch werden die Werte von Carroll<sup>[48]</sup> (8.9 eV), Berkowitz<sup>[49]</sup> und Wahl<sup>[51a]</sup> (9.2 eV) bestätigt, während die höheren Werte anderer Autoren<sup>[50]</sup> im Bereich von 9.6 bis 13.8 eV zu verwerfen sind. 2. Ein Gleichgewichtsabstand von 1.3 Å und eine 1. Anregungsenergie in den tiefsten Rydberg-Zustand (3s) von  $5^{1/3}$  eV sind in

Einklang mit spektroskopischen Messungen<sup>[48, 51]</sup> und theoretischen Rechnungen<sup>[51a]</sup>. 3. Höhere Rydberg-Anregungen werden bei 6.2 eV (3p), 7.2 eV (4s), 7.4 eV (3d), 7.7 eV (4p) etc. vorausgesagt. Bei dem kürzlich von Mathews<sup>[70]</sup> gemessenen Bandensystem bei 6.4 eV handelt es sich in der Tat um den  $3p\pi^2\Pi$ -Rydberg-Zustand.

#### 4.3.2. Das Radikal OF

Aus dem O1s-Spektrum des  $O_2$  sollten sich Aussagen über das wenig bekannte OF-Radikal gewinnen lassen. Das Spektrum des Sauerstoffs ist theoretisch besonders interessant, da hier der erste und bisher einzige Fall vorliegt (mit Ausnahme des homologen  $Te_2$ <sup>[33]</sup>), in welchem die Elektronenwechselwirkung nicht nur die Intensitäten, sondern ganz wesentlich auch die Lagen der Linien beeinflusst, so daß die Interpretation des Spektrums im Einelektron-Modell nicht mehr gelingt.

Dem angeregten O1s-Elektron stehen in der Valenzschale des  $O_2$ -Moleküls das halbbesetzte  $\pi_g$ -MO sowie das stark antibindende  $\sigma_u^*$ -MO zur Verfügung. Die ( $O1s \rightarrow \pi_g$ )-Anregung führt zur Elektronenkonfiguration ( $1s^1 \dots \pi_g^3$ ), zu der die vier  $^1,^3\Pi_{g,u}$ -Molekülzustände gehören, von denen aber aufgrund der Auswahlregeln vom  $^3\Sigma_g^-$ -Grundzustand des  $O_2$  aus nur der  $^3\Pi_u$ -Zustand optisch erreichbar ist. Von den 16 zur Konfiguration ( $1s^1 \dots \pi_g^2 \sigma_u^*$ ) gehörenden Zuständen sind nur die bei-

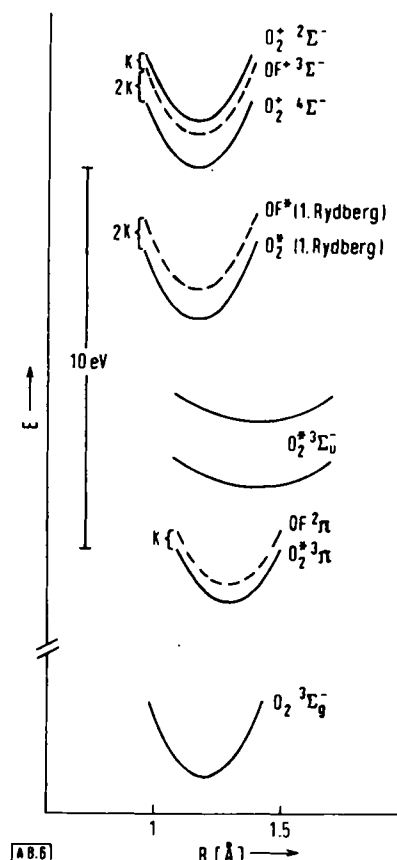


Abb. 6. Potentialkurvendigramm (schematisch) von  $O_2$  (-----) und OF (-----).

den  $^3\Sigma_u^-$ -Zustände – die sich in der Kopplung der vier Elektronenspins unterscheiden – erreichbar. Falls Mehrelektronen-Anregungen keine Rolle spielen sollten, wären die drei erwähnten Übergänge die einzigen Nicht-Rydberg-Anregungen, die

im Röntgen-Absorptionsspektrum des  $O_2$  auftreten sollten. Tabelle 4 enthält neben den gemessenen Energien die entsprechende Zuordnung der Linien, die sich mit den Energien und Intensitäten des Röntgen-Spektrums<sup>[26]</sup> wie mit den Ionisationspotentialen aus ESCA-Messungen (s. Tabelle 3) in Einklang befindet.

Nach diesen Angaben wurde in Abbildung 6 ein Potentialkurvendiagramm von  $O_2$  gezeichnet, in das dann Potentialkurven des OF eingetragen wurden. Der Abbildung entnehmen wir ein adiabatisches Ionisationspotential von 12 eV und ein vertikales Ionisationspotential von  $12\frac{1}{2}$  eV. Wahl et al.<sup>[52]</sup> haben eine ab-initio-Berechnung des CF-Moleküls durchgeführt. Danach sowie nach Diskussion mehrerer experimenteller Resultate schlagen sie für  $IP_{vert}$  den Wert 13.1 eV vor. Dieser Wert erscheint etwas hoch, während die Abschätzung von Price et al.<sup>[53]</sup> mit  $IP_{ad}=12.2$  eV gut mit unserem Wert korrespondiert. Die erste Rydberg-Anregung des CF sollte im Bereich von  $7\frac{2}{3}$  eV auftreten.

Tabelle 4. O1s-Spektrum von  $O_2$ .

Linien-Energie [eV]	Zuordnung
531.9	$(1s^2 \dots \pi^2)^3 \Sigma_g^- \rightarrow (1s^1 \dots \pi^3)^3 \Pi_u$
534.9	$\rightarrow (1s^1 \dots [\pi^2 \sigma^{*4} \Sigma^-])^3 \Sigma_u^-$
536.6 <sub>s</sub>	$\rightarrow (1s^1 \dots [\pi^2 \sigma^{*2} \Sigma^-])^3 \Sigma_u^-$
539.7	$\rightarrow (1s^1 \dots \pi^2 \cdot 3s, p)$
541.9	$\rightarrow (1s^1 \dots \pi^2 \cdot \text{höhere Rydberg-MOs})$

#### 4.3.3. Das Radikal ArH

In Abbildung 7 findet sich das Cl2p-Absorptionsspektrum von HCl<sup>[37]</sup>. Neben den eingetragenen Rydberg-Linien erkennt man noch eine sehr breite Bande bei 200–204 eV, die vom Übergang ins antibindende  $\sigma^*$ -MO herrührt<sup>[23]</sup>. Ist die entsprechende Potentialkurve durch  $V(R)$  gegeben, läßt sich im Rahmen des halbklassischen Franck-Condon-Modells der Absorptionskoeffizient  $\mu$  als Funktion der Anregungsenergie  $E$  parametermäßig darstellen durch

$$\mu = \frac{\text{const} \cdot E}{\exp(M \cdot \omega / \hbar \cdot (R - R_0)^2 \cdot E'(R))}$$

$$E = V(R) - M/2 \cdot \omega^2 \cdot (R - R_0)^2$$

wobei  $M$ ,  $\omega$  und  $R_0$  reduzierte Masse, Schwingungsfrequenz bzw. Gleichgewichtsabstand von HCl sind und  $E'$  die Ableitung  $dE/dR$  bedeutet. Durch Anpassung von  $\mu$  an die gemessene Kurve läßt sich  $V(R)$  bestimmen.

Das Resultat ist in Abbildung 8 eingetragen. Das  $(Z+1)$ -Analogon dieses abstoßenden Zustands ist ArH im Grundzustand, dessen Potentialkurve für die Interpretation von molekularen Stoßexperimenten mit H und  $H_2$  in angeregten Zuständen von Interesse ist. Zum Vergleich sind in Abbildung 8 mehrere Potentialkurven des ArH-Systems angegeben, die Vasudevan durch quantenchemische ab-initio-Rechnungen<sup>[23a]</sup> bestimmt hat.

#### 4.3.4. Die Radikale $NH_4$ und $PH_4$

Als letztes Beispiel wollen wir die neutralen Radikale der Onium-Ionen diskutieren. Im Gegensatz zu den Ionen ist über die Radikale kaum etwas bekannt. Beispielsweise konnte

noch nicht einmal die Existenzmöglichkeit von  $H_3O$  und  $NH_4$  eindeutig abgeklärt werden<sup>[54]</sup>.  $PH_4$  wurde kürzlich erstmalig identifiziert, allerdings nicht als freies Molekül, sondern in einer Krypton-Matrix eingefangen<sup>[55]</sup>.

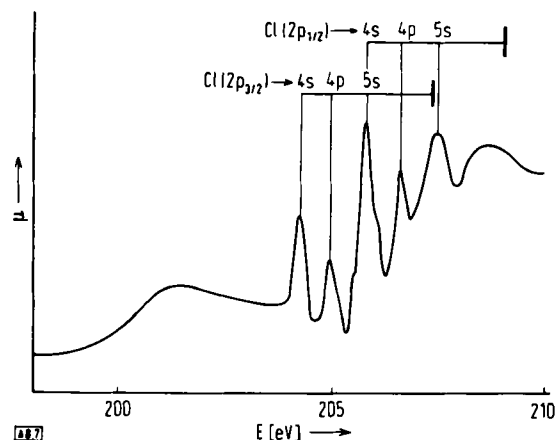


Abb. 7. Cl2p-Röntgen-Absorptionsspektrum von HCl [23, 37].

Mit der Röntgen-Absorptionsspektroskopie an den stabilen Molekülen  $CH_4$ ,  $SiH_4$ ,  $NH_3$  und  $PH_3$  ist es nun möglich, einige Aussagen über die  $(Z+1)$ -analogen Radikale  $NH_4$ ,  $PH_4$ ,  $OH_3$  bzw.  $SH_3$  zu gewinnen<sup>[23]</sup>. Danach dürften die genannten

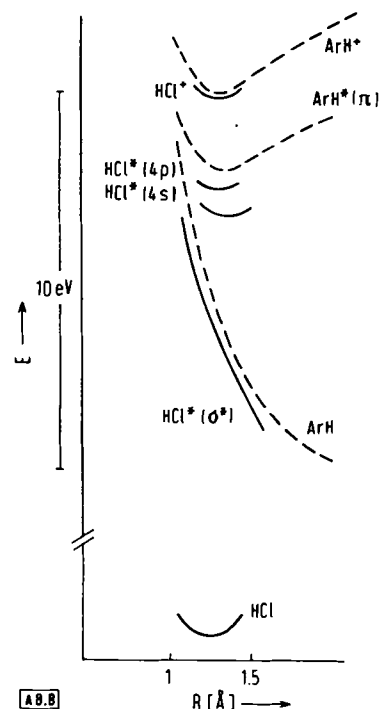


Abb. 8. Energien von HCl bei  $Cl2p_{3/2}$ -Anregung nach röntgen-absorptions-spektroskopischen Daten (---) und ab initio berechnete Potentialkurven von ArH (----) (nach Vasudevan [23a]).

Spezies gegenüber H-Abspaltung um ca.  $\frac{1}{2}$  eV thermodynamisch instabil sein, während  $ClH_2$  noch wesentlich instabiler ist.

Wenn sich  $PH_4$  trotzdem nachweisen ließ, könnte das durch eine Aktivierungsbarriere des Zerfalls von einigen kcal/mol



ermöglicht sein, wie sie theoretisch für  $\text{H}_2\text{O}$  vorausgesagt wurde<sup>[65]</sup>. Nach dem Röntgen-Absorptionsspektrum des  $\text{SiH}_4$  würde man für das metastabile  $\text{PH}_4$  mit einem Kernabstand von  $\approx 1.7 \text{ \AA}$  und einem Ionisationspotential von knapp  $5 \text{ eV}$  eine langwellige elektronische Absorptionsbande im Infraroten bei  $1\text{--}1.5 \mu\text{m}$  sowie weitere Banden vom Rydberg-Typ im Violett mit  $\lambda < 450 \text{ nm}$  erwarten, die zur weiteren Identifizierung des  $\text{PH}_4$  herangezogen werden könnten.

Nach älteren Röntgen-Absorptionsmessungen von Chun<sup>[28]</sup> an  $\text{CH}_4$  wäre für  $\text{NH}_4$  eine merkliche Stabilität ( $\approx 1 \text{ eV}$ ) sowie ein Ionisationspotential von ca.  $5\frac{1}{2}\text{--}6 \text{ eV}$  zu erwarten gewesen, was auch der Anschauung von Melton und Joy<sup>[66]</sup> entsprochen hätte. Eine spätere Messung von Chun<sup>[56]</sup> an  $\text{CH}_4$ , die inzwischen durch theoretische Rechnungen bestätigt wurde<sup>[67]</sup>, liefert dagegen um fast  $2 \text{ eV}$  kleinere Werte:  $\text{NH}_4$  ist danach thermodynamisch (d.h. nicht unbedingt auch kinetisch) instabil, das adiabatische Ionisationspotential beträgt ca.  $4 \text{ eV}$ . Dies ist mit Rechnungen von Bishop an  $\text{NH}_4$ <sup>[54]</sup> in Einklang.

#### 4.4. Elektronische und geometrische Struktur von Molekülen

##### 4.4.1. Xenonhexafluorid

Das  $\text{XeF}_6$ -Molekül ist ein interessanter Testfall für Modellvorstellungen zur Voraussage von Molekülgeometrien. Näherungsweise läßt sich  $\text{XeF}_6$  durch die ionische Struktur  $\text{Xe}^{6+}\text{F}_6^{-}$  beschreiben. Nach dem LCAO-MO-Modell liegen dann die beiden am Zentralatom verbliebenen einsamen Valenzelektronen in der totalsymmetrischen Konfiguration  $(5s)^2(5p)^0$  vor, und man erwartet für  $\text{XeF}_6$  eine exakt oktaedrische  $\text{O}_h$ -Geometrie (s. Abb. 9a). Im Gegensatz dazu sagt das Modell der Elektronenpaarabstoßung<sup>[15b]</sup> eine sehr stark verzerrte Geometrie voraus, bei der das einsame Elektronenpaar durch ein doppelt besetztes s-p-Hybridorbital zu beschreiben wäre:  $(5sp)^2$  (s. Abb. 9b).

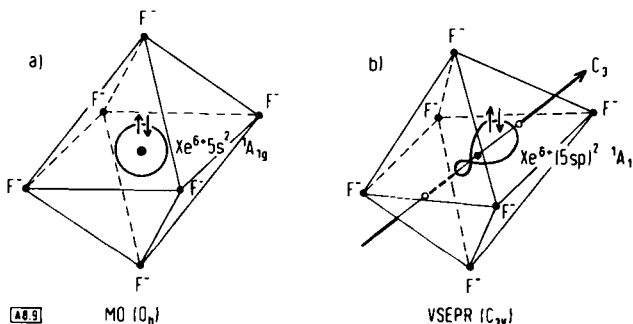


Abb. 9. Geometrie und Elektronenstruktur von  $\text{XeF}_6$ , a) nach dem MO-Modell und b) nach dem Modell der Elektronenpaar-Abstoßung (VSEPR).

Am gasförmigen  $\text{XeF}_6$  wurden umfangreiche Strukturuntersuchungen mittels Elektronenbeugung vorgenommen<sup>[57]</sup>. Die Meßresultate sind aber nicht einfach zu deuten. Jedenfalls kann die mittlere Symmetrie von  $\text{XeF}_6$  nicht  $\text{O}_h$  sein. Die beiden wahrscheinlichsten Deutungsmöglichkeiten sind die folgenden:

a) Im Prinzip liegt eine Elektronenkonfiguration des Typs von Abbildung 9a vor. Die Wechselwirkung mit einer energetisch wesentlich höher liegenden Konfiguration vom Typ der Abbildung 9b hat jedoch zur Folge, daß die asymmetrischen Schwingungsmoden des  $\text{XeF}_6$ -Oktaeders extrem weich, anharmonisch und miteinander verkoppelt werden, was dazu führt,

daß das Molekül um die  $\text{O}_h$ -Symmetrie schwingt, sich aber die weitaus meiste Zeit in asymmetrisch verzerrten Geometrien aufhält.

b) Der tiefste elektronisch angeregte Zustand eines  $\text{Xe}^{6+}$ -Ions ist ein  $(5s)^1(5p)^1$ -Triplet. Gemäß den drei zueinander senkrechten, in der  $\text{O}_h$ -Symmetrie gleichwertigen p-Orbitalen ist dieser Zustand räumlich dreifach entartet. Bei Verzerrung der Oktaedergeometrie wird diese Entartung durch Aufspaltung aufgehoben, wobei ein Spaltterm energetisch günstiger wird (Jahn-Teller-Effekt). Es könnte nun sein<sup>[58]</sup>, daß dieser elektronische Tripletzustand mit stark verzerrter Geometrie nur noch ca.  $1 \text{ kcal/mol}$  über dem oktaedrischen  $5s^2$ -Singulettzustand liegt (s. Abb. 10), sodaß ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen zwei elektronisch-geometrischen Isomeren resultiert.

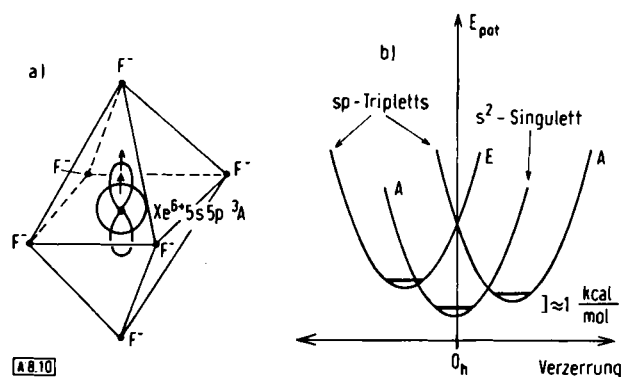


Abb. 10. a) Geometrie von  $\text{XeF}_6$  im tiefsten Triplet-Zustand; b) schematisches Potentialkurvendiagramm von  $\text{XeF}_6$  (nach Goodman et al. [58]).

Während gewisse Hysterese-Erscheinungen in den UV- und Raman-Spektren<sup>[58]</sup> für die Möglichkeit b sprechen, sind alle übrigen Meßresultate (Messung von elektrischem und magnetischem Moment<sup>[59]</sup>; IR-, Raman- und UV-Spektren<sup>[58]</sup>) mit beiden Deutungen verträglich<sup>[26]</sup>.

Nun ist nach Deutung a entsprechend Abbildung 9a die 5s-Schale doppelt besetzt, während nach Deutung b die 5s-Schale im thermisch bevölkerten  $5s5p$ -Zustand ein Loch aufweist. Also sollte nur bei Vorliegen des Falles b ein Elektronenübergang  $4p \rightarrow 5s$  im Röntgen-Spektrum meßbar sein. Andere Anregungen eines  $\text{Xe}4p$ -Elektrons scheiden grundsätzlich aus: Übergang ins 5p-AO ist nach den spektroskopischen Auswahlregeln verboten, Übergänge in die höheren Orbitale vom Rydberg-Typ wie 3d, 6s etc. sind nach dem Pseudopotential-Modell extrem schwach<sup>[44]</sup>. Zur Entscheidung zwischen den Fällen a und b haben wir die Röntgen-Absorption des  $\text{XeF}_6$  im  $150 \text{ eV}$ -Bereich untersucht<sup>[60]</sup>, aber keinerlei  $\text{Xe}4p$ -Anregung feststellen können. Daher halten wir es für wahrscheinlicher, daß  $\text{XeF}_6$  in der Gasphase als einheitliche Spezies mit annähernder  $\text{O}_h$ -Symmetrie entsprechend dem MO-Modell vorliegt und extrem große Deformationsschwingungen in Richtung auf die vom VSEPR-Modell vorhergesagte Geometrie erleidet, als daß es sich um ein Isomergemisch handelt.

##### 4.4.2. Ligandenfeldaufspaltung von Rumpforbitalen

Werden Übergangsmetall-Atome in Moleküle, speziell Komplex-Moleküle, eingebaut, wird die fünffache Entartung der d-Orbitale durch die Ligandenfeldaufspaltung aufgehoben. Der gleiche Effekt sollte im Prinzip auch bei den d-Rumpforbitalen schwerer Atome auftreten, wenngleich zu erwarten ist,

daß er viel kleiner ist als im Falle von d-Valenz-AOs, da letztere naturgemäß viel stärker mit den Liganden in Wechselwirkung treten. Während das Auflösungsvermögen der ESCA-Methode bisher nicht ausreichte, um den Effekt nachzuweisen, gelang dies kürzlich erstmalig mit der Röntgen-Absorptionsspektroskopie am Beispiel der Xenonfluoride<sup>[25]</sup>. In Abbildung 11a findet sich ein Ausschnitt aus dem Röntgen-Absorptions-

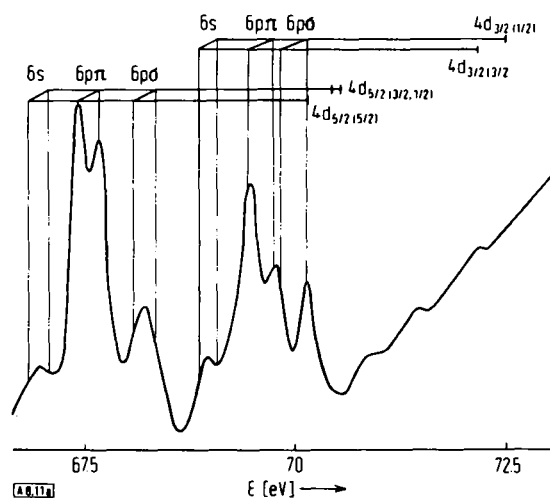


Abb. 11a. Xe4d-Rydberg-Spektrum von XeF<sub>2</sub> [25].

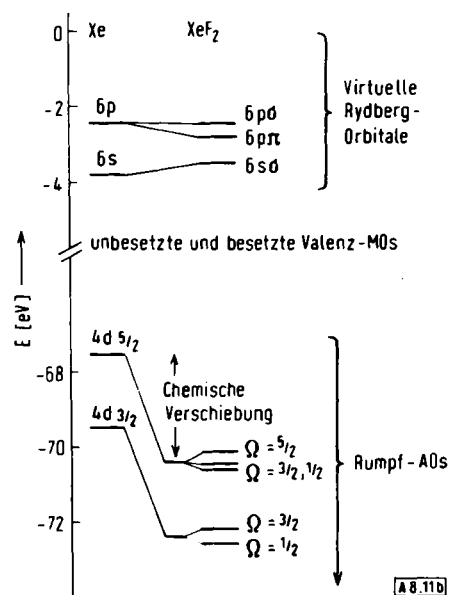


Abb. 11b. Einelektron-Energieniveau-Schema von Xenon und XeF<sub>2</sub>.

spektrum des XeF<sub>2</sub>, in Abbildung 11b das aus dem Spektrum abgeleitete Einelektron-Energieniveau-Schema. Die gemessenen Aufsplittings der beiden Xe4d<sub>5/2</sub>- und Xe4d<sub>3/2</sub>-Niveaus von 0.24 und 0.35 eV lassen sich recht gut in einem elektrostatischen Ligandenfeld-Modell reproduzieren, wenn man die Ladungsverteilung Xe<sup>0.66+</sup>(F<sup>0.33-</sup>)<sub>2</sub> im Molekül zugrunde legt, wie sie in Abschnitt 4.2 aus der mittleren chemischen Verschiebung der Niveaus hergeleitet worden war. Daß sich das elektrostatische Modell hier quantitativ viel besser bewährt als im Fall der Übergangsmetall-Komplexe, beruht darauf, daß

Überlappings- und Delokalisierungseffekte bei Rumpforbitalen kaum eine Rolle spielen.

#### 4.4.3. Struktur virtueller Orbitale

Während aus den mit ESCA meßbaren Übergängen eines Atomrumpfelektrons ins Ionisationskontinuum Primärinformation nur über die Rumpforbitale erhalten werden kann, lassen sich aus den das Röntgen-Absorptionsspektrum verursachenden Übergängen vom Typ „Rumpf-AO→virtuelles MO“ auch Informationen über die im Grundzustand unbesetzten Orbitale gewinnen. Letztere sind nicht nur von Bedeutung für angeregte Molekülzustände, sondern erlauben auch Rückschlüsse auf die besetzten Valenz-MOs und spielen bei reaktionskinetischen Übergangszuständen eine Rolle.

Die besetzten und unbesetzten MOs der Valenzschale sind komplementär zueinander. Diesen Gedanken hatten wir in Abschnitt 4.4.1 ausgenutzt, um aus dem Röntgen-Absorptionsspektrum des XeF<sub>6</sub> die elektronische Struktur des Molekülgrundzustands herzuleiten. Nach einem ähnlichen Prinzip ermittelte Sadowski<sup>[61]</sup> aus dem Röntgen-Spektrum von HCl die Polarität der σ-Bindung. Die AO-Mischungskoeffizienten der MOs wurden dabei aus gemessenen *Absorptionsintensitäten* erhalten. Das „experimentelle“ Resultat für das bindende MO war (0.5 H1s + 0.7 Cl3p), was befriedigend mit dem theoretisch berechneten MO übereinstimmt.

Aus der gemessenen *Bandenform* läßt sich die antibindende Kraft eines virtuellen MOs berechnen. Ein Beispiel dafür hatten wir in Abschnitt 4.3.3 bei der Diskussion von HCl und ArH gegeben, wo wir aus einer extrem breiten und asymmetrischen Absorptionsbande auf eine dissoziative Potentialkurve schließen konnten. Die weniger breiten (Größenordnung 1 eV) und ziemlich symmetrischen Banden dagegen bedeuten, daß das in ein unbesetztes Valenz-MO angeregte Rumpfelektron nur eine Aufweitung und Schwächung der Bindung verursacht, wie etwa im Falle des oben diskutierten O1s-Spektrums des CO oder im Falle der von Schwarz<sup>[25]</sup> ausführlich diskutierten Xenonfluoride.

Ein interessanter Typ von virtuellen Orbitalen wurde bei Verbindungen entdeckt, bei denen ein Zentralatom käfigartig von mehreren stark elektronegativen Liganden umgeben ist. Prototyp solcher Moleküle ist SF<sub>6</sub>, dessen S2p-Spektrum in Abbildung 12 wiedergegeben ist. Ungewöhnlich an diesem Spektrum

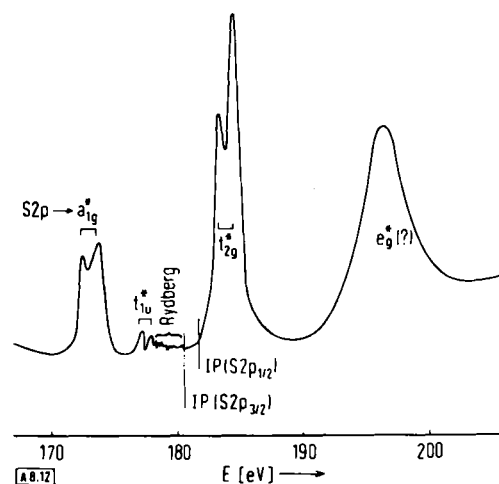


Abb. 12. S2p-Absorptionsspektrum von SF<sub>6</sub> [20, 45].

sind 1. die extrem geringe Intensität der Rydberg-Serie und 2. das Auftreten von ziemlich breiten und sehr intensiven Absorptionsbanden *oberhalb* der Ionisationsschwellen. Aufgrund der hohen Elektronendichte in der Umgebung der Fluor- atome wirkt dort auf ein zusätzliches Elektron ein abstoßendes Potential, und zwar sowohl wegen der elektrostatischen Coulomb-Abstoßung als auch wegen des Pauli-Prinzips (Pseudopotential-Effekt)<sup>[62, 44]</sup>. So erzeugen die sechs F<sup>-</sup>-Liganden einen Potentialwall um das Schwefelatom, wie es in Abbildung 13 schematisch dargestellt ist. Die schwache Intensität der

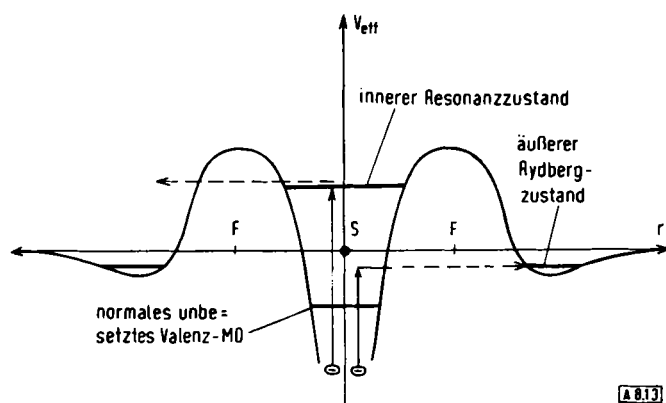


Abb. 13. Effektives Molekülpotential in SF<sub>6</sub> (schematisch).

Rydberg-Übergänge erklärt sich daraus, daß das angeregte Rumpfelektron des Schwefels erst diesen Potentialwall durchtunneln muß, um in ein äußeres Orbital zu gelangen. Insbesondere kann das Elektron in Zustände angeregt werden, die ihrer Energie nach einem freien, abionisierten Elektron entsprechen, doch bleibt es zunächst durch den Potentialkäfig im Inneren des Moleküls gefangen, bis es nach einer mittleren Lebensdauer  $\tau$  in die Freiheit tunnelt. Daß es sich bei diesen Anregungen tatsächlich um Übergänge in „innere“ Molekülorbitale handelt, wird dadurch bewiesen, daß die entsprechenden Linien auch im Röntgenspektrum des festen SF<sub>6</sub> unverändert beobachtbar sind<sup>[64]</sup>, was bei Übergängen in „äußere“ Rydberg-Orbitale erfahrungsgemäß nicht der Fall ist.

Die Halbwertsbreite der beiden mit  $t_{1/2}$  bezeichneten Banden ist nicht allein der Franck-Condon-Verbreiterung zuzuschreiben, sondern gemäß der Formel

$$\Delta E_{\text{nat}} \cdot \tau \approx \hbar$$

auch der durch die recht kurze Lebensdauer  $\tau$  dieser Resonanzzustände verursachten natürlichen Linienbreite  $\Delta E_{\text{nat}}$ . Einer Linienbreite von 1 eV entspricht eine mittlere Lebensdauer von ca.  $10^{-15}$  s, während die Zeitdauer von Molekülschwingungen im Bereich von  $10^{-13}$  bis  $10^{-14}$  s liegt. Die Existenz des Potentialkäfigs hat übrigens zur Folge, daß freie Elektronen niedriger Energie von SF<sub>6</sub> eingefangen werden. SF<sub>6</sub> besitzt einen extrem hohen Elektronen-Einfangquerschnitt<sup>[63]</sup>, was auch technisch ausgenutzt wird.

#### 4.5. Spin-Bahn-Kopplungs-Effekte

Unseren Überblick über die Anwendung der Röntgen-Absorptionsspektroskopie wollen wir mit einer kurzen Erwähnung der Spin-Bahn-Kopplung abschließen. Obwohl Spin-Bahn-

Aufspaltungen von Atomrumpforbitalen durchaus interessieren, sind sie bisher nur ungenügend bekannt. In Tabelle 5 sind Spin-Bahn-Aufspaltungen zusammengestellt, die aus den Röntgen-Absorptionsspektren der in Tabelle 3 erwähnten Moleküle hergeleitet wurden.

Tabelle 5. Spin-Bahn-Aufspaltungen von Atomrumpforbitalen gebundener Atome.

Atom	AO	$\Delta E$ [eV]
Si	2p	0.6 <sub>2</sub>
P	2p	0.9 <sub>0</sub>
S	2p	1.1 <sub>5</sub>
Cl	2p	1.6 <sub>0</sub>
Ge	2p	31.4
	3p	$\approx 5$
Te	4d	1.48
J	4d	1.68
Xe	4d	1.93

Im Falle des Xenon-4d-Orbitals existiert ein genaues röntgenabsorptionsspektroskopisches Resultat für elementares Xenon<sup>[18]</sup>: 1.97 eV. Obwohl das Xe4d-AO ein relativ hoch liegendes Rumpforbital ist und durch die stark polaren Bindungen in den Xenonfluoriden schon merklich beeinflusst wird (vgl. etwa die in Abschnitt 4.4.2 angegebenen Ligandenfeldaufspaltungen), unterscheiden sich die Spin-Bahn-Aufspaltungen von freiem und gebundenem Xenon kaum um mehr als die experimentelle Unsicherheit von wenigen  $10^{-2}$  eV. Der um 2% niedrigere Wert für die Moleküle deutet allenfalls auf eine minimale Delokalisierung des Xe4d-AOs im Molekül hin. In der Regel wird man jedenfalls voraussetzen dürfen, daß Spin-Bahn-Aufspaltungen von Atomrumpforbitalen von der chemischen Umgebung unabhängig sind, weswegen in Tabelle 5 auch auf die Angabe des Moleküls verzichtet wurde.

Naturgemäß sind Spin-Bahn-Kopplungen in den Valenzorbitalen von Molekülen viel geringer, weswegen sie häufig ganz vernachlässigt werden. Beispielsweise gibt es bislang noch keine ab-initio-Rechnung für ein Molekül mit schweren Atomen, in der die Spin-Bahn-Kopplung explizit berücksichtigt wurde. Überhaupt herrscht hinsichtlich der Bedeutung der Spin-Bahn-Kopplung für chemisch relevante Probleme wie Stabilität, Reaktivität und Polarität von Bindungen noch wenig Klarheit. In diesem Zusammenhang gewinnt die Messung der Spin-Bahn-Aufspaltung von unbesetzten Valenz-MOs an Interesse. Durch Röntgen-Absorptionsspektroskopie konnte ein solcher Effekt bisher nur beim XeF<sub>4</sub><sup>[25]</sup> und XeF<sub>6</sub><sup>[60]</sup> nachgewiesen werden: Das zweifach bzw. dreifach entartete unbesetzte Valenzorbital vom e<sub>g</sub>- bzw. t<sub>2g</sub>-Typ ist danach um immerhin 0.8 bis 0.9 eV Spin-Bahn-aufgespalten.

Eingegangen am 16. Juli 1973 [A 8]

- [1] J. Bergengren, Z. Phys. 3, 247 (1920); A. E. Lindh, ibid. 6, 303 (1921).
- [2] R. H. Messner, Z. Phys. 85, 727 (1933); T. Magnusson, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsal. 11, No. 3 (1939).
- [3] Beispiele: K. Böke, Z. Phys. Chem. NF 10, 45, 59 (1957); 11, 326 (1957); E. Kauer, ibid. 6, 105 (1956); E. O. Fischer, G. Joos u. E. Vogt, ibid. 18, 80 (1958); G. Joos u. K. H. Peter, ibid. 18, 74 (1958); A. Schneider, ibid. 31, 249 (1962); G. Fiedler, ibid. 37, 79 (1963).
- [4] K. Siegbahn et al., Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsal. 20, 1 (1967) „ESCA-volume“; C. Nordling, Angew. Chem. 84, 143 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 83 (1972).
- [5] S. Flügge: Handbuch der Physik. Band 30. Springer, Berlin 1957.
- [6] J. A. R. Samson: Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy. Wiley, New York 1967.

- [7] T. J. Peterson u. D. H. Tomboulion, *Phys. Rev.* **125**, 235 (1962).
- [8] A. P. Lukirski, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **25**, 913 (1961); A. P. Lukirski u. V. A. Fomitschew, *Opt. Spektrosk.* **19**, 800 (1965).
- [9] R. P. Godwin, *Springer Tracts Mod. Phys.* **51**, 1 (1969); W. Hayes: *Contemp. Phys.* **13**, 441 (1972); K. Codling, *Rep. Progr. Phys.* **36**, 541 (1973).
- [10] D. H. Tomboulion u. P. L. Hartmann, *Phys. Rev.* **102**, 1423 (1956); D. H. Tomboulion u. E. D. Bedo, *J. Appl. Phys.* **29**, 804 (1958); K. Codling u. R. P. Madden, *ibid.* **36**, 380 (1964); R. Haensel u. C. Kunz, *Z. Angew. Phys.* **23**, 276 (1967); C. Kunz, R. Haensel u. B. Sonntag, *J. Opt. Soc. Amer.* **58**, 1415 (1968); C. Gähwiler, F. C. Brown u. H. Fujita, *Rev. Sci. Instrum.* **41**, 1275 (1970).
- [11] G. V. Murr u. I. H. Munro: *Proceedings of the International Symposium for Synchrotron Radiation Users*, Daresbury Nuclear Physics Laboratory 1973.
- [12] H. L. Schläfer u. G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*. Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt 1967; J. S. Griffith: *The Theory of Transition-Metal Ions*. Cambridge University Press, London 1961.
- [13] E. U. Condon u. G. H. Shortley: *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge University Press, London 1935; J. C. Slater: *Quantum Theory of Atomic Structure*. McGraw-Hill, New York 1960.
- [14] W. H. E. Schwarz, *Theor. Chim. Acta* **11**, 307 (1968); J. D. Weeks, A. U. Hazi u. S. A. Rice, *Advan. Phys. Chem.* **16**, 283 (1969).
- [15] a) C. G. Jorgensen: *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North Holland, Amsterdam 1971; b) R. J. Gillespie: *Angew. Chem.* **70**, 885 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 819 (1967).
- [16] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Vol. I, II. Van Nostrand, Princeton 1950, 1956.
- [17] M. Nakamura et al., *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1303 (1968).
- [18] K. Codling u. R. P. Madden, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 106 (1964); *Appl. Opt.* **4**, 1431 (1965); W. S. Watson u. F. J. Morgan, *Proc. Phys. Soc. London (At. Mol. Phys.)* **2**, 277 (1969).
- [19] Bei Argon sind die ns-Rydberg-Niveaus zufällig mit den (n-2)d-Niveaus (für n ≥ 5) energetisch fast identisch, sodaß genau genommen die entsprechenden Linien jeweils zwei Übergängen entsprechen: 2p → ns und 2p → (n-2)d.
- [20] M. Nakamura et al., *3. Int. Conf. VUV Rad. Phys.*, Seite 1p A1. Tokio 1971.
- [21] G. Herzberg, A. Lagerqvist u. E. Miescher: *Can. J. Phys.* **34**, 622 (1956); R. F. Barrow u. E. Miescher: *Proc. Phys. Soc. London A70*, 219 (1957); K. Dressler u. E. Miescher, *Astrophys. J.* **141**, 1266 (1965).
- [22] M. Nakamura et al., *Phys. Rev.* **178**, 80 (1969).
- [23] W. H. E. Schwarz u. K. Vasudevan, noch unveröffentlicht.
- [23a] K. Vasudevan, persönliche Mitteilung.
- [24] F. J. Comes, U. Nielsen u. W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **58**, 2230 (1973).
- [25] F. J. Comes, R. Haensel, U. Nielsen u. W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **58**, 516 (1973).
- [26] W. H. E. Schwarz, unveröffentlichte Resultate.
- [27] R. E. LaVilla u. R. D. Deslattes, *J. Chem. Phys.* **44**, 4399 (1966).
- [28] H. Hartmann u. H. U. Chun, *Theor. Chim. Acta* **2**, 1 (1964); H. U. Chun, T. K. Ha u. R. Mann, *Z. Phys. Chem. N. F.* **47**, 313 (1965); H. U. Chun u. H. Gebelein, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1813 (1967); H. U. Chun, *ibid.* **23a**, 1415 (1968).
- [29] A. S. Vinogradov u. T. M. Simkina, *Opt. Spektrosk.* **31**, 542 (1971).
- [30] V. A. Fomitschew, T. M. Simkina, A. S. Vinogradov u. A. M. Erdokimov, *Zh. Strukt. Khim.* **11**, 676 (1970); T. M. Simkina u. A. S. Vinogradov, *J. Physique* **32**, C4-3 (1971).
- [31] D. L. Mott, *Phys. Rev.* **144**, 94 (1966).
- [32] A. S. Vinogradov u. T. M. Simkina, *Opt. Spektrosk.* **31**, 685 (1971).
- [33] R. Haensel, K. Radler, B. Sonntag u. G. Zimmerer, *Verh. Deut. Phys. Ges.* **1973**, Nr. 5.
- [34] V. A. Fomitschew, *Fis. Tverd. Tela* **9**, 3167 (1967); V. A. Fomitschew u. R. L. Barinski, *Zh. Strukt. Khim.* **11**, 875 (1970).
- [35] T. M. Simkina u. A. S. Vinogradov, *Isv. Akad. Nauk SSSR* **36**, 248 (1972).
- [36] W. Hayes u. F. C. Brown, *Proc. Phys. Soc. London (At. Mol. Phys.)* **4**, L85 (1971).
- [37] W. Hayes, F. C. Brown u. A. B. Kunz: *Phys. Rev. Lett.* **27**, 774 (1971); W. Hayes u. F. C. Brown, *Phys. Rev. A* **6**, 21 (1972).
- [38] R. E. LaVilla, unveröffentlicht (siehe [44]).
- [39] T. D. Thomas, *J. Chem. Phys.* **52**, 1773 (1970).
- [40] W. B. Perry u. W. L. Jolly, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 611 (1972).
- [41] K. Siegbahn et al.: *ESCA Applied to Free Molecules*. North Holland, Amsterdam 1969.
- [42] T. D. Thomas, *J. Chem. Phys.* **53**, 1744 (1970); R. W. Shaw u. T. D. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 121 (1972).
- [43] A. S. Vinogradov, T. M. Simkina u. W. A. Fomitschew, *Zh. Strukt. Khim.* **12**, 899 (1971); R. E. LaVilla, *J. Chem. Phys.* **57**, 899 (1972).
- [44] J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **56**, 4498 (1972).
- [45] T. M. Simkina u. V. A. Fomitschew: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **169**, 1304 (1966).
- [46] S. E. Karlsson, K. Siegbahn u. N. Birtlett, persönliche Mitteilung.
- [47] Die erste Bande bei 529 eV läßt sich aus energetischen wie Intensitätsgründen weder als  $^1\Sigma^+ \rightarrow (O1s \rightarrow 2\pi^*)^{3,1}\Pi$  noch als  $^1\Sigma^+ \rightarrow (O1s \rightarrow 6\sigma^*)^1\Sigma^+$  des CO deuten. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Artefakt der Messung (Streulicht anderer Ordnung,  $H_2O$ ?).
- [48] P. K. Carroll u. T. P. Grennan: *Proc. Phys. Soc. London (At. Mol. Phys.)* **3**, 865 (1970).
- [49] T. A. Walter, C. Lifshitz, W. A. Chupka u. J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **51**, 3531 (1969).
- [50] R. I. Reed u. W. Snedden, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 301 (1968); G. Herzberg, unveröffentlichte Resultate; C. Lifshitz u. F. A. Long, *J. Phys. Chem.* **69**, 373 (1965).
- [51] T. L. Porter, D. E. Mann u. N. Acquista, *J. Mol. Spectrosc.* **16**, 228 (1965).
- [51a] P. A. G. O'Hare u. A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **55**, 666 (1971); J. A. Hall u. W. G. Richards, *Mol. Phys.* **23**, 331 (1972).
- [52] P. A. G. O'Hare u. A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **53**, 2469 (1970).
- [53] W. C. Price, T. R. Passmore u. D. M. Roessler, *Disc. Faraday Soc.* **35**, 201 (1963).
- [54] D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.* **48**, 5285 (1968); E. Mclanud, D. Getz, S. Schlick u. B. L. Silver, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 591 (1972).
- [55] C. A. McDowell, K. A. R. Mitchell u. P. Raghunathan, *J. Chem. Phys.* **57**, 1699 (1972).
- [56] H. U. Chun, *Phys. Lett.* **30 A**, 445 (1969).
- [57] L. S. Bartell u. R. M. Gavin, *J. Chem. Phys.* **48**, 2460, 2466 (1968).
- [58] G. L. Goodman, *J. Chem. Phys.* **56**, 5038 (1972); H. H. Claassen, G. L. Goodman u. H. Kim, *ibid.* **56**, 5042 (1972).
- [59] R. F. Code, W. E. Falconer, W. Klemperer u. I. Ozier, *J. Chem. Phys.* **47**, 4955 (1967); W. E. Falconer, A. Büchler, J. L. Stauffer, u. W. Klemperer, *ibid.* **48**, 312 (1968).
- [60] U. Nielsen, R. Haensel u. W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [61] A. P. Sadowski, L. N. Masalov, W. M. Bertener u. M. M. Murachtanov, *Teor. Eksp. Khim.* **6**, 502 (1970).
- [62] W. I. Nefedov, *Zh. Strukt. Khim.* **11**, 292 (1970).
- [63] R. N. Compton u. R. H. Huebner: *Advan. Radiat. Chem.* **2**, 281 (1970).
- [64] D. Blechschmidt, E. E. Koch, R. Haensel, U. Nielsen u. T. Sagawa, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 33 (1972).
- [65] R. A. Gangi u. R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **11**, 216 (1971).
- [66] C. E. Melton u. H. W. Joy, *J. Chem. Phys.* **46**, 4275 (1967); **48**, 5286 (1968).
- [67] P. S. Bagus, M. Krauss u. R. E. La Villa, *Chem. Phys. Lett.* **23**, 13 (1973).
- [68] D. A. Allison et al., *J. Electr. Spectr.* **1**, 269 (1972).
- [69] G. Johansson, J. Hedman, A. Berndsson, M. Klasson u. R. Nilsson, *J. Electr. Spectr.* **2**, 295 (1973).
- [70] C. W. Matthews, unveröffentlicht.