

Nähe der Oberfläche diffundiert in das Oberflächenband, wo die Elektronen erneut thermische Energie aufnehmen und damit das Austrittspotential der Substanz überwinden können.

b) Fehlen Aktivatorterme in einem Kristall, so kommen nur strahlungslose Übergänge vor, jedoch können Elektronen aus den Haftstellen in das Leitfähigkeitsband gehoben werden. Eine Elektronenemission kann daher auch ohne Lumineszenz stattfinden.

c) Lumineszenz ohne Elektronenemission ist in zwei Fällen möglich: Einmal, wenn die Austrittsarbeit zu hoch ist, so daß thermisch keine Elektronen emittiert werden können, zum anderen, wenn

die Lumineszenz ohne Auftreten von Elektronen im Leitfähigkeitsband erfolgt.

Durch die Messung der Elektronenemission angeregter Kristalle ist ein weiteres Hilfsmittel gegeben, um Aufschluß über die Energiezustände angeregter Kristalle zu erhalten. Die Methode ist in den Fällen, in denen keine Lumineszenz auftritt, von Bedeutung.

Herrn Professor Dr. W. Hanle danke ich vielmals für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Ratschläge und sein förderndes Interesse, Herrn Dr. H. Hinrichs für wertvolle Diskussionen. Besonders sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie den Firmen E. Leitz und A. Pfeiffer, Wetzlar, für die Bereitstellung von Mitteln gedankt.

Ein Zusammenhang zwischen dem Überlappungsintegral und einigen empirischen Werten der beteiligten Atome

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforsch. **10a**, 52—54 [1955]; eingegangen am 22. Dezember 1954)

Im Gleichgewichtsfall wird eine Beziehung zwischen dem Überlappungsintegral der Atome a und b, den Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten der beteiligten Atome sowie den Bindungsenergien a—a und b—b angegeben. Soweit ein Vergleich mit den vorliegenden Tabellenwerten möglich ist, wird dieser Zusammenhang auf wenige Prozent genau bestätigt. Die vorliegende Beziehung kann durch eine halbempirische Betrachtung verständlich gemacht werden.

Obwohl das Ziel aller Untersuchungen immer die möglichst strenge Lösung der vorliegenden quantenchemischen Probleme sein wird, haben die halbempirischen Verfahren doch oft wesentliche Einblicke gewährt und ergänzen dadurch in gewisser Weise die strengen Rechnungen. Sie bieten auch heute oft die einzige Möglichkeit, über zu erwartende Moleküleigenschaften numerische Aussagen zu machen.

Es ist zuweilen erstaunlich, wie gut halbempirische Zusammenhänge, die entweder an einigen Meßergebnissen justiert oder durch eine plausible Betrachtung erhalten wurden, mit weiteren Ergebnissen übereinstimmen¹. Sie berechtigen zu der Hoffnung, daß auch von der Theorie her vielleicht ein weit umfassenderes und genaueres Berechnungsverfahren der chemischen Bindung herausgearbeitet werden könnte, das keineswegs so kom-

pliziert sein dürfte, wie dies nach den bisherigen Ansätzen zu vermuten ist.

Ein neuer Zusammenhang zwischen dem Überlappungsintegral

$$S = \int \varphi_a \varphi_b d\tau \quad (1)$$

und den Ionisierungsenergien I und Elektronenaffinitäten E der Atome a und b (I_a, I_b, E_a, E_b) sowie den Bindungsenergien zwischen gleichen Atomen ε_{aa} und ε_{bb} wird im Gleichgewichtsfall durch die Beziehung

$$S \simeq \frac{4 \sqrt{\varepsilon_{aa} \varepsilon_{bb}}}{I_a + E_a + I_b + E_b} \quad (2)$$

gegeben, wobei in (1) φ_a bzw. φ_b die Atomfunktionen der Valenzelektronen der Atome a bzw. b bedeuten.

Wir haben hier wieder einen Zusammenhang vorliegen, wie er oft in verschiedenen Verfahren angenommen wird, indem versucht wird, Eigenschaften eines Moleküls auf die der beteiligten Atome zurückzuführen.

¹ Vgl. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaka NY 1939.



Ehe aber die Beziehung (2) diskutiert wird, soll diese mittels vorliegender Tabellen nachgeprüft werden. Der Vergleich ist mit Hilfe der von Mulliken, Rieke, Orloff und Orloff² angegebenen Tabellen für S mit Slater-Funktionen möglich, die für eine Anzahl von l -Werten vorliegen. Die I - und E -Werte für einige Atome gibt Tab. 1 wieder.

	I	E		I	E
H	312,0	16,4	S	240	48
F	429,0	98,5	N	335	1
Cl	298,9	92,5	P	240	3
O	313	88,0	C	259	31

Tab. 1. Ionisierungsenergien I und Elektronenaffinitäten E in Kcal/Mol nach Eistert³.

In Tab. 2 sind eine Anzahl von ε_{aa} -Werten von Einfachbindungen zusammengestellt.

Bdg.	ε_{aa}	Bdg.	ε_{aa}
H-H	104,2	S-S	52,5
F-F	41,0	N-N	38,6
Cl-Cl	58,0	P-P	48,0
O-O	34,9	C-C	59,6

Tab. 2. Bindungsenergien ε_{aa} in Kcal/Mol nach Landolt-Börnstein⁴.

Mit diesen Werten wurde (2) berechnet ($S_{\text{genäh.}}$). Tab. 3 enthält zum Vergleich die aus den Mullikenschen Tabellen interpolierten S -Werte ($S_{\text{ber.}}$). Die erforderlichen Kernabstände R_{ab} wurden Tafeln^{3, 4} entnommen oder, wenn dies nicht möglich war, nach

$$R_{ab} \cong R_{aa} + R_{bb} - 0,09 (X_a - X_b) \quad (3)$$

angenähert³, worin X_a , X_b die Elektronennegativitäten nach Pauling bedeuten und R_{aa} und R_{bb} die Kernabstände zwischen gleichen Atomen im Falle der Einfachbindungen sein sollen.

Bdg.	$S_{\text{genäh.}}$	$S_{\text{ber.}}$	R_{ab}	Bdg.	$S_{\text{genäh.}}$	$S_{\text{ber.}}$	R_{ab}
F-Cl	0,21	0,20	1,60	N-H	0,38	0,40	1,01
C-O	0,26	0,27	1,42	H-F	0,30	0,29	0,92
C-H	0,50	0,45	1,09	S-H	0,42	0,45	1,35
O-H	0,33	0,34	0,97	H-Cl	0,42	0,43	1,28
P-H	0,49	0,48	1,47	H-H	0,66	0,73	0,74
I-H	0,38	0,40	1,60	I-I	0,24	0,26	2,66
C-Cl	0,34	0,32	1,76	F-F	0,15	0,14	1,44
C-F	0,24	0,25	1,40	P-Cl	0,33	0,32	1,90

Tab. 3. S -Werte und Kernabstände R_{ab} (in Å).

Es muß noch bemerkt werden, daß einige ε_{aa} -Werte unsicher sind⁴. Die Abweichungen bleiben durch-

² R. S. Mulliken, A. Rieke, D. Orloff u. H. Orloff, J. Chem. Phys. 17, 1248 [1949].

gehend unter 10% auch dann, wenn die Bindungen stärkeren Ionencharakter haben wie z. B. O-H, H-Cl und H-F.

Welche Bedeutung hat nun die Beziehung (2)? Der Ausdruck $\sqrt{\varepsilon_{aa} \varepsilon_{bb}}$ ist bekannt und ist nach Pauling¹ ein Maß für den kovalenten Anteil der Bindungsenergie zwischen den Atomen a und b. Die Beziehung (2) anders geschrieben

$$\frac{1}{4} (I_a + E_a + I_b + E_b) S \cong \sqrt{\varepsilon_{aa} \varepsilon_{bb}} \quad (4)$$

kann demnach so gedeutet werden, daß das Überlappungssintegral den Prozentsatz eines durch die Atome des Moleküls zu bestimmenden Energiedurchschnittswerts $\frac{1}{4} (I_a + E_a + I_b + E_b)$ liefert, der im wesentlichen ein Maß für die kovalente Bindungsenergie des Moleküls darstellt. Da der Wert $\frac{1}{4} (I_a + E_a + I_b + E_b)$ vor Eingehen der Bindung definiert ist, bestimmt S nach Vollzug der Bindung die Größe des kovalenten Bindungsanteils. Wir finden also auch hier die Regel der Proportionalität von Überlappung und Kovalenz, allerdings unter der einschränkenden Bedingung, daß die Summe der atomaren Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten in den betrachteten Molekülen nicht allzu verschieden ist, was nicht immer erfüllt zu sein braucht.

Neben dieser Plausibilitätsbetrachtung führt noch ein anderer Weg zur Form der Beziehung (2).

Behandelt man die Einfachbindung als Zweielektronenproblem mit dem Heitler-Londonischen Wellenfunktionsansatz

$$\psi = \varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1) \quad (5)$$

und vereinfacht den Hamilton-Operator des Moleküls zu $H = H(1) + H(2)$, wobei $H(1)$ der Operator des Elektrons 1 im Felde der beiden Atomrümpfe darstellt [entsprechend $H(2)$], so ergibt sich für die Gesamtenergie der Ausdruck

$$E = (H_{aa} + 2 S H_{ab} + H_{bb}) / (1 + S^2) \quad (6)$$

mit

$$H_{aa} = \int \varphi_a H(1) \varphi_a d\tau, \quad H_{bb} = \int \varphi_b H(1) \varphi_b d\tau,$$

$$H_{ab} = \int \varphi_a H(1) \varphi_b d\tau, \quad (7)$$

wenn die φ normiert vorausgesetzt werden. Wir wollen jetzt durch Variation der φ_a - bzw. φ_b -Funktion die Energie zum Minimum machen, wobei diese Variation den Nebenbedingungen genügen soll, daß die Integrale von (7) unverändert

³ Aus B. Eistert, Chemismus und Konstitution, Enke-Verlag, Stuttgart 1948.

⁴ Landolt-Börnstein, I. Band, 2. Teil, 1951.

bleiben. Dieser Forderung kann man genügen, wenn man für φ_a

$$\varphi_a + \delta\varphi_a$$

setzt und die Variationen $\delta\varphi_a$ auf $H\varphi_a$, $H\varphi_b$, $H\delta\varphi_a$ und φ_a auf $H\delta\varphi_a$ orthogonal macht. Damit ergibt sich für S bei Energieminimum

$$S = \sqrt{Z^2 + 1} - Z; \quad Z = (H_{aa} + H_{bb})/2 H_{ab}. \quad (8)$$

Um S auswerten zu können, erinnern wir uns der Näherungen, die für die Integrale (7) im Gleichgewichtsfall bekannt sind¹ und sich schreiben lassen

$$H_{aa} \cong \frac{1}{2} (I_a + E_a), \quad H_{bb} \cong \frac{1}{2} (I_b + E_b), \\ H_{ab} \cong \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_{aa} \varepsilon_{bb}}. \quad (9)$$

Mit Hilfe von (9) konnten unter Anwendung der Störungsrechnung für eine große Anzahl nicht allzusehr polarisierter Einfachbindungen die Bin-

dungsenergien befriedigend wiedergegeben werden⁵.

Nach den Näherungen (9) kann $Z \gg 1$ angenommen werden und man erhält nach Entwickeln der Wurzel in (8)

$$S \cong H_{ab}/(H_{aa} + H_{bb}). \quad (10)$$

Nach Einsetzen von (9) in (10) erhält man die Form der hier angegebenen Beziehung (2).

Daß sich der richtige Faktor 4 nicht ergibt, darf nicht verwundern. Wir haben in (6) die Elektronenwechselwirkung vernachlässigt und in (5) die Ionenterme weggelassen. Es ist aber bemerkenswert, daß mit einer sehr groben Rechnung die Form des Zusammenhangs (2) erhalten werden kann.

Herrn Dr. K. Ruedenberg (Chicago) danke ich für Diskussionen anläßlich seines Besuches.

⁵ J. Pearson, J. Chem. Phys. **17**, 969 [1949].

Bestimmung der Protonen-Spin-Gitter-Relaxationszeit von Flüssigkeiten mit einer Strömungsmethode *

Von ALEXANDER GANSSEN

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **10a**, 54—61 [1955]; eingegangen am 6. Dezember 1954)

Auf Grund der Blochschen Theorie der „Kerninduktion“ wird der zeitliche Verlauf des Kernmagnetisierungsvorganges insbesondere bei Substanzen geringer Kernspin-Gitterkopplung diskutiert. Es wird sodann das Prinzip und die Konstruktion einer Kerninduktionsapparatur beschrieben, die es unter anderem erlaubte, Kernresonanzen an strömenden Flüssigkeiten zu beobachten. — Bei den Versuchen zeigte sich eine exponentielle Abhängigkeit der Signalamplitude von der Einwirkungsdauer des äußeren Magnetfeldes. Die Anordnung konnte dazu benutzt werden, die Protonen-Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von Wasser und einigen organischen Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur zu ermitteln.

Durch die Kernresonanzverfahren von Bloch¹ sowie von Purcell, Torrey und Pound² war es nicht nur möglich, eine große Zahl von Kernmomenten mit großer Präzision zu messen, man erhielt auch erstmals Aufschluß über die Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen und dem Molekülgitter bei der kompakten Materie. Über diese sogenannten Kernrelaxationserschei-

nungen wurde in zahlreichen Veröffentlichungen berichtet^{3, 4, 5}.

Die charakteristischen Größen sind die sogenannte Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und die die Wechselwirkung der Kerne untereinander kennzeichnende Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 . Wegen der verhältnismäßig großen Relaxationszeiten bei Flüssigkeiten (10^{-4} s bis 10^2 s) konnten im Experi-

* Gekürzte Fassung der Dissertation 3248 der Technischen Hochschule München 1953 unter Leitung von Prof. W. Meißner.

¹ F. Bloch, Phys. Rev. **70**, 460 [1946]; F. Bloch, W. W. Hansen u. M. Packard, Phys. Rev. **70**, 474 [1946].

² E. M. Purcell, H. C. Torrey u. R. V. Pound, Phys. Rev. **69**, 37 [1946].

³ N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound Phys. Rev. **73**, 698 [1948].

⁴ R. L. Conger, Chem. Phys. **21**, 937 [1953].

⁵ E. R. Andrew u. R. G. Eades, Proc. Roy. Soc. **218**, 1537 [1953].