

KORRELATION ZWISCHEN PHOTOELEKTRONEN- UND ELEKTRONEN-SPEKTREN—IV¹

DER SUBSTITUENTENEINFLUSS AUF DAS $E_{1g}(a)$ - π -ORBITAL DES BENZOLS

F. MARSCHNER

Inst. für Organ. Chem., Fachgebiet für Theoret. Organ. Chemie, der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 28 November 1974; Received in the UK for publication 17 April 1975)

Zusammenfassung—Mit optimierten PPP-SCF-CI-Parametern und der Modellkonzeption der partiellen Bindungs- und Ladungskalibrierung auf der Grundlage eines "Benzol"-Strukturmodells werden die PE- und UV-spektroskopischen Daten von Fluor-, Chlor-, Brom-, Jodbenzol, Thiophenol, Toluol, Phenol und Anilin innerhalb experimenteller Messgenauigkeit interpretiert. Am Substituenteneinfluss auf das π - $e_{1g}(a)$ -Orbital des Benzols wird demonstriert, dass die Anwendbarkeit von Koopmans-Theorem dann nicht mehr vorausgesetzt werden kann, wenn n-Orbitale nicht mehr ausreichend delokalisiert werden. Demzufolge sind die Abweichungen von Koopmans-Theorem beim Fluorbenzol am grössten und nehmen mit steigender Donatorstärke ab. Sie sind allerdings auch beim Anilin noch signifikant. Die Untersuchung dieser Abweichungen mit Hilfe der Modellkonzeption erlaubt Aussagen über zwei wesentliche Effekte: (1) Bindungslängenänderungen und (2) Orbital-Ausdehnung bzw. Kontraktion (Änderung der effektiven Kernladungszahl) infolge Ionisation bzw. Anregung. Beide Effekte sind gegenseitig. Bei den untersuchten Verbindungen dominiert der 2. Effekt und gibt zu MO-Energieänderungen von durchschnittlich -0.333 [eV] (3.65%) Anlass.

Abstract—By optimized PPP-SCF-CI-parameters and the conception of partial bond- and charge-localizing on the basis of a structural model of benzene the PE- and UV-spectroscopical data of Fluor-, Chlor-, Brom-, Jodbenzene, Thiophenol, Toluene, Phenol and Aniline are interpreted within the error-limit of experimental values. By the influence of substituents on the π - $e_{1g}(a)$ -orbital of benzene it is demonstrated, that the rigid use of Koopmans-Theorem cannot be presupposed, if n-orbitals are insufficient delocalized. Therefore the differences from Koopmans-Theorem are the greatest in Fluorbenzene and decrease with increasing donor-character. They are also significant in Aniline. The examination of these differences with the aid of the model-conception permits statements of two significant effects: (1) bond-length-changes and (2) orbital-decontraction or—contraction (changes in the effective nuclear charge number) caused by ionisation or excitation. Both effects are reverse. The second effect dominates in the examined compounds and causes changes in MO-energy on an average of -0.333 [eV] (3.65%).

Die bisherigen Untersuchungen der zusammenfassenden Deutung (Korrelation) von Photoelektronen(PE)- und Elektronen(UV)-Spektren sind für die experimentelle und theoretische Untersuchung spektroskopischer Eigenschaften organischer Moleküle von besonderer Bedeutung.^{1,2} Eine solche Korrelation gestattet die Gewinnung semiempirischer Parametersätze der MO-Theorie, die ihrerseits (1) eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten beider Spektren-Typen liefern, und damit die Überprüfung von Banden-Zuordnungen in den Spektren ermöglichen; (2) zur Untersuchung der in den quantenchemischen Modellvorstellungen enthaltenen Vernachlässigungen herangezogen werden können; (3) einen Einblick in die Veränderungen erlaubt, die ein Elektronensystem bei Ionisation bzw. Anregung erfährt; (4) gemäß einem Aufbauprinzip zur Berechnung komplizierterer zusammengesetzter Systeme verwendet werden können. Notwendige Grundlage der Interpretation des PE-spektroskopischen Ionisationsprozesses ist dabei Koopmans-Theorem [$-I_{v,i} = \epsilon_i(\psi_i)$], dessen Anwendung unter der Voraussetzung erfolgt, dass die Änderungen in der Korrelationsenergie und die Reorganisationsenergie der im Molekülradikalkation verbleibenden Elektronen gegenüber der mit dem negativen vertikalen Ionisationspotential $I_{v,i}$ zu korrelierenden Hartree-Fock SCF-Orbitalenergie $\epsilon_i(\psi_i)$ sich kompensieren und oftmals

vernachlässigt werden können.³ Die Grenzen der Anwendung von Koopmans-Theorem lassen sich, wie von Heilbronner *et al.*⁴ an substituierten Fulvenen gezeigt wurde, insbesondere dann demonstrieren, wenn aus Symmetriegründen das Molekülorbital ψ_i , welches vom Elektron beim Photoionisationsprozess verlassen wird, nur in einem Teil des Moleküls lokalisiert ist. Substituenten im Bereich $\psi_i^2 = 0$ geben dann zu Korrekturen $\delta\epsilon_i$ in den MO-Energien Anlass. Ein eindrucksvolles Beispiel liefern auch die PE-Spektren der monosubstituierten Benzol-Verbindungen, in denen durch Symmetrierniedrigung die Entartung des zweifach entarteten höchsten besetzten e_{1g} - π -Benzol-Orbitals aufgehoben wird. Dabei wird das 1_v des $e_{1g}(a)$ -Orbitals von 9.25 [eV], das in den Zentren 1 und 4 eine Knotenebene enthält (s. Abb. 1), in Abhängigkeit vom Substituenten um $+0.07$ bis -0.55 [eV] (vgl. Tabelle 3) verschoben, was außerhalb des experimentellen Messfehlers von ± 0.03 [eV] der PE-Spektroskopie liegt.¹²

In der vorliegenden Arbeit wird erstmalig versucht, unter Verwendung eines von uns entwickelten Verfahrens zur Gewinnung von Substituenten-Parametern im Rahmen der σ/π -Trennung des PPP-SCF-CI-Modells¹ eine den gemessenen Effekten entsprechende Genauigkeit in den berechneten ϵ_i und Singulett-Anregungsenergien ΔE_m zu erzielen. Die Parametrisierung und Optimierung nach diesem Verfahren für F-, Cl-, Br-, J-, H₃C-, HS-, HO-

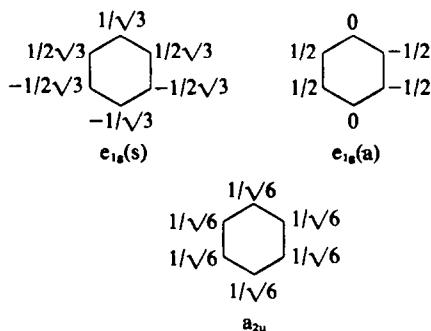


Abb. 1. Orbital-Schema der bindenden π -MO's des Benzols. $I_{v,1}[e_{1g}(s)] = 9.25$, $I_{v,2}[e_{1g}(a)] = 9.25$, $I_{v,3}[a_{2u}] = 12.3$ [eV].² (a)s (anti-) symmetrisches Orbital bezüglich einer Spiegelebene durch die 1,4-Positionen.

und H_2N -Substituenten wird nachstehend beschrieben. Mit diesen Ergebnissen kann dann der Substituenteneinfluss auf das $e_{1g}(a)$ - π -MO des Benzols untersucht werden.

OPTIMIERTE SUBSTITUENTEN-PARAMETER

Zur Beschreibung der π -Systeme monosubstituierter Benzol-Derivate eignet sich das Modell des Benzylanions. In der Tabelle 1 sind die Anfangs- und die mit dem iterativen Rechenverfahren¹ optimierten Substituenten-Parametersätze $\chi_z^t(W_z^t, \gamma_{zz}^t, \beta_{zp}^t, \delta\gamma^t; z, \rho)$: gebunden, μ, ρ : Zentren im Phenyl-Ring)* zusammengestellt. Der Parametersatz für die 2p-AO's des Benzol- π -Systems wurde unverändert wie in Lit.² angegeben verwendet.

Der Anfangs-Parametersatz $\chi_z^{t=0}$ in Tabelle 1 wurde folgendermassen bestimmt: $W_z^{t=0}$ ist das Valenzzustandsionisationspotential eines 2p-bzw. 3p-AO's in der betreffenden Valenzkonfiguration des Pseudo-Hetero- oder Hetero-Atoms der Ladung $q = 1$ aus den in Lit.⁸ angegebenen Tabellen. Für ein "lokalisiert" gedachtes Hybrid-Orbital des Stickstoffs gilt

$$\varphi_h = a_h(2s) + b_h(2p) \quad (1)$$

*Zur Definition der einzelnen Parameter vgl. Lit.^{1,2}

Tabelle 1. Anfangs-Parameter und nach dem Iterationsverfahren aus Lit.¹ optimierte PPP-Parameter des Substituenten-AO φ_z in [eV]. t Iterationslaufzahl, f_t^2 Quadrat-Summe der Abweichungen von den in Tabelle 2 angegebenen Zielwerten, r_{zp} Abstand in Å, Z_z Slater-Orbitalexponent (aus Lit.⁷ berechnet)

Substituent	t	f_t^2	Valenz-konfig.	W_z^t	γ_{zz}^t	$\delta\gamma^t$	β_{zp}^t	r_{zp}	Z_z
F	0	0.076	2s ² p ³	-42.6470	28.7270	0	-0.5	1.38	2.3
	3	0.075		-43.1624	25.2368	-0.2782	-0.8674		
Cl	0	0.042	3s ² p ⁵	-28.5392	17.1392	0	-1.1635	1.73	1.7
	2	0.003		-28.4917	16.8182	-0.0252	-0.9822		
Br	0	0.081		-19.1000 ^a	8.4000	0	-1.0900	1.88	2.05
	5	0.007		-18.9155	7.9029	-0.4033	-1.0689		
J	0	0.156		-19.4000 ^a	9.6000	0	-1.2151	2.07	1.64
	1	0.142		-19.6779	9.6000	0	-1.2151		
SH	0	1.050	3s ² p ⁴	-25.4248	14.8148	0	-0.9689	1.81 ^b	1.18
	4	0.170		-25.7408	14.0689	0.4369	-2.3741		
CH ₃	0	0.021	2sp ³	-28.1290	15.0290	0	-1.8370	1.52	1.4
	2	0.003		-27.8988	14.1970	-0.1247	-1.9764		
OH	0	0.103	2s ² p ⁴	-37.8254	25.2154	0	-2.3415	1.41 ^b	1.98
	2	0.021		-37.2890	26.0601	-0.0634	-2.2400		
NH ₂	0	0.396	2sp ⁴	-19.8756	9.0256	0	-2.2061	1.44	1.72
	10	0.009		-20.3699	10.7267	-0.1163	-2.2436		

^aaus Lit.⁵ entnommen.

^baus kovalenten Radien in Lit.⁶

und

$$\langle \varphi_h | F | \varphi_h \rangle = F_{hh} = W_h + \frac{1}{2} P_{hh} \gamma_{hh} \quad (2)$$

bei vernachlässigbarer Wechselwirkung mit den Orbitalen seiner Liganden (F HF-Operator, P_{hh} Ladungsordnung, γ_{hh} Ein-Zentrum-Elektronenwechselwirkungsintegral). Substitution von (1) in (2) ergibt

$$F_{hh} = a_h^2 \langle s | F | s \rangle + b_h^2 \langle p | F | p \rangle \quad (3)$$

(s,p orthonormierter Basisatz), woraus

$$W_h = a_h^2 W_s + b_h^2 W_p \quad (4)$$

(W_s bzw. W_p Valenzzustandsionisationspotential eines 2s-bzw. 2p-AO's des Stickstoffs der Ladung $q = 0$) folgt. Die a_h, b_h - Hybrid - Orbital - Koeffizienten werden nach Torkington⁹ aus den Valenzwinkeln bestimmt: Beim Ammoniak beträgt der Valenzwinkel (107°),¹⁰ damit ist $a_h = 0.5657$ und $b_h = 0.8246$. Mit diesen Werten und $W_s = -28.0197$ und $W_p = -16.0431$ [eV] (Lit.⁵) errechnet sich $W_z^{t=0} = -19.8756$ [eV] für Anilin aus (4). $\beta_{zp}^{t=0}$ wird aus der in Lit.² angegebenen Gleichung (dort Gl.4) mit r_{zp} -Werten aus kovalenten Radien¹¹ berechnet. Für Fluorbenzol wurde $\beta_{zp}^{t=0} = -0.5$ [eV] gewählt, um eine Divergenz des Iterationsverfahrens zu vermeiden. Die Z_z -Werte sind zur Berechnung der γ_{zz} nach Lit.² (dort Gl.2,3) erforderlich. $\gamma_{zz}^{t=0}$ wird versuchsweise aus der Differenz zwischen $W_z^{t=0}$ und dem negativen Wert des vertikalen Ionisations-potentials des n-Orbitals, $-I_n(z)$ (s. Tabelle 2) aus dem PE-Spektrum der betreffenden Verbindung bestimmt. Die Verwendung von anderen Werten aus der Literatur liefert zu grossen Abweichungen von den in Tabelle 2 angegebenen Zielwerten oder führt zu einer Divergenz des Verfahrens. Beim Jodbenzol brachte nur die Korrektur von $W_z^{t=0}$ eine geringfügige Verbesserung von $f_t^2 = 0.156$ auf 0.142.

Grundsätzlich wurde bei allen Verbindungen die Abhängigkeit des Verfahrens von den Anfangsparametern und—um die Banden-Zuordnung zu prüfen—auch von den Zielwerten untersucht. Dabei ist zu bedenken, dass die systematische Verwendung aller bisher in der Literatur bekannten Substituenten-

Tabelle 2. Experimentelle Zielwerte $I_{v,1}$ und E_m , sowie δ -Werte ($\delta\epsilon_i$, $\delta^1\Delta E_m$) des Iterationsverfahrens. I_{v,n_2} vertikales Ionisationspotential des lokalisierten n_2 -Orbitals (Werte in [eV]).

Substituent	I_{v,n_2}	$I_{v,1}$	$I_{v,3}$	E_1	E_2
F	13.92 ¹²	9.200 ¹²	12.220 ¹²	4.840 ¹³	6.190 ¹³
" δ "	0.013	0.054	0.101	0.249	
Cl	11.40 ^{12*}	9.09 ¹²	11.69 ¹²	4.710 ¹³	5.950 ¹³
" δ "	-0.009	-0.006	-0.010	0.053	
Br	10.70 ^{12*}	9.02 ¹²	11.22 ¹²	4.760 ¹³	5.840 ¹³
" δ "	-0.032	-0.046	0.046	-0.043	
J	9.80 ^{12*}	8.77 ¹²	10.55 ¹²	4.830 ¹³	5.450 ¹³
" δ "	-0.009	0.014	0.145	-0.347	
SH	10.61 ¹⁴	8.50 ¹⁴	11.57 ¹⁴	4.580 ¹³	5.300 ¹³
" δ "	-0.031	-0.005	-0.027	-0.410	
CH_3	13.10 ¹²	8.90 ¹²	12.06 ¹²	4.724 ¹³	5.827 ¹³
" δ "	0.005	-0.006	0.026	-0.052	
OH	12.61 ¹⁶	8.67 ¹⁶	11.50 ¹⁶	4.590 ¹³	5.820 ¹³
" δ "	-0.085	0.080	-0.027	0.081	
NH_2	10.85 ¹⁷	8.10 ¹⁶	10.80 ¹⁶	4.400 ¹³	5.390 ¹³
" δ "	-0.008	0.020	-0.092	-0.023	

*Bandenschwerpunkt, infolge Spin-Bahn-Kopplung erfolgt Aufspaltung.

Parameter einer Sysiphus-Arbeit gleichkäme, zumal auch für Benzol in der Literatur unterschiedliche Parametersätze verwendet wurden. Insofern wird durch die Festsetzung von $W_{z=0}$ als Valenzzustandsionisationspotential eine hilfreiche Vorauswahl getroffen. Aus der Vielzahl der erhaltenen Parameter wird in Tabelle 1 der Parametersatz angegeben, für den das Rechenverfahren den kleinsten f_z^2 -Wert lieferte. Ein Vergleich der in Tabelle 1 angeführten Quadrat-Summe f_z^2 der Abweichungen $\delta\epsilon_i$ und $\delta^1\Delta E_m$ von den experimentellen Zielwerten zeigt, dass alle acht Verbindungen bei einem Durchschnittswert $f_z^2 = 0.054 \pm 0.129$ ($f_z^2 = 0.241 \pm 0.660$) innerhalb 90% Vertrauensgrenze liegen. Damit ist gezeigt, dass das Iterationsverfahren eine Optimierung gewährleistet. Die Güte der Korrelation zwischen den PE- und UV-spektroskopischen Befunden wird durch die mittlere Abweichung in der Reproduzierung eines Einzelwertes charakterisiert und muss differenzierter betrachtet werden.

Der Durchschnittswert der Einzelabweichungen von den Zielwerten in Tabelle 2 beträgt $\delta\epsilon_i = 0.026 \pm 0.046$ bzw. $\delta^1\Delta E_m = 0.108 \pm 0.213$ [eV] auf 90%-igem Sicherheitsniveau für 16 Werte. Dabei fällt auf, dass die der zweiten Hauptbande im UV-Spektrum von Jodbenzol und Thiophenol entsprechenden E_2 -Werte nicht mehr reproduziert werden, da die $\delta^1\Delta E_2$ -Beträge ausserhalb der 90% Vertrauensgrenze liegen. Die Ursache dafür kann eine Bandenüberlagerung im UV-Spektrum sein, die eine genauere Bestimmung der UV-Bandenmaxima verhindern. Die in diesem Zusammenhang recht interessante Frage inwieweit d-Orbitale oder andere unbesetzte Orbitale einen Einfluss haben, erscheint erst dann sinnvoll untersucht zu werden, wenn die Anzahl der Banden durch eine Spektren-Simulation gesichert ist.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aus den SCF-Berechnungen mit den optimierten Substituenten-Parametern der Tabelle 1 ergibt sich, dass bei allen acht untersuchten Verbindungen der Absolutwert von ϵ_2 um 0.1 bis 0.5 [eV] kleiner (positiver) gefunden wird als der korrespondierende experimentelle $I_{v,2}$ -Wert (s. Tabelle 3, $\epsilon_2(A)$). Diese Abweichungen liegen

Tabelle 3. Optimierte Modell-Parameter τ_1 und τ_2 der partiellen Bindungs- und Ladungskalisierung im Benzol-Ring für monosubstituierte Benzol-Verbindungen

Substituent	τ_1	τ_2	$I_{v,2}$	$\epsilon_2(A)[a_2(a)]$
F	34.00	-62.21	9.80 ¹²	-9.244
Cl	6.31	-22.96	9.70 ¹²	-9.225
Br	3.82	-18.39	9.65 ¹²	-9.211
J	6.21	-8.83	9.49 ¹²	-9.190
SH	3.89	-2.95	9.48 ¹⁴	-9.127
CH_3	0.45	-3.45	9.40 ¹²	-9.186
OH	1.35	-1.65	9.36 ¹⁶	-9.141
NH_2	0.24	-0.54	9.18 ¹⁶	-9.068

ausserhalb der mit dem Iterationsverfahren für $\delta\epsilon_i$ erhaltenen 90% Vertrauensgrenzen von ± 0.072 [eV]. Offensichtlich versagt Koopmans-Theorem in der Form $(-I_{v,2} = \epsilon_i)$ für $I_{v,2}$ der monosubstituierten Benzol-Derivate. Die Anwendung des Theorems gemäss $(-I_{v,2} = \epsilon_i + \delta\epsilon_i)$ gibt nun aber die Möglichkeit, Gründe für dieses Versagen aufzuzeigen. Dabei bereitet allerdings die Bestimmung von $\delta\epsilon_i$ nicht unerhebliche Schwierigkeiten, weil zu ihrer Berechnung im Rahmen der Modellkonzeption der partiellen Bindungs- und Ladungskalisierung auf der Basis eines "Benzol"-Strukturmodells² die stochastischen Modellparameter $\tau_{\mu\nu} = \tau_1$ (Proportionalitätskonstante der Ionisations-induzierten Bindungslängenänderung zwischen gebundenen Zentren μ, ν im Benzol-Ring: $\delta r_{\mu\nu} = \tau_{\mu\nu} (P_0 - P_{\mu\nu})$, P_0 Standardbindungsordnung im Benzol, s. Lit.²) und $\tau_\mu = \tau_2$ (Proportionalitätskonstante der Ionisations-induzierten Änderung der effektiven Kernladungszahl der 2p-AO's im Benzol-Ring: $\delta Z_\mu = \tau_\mu (n_\mu - P_{\mu\mu})$ aus Lit.²) ermittelt werden müssen. Zu diesem Zweck wurden τ_1 und τ_2 mit Hilfe der experimentellen $I_{v,1}$ - und $I_{v,2}$ -Werte durch Extrapolation aus drei Berechnungen mit jeweils verschiedenen τ -Werten optimiert. Dabei ergab sich die in Tabelle 3 aufgeführte Substituenten-Abhängigkeit von τ_2 .

Der Vergleich in Tabelle 3 zeigt, dass τ_2 mit zunehmender Donatorstärke in der Substituentenreihe $F < Cl < Br < J < SH < CH_3 < OH < NH_2$ mit fallendem $I_{v,2}$ (Absolutwert) positiver wird (im Absolutwert kleiner), während τ_1 diese Substituenten-Abhängigkeit nicht zeigt. Weiterhin fällt auf, dass die durch τ_2 beschriebene partielle Ladungskalisierung im Benzol-Ring im Durchschnitt um 55% absolut grösser ist als die durch τ_1 charakterisierte partielle Bindungskalisierung. Eine Ausnahme bildet Thiophenol, bei dem der umgekehrte Befund mit -32% auftritt. Möglicherweise ist dieser Effekt den bei der Rechnung vernachlässigten unbesetzten Schwefel-AO's zuzuschreiben.

Gemäss der Modellkonzeption bewirkt eine partielle Ladungskalisierung eine Änderung δZ_μ in der effektiven Kernladungszahl. Dabei sinkt, wie in Tabelle 4 gezeigt, δZ_μ in der gleichen Reihenfolge wie τ_2 , also mit zunehmender Delokalisierung resp. Donatorstärke.

Die durch den Ionisationsprozess verursachte Störung δZ_μ in Tabelle 4 kann als Mass für die Ausdehnung ($\delta Z_\mu < 0$) bzw. Kontraktion ($\delta Z_\mu > 0$) des AO's φ_μ mit einem elektrostatischen Point-charge-Modell interpretiert werden, in dem die Entfernung des Schwerpunktes der Elektronenladung vom Kernzentrum mit $r_\mu = 4.597/Z_\mu$ Å angesetzt wird.¹⁸ Die Störung δZ_μ ist in σ -Position zum Substituenten jeweils am grössten; beim Fluorur beträgt die Kontraktion 16% vom Grundwert $Z_\mu = 1.4$ (das entspricht einer Verkürzung von $r_\mu = 3.284$ Å um

Tabelle 4. Änderung δZ_μ der effektiven Kernladungszahl ($Z_\mu = 1.4$) im Benzol-Ring in Abhängigkeit vom Substituenten. Berechnet nach der Modellkonzeption der partiellen Ladungskalisierung mit den τ_2 -Werten der Tabelle 3 und den Elektronennettoladungen nach Methode A (s. Tabelle 7)

Substituent:	F	Cl	Br	J	SH	CH ₃	OH	NH ₂
	-0.093 0.224 -0.025 0.087	-0.149 0.197 -0.023 0.090	-0.140 0.189 -0.018 0.088	-0.083 0.136 -0.013 0.068	-0.103 0.142 -0.016 0.066	-0.085 0.093 -0.011 0.039	-0.053 0.076 -0.010 0.038	-0.015 0.034 -0.005 0.015

0.453 Å), während sie beim Anilin nur noch 2.4% (0.078 Å) beträgt. Die Ausdehnung der AO's φ_1 in Nachbarstellung zum Substituenten ist vergleichsweise nur 6.6% (0.233 Å) beim Fluorbenzol und 1.1% (0.035 Å) beim Anilin.—Die Ionisations-induzierte Bindungslängenänderung $\delta r_{\mu\nu}$ (μ, ν gebunden) ist im Vergleich zu δZ_μ wesentlich geringer (s. Tabelle 5).

Der Vergleich in Tabelle 5 zeigt, dass der Ionisationsprozess zu einer Verlängerung ($\delta r_{\mu\nu} > 0$) der 1,2(1,6)- und 3,4(4,5)-Bindungen führt, während die 2,3(5,6)-Bindungen verkürzt werden. Dabei ist die Verlängerung der π -Bindung benachbart zum Substituenten (1,2 bzw. 1,6) am grössten. Während die Störung δr_{12} beim Anilin mit 0.6% von dem Grundwert $r_{12} = 1.4$ Å und beim Toluol nur 0.4% beträgt, ist δr_{12} bei den übrigen Verbindungen im Durchschnitt mit 0.046 Å (3.3%) erheblich grösser.

Die Störungen δZ_μ und $\delta r_{\mu\nu}$ infolge Ionisation geben zu Änderungen der Ladungsordnungen Anlass, die sich mit Störungsrechnung 2. Ordnung berechnen lassen. Zu diesem Zweck wird die Summen-Matrix aus der mit den Modell-Parametern τ_1, τ_2 der Tabelle 3 berechneten Stör-Matrix $\delta F_{\mu\nu}$ und der selbstkonsistenten SCF-Matrix $F_{\mu\nu}$ der Methode A (PPP-SCF-Berechnung mit den optimierten Substituenten-Parametern der Tabelle 1 und dem "Benzol"-Parametersatz) diagonalisiert und die neuen Ladungsordnungen $P_{\mu\mu}$ (B) bestimmt. (Methode B ist also eine Kombination von A und Störungsrechnung 2. Ordnung mit den Parametern τ_1, τ_2). Die Differenz $\Delta P_{\mu\mu} = P_{\mu\mu}(A) - P_{\mu\mu}(B)$ ist dann als Mass für die Ionisationsbedingte Ladungsordnungsänderung (infolge Relaxation der Elektronen) anzusehen (s. Tabelle 6).

Aus Tabelle 6 ist ersichtlich, dass die Ionisation eine Erhöhung der Ladungsordnungen in 2- und 4-Stellung zum Substituenten bewirkt ($\Delta P_{\mu\mu} < 0$), während in 1- und

3-Position $P_{\mu\mu}$ drastisch sinkt ($\Delta P_{\mu\mu} > 0$). Der positive Ladungszuwachs ($\Delta P_{\mu\mu} > 0$) ist in Nachbarstellung zum Substituenten am grössten. Wahrscheinlich wird die positive Ladung im Molekülradikalkation bevorzugt in dieser 1-Position lokalisiert sein. Gemäss einem Elektronen-Relaxationsprozess verteilt sich die negative Ladung auf die σ - und p -Positionen, wobei $\Delta P_{\mu\mu}$ am Substituenten sehr klein ist. Weiterhin zeigt der Vergleich in Tabelle 6, dass mit steigender Donatorstärke (Erweiterung des Bereichs der Delokalisierung von π -Elektronen bzw. Zunahme der $n-\pi$ -Wechselwirkung) $\Delta P_{\mu\mu}$ absolut kleiner wird. Beim Anilin beträgt sie in 1-Position nur noch 10.2% von dem Fluorbenzol-Wert.

Zusammenfassend ergibt sich, dass der Ionisationsprozess sich bei den hier untersuchten Verbindungen in zwei Teilschritte zerlegen lässt: Die Ionisation führt (1) zu einer partiellen Bindungskalisierung auf der Basis des "Benzol"-Strukturmodells, (2) zu einer Orbital Ausdehnung bzw. -Kontraktion (Änderung der effektiven Kernladung) infolge einer partiellen Bindungskalisierung. Beide Effekte zusammen bewirken einen Relaxationsprozess der Elektronen, in welchem die Ladung im Molekülradikalkation neu verteilt wird. Dabei begünstigt ein Substituent den positiven Ladungszuwachs in Nachbarstellung. Mit zunehmender Donatorstärke nimmt die Lokalisierungstendenz ab, $\Delta P_{\mu\mu}$ strebt gegen Null. Zur Diskussion der Einflüsse der $\delta r_{\mu\nu}$ - und δZ_μ -Effekte müssen die MO-Energien ϵ_i betrachtet werden (s. Tabelle 7).

Die Wirkung der $\delta r_{\mu\nu}$, δZ_μ auf die Änderungen in den Orbitalenergien ist gegenläufig und von unterschiedlicher Grösse. Die partielle Bindungskalisierung führt vor allem zu einer Destabilisierung des MO ψ_1 , während der Einfluss auf ψ_2 nicht signifikant ist. Dabei beträgt $\delta \epsilon_i$ im

Tabelle 5. Bindungslängenänderung $\delta r_{\mu\nu}$ (μ, ν benachbart) im Benzol-Ring in [Å]. Berechnet mit den τ_1 -Werten der Tabelle 3 und der Bindungsordnungsmatrix nach Methode A (s. Tabelle 7)

Substituent:	F	Cl	Br	J	SH	CH ₃	OH	NH ₂
	0.040 -0.004 0.003	0.027 -0.004 0.002	0.020 -0.003 0.002	0.055 -0.009 0.006	0.101 -0.015 0.009	0.005 -0.001 0.000	0.032 -0.004 0.003	0.009 -0.001 0.001

Tabelle 6. Änderung der Ladungsordnung $\Delta P_{\mu\mu}$ in e/1000 infolge Ionisation. Berechnet nach Störungsrechnung 2. Ordnung mit den Modell-Parametern τ_1, τ_2 der Tabelle 3

Substituent:	F	Cl	Br	J	SH	CH ₃	OH	NH ₂
	7 3367 -2741 1640 -1171	36 2553 -2254 1501 -1083	38 2411 -2136 1431 -1039	76 1712 -1521 1025 -798	252 1831 -1635 1049 -909	46 1281 -1103 705 -530	83 956 -888 592 -447	60 342 -369 270 -204

Tabelle 7. Experimentelle vertikale Ionisationspotentiale $I_{v,i}$ und Energien der bindenden SCF-Orbitale ϵ_i von monosubstituierten Benzol-Verbindungen nach verschiedenen Berechnungsmethoden in [eV]. c_{iz}^2 : Beteiligung des Substituenten-AO's in %. Methode A: Berechnung mit den optimierten Substituenten-Parametern der Tabelle 1. B: Kombination von A und Störungsrechnung 1. und 2. Ordnung unter Verwendung der Parameter τ_1, τ_2 der Tabelle 3

Substituent	i	$I_{v,i}$	Symm.	ϵ_i (A)	ϵ_i (B)	c_{iz}^2 (A)	c_{iz}^2 (B)
Lit. ¹² Lit. ¹⁹							
F	1	9.20, 9.35	$b_1(s)^*$	-9.213	-9.270	0.37	0.21
	2	9.80, 9.75	$a_2(a)$	-9.244	-9.739	0	0
	3	12.22, 12.15	b_1	-12.274	-12.170	0.38	0.24
	4		b_1	-18.049	-18.040	99.06	99.34
Lit. ¹²							
Cl	1	9.09–9.29	$b_1(s)$	-9.081	-9.228	5.18	3.80
	2	9.70	$a_2(a)$	-9.225	-9.672	0	0
	3	11.69	b_1	-11.684	-11.696	63.23	59.17
	4	(12.28)	b_1	-12.564	-12.427	30.95	36.23
Lit. ¹²							
Br	1	9.02–9.22	$b_1(s)$	-8.988	-9.182	9.80	7.84
	2	9.65	$a_2(a)$	-9.211	-9.645	0	0
	3	11.22	b_1	-11.174	-11.170	76.02	78.76
	4	(12.01, 12.70)	b_1	-12.448	-12.317	13.40	12.42
Lit. ¹²							
J	1	8.77	$b_1(s)$	-8.761	-8.760	22.90	18.58
	2	9.49	$a_2(a)$	-9.190	-9.535	0	0
	3	10.55–10.65	b_1	-10.564	-10.551	68.69	73.19
	4	12.35	b_1	-12.393	-12.145	7.11	6.54
Lit. ¹⁴							
SH	1	8.5	$b_1(s)$	-8.531	-8.460	13.74	9.80
	2	9.48	$a_2(a)$	-9.127	-9.552	0	0
	3	11.57	b_1	-11.565	-11.598	22.64	12.09
	4		b_1	-13.658	-13.659	59.98	73.20
Lit. ¹⁷ Lit. ¹²							
CH ₃	1	8.82, 8.90	$b_1(s)$	-8.895	-9.018	5.52	4.75
	2	9.3, 9.40	$a_2(a)$	-9.186	-9.401	0	0
	3	12.0, 12.06	b_1	-12.065	-12.084	8.77	7.96
	4		b_1	-14.660	-14.701	84.02	85.36
Lit. ¹⁶							
OH	1	8.67	$b_1(s)$	-8.585	-8.647	13.34	11.61
	2	9.36	$a_2(a)$	-9.141	-9.366	0	0
	3	11.50	b_1	-11.580	-11.615	25.23	22.65
	4	(13.30)	b_1	-13.482	-13.376	58.05	61.85
Lit. ¹⁶							
NH ₂	1	8.10	$b_1(s)$	-8.092	-8.166	29.74	28.84
	2	9.18	$a_2(a)$	-9.068	-9.165	0	0
	3	10.80	b_1	-10.820	-10.850	42.03	42.50
	4	(12.40)	b_1	-12.690	-12.654	22.92	23.04

*s(a) (anti)-symmetrisches MO, bezogen auf die entarteten ϵ_{1g} - π -MO's des Benzols.

Durchschnitt 0.091 [eV] (3.65%). Demgegenüber bewirkt die partielle Ladungskonzentration eine Stabilisierung der MO's ψ_1 und ψ_2 . Der δZ_μ -Einfluss auf ψ_1 ist dabei im Durchschnitt doppelt so gross wie der $\delta r_{\mu\nu}$ -Effekt (ca. 2% von ϵ_1). Die Energieänderung $\delta\epsilon_2(\psi_2)$ beträgt im Durchschnitt -0.333 [eV] (3.65%).

Der Vergleich in Tabelle 7 eignet sich zur Prüfung des Koopmans-Theorems in der Form ($-I_{v,i} = \epsilon_i$) (mit Methode A) bzw. in der Form ($-I_{v,i} = \epsilon_i + \delta\epsilon_i$) (mit Methode B). Zu diesem Zweck wurde eine lineare Varianzanalyse nach $I_{v,i} = a(Y) + b(Y)\epsilon_i(Y)$ ($Y = A$ oder B) mit 29 Wertepaaren über alle Verbindungen durchgeführt. Danach ergibt sich, dass die Verwendung des Modells nach B mit ($a(B) = 0.1136 \pm 0.3110$, $b(B) = 0.9899 \pm 0.1311$, $r = 0.9985$) sehr hohe Signifikanz gegenüber A ($a(A) = 0.4693 \pm 1.0586$, $b(A) = 1.0349 \pm 0.1059$, $r = 0.9871$) auf 90%-igem Sicherheits-Niveau zeigt. Gegenüber einer mittleren Abweichung von $F = \pm 0.122$ [eV] (1.20%) in den Literatur-Werten bedeutet das eine dramatische

Verbesserung (B: $F = \pm 0.044$ [eV] (0.44%)). Vergleichsweise dazu wird die Anwendbarkeit von ($-I_{v,i} = \epsilon_i$) durch (A: $F = \pm 0.144$ [eV] (1.45%)) in Frage gestellt. Der Vergleich der Quadrate der MO-Koeffizienten c_{iz}^2 in Tabelle 7 zeigt, dass die PE-spektroskopischen Befunde der monosubstituierten Benzol-Verbindungen mit partiell lokalisierten φ_z -AO's besser wiedergegeben werden.

Zur Untersuchung, ob die Lokalisierungseffekte auch bei Anregungsprozessen zu signifikanten Korrelationsverbesserungen führen, wurden die Anregungsgenergien nach der CI-Methode unter Berücksichtigung aller einfach angeregter Konfigurationen, die aus den nach A bzw. B erhaltenen MO's konstruiert wurden, berechnet.

Der Vergleich in Tabelle 8 zeigt, dass die vorhandenen Literatur-Werte ($F = \pm 0.105$ [eV] (1.74%)) mit Methode B ($F = \pm 0.126$ [eV] (2.02%)) besser als mit A ($F = \pm 0.140$ [eV] (2.23%)) reproduziert werden. Danach scheint auch bei den monosubstituierten Benzol-Verbindungen eine Anregungs-induzierte Bindungslängenänderung bzw.

Tabelle 8. Experimentelle (1E_m) und berechnete ($^1\Delta E_m$) Singulett-Energien in [eV] von monosubstituierten Benzol-Verbindungen. $^1\Delta E_m(A)$: unter Verwendung der $\epsilon_{\text{r}}(A)$ aus Tabelle 7. $^1\Delta E_m(B)$: unter Verwendung der $\epsilon_{\text{r}}(B)$ aus Tabelle 7. f Oszillatiorstärke gemäss Lit.²². Pol Polarisationsrichtung bezogen auf eine x,y-Molekülebene und der y-Achse als Längsachse des Moleküls

Substituent	m	1E_m	$f_{\text{exp.}}$	Symm.	$^1\Delta E_m(A)$	f(A)	$^1\Delta E_m(B)$	f(B)	Pol	
F	1	4.76	4.84	0.003	Lit. ^{13,20}	1B_2	4.739	10^{-4}	4.430	0.234 x
	2	6.09	6.19	0.150	Lit. ^{13,20}	1A_1	5.941	2×10^{-4}	5.428	0.104 y
	3	6.70	7.00	1.433	Lit. ^{13,20}	1B_2	6.571	1.126	6.778	0.800 x
	4					1A_1	6.572	1.132	7.249	0.743 y
Cl	1	4.71	4.69	0.005	Lit. ^{13,21}	1B_2	4.720	9×10^{-4}	4.833	0.185 x
	2	5.95	5.75	0.195	Lit. ^{13,21}	1A_1	5.897	0.003	5.359	0.040 y
	3	6.72	6.53	0.471	Lit. ^{13,21}	1B_2	6.537	1.148	6.623	0.874 x
	4	6.88		0.732	Lit. ¹³	1A_1	6.542	1.107	6.988	1.176 y
Br	1	4.76	4.67	0.007	Lit. ^{13,20}	1B_2	4.714	0.001	4.855	0.174 x
	2	5.84	5.83	0.254	Lit. ^{13,20}	1A_1	5.883	0.014	5.316	0.029 y
	3	6.65	6.46	0.625	Lit. ^{13,20}	1B_2	6.522	1.152	6.604	0.876 x
	4	6.98		0.745	Lit. ¹³	1A_1	6.532	1.099	6.935	1.180 y
J	1	4.83	4.81	0.011	Lit. ^{13,20}	1B_2	4.685	0.004	4.731	0.091 x
	2	5.45	5.43	0.211	Lit. ^{13,20}	1A_1	5.797	0.066	5.187	0.023 y
	3	6.20	6.37	0.360	Lit. ^{13,20}	1B_2	6.451	1.113	6.302	0.868 x
	4	6.56		0.394	Lit. ¹³	1A_1	6.477	1.039	6.417	1.037 y
SH	1	4.58	4.43	0.013	Lit. ^{13,15}	1B_2	4.607	0.024	4.576	0.135 x
	2	5.30	5.26	0.347	Lit. ^{13,15}	1A_1	5.710	0.115	5.293	0.051 y
	3	6.22	6.06	0.398	Lit. ^{13,15}	1B_2	6.456	1.009	6.337	0.868 x
	4	6.79		0.587	Lit. ¹³	1A_1	6.463	1.157	6.415	1.231 y
CH ₃	1	4.61	4.72	0.004	Lit. ¹⁵	1B_2	4.698	0.007	4.772	0.081 x
	2	5.83	5.96		Lit. ¹⁵	1A_1	5.879	0.021	5.641	0.028 y
	3	6.56	6.78	0.713	Lit. ^{15,13}	1B_2	6.525	1.092	6.508	0.993 x
	4					1A_1	6.527	1.158	6.778	1.192 y
OH	1	4.59	4.60	0.020	Lit. ^{13,20}	1B_2	4.617	0.021	4.640	0.072 x
	2	5.82	5.88	0.132	Lit. ^{13,20}	1A_1	5.739	0.068	5.478	0.018 y
	3	6.70		0.636	Lit. ¹³	1B_2	6.461	1.009	6.396	0.947 x
	4	6.93		0.467	Lit. ¹³	1A_1	6.463	1.157	6.540	1.218 y
NH ₂	1	4.40	4.41	0.028	Lit. ^{13,20}	1B_2	4.492	0.041	4.544	0.056 x
	2	5.39	5.39	0.144	Lit. ^{13,20}	1A_1	5.413	0.216	5.327	0.149 y
	3	6.40	6.31	0.510	Lit. ^{13,20}	1B_2	6.329	0.823	6.328	0.814 x
	4	6.88		0.570	Lit. ¹³	1A_1	6.425	1.024	6.416	1.102 y

Änderung in der effektiven Kernladungszahl signifikant zu sein ($r(B) = 0.9969$ im Vergleich zu $r(A) = 0.9943$).

Danksagung—Herrn Professor Dr. H. Goetz danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, Frau Dr. H. Juds für die Durchführung der PE-Messungen sehr herzlich.

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

LITERATUR

- III. Mitteilung: F. Marschner und H. Goetz, *Tetrahedron* **30**, 3451 (1974).
- F. Marschner und H. Goetz, *Ibid.* **30**, 3159 (1974); vgl. auch *Ibid.* **29**, 3105 (1973).
- T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934); W. G. Richards, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **2**, 419 (1969); B. T. Pickup und O. Goscinski, *Mol. Phys.* **26**, 1013 (1973).
- F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner und M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **85**, 414 (1973).
- Á. I. Kiss und A. Martin, *Acta Chim. (Budapest)* **77**, 179 (1973).
- H. W. Preuß, *Quantentheoretische Chemie*, Bd. I, S. 75, Bibliograph. Inst., Mannheim (1963).
- G. Burns, *J. Chem. Phys.* **41**, 1521 (1964).
- H. Basch, A. Viste und H. B. Gray, *Theor. Chim. Acta* **3**, 458 (1964).
- P. Torkington, *J. Chem. Phys.* **19**, 528 (1951); vgl. auch H. Goetz B. Klabuhn, F. Marschner, H. Hohberg und W. Skuballa, *Tetrahedron* **27**, 999 (1971).
- R. F. Hudson, *Organic-Phosphorus Chemistry*, S. 12. Academic Press, New York (1965).
- E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. III, S. 249, 250, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1970).
- Die He-I-(584-Å)-PE-Spektren wurden auf einem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England) mit einem Ar/Xe-Gemisch als internem Standard bei einer Messgenauigkeit von ± 0.03 [eV] aufgenommen.
- K. Kimura und S. Nagakura, *J. Mol. Phys.* **9**, 117 (1965).
- R. A. W. Johnstone und F. A. Mellon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **69**, 1155 (1973); Anmerkung bei der Korrektur: Neuere Berechnungsergebnisse $\gamma^2 < 0.089$. Danach sollte $1_{v,x} = 10.61$ dem $b_{1,\pi}$ -MO zugeordnet werden und $1_{v,n} = 11.67$ [eV] entsprechen.
- H.-H. Perkampus und G. Kassebeer, *UV-Atlas Organischer Verbindungen*, D2/1, D8/6, Butterworth/London und Verlag Chemie/Weinheim/Bergstr. (1967).
- J. P. Maier und D. W. Turner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **69**, 521 (1973).
- D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, S. 364, 297, 310. Wiley-Interscience, London (1970).
- R. Pariser und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466, 767 (1953).
- M. Klessinger, *Angew. Chem.* **84**, 544 (1972).
- E. A. Johnson in *DMS-UV-Atlas*, D7/3, D7/2, D7/4, D5/4, D6/3; vgl. auch Lit.¹⁵.
- L. C. Jones und L. M. Taylor, *Analyt. Chem.* **27**, 228 (1955).
- R. S. Mulliken und C. A. Rieke, *Rep. Progr. Physics* **8**, 231 (1941).