

[3]) zeigen, daß diese Korrektur die Werte für α und γ sowohl für Anionen als auch Kationen erniedrigt. Die Größe des Kristallfeldeffektes und der Beitrag der Selbstkonsistenz werden diskutiert.

Die berechneten Werte für die Dipolpolarisierbarkeit werden mit Werten verglichen, die man aus optischen Daten erhält.

[1] E. Paschalis und Alarich Weiss, *Theor. Chim. Acta* **13**, 381 (1969)

[2] P. W. Langhoff und R. P. Hurst, *Phys. Rev.* **139**, A 1415 (1965).

[3] A. C. Beri, S. N. Ray, T. P. Das und R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **A 12**, 1168 (1975).

Zur Bestimmung absoluter Bindungsenergien aus XPS-Messungen

G. HOHLNEICHER, H. GONSKA und H. J. FREUND

Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Universität zu Köln

In der hochenergetischen Photoelektronenspektroskopie (XPS) werden die Bindungsenergien (E_b) innerer Elektronen bei Festkörpern normalerweise auf das Fermi-niveau bezogen. Während dies für analytische Zwecke im allgemeinen ausreicht, ist für den Vergleich mit theoretischen Untersuchungen die Kenntnis der auf das Vakuumniveau bezogenen Bindungsenergie E'_b erforderlich. Bei Leitern sind E_b und E'_b über die Austrittsarbeit der Probe ϕ_p , die getrennt bestimmt werden kann, verbunden:

$$E'_b = E_b + \phi_p.$$

Bei Nichtleitern wird die Bestimmung von E'_b durch Aufladungserscheinungen und durch das Fehlen eines eindeutig definierten Fermi-niveaus erschwert. Es wird gezeigt, daß entgegen der landläufigen Meinung nicht die Aufladungseffekte die maßgebende Rolle spielen, sondern die Ausbildung eines von der Natur der speziellen Probe abhängigen induzierten Fermi-niveaus (IFL). Die Lage des IFL kann relativ zur Valenzbandoberkante, nicht aber relativ zum Vakuumniveau bestimmt werden. Die Konsequenzen dieser Tatsache für die Bestimmung absoluter Bindungsenergien werden diskutiert.

Zur Rolle der Hyperfeinwechselwirkung bei photochemischen Radikalreaktionen in kondensierter Phase

R. HABERKORN, M. E. MICHEL-BEYERLE

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität München

und H. SEIDLITZ

Abt. Kohärente Optik, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, Neuherberg bei München

In der neueren Literatur finden sich zunehmend Beispiele für Radikalreaktionen, die durch ein schwaches äußeres Magnetfeld (≤ 500 Oe) beeinflusst werden. Die Erklärung solcher Magnetfeldeffekte gründet sich auf das Radikalpaarmodell (Kaptein und Oosterhoff, 1969, und Closs, 1969), das zur Deutung der chemisch induzierten dynamischen Kernspinpolarisation (CIDNP) entwickelt wurde. In diesem Modell wird angenommen, daß die Komponenten des Radikalpaars ihre Spinkorrelation beibehalten, auch wenn sie sich auf Abstände voneinander entfernen, für die die Austauschwechselwirkung vergleichbar mit oder kleiner als die Hyperfeinwechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit den jeweiligen Kernmomenten wird. Bei hinreichend langer Lebensdauer des Paarzustandes kann daher die Hyperfeinwechselwirkung Spin-zustände unterschiedlicher Multiplizität mischen. Da ein äußeres Magnetfeld von der Größenordnung der Hyperfeinkopplungskonstanten (typischerweise 10 G für aromatische Kohlenwasserstoffradikale) die Entartung zwischen Singulett- und Triplettzustand

im Radikalpaar teilweise aufhebt und damit Übergänge zwischen beiden Spin-zuständen erschwert, verändert es die Ausbeute an Rekombinationsprodukten, die sich vom jeweiligen Spin-zustand ableiten.

Wir berichten über theoretische und experimentelle Untersuchungen der Magnetfeldabhängigkeit von Radikalreaktionen. Die Theorie beruht auf der stochastischen Liouville-Gleichung, die eine gleichzeitige Behandlung der kohärenten Spinbewegung und der spin-selektiven Rekombinationsreaktion erlaubt. Experimentell werden nach photochemischer Erzeugung des Radikalpaars seine Komponenten sowie die Entwicklung der Rekombinationsprodukte als Funktion schwacher äußerer Magnetfelder spektroskopisch verfolgt. Der diagnostische Wert dieses „Hyperfeineffekts“ für das Verständnis der Radikal-Rekombination wird am Beispiel der Magnetfeldabhängigkeit der Triplett-Bildung in der bakteriellen Photosynthese (an isolierten Reaktionszentren von Rhodospseud. sphaeroides R-26) veranschaulicht.

Einfluß der Annelierung mit Benzolring auf Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften von polynuklearen p-Chinonen

MILOŠ NEPRAŠ und MILOŠ TITZ

Forschungsinstitut für Organische Synthese, 53218 Pardubice-Rybitví, CSSR

Aromatische polynukleare Chinone stellen ein Grundsystem der Reihe von bedeutsamen nützlichen synthetischen Farbstoffen vor. Man findet sie häufig in biologischen Systemen, und in letzter Zeit wird diesen Stoffen große Aufmerksamkeit vom Gesichtspunkt ihrer cyto-statischen Eigenschaften aus gewidmet.

Bei der Serie von linear- und winkelannelierten polynuklearen p-Chinonen haben wir die quantenchemischen Berechnungen mittels LCI SCF MO (PPP)-Methode einerseits in Näherung von veränderlichen β^{corr} - und γ -Integralen, andererseits mit konstanten Werten dieser Größen durchgeführt. Aufgrund der Polarisationsmessungen der Lumineszenz und der Analyse der Wellenfunktionen der Elektronenzustände wurden die Absorptionsspektren erklärt. In den meisten Fällen haben wir gute Übereinstimmung der Theorien mit dem Experiment gefunden. Aus den Lumineszenzeigenschaften haben wir auf den Charakter des niedrigsten Triplets der untersuchten Chinone geschlossen. Es sind allgemeine Beziehungen diskutiert zwischen der Struktur von Chinonen, die durch die Topologie (Annelierungstyp) des Systems oder durch einen quantenchemischen Index repräsentiert ist, und zwischen den experimentellen Spektralcharakteristiken.

Aus der Vergleichung der Annelierungsdiagramme von p-Chinonen und ihrer Mutterkohlenwasserstoffe folgen einerseits einige gemeinsame Züge, andererseits einige Unterschiede der Spektraleigenschaften der beiden Klassen der Verbindungen.

Theorie der Gasphasenphotochemie mit kohärenter, monochromatischer Infrarotstrahlung hoher Intensität

MARTIN QUACK

Institut für Physikalische Chemie der Universität, 3400 Göttingen

In den letzten Jahren sind unter manchmal „stoßfreien“ Bedingungen bei vielatomigen Molekülen unimolekulare Reaktionen beobachtet worden, die durch sehr intensive, monochromatische Infrarot-(CO₂-Laser-)strahlung induziert wurden. Solche Reaktionen verlaufen bisweilen (etwa beim SF₆) isotop selektiv, trotz des zweifellos komplizierten Vielschrittanregungsmechanismus. Trotz einiger theoretischer Ansätze gibt es noch keine vollständige, quantitative theoretische Beschreibung dieses Phänomens.

Es wird in dem Vortrag zunächst eine im Wesentlichen exakte quantenmechanische Theorie der Vielphotonenanregung isolierter („stoßfreier“) vielatomiger Moleküle formuliert. Sodann wird ge-