

$N$  ist dabei die Koordinate des Randpunktes auf das halbzahlige System (IV), § 7, bezogen. Beziehen wir auf den kürzesten Ionenabstand  $d$ , dann wird<sup>25</sup>

$$\Delta U = 1,366 + 0,441 \log \sqrt{2} n = 1,520 + 0,441 \log n \text{ [eV] / Netzebene} \cdot$$

Herrn Prof. Dr. E. FUES danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. STUMPF für die kritische Beurteilung und Herrn T. BUCK für die Hilfe bei der Programmierung eines Gleichungssystems.

<sup>25</sup> Von H. B. HUNTINGTON wurde in Phys. Rev. **100**, S. 1122, für die gleiche Versetzungsstruktur im NaCl als Energie-wert pro Netzebene  $0,392 + 0,508 \log n$  angegeben. In der

Größenordnung lassen sich die beiden Ergebnisse jeden-falls vergleichen.

## Zur Theorie der $\pi$ -Elektronensysteme

Von HERMANN HARTMANN

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main  
(Z. Naturforsch. **15 a**, 993—1003 [1960]; eingegangen am 22. August 1960)

Das HÜCKELSche zweite Näherungsverfahren wird durch Mitberücksichtigung der höheren Atom-zustände erweitert. Dabei ergibt sich die Erklärung für das SCHEIBESche Phänomen. Der Begriff „theo-retische Sonderenergie (Resonanzenergie)“ wird richtiggestellt. Die bekannten Schwierigkeiten, die sich beim Vergleich spektroskopischer und kalorischer Energiewerte im Rahmen der Einelektronen-theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme bisher immer ergeben haben, verschwinden.

SCHEIBE<sup>1</sup> hat beobachtet, daß bei den Molekülen mit  $\pi$ -Elektronensystemen der Abstand des ersten angeregten Elektronenzustandes mit derselben Multiplizität wie der Grundzustand von der Ionisations-grenze fast immer denselben Wert hat. Es ist nicht möglich, diese Erscheinung im Rahmen der bisher entwickelten Theorien der  $\pi$ -Elektronensysteme zu verstehen.

Wenn man sich bemüht, eine Theorie zu schaffen, aus der das SCHEIBESche Phänomen zwanglos folgt, so wird man davon ausgehen können, daß das Phä-nomen offenbar grundlegender Natur ist und daß es also schon in dem durch den Begriff effektives Feld charakterisierten Einelektronenschema<sup>2</sup> müßte verstanden werden können.

Bisher sind  $\pi$ -Elektronensysteme auf zwei Weisen im Rahmen des Einelektronenschemas behandelt worden. Diese unterscheiden sich durch das als Aus-gangspunkt gewählte Problem nullter Näherung und damit in dem Typus der verwendeten Eigen-funktionen. Wir zählen in systematischer — nicht historischer — Reihenfolge auf:

1. Im Anschluß an das von SOMMERFELD<sup>3</sup> in der Theorie der Elektronenzustände in Kristallen an-gewandte Verfahren ist das sogenannte Kasten-modell der  $\pi$ -Elektronensysteme entwickelt worden (SCHMIDT<sup>4</sup>, KUHN<sup>5</sup>).

2. Der Begründer der Theorie der  $\pi$ -Elektronen-systeme, HÜCKEL<sup>6</sup>, hat im Anschluß an das von BLOCH<sup>7</sup> in der Theorie der Elektronenzustände in Kristallen angewandte Verfahren die  $\pi$ -Elektronen-zustände in Molekülen durch Superposition atomarer 2p-Eigenfunktionen dargestellt.

Wir wählen als Ausgangspunkt für unsere Be-trachtungen wie HÜCKEL das BLOCHSche Verfahren. An Hand einer Diskussion des Termschemas des Äthylenmoleküls werden wir zeigen, daß — entgegen den bisherigen Auffassungen — schon im Hinblick auf die theoretische Erfassung der bei diesem ein-fachsten Molekül vorliegenden Verhältnisse die HÜCKELSche Theorie in einer bestimmten Richtung wesentlich ergänzt werden muß. Die praktisch willkürfreie notwendige Erweiterung der Theorie von HÜCKEL wird dann ohne zusätzliche Annahmen

<sup>1</sup> G. SCHEIBE u. D. BRÜCK, Z. Elektrochem. **54**, 403 [1950]; Chem. Ber. **85**, 867 [1952]; G. SCHEIBE, I. KERN und F. DÖRR, Z. Elektrochem. **63**, 117 [1959].

<sup>2</sup> H. HARTMANN, Theorie der chemischen Bindung auf quan-tentheoretischer Grundlage. Springer-Verlag, Berlin 1954, S. 87 ff. Im folgenden als „Buch“ zitiert.

<sup>3</sup> A. SOMMERFELD u. H. BETHE, Handbuch der Physik, Bd. **24**, Teil 2, 1933.

<sup>4</sup> O. SCHMIDT, Z. phys. Chem. B **39**, 76 [1938].

<sup>5</sup> H. KUHN, Helv. chim. Acta **31**, 1441 [1948].

<sup>6</sup> E. HÜCKEL, Z. Phys. **60**, 423 [1930]; **70**, 204 [1931]; **72**, 310 [1931]; **76**, 628 [1932]; Grundzüge der Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin 1938.

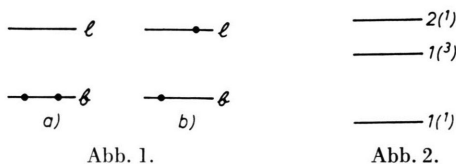
<sup>7</sup> F. BLOCH, Z. Phys. **52**, 555 [1929].



die theoretische Aufklärung des SCHEIBESchen Phänomens ergeben.

### 1. Die Einelektronenzustände des Äthylenmoleküls

Bei der Beschreibung des  $\pi$ -Elektronensystems des Äthylenmoleküls im Rahmen des Einelektronenschemas geht der Singulettgrundzustand  $1(^1)$  des Moleküls aus der Elektronenkonfiguration  $b^2$  hervor (Abb. 1 a), bei der beide Elektronen im energetisch tiefsten Einelektronenzustand  $b$  untergebracht sind. Aus der Konfiguration  $b^1 1^1$  (Abb. 1 b) geht ein zweiter, angeregter Singulettzustand  $2(^1)$  und der tiefste Triplettzustand  $1(^3)$  des Moleküls hervor. Der tiefliegende Teil des Termschemas des ganzen  $\pi$ -Elektronensystems ist in Abb. 2 dargestellt.



Es ist bekannt, daß die „Aufspaltung“ der Konfiguration  $b^1 1^1$  zu den beiden Termen  $2(^1)$  und  $1(^3)$  des Systems im Einelektronenschema nicht erfaßt werden kann. Erst die explizite Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung in einem nächsten Näherungsschritt würde diese Aufspaltung darstellen können. Die Differenz zwischen den Energien  $E(b^1 1^1)$  und  $E(b^2)$ , die im Einelektronenschema den beiden Konfigurationen  $b^1 1^1$  und  $b^2$  zugeordnet werden und die gleich dem Abstand der Einelektronenterme  $l$  und  $b$  ist, kann also weder mit der empirischen Differenz der Systemterme  $2(^1)$  und  $1(^1)$  :  $E2(^1) - E1(^1)$ , noch mit der der Systemterme  $1(^3)$  und  $1(^1)$  :  $E1(^3) - E1(^1)$  direkt sinnvoll verglichen werden. Von der Behandlung analoger Zweielektronenprobleme her ist bekannt, daß die zusätzliche Berücksichtigung der Einelektronenwechselwirkung das Resultat

$$E2(^1) - E(b^1 1^1) = C + A, \quad (1)$$

$$E1(^3) - E(b^1 1^1) = C - A \quad (2)$$

liefert. Dabei bedeutet  $C$  ein COULOMB- und  $A$  ein Austauschintegral. Beide Integrale sind mit der Differenz aus Elektronenwechselwirkungsenergie und

Abschirmungsenergie als Störungsoperator gebildet. Deshalb darf man  $|C| < |A|$  annehmen.

In Abb. 3 sind die genetischen Zusammenhänge der Terme dargestellt. Da man  $C$  näherungsweise gegen  $A$  vernachlässigen darf, folgt aus (1) und (2) dann:

$$E(b^1 1^1) = \frac{1}{2} \{E2(^1) - E1(^3)\}. \quad (3)$$

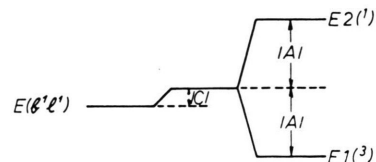


Abb. 3.

In Analogie zu (1) und (2) gilt

$$E1(^1) - E(b^2) = C', \quad (4)$$

wobei  $C'$  jetzt das COULOMB-Integral zwischen zwei  $b$ -Elektronen bedeutet. Wenn man plausibel auch  $C'$  vernachlässigt, gilt

$$E(b^2) = E1(^1). \quad (5)$$

Aus (3) und (5) folgt:

$$\begin{aligned} E(l) - E(b) &= E(b^1 1^1) - E(b^2) \\ &= \frac{1}{2} \{E2(^1) + E1(^3)\} - E1(^1). \end{aligned} \quad (6)$$

Experimentell sind folgende Werte bekannt<sup>8</sup>:

$$E2(^1) - E1(^1) = 7,6 \text{ eV}, \quad (7)$$

$$E1(^3) - E1(^1) = 6,9 \text{ eV}. \quad (8)$$

Damit ergibt sich nach (6)

$$E(l) - E(b) = 6,9 \text{ eV}. \quad (9)$$

Um die Vernachlässigung der Differenz der COULOMB-Integrale  $C$  und  $C'$  zu korrigieren, rechnen wir in der Folge mit

$$E(l) - E(b) = 6,6 \text{ eV}. \quad (10)$$

Die Ionisierungsenergie des Äthylenmoleküls beträgt 10,4 eV. Der Einelektronenzustand  $b$  liegt also 10,4 eV unter der Ionisierungsgrenze. Die relative Lage der Einelektronenzustände zur Ionisationsgrenze zeigt Abb. 4.

Die Ionisierungsenergie des Kohlenstoffatoms aus dem Grundzustand  $s^2 p^2 {}^3P$  beträgt 11,2 eV. Die Energie des Kohlenstoffatoms im trigonalen Valenzzustand liegt nach MULLIKEN<sup>9</sup> 7,2 eV über dem

<sup>8</sup> P. G. WILKINSON u. H. L. JOHNSTON, J. Chem. Phys. **18**, 190 [1950]. — P. G. POTTS, Thesis, Chicago 1953.

<sup>9</sup> R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **2**, 782 [1934]. — J. H.

VAN VLECK, J. Chem. Phys. **1**, 177, 219 [1933]; **2**, 20 [1934]. — H. H. VOGEL, J. Chem. Phys. **4**, 581 [1936]; **16**, 984 [1948].

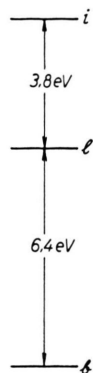


Abb. 4.

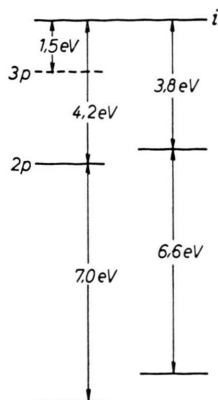


Abb. 5.

Grundzustand des Atoms. VAN VLECK und VOGEL geben einen um 0,2 eV kleineren Wert an. Wenn man von den geringfügigen Polarisierungseffekten in den (elektrisch neutralen) Bindungspartnern absieht, ist die Energie zur Entfernung des 2p-Elektrons aus einer formalen Äthylenmolekülhälfte gleich der Energie, die man zur Entfernung des 2p-Elektrons aus einem Kohlenstoffatom aufwenden muß, das sich im trigonalen Valenzzustand befindet. Das Einelektronentermschema ist also so zu ergänzen, wie Abb. 5 zeigt. Dabei ist folgendes noch zu beachten: Die Energie des Valenzzustandes ist zwar aus den Termen des Kohlenstoffatoms berechnet. Da aber die SLATERSche Theorie der Atomzustände, von der dabei Gebrauch gemacht wird, nur näherungsweise gilt, muß man damit rechnen, daß die angegebene Energie des Valenzzustandes mit einem Fehler von etwa  $\pm 1$  eV behaftet sein kann.

## 2. Der Grundgedanke der Theorie

In der Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme, die HÜCKEL im Rahmen des BLOCHSchen Schemas entwickelt hat („zweites Näherungsverfahren“), werden die zu den beiden Einelektronentermen b und l gehörenden Eigenfunktionen in nullter Näherung durch Linearkombinationen der beiden atomaren 2p-Eigenfunktionen beschrieben. Für die unter dieser Voraussetzung berechneten Energien gilt nach HÜCKEL<sup>10</sup>:

$$E(b) - E(2p) = \alpha + \beta, \quad (1)$$

$$E(l) - E(2p) = \alpha - \beta, \quad (2)$$

$$\alpha > 0, \quad \beta < 0, \quad |\beta| \gg \alpha. \quad (3)$$

Da  $\alpha$  gegen  $|\beta|$  sehr klein sein soll, müßten also die beiden Einelektronenterme b und l praktisch symmetrisch zum 2p-Term liegen.

Bei Berücksichtigung von  $\alpha$  sollte der Schwerpunkt von b und l sogar oberhalb von 2p liegen. Tatsächlich ist davon, wie Abb. 5 zeigt, keine Rede. Die HÜCKELSche Theorie ist also in einem durchaus qualitativen Punkt nicht in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Die Überzeugung, daß das Einelektronenschema nicht eine so schlechte Näherung darstellen kann, wie es hier den Anschein hat, veranlaßt uns, nach einer natürlichen Aufklärung der Diskrepanz zu suchen. Die Betrachtung der Abb. 5 ergibt auch sofort die Richtung, in der man zu suchen hat. Der energetische Abstand der beiden Terme b und l ist größer als der Abstand des 2p-Terms von der Ionisationsgrenze. Unter solchen Umständen kann billigerweise nicht erwartet werden, daß eine Theorie, die wie die HÜCKELSche nur mit den atomaren 2p-Eigenfunktionen arbeitet, alle wesentlichen Züge der Erscheinungen qualitativ richtig darstellt. Der Weg, auf dem die HÜCKELSche Theorie im Rahmen des BLOCHSchen Schemas notwendig zu ergänzen ist, ist damit angegeben: Man muß neben den atomaren 2p-Eigenfunktionen auch die höheren atomaren Eigenfunktionen als Basiselemente zulassen, wenn man die molekularen Eigenfunktionen sinnvoll darstellen will. Aus Kombinationsgründen kommen natürlich nur jeweils solche Funktionen in Betracht, die dasselbe Verhalten gegenüber der Spiegelung an der Molekülebene aufweisen, wie die HÜCKELSchen 2p-Eigenfunktionen.

Die vollständige Durchführung eines solchen Programms stößt sofort auf die Schwierigkeit, daß man aus dem oben angegebenen Grund die Menge der noch zu berücksichtigenden Atomzustände (zu denen auch solche des Kontinuums gehören) nicht sinnvoll beschränken kann. Es bleibt also praktisch nur die Möglichkeit, außer den 2p-Eigenfunktionen nur noch die 3p-Eigenfunktionen und diese damit gewissermaßen repräsentativ für die „höheren“ Funktionen in die Rechnungen mit einzuschließen. Trotzdem wollen wir die Theorie zunächst ohne diese Einschränkung entwickeln.

## 3. Formale Durchführung des Grundgedankens

Wir verstehen unter  $\psi_f^{(k)}$  eine atomare Einelektronenfunktion (vom Spiegelungscharakter der HÜCKELSchen 2p<sub>z</sub>-Funktionen) zur Hauptquantenzahl  $k$  beim

<sup>10</sup> Buch, S. 250.

$j$ -ten Atom. Im folgenden treten die Funktionen

$$\psi_j^{(k)} \quad k=2, 3, \dots, m; \quad j=1, 2, \dots, n \quad (1)$$

auf.  $m$  kann auch gegen unendlich gehen. Die  $\psi_j^{(k)}$  sollen normiert sein:

$$(\psi_j^{(k)}, \psi_j^{(k)}) = 1. \quad (2)$$

Außerdem vernachlässigen wir zunächst Nichtorthogonalitäten, so daß also

$$(\psi_j^{(k)}, \psi_{j'}^{(k)}) = \delta_{kk'} \delta_{jj'} \quad (3)$$

gelten soll.

Nun betrachten wir eine Reihe von Linearkombinationen der  $\psi_j^{(k)}$  zu demselben  $k$ -Wert:

$$\chi_i^{(k)} = \sum_j c_{ij} \psi_j^{(k)}, \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (4)$$

Die  $\chi_i^{(k)}$  sollen normiert und orthogonal sein:

$$(\chi_i^{(k)}, \chi_{i'}^{(k)}) = \delta_{ii'}. \quad (5)$$

Dann folgt mit Rücksicht auf (3):

$$\begin{aligned} \sum_j \sum_{j'} c_{ij}^* c_{i'j'} (\psi_j^{(k)}, \psi_{j'}^{(k)}) &= \sum_j \sum_{j'} c_{ij}^* c_{i'j'} \delta_{jj'} \\ &= \sum_j c_{ij}^* c_{i'j} = \delta_{ii'}. \end{aligned} \quad (6)$$

Die  $\chi_i^{(k)}$  sind im übrigen in einer mit den bisherigen Annahmen verträglichen Weise definiert als diejenigen Linearkombinationen der  $\psi_j^{(k)}$  ( $j=1, 2, \dots, n$ ), die das Säkularproblem

$$|(\chi_i^{(k)}, H \chi_{i'}^{(k)}) - (\chi_i^{(k)}, \chi_{i'}^{(k)}) E^{(k)}| = 0 \quad (7)$$

diagonalisieren, für die also in Anbetracht von (5)

$$(\chi_i^{(k)}, H \chi_{i'}^{(k)}) = 0 \quad \text{für } i \neq i' \quad (8)$$

gilt. Dabei ist der Operator  $H$  durch die Festsetzung

$$(\psi_j^{(k)}, H \psi_{j'}^{(k)}) = (\epsilon_k + \alpha_{kk}) \delta_{jj'} + \beta_{kk} s_{jj'} \quad (9)$$

definiert. Die zweifach indizierten Größen  $s_{jj'}$  kann man als die Elemente einer Matrix auffassen. Diese nennen wir die Strukturmatrix des Moleküls, da sie durch die Struktur des Moleküls eindeutig bestimmt ist und da aus ihr die Nachbarschaftsverhältnisse der Atome im Molekül abgelesen werden können. Die Strukturmatrix ist folgendermaßen definiert: Zunächst ist:

$$s_{jj} = 0. \quad (10)$$

Außerdem ist

$$s_{jj'} = \frac{1}{0}, \quad (11)$$

je nachdem die Atome mit den Nummern  $j$  und  $j'$  benachbart sind oder nicht.

Unter diesen Umständen ist, wenn  $k=2$  gesetzt wird, (7) genau das aus der HÜCKELschen Theorie bekannte Säkularproblem für den meistens betrachteten Fall, daß alle Abstände benachbarter Atome als gleich angenommen werden. Mit (4), (9) und (3) ergibt sich:

$$(\chi_i^{(k)}, H \chi_{i'}^{(k)}) = (\epsilon_k + \alpha_{kk}) \delta_{ii'} + \beta_{kk} \sum_j \sum_{j'} c_{ij}^* c_{i'j'} s_{jj'}. \quad (12)$$

Nach (8) folgen daraus die Gleichungen für die Bestimmung der  $c_{ij}$  aus der Strukturmatrix zu

$$\sum_j \sum_{j'} c_{ij}^* c_{i'j'} s_{jj'} = 0 \quad \text{für } i \neq i'. \quad (13)$$

Die durch

$$\sum_j \sum_{j'} c_{ij}^* c_{i'j'} s_{jj'} = Q_i \quad (14)$$

definierten Zahlen  $Q_i$  nennen wir die „HÜCKELschen Zahlen“<sup>11</sup>. Wir schlagen vor, diese Bezeichnung allgemein zu verwenden. Mit (13) und (14) entsteht aus (12)

$$(\chi_i^{(k)}, H \chi_{i'}^{(k)}) = (\epsilon_k + \alpha_{kk} + Q_i \beta_{kk}) \delta_{ii'}. \quad (15)$$

Die Wurzeln des Problems (7) lauten also:

$$(E^{(k)} - \epsilon_k)_i = \alpha_{kk} + Q_i \beta_{kk}. \quad (16)$$

An dieser Beziehung ist wichtig, daß die  $Q_i$  nach (13) und (14) allein durch die Struktur des Moleküls bestimmt werden, also von  $k$  unabhängig sind. Daraus folgt sofort, daß auch die mit denselben oben definierten Zahlenkoeffizienten  $c_{ij}$  gebildeten Linearkombinationen

$$\chi_i^{(k')} = \sum_j c_{ij} \psi_j^{(k')}, \quad i=1, 2, \dots, n, \quad (17)$$

der  $\psi_j^{(k')}$  das entsprechende Säkularproblem zu  $k'$

$$|(\chi_i^{(k')}, H \chi_{i'}^{(k')}) - (\chi_i^{(k')}, \chi_{i'}^{(k')}) E^{(k')}| = 0 \quad (18)$$

diagonalisieren und daß die Wurzeln dieses Problems

$$(E^{(k')} - \epsilon_{k'})_i = \alpha_{k'k'} + Q_i \beta_{k'k'} \quad (19)$$

lauten.

Nun setzen wir

$$(\psi_j^{(k)}, H \psi_{j'}^{(k')}) = \alpha_{kk'} \delta_{jj'} + \beta_{kk'} s_{jj'}. \quad (20)$$

Das bedeutet, daß die Annahme der „Nurnachbarwechselwirkung“ auch für die Kombinationsintegrale

<sup>11</sup> Die HÜCKELschen Zahlen erhält man durch Multiplikation der Eigenwerte der Strukturmatrix mit  $(-1)$ .



gelten soll. Aus (20) folgt zunächst die Beziehung

$$\begin{aligned} (\chi_i^{(k)}, H \chi_i^{(k')}) &= \sum_j \sum_{j'} c_{ij}^* c_{i'j'} (\psi_j^{(k)}, H \psi_{j'}^{(k')}) \\ &= \alpha_{kk'} \sum_j \sum_{j'} c_{ij}^* c_{i'j'} \delta_{jj'} + \beta_{kk'} \sum_j \sum_{j'} c_{ij}^* c_{i'j'} s_{jj'}. \end{aligned} \quad (21)$$

Mit (6), (13) und (14) ergibt sich daraus:

$$(\chi_i^{(k)}, H \chi_i^{(k')}) = (\alpha_{kk'} + \varrho_i \beta_{kk'}) \delta_{ii'}. \quad (22)$$

Wenn wir nun das  $n \cdot m$ -dimensionale Säkularproblem aufschreiben, das zu der Gesamtheit der Funktionen

$$\chi_i^{(k)} \quad (k=2, 3, \dots, m; i=1, 2, \dots, n) \quad (23)$$

gehört, so zerfällt dieses Problem wegen der Gültigkeit der Nichtkombinationsbeziehung (22) in  $n$  Probleme, von denen jedes zu einem bestimmten Wert von  $i$  gehört:

$$|(\chi_i^{(k)}, H \chi_i^{(k')}) - (\chi_i^{(k)}, \chi_i^{(k')}) E^{(i)}| = 0. \quad (24)$$

Mit (15) und (22) nehmen diese Probleme folgende Form an:

$$\begin{aligned} |\alpha_{kk'} + \varrho_i \beta_{kk'} + (\varepsilon_k - E^{(i)}) \delta_{kk'}| &= 0 \\ (i=1, 2, \dots, n). \end{aligned} \quad (25)$$

Die Wurzeln  $E^{(i)}$  des zu  $i$  gehörigen Problems ordnen wir nach steigender Größe und numerieren sie in dieser Reihenfolge durch den Index  $r$ .  $E_r^{(i)}$  ist bei konstantem  $r$  eine Funktion von  $\varrho_i$ :

$$E_r^{(i)} = E_r^{(i)}(\varrho_i) \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (26)$$

Die Gesamtheit dieser  $n$  Werte  $E_r^{(i)}$  nennen wir das  $r$ -te Band. Die aus dem  $n \cdot m$ -dimensionalen Gesamtsäkularproblem hervorgehenden Einelektronenterme lassen sich also sinnvoll in Bänder zusammenfassen. Wenn man für jedes Band die charakteristische Funktion (26) kennt, kann man bei Kenntnis der für ein Molekül charakteristischen HÜCKELschen Zahlen in der in Abb. 6 schematisch angedeuteten Weise sofort die Energien der Terme ablesen, die den verschiedenen  $\varrho$ -Werten in jedem Band entsprechen. Die charakteristischen Funktionen selbst sind nach (25) bzw. (26) von der speziellen Art des Moleküls unabhängig. Sie sind generell.

Das Band zu  $r=1$  nennen wir das Valenzband. Die reine 2p-Theorie HÜCKELS liefert als charakteristische Funktion des Valenzbandes

$$E_1^{(i)} = \alpha + \varrho_i \beta. \quad (27)$$

Der Verlauf ist in Abb. 7 für  $\alpha \approx 0$  dargestellt.

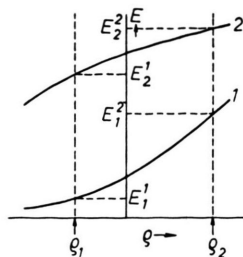


Abb. 6.

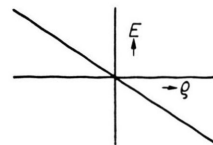


Abb. 7.

Wenn man neben den atomaren 2p-Eigenfunktionen nur die 3p-Eigenfunktionen berücksichtigt, ist (25) vom zweiten Grade und lautet ausführlich geschrieben:

$$\begin{vmatrix} \alpha_{22} + \varrho \beta_{22} + \varepsilon_2 - E & \alpha_{23} + \varrho \beta_{23} \\ \alpha_{23} + \varrho \beta_{23} & \alpha_{33} + \varrho \beta_{33} + \varepsilon_3 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (28)$$

Dieselben Gründe, die in der HÜCKELschen Theorie die Vernachlässigung von  $\alpha$  neben  $|\beta|$  erlauben, treffen auch in der erweiterten Theorie zu. Wenn  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{23}$ ,  $\alpha_{33} \approx 0$  gesetzt wird, entsteht aus (28)

$$\begin{vmatrix} \varrho \beta_{22} + \varepsilon_2 - E & \varrho \beta_{23} \\ \varrho \beta_{23} & \varrho \beta_{33} + \varepsilon_3 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (29)$$

Die Lösungen dieses Problems sind:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{1}{2}(\varepsilon_0 + \varrho[\beta_{22} + \beta_{33}]) \\ &\cdot \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - 4 \varrho \frac{\varepsilon_0 \beta_{22} + \varrho(\beta_{22} \beta_{33} - \beta_{23}^2)}{(\varepsilon_0 + \varrho[\beta_{22} + \beta_{33}])^2}} \right\}. \end{aligned} \quad (30)$$

Dabei bedeutet:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_3 - \varepsilon_2, \quad \varepsilon = E - \varepsilon_2. \quad (31, 32)$$

$\varepsilon$  ist also einfach die Energie auf den ungestörten 2p-Zustand als Nullpunkt bezogen. Aus (30) erhält man die charakteristische Funktion des Valenzbandes, indem man bei positivem (negativem)  $\varrho$ -Wert vor der Wurzel das positive (negative) Vorzeichen wählt.

#### 4. Äthylen

Wir versuchen nun, aus den empirisch bekannten Einelektronentermen des Äthylmoleküls die Werte der in Gl. (3.30) vorkommenden Konstanten  $\beta_{22}$ ,  $\beta_{23}$ ,  $\beta_{33}$  zu ermitteln. Da zu diesem Zweck  $\varepsilon_0 = \varepsilon_3 - \varepsilon_2$  also der Unterschied zwischen den atomaren Termen 3p und 2p bekannt sein muß, ist zunächst etwas über  $\varepsilon_3$  zu sagen. Ein Elektron, das einen Zustand mit der Hauptquantenzahl 3 besetzt, befindet sich wegen der Zunahme des mittleren Abstandes mit dem Quadrat der Hauptquantenzahl im

Mittel in so großer Entfernung vom Atomrest, daß dieser Rest praktisch wie eine einfache positive Punktladung wirkt. Aus diesem Grunde ist in Abb. 5

$$E(3p) = \varepsilon_3 = -E_A/3^2 \quad (1)$$

eingetragen, wobei  $E_A = 13,5$  eV die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms bedeutet. Tatsächlich wird 3p etwas tiefer liegen. Aus zwei Gründen kommt es hier aber nicht so sehr darauf an, die Lage von 3p genauer als nach (1) zu kennen: 1. Die Vernachlässigung der noch höheren Atomzustände bedeutet sowieso eine Näherung. 2. Das wesentliche Resultat der folgenden Überlegungen hängt, wovon man sich leicht überzeugen kann, nur sehr geringfügig von der genauen Lage von 3p ab.

Aus (1) und den in Abschnitt 1 angegebenen Termwerten folgt

$$\varepsilon_0 = 2,7 \text{ eV}. \quad (2)$$

Die HÜCKELSchen Zahlen für die Einelektronenzustände des Äthylenmoleküls sind

$$b : \varrho = 1, \quad l : \varrho = -1. \quad (3)$$

(Diese Zuordnung ergibt sich aus der Knotenregel, nach der die Energie mit der Knotenzahl der Eigenfunktionen ansteigt.)

Aus Abb. 5 ergibt sich ferner:

$$b : \varepsilon = -6,2 \text{ eV}, \quad l : \varepsilon = 0,4 \text{ eV}. \quad (4)$$

Mit diesen  $\varepsilon$ -Werten und den HÜCKELSchen Zahlen folgen aus (3.30) die beiden Gleichungen

$$-6,2 = \frac{1}{2}(2,7 + [\beta_{22} + \beta_{33}]) \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - 4 \frac{2,7 \beta_{22} + (\beta_{22} \beta_{33} - \beta_{23}^2)}{(2,7 + [\beta_{22} + \beta_{33}])^2}} \right\} \quad (5)$$

und

$$0,4 = \frac{1}{2}(2,7 - [\beta_{22} + \beta_{33}]) \cdot \left\{ 1 - \sqrt{1 + 4 \frac{2,7 \beta_{22} - (\beta_{22} \beta_{33} - \beta_{23}^2)}{(2,7 - [\beta_{22} + \beta_{33}])^2}} \right\}, \quad (6)$$

mit deren Hilfe sich  $\beta_{23}$  und  $\beta_{33}$  als Funktionen von  $\beta_{22}$  ermitteln lassen. Abb. 8 zeigt das Resultat der Rechnung.

Die Wahl von  $\beta_{22}$  scheint ein schwieriges Problem zu sein. Zunächst steht nur die aus der Definition der Resonanzintegrale folgende Regel

$$|\beta_{22}| < |\beta_{23}| < |\beta_{33}| \quad (7)$$

zur Verfügung. Insofern würde der Wert

$$\beta_{22} = -2 \text{ eV} \quad (8)$$

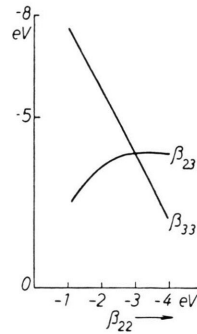


Abb. 8.

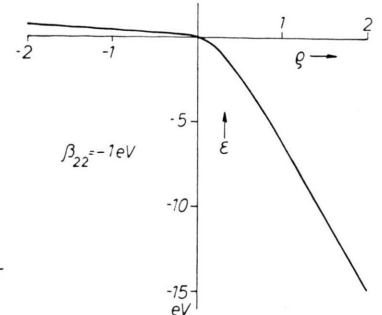


Abb. 9.

plausibel sein, für den sich aus Abb. 8

$$\beta_{23} = -3,602 \text{ eV}, \quad \beta_{33} = -5,810 \text{ eV} \quad (9)$$

entnehmen läßt. Tatsächlich ist aber die Wahl des  $\beta_{22}$ -Wertes, wie wir zeigen werden, weitgehend unkritisch.

Wir haben in den Abb. 9, 10, 11 und 12 die charakteristischen Funktionen des Valenzbandes dargestellt, die sich ergeben, wenn wir der Reihe nach  $\beta_{22} = -1, -2, -3, -4$  eV setzen, die jeweils entsprechenden Werte von  $\beta_{23}$  und  $\beta_{33}$  aus Abb. 8 entnehmen und alles in (3.30) einsetzen. Die sich ergebenden charakteristischen Funktionen sind nur

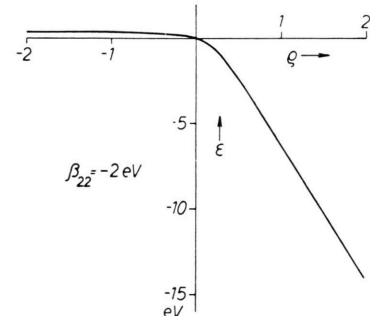


Abb. 10.

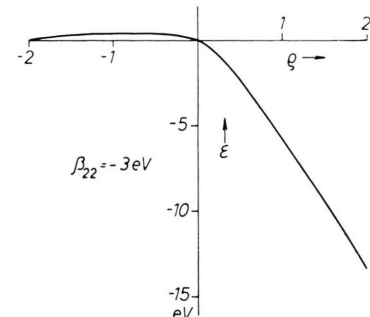


Abb. 11.

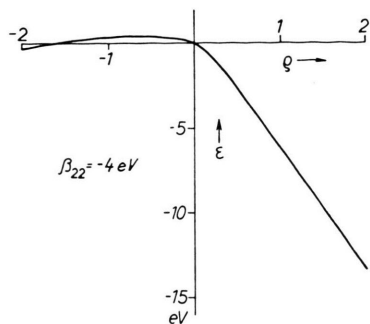


Abb. 12.

unwesentlich verschieden. Der allgemeine Kurventyp ist für alle vier Fälle derselbe.

Wir diskutieren ihn an Hand des Falles  $\beta_{22} = -2$  eV. Einsetzen der drei Werte (8) und (9) in (3.30) ergibt den analytischen Ausdruck für die charakteristische Funktion

$$\varepsilon = (1,35 - 3,91 q) \left\{ 1 \pm \sqrt{1 + \frac{21,6 q + 5,48 q^2}{(2,7 - 7,81 q)^2}} \right\},$$

$$\mp \text{ für } q \leq 0. \quad (10)$$

Die Wurzel nähert sich mit zunehmendem  $|q|$  dem Wert

$$w_\infty = \sqrt{1 + \frac{5,48}{7,81^2}} = 1,042. \quad (11)$$

Daraus folgt, daß mit  $q \rightarrow \infty$

$$\frac{d\varepsilon}{dq} \rightarrow -3,91(1 + 1,042) = -8,0 \quad (12)$$

und mit  $q \rightarrow -\infty$

$$\frac{d\varepsilon}{dq} \rightarrow -3,91(1 - 1,042) = 0,16 \quad (13)$$

geht. Der positive Zweig der charakteristischen Funktion wird also schließlich eine (fallende) Gerade mit dem großen Steigungsbetrag 8,0. Der negative Zweig steigt bei hinreichend großem  $|q|$  sehr schwach an. Bei  $q \approx -1,5$  durchläuft er ein äußerst flaches Maximum. In dem für die folgende Diskussion wichtigen Abschnitt  $0 > q > -1$  fällt er sehr schwach ab. Der wesentliche Unterschied gegenüber der charakteristischen Funktion des Valenzbandes, wie sie die HÜCKELSche Theorie ergibt (Abb. 7), besteht darin, daß in unserer Theorie die obere Hälfte des Valenzbandes im Gegensatz zur unteren Hälfte auf einen sehr kleinen Bereich der Energieskala zusammenschrumpft. Die aus denselben Rechnungen folgende charakteristische Funktion des nächsten Bandes zeigt, daß dieses Band sich in keinem der diskutierten

Fälle mit dem Valenzband überdeckt. Aus allgemeinen störungstheoretischen Gründen dürfte im übrigen die charakteristische Funktion des nächsten Bandes eine wesentlich weniger zuverlässige Näherung sein.

## 5. Das Scheibesche Phänomen

Der Versuch, den Verlauf der charakteristischen Funktion des Valenzbandes von  $\pi$ -Elektronensystemen aus den empirisch bekannten Eigenschaften des Äthylenmoleküls zu bestimmen, hat uns zu einem Funktionstyp geführt, aus dem nun das SCHEIBESche Phänomen zwangsläufig folgt.

Wir bezeichnen die Einelektronenterme des Valenzbandes für Moleküle mit einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen mit  $\pi$ -Elektronen in energetischer Reihenfolge durch die Symbole:

$$\begin{array}{ll} b_1 b_2 \dots b_{n/2} & \text{untere Bandhälfte,} \\ l_1 l_2 \dots l_{n/2} & \text{obere Bandhälfte.} \end{array} \quad (1)$$

Der Singulettgrundzustand  $1^{(1)}$  des Moleküls geht aus der Konfiguration

$$b_1^2 b_2^2 \dots b_{n/2}^2 \quad (2)$$

hervor. Der erste angeregte Singulettzustand  $2^{(1)}$  und der erste Triplettzustand  $1^{(3)}$  gehen aus der Konfiguration

$$b_1^2 b_2^2 \dots b_{n/2}^1 l_1^1 \quad (3)$$

hervor. Abgesehen von der mit der Elektronenwechselwirkung zusammenhängenden „Aufspaltung“ der Konfiguration (3), die aber schließlich immer nur eine Korrektur in nächster Näherung bedeutet, gilt für die mit der längstwelligen Singulett – Singulett-Absorption verknüpfte Energiedifferenz

$$\Delta E = E 2^{(1)} - E 1^{(1)} = E(l_1) - E(b_{n/2}). \quad (4)$$

Das SCHEIBESche Phänomen findet statt, wenn die Abtrennung des bei dieser Absorption in den Zustand  $l_1$  transportierten Elektrons aus dem Molekül bei allen Molekülen praktisch denselben Energieaufwand erfordert, obwohl  $\Delta E$  von Molekül zu Molekül variiert. Das ist dann der Fall, wenn – bezogen auf die Ionisationsgrenze – der Zustand  $l_1$  bei allen Molekülen praktisch dieselbe Lage hat, während die Lage von  $b_{n/2}$  von Molekül zu Molekül wesentlich variiert.

Nun entspricht bei den diskutierten Molekülen dem Zustand  $b_{n/2}$  immer der kleinste positive  $q$ -Wert  $q(b_{n/2})$ , für den  $0 < q(b_{n/2}) < 1$  gilt. Dem Zustand  $l_1$

entspricht der negative  $q$ -Wert mit dem kleinsten Betrag,  $q(l_1)$ , für den  $-1 < q(l_1) < 0$  gilt.

Die charakteristische Funktion verläuft in dem Intervall  $-1 < q < 0$  fast horizontal. Deshalb hängt  $E(l_1)$  praktisch überhaupt nicht von  $q(l_1)$  ab, während  $E(b_{n/2})$  wegen des steilen Verlaufs der charakteristischen Funktion im Intervall  $0 < q < 1$  wesentlich variiert. Das ist aber die Erklärung für das SCHEIBESCHE Phänomen.

## 6. Aromatische Kohlenwasserstoffe

Mit der charakteristischen Funktion, die wir an Hand der Eigenschaften des Äthylenmoleküls bestimmt haben, lassen sich *quantitative* Aussagen nur für Moleküle herleiten, bei denen alle Nachbarpaare von Kohlenstoffatomen denselben Abstand voneinander haben, wie die Kohlenstoffatome im Äthylenmolekül. Das ist bei den Polyenen sicher nicht der Fall. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe bilden zwar eine Gruppe von Stoffen, in deren Molekülen sich jeweils die Abstände geometrisch inäquivalenter Nachbarpaare von Kohlenstoffatomen nur wenig unterscheiden. Der mittlere C—C-Abstand in Molekülen aromatischer Kohlenwasserstoffe ist aber von dem C—C-Abstand im Äthylenmolekül doch sehr verschieden. Da die Resonanzintegrale vom Atomabstand abhängen und in unserer Theorie die Beträge der Resonanzintegrale relativ groß sind, wird man also zur theoretischen Erfassung der bei den Molekülen der aromatischen Kohlenwasserstoffe vorliegenden Verhältnisse als charakteristische Funktion des Valenzbandes nicht die aus den Eigenschaften des Äthylenmoleküls ermittelte Funktion übernehmen. Das empfiehlt sich auch deshalb nicht, weil diese Funktion noch mit der Unsicherheit hinsichtlich der genauen Lage des atomaren 2p-Terms behaftet sein kann. Es ist sinnvoller, jedenfalls den positiven Zweig der charakteristischen Funktion direkt aus Daten über die Moleküle der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu entnehmen.

Wenn  $E_I$  die (positive) Ionisierungsenergie eines Kohlenwasserstoffmoleküls und  $q(b_{n/2})$  die HÜCKELsche Zahl des letzten besetzten Molekülzustandes in diesem Molekül bedeutet, erhält man den positiven Zweig der charakteristischen Funktion des Valenzbandes, indem man die Wertepaare<sup>12</sup>  $-E_I$  und

$q(b_{n/2})$  gegeneinander aufträgt. Unter  $E$  ist, wie verabredet, die Energie, bezogen auf die Ionisationsgrenze, als Nullpunkt zu verstehen. Abb. 13 zeigt das Resultat. In dem Bereich  $0,2 < q < 1$  wird die charakteristische Funktion gut durch die Gerade

$$E = -5,4 - 4,2 q \quad (\text{eV}) \quad (1)$$

dargestellt. Nach den Überlegungen von Abschnitt 4 wird man diesen Verlauf auch im Bereich  $1 < q$  annehmen dürfen, da sich ja mit zunehmendem  $q$  der positive Zweig mehr und mehr einer Geraden annähern soll.

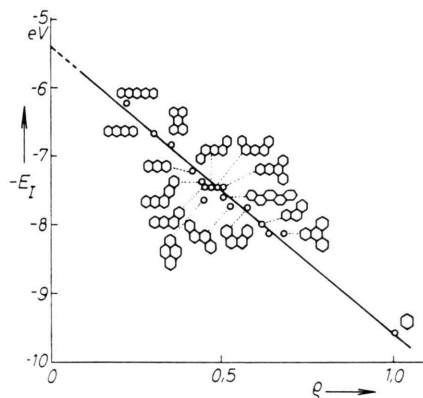


Abb. 13.

Der Wert des konstanten Gliedes in (1) zeigt an, daß die Energie des atomaren 2p-Zustandes, wie oben schon vermutet wurde, noch zu korrigieren ist. Sie liegt (wenn man von den COULOMB-Integralen vom Typ  $\alpha$  weiterhin absieht) um etwas mehr als 1.2 eV tiefer als wir bisher nach VAN VLECK und VOGÉ angenommen haben.

Aus der Differenz der Ionisierungsenergien von Äthylen (10.4 eV) und Benzol (9.6 eV), die beide zu  $q=1$  gehören, ist zu ersehen, daß der positive Zweig der charakteristischen Funktion für den im Äthylenmolekül vorliegenden kleineren Atomabstand steiler verläuft als der positive Zweig der Funktion für den Fall des „aromatischen“ Atomabstandes. Das ist in Übereinstimmung mit der theoretischen Forderung, daß die Beträge der Resonanzintegrale vom Typ  $\beta$  mit zunehmendem Kernabstand in der Regel abnehmen sollten.

## 7. Sonderenergien

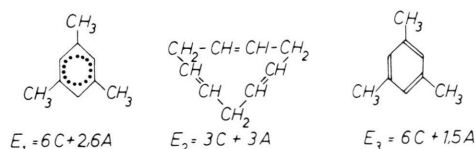
Wenn man die Frage der Übereinstimmung der Ergebnisse der entwickelten Theorie mit den thermochemischen Daten untersuchen will, ist es zunächst

<sup>12</sup> Die Ionisierungsenergien sind einer Zusammenstellung von MATZEN entnommen. F. A. MATZEN, J. Chem. Phys. **24**, 602 [1956].



nötig, eine Inkonsistenz der HÜCKELschen Theorie aufzuklären. Wir stellen uns also vorübergehend auf den Standpunkt, den HÜCKEL einnimmt und dem sich seither alle Autoren angeschlossen haben, daß man nämlich eine befriedigende halbempirische Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme durch alleinige Betrachtung der atomaren 2p-Zustände gewinnen könne.

Bei der Berechnung der Sonderenergie nach dem Valenzstrukturverfahren („erstes Näherungsverfahren“) geht HÜCKEL nach unserer Auffassung korrekt vor. Wir erläutern sein Vorgehen am Beispiel des Mesitylens und eines Isomeren:

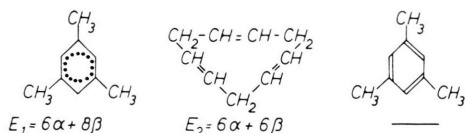


Tab. 1.

$E_1$  ist die Energie des  $\pi$ -Elektronensystems des Mesitylenmoleküls im Grundzustand. Das COULOMB-Integral  $C$  und als Austauschintegral  $A$  haben negative Werte.  $E_2$  ist die Summe der Energien dreier getrennter (nicht konjugierter) Äthylensysteme.  $E_3$  ist die Energie, die man einer lokalisierten KÉKULÉ-Struktur des Mesitylens zuschreiben hat. Nach HÜCKEL kann nur  $E_3$  mit der aus Bindungskonstanten zu errechnenden empirischen „Energie bei lokalisierter Valenz“ in Verbindung gebracht werden. Dementsprechend setzt er korrekt für die theoretische (positive) Sonderenergie

$$E_S = E_3 - E_1 = -1.1 A. \quad (1)$$

Bei der Anwendung des zweiten Näherungsverfahrens erhält HÜCKEL:



Tab. 2.

$E_3$  existiert nicht. Der Begriff der lokalisierten Valenz kommt in der angewandten Methode der Moleküleigenfunktionen nicht vor.

Der Vergleich von Tab. 2 mit Tab. 1 zeigt, daß es nicht gestattet sein kann, im Rahmen des zweiten Näherungsverfahrens ein  $E_3$  einzuführen, das einfach gleich  $E_2$  gesetzt wird, und dann also die Sonderenergie einfach gleich  $E_2 - E_1$  zu setzen. Das ge-

schieht aber bisher. Wenn  $\delta E$  der Unterschied zwischen der der lokalisierten KÉKULÉ-Struktur zuzuordnenden Energie und  $E_2$  ist, ist es vielmehr korrekt,

$$E_S = \delta E + (E_2 - E_1) = \delta E - 2\beta \quad (2)$$

zu setzen.

Im Rahmen des ersten Näherungsverfahrens ist im diskutierten Fall

$$\delta E = E_3 - E_2 = 3C - 1.5A. \quad (3)$$

Wenn es sich nun allgemein um ein Molekül handelt, das eine KÉKULÉ-Struktur mit  $n/2$  Doppelbindungen und  $n/2$  Einfachbindungen „zwischen“ Doppelbindungen besitzt, wird

$$E_3 = nC + \frac{n}{4}A \quad (4)$$

$$\text{und} \quad E_2 = \frac{n}{2}C + \frac{n}{2}A, \quad (5)$$

so daß sich dann

$$\delta E = E_3 - E_2 = nE_0, \quad E_0 = \frac{1}{2}(C - \frac{1}{2}A) \quad (6)$$

ergibt.  $\delta E$  ist also unter diesen Umständen der Zahl der Kohlenstoffatome im Doppelbindungssystem proportional.

Für den Fall, daß die Zahl der Einfachbindungen „zwischen“ Doppelbindungen um eins kleiner als die Zahl der Doppelbindungen ist (Polyene), ergibt sich auf dieselbe Weise:

$$\delta E = (n - 2)E_0, \quad (7)$$

In (6) und (7) kommt zum Ausdruck daß beim Zusammenrücken – Konjugieren – von Doppelbindungen zur Energie des Moleküls ein additives Glied hinzutritt, das der Zahl der Konjugationsstellen proportional ist. Da dieses Resultat ganz allgemeinen Grundsätzen der Bindungstheorie entspricht, setzen wir in unserer Theorie auch nach (2) und (6)

$$E_S = nE_0 + (E_2 - E_1). \quad (8)$$

Dabei ist hier  $E_0$  allerdings erst zu ermitteln, da wir uns in bezug auf den Wert von  $E_0$  keinesfalls auf das erste Näherungsverfahren von HÜCKEL stützen können, das ja auch nur mit 2p-Eigenfunktionen arbeitet.  $E_2$  ist die Energie von  $n/2$  Äthylensystemen, bei uns also

$$E_2 = -nE_{I\bar{A}}, \quad (9)$$

wobei  $E_{I\bar{A}}$  die Ionisierungsenergie des Äthylenmoleküls bedeutet.

Für den Fall, daß der positive Zweig der charakteristischen Funktion hinreichend gerade ist, ist  $E_1$

in sehr einfacher Weise zu berechnen. Wir definieren

$$\sigma = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varrho(b_i) . \quad (10)$$

Wenn der positive Zweig der charakteristischen Funktion

$$E = -A - B \varrho \quad (11)$$

lautet, ist dann

$$E_1 = -nA - \sigma B . \quad (12)$$

Mit (9) und (12) erhalten wir als Sonderenergie (8)

$$E_S = nE_0 - (nE_{I\bar{A}} - nA - \sigma B) . \quad (13)$$

Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist nach (6.1)

$$A = 5,4 \text{ eV}, \quad B = 4,2 \text{ eV}. \quad (14)$$

Also ist hier:

$$E_S = nE_0 - (10,4n - 5,4n - 4,2\sigma) . \quad (15)$$

Wir berechnen  $E_0$  aus dem empirischen Wert für die Sonderenergie des Anthracenmoleküls und erhalten

$$E_0 = -0,433 \text{ eV}. \quad (16)$$

Damit errechnen sich nun nach (15) die in Tab. 3 den empirischen Werten<sup>13</sup> gegenübergestellten Werte für die Sonderenergien:

Stoff	$E_S$ theor. (eV)	$E_S$ exp. (eV)
Benzol	1,0	1,8
Naphthalin	2,9	3,3
Anthracen	5,0	5,0
Phenanthren	5,6	5,6

Tab. 3.

Die Übereinstimmung ist befriedigend. Die größere Diskrepanz bei Benzol ist zu verstehen, wenn man bedenkt, daß Benzol in bezug auf die Atomabstände als Anfangsglied der Reihe noch eine etwas abweichende Stellung einnimmt. (Überdies wird die Genauigkeit empirischer Sonderenergiawerte in der Literatur, soweit sie von Theoretikern stammt, in der Regel überschätzt.)

### 8. Absorptionsspektren

Wir diskutieren als nächsten Punkt die Absorptionsspektren der Acene und verwandter aromatischer Kohlenwasserstoffe, um an Hand dieses Beispiels zu zeigen, daß die entwickelte Theorie auch

über die Erklärung des SCHEIBESchen Phänomens hinaus das spektroskopische Tatsachenmaterial darzustellen erlaubt.

Wenn  $E_g$  die Energie bedeutet, die im Einelektronenschema der Konfiguration  $b_1^2 b_2^2 \dots b_{n/2}^2$  zuzuschreiben ist, so gilt für den Singulettgrundzustand des Moleküls bei Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung  $E1(1) = E_g + C'$ , wobei  $C'$  ein COULOMB-Integral bedeutet. Die Energien des ersten angeregten Singulettzustandes und des ersten Triplettzustandes sind

$$E2(1) = E_a + C - A \quad \text{und} \quad E1(3) = E_a + C + A .$$

Dabei bedeutet  $E_a$  die Energie, die im Einelektronenschema zur angeregten Konfiguration  $b_1^2 b_2^2 \dots b_{n/2}^2 l_1$  gehört.  $C$  und  $A$  sind im wesentlichen ein COULOMB- und ein Austauschintegral für die angeregte Konfiguration. Wenn man  $E2(1)$  und  $E1(3)$  den in der Literatur  ${}^1L_a$  und  ${}^3L_a$  bezeichneten Termen zuordnet, wie das allgemein geschieht, sieht man aus den empirischen Befunden<sup>14</sup>, daß  $A$  in der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe einen ziemlich konstanten Wert hat:  $E2(1) - E1(3)$  ist weitgehend konstant. Allgemein sollte gelten:

$$\frac{E2(1) + E1(3)}{2} - E1(1) = (E_a - E_g) + (C - C') \\ = [E(l_1) - E(b_{n/2})] + (C - C') . \quad (1)$$

Wenn also auch  $C - C'$  hinreichend konstant ist, müßte man  $E(l_1) - E(b_{n/2})$  bis auf einen konstanten, wahrscheinlich nicht zu beträchtlichen Summanden aus der in (1) links stehenden empirischen

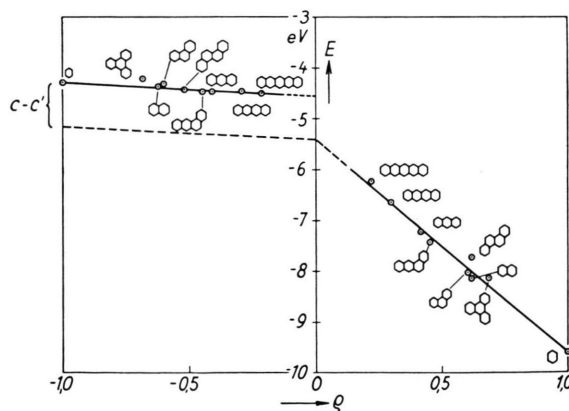


Abb. 14.

<sup>14</sup> Die spektroskopischen Daten sind einer Zusammenstellung bei HAM und RUEDENBERG, Technical Report, Laboratory of Molecular Structure and Spectra, Chicago 1955, entnommen.

<sup>13</sup> Buch, S. 274.

Größe bestimmen und mit dem theoretischen Wert vergleichen können. In Abb. 14 ist in der rechten Hälfte die Abb. 13 wiederholt. Die Höhendifferenz zwischen zwei gleich bezeichneten Punkten ist die empirische Größe (1). Die Punkte der linken Hälfte liegen über den charakteristischen  $\rho$ -Werten der Einlektronenzustände  $l_1$ . Wie man sieht, besteht ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Für  $C - C'$  ergibt sich der plausible Wert  $\approx 0,85$  eV.

## 9. Ausblicke

Nachdem die Anzahl der Arbeiten, die sich des HÜCKELschen zweiten Näherungsverfahrens bedient haben, von der Größenordnung  $10^3$  ist, wird man in der Folge an diese grundsätzliche Darstellung eine größere Reihe von Einzeluntersuchungen anschließen müssen, um die Resultate dieser Arbeiten zu überprüfen bzw. zu revidieren. Außerdem wird man die hier mitgeteilten Zahlenwerte weiter verbessern und eine ganze Reihe von zum Teil noch grundsätzlichen Einzelproblemen, die mit der Ausmerzungen von Vereinfachungen zusammenhängen, behandeln, deren Darstellung sich hier schon aus Platzgründen verbietet.

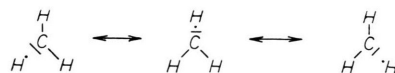
Die großartige Leistung HÜCKELs wird durch unsere Erweiterung in keiner Weise beeinträchtigt. Nachdem erst 1934 der erste Wert für die Energie des trigonalen Valenzzustandes des Kohlenstoffatoms bestimmt worden war, ist es im übrigen völlig korrekt, daß HÜCKEL 1931 eine reine 2p-Theorie entwickelt hat. Daß die seit 1934 fast triviale Erweiterung bisher nicht als Problem gesehen worden war, liegt wohl vor allem an der irrtümlichen Definition der Sonderenergie durch HÜCKEL. Den Anstoß zur Revidierung der Theorie hat letztlich die SCHEIBEsche Entdeckung gegeben. JACOBS<sup>15</sup> hat bei einer Untersuchung des speziellen Äthylenmoleküls im Rahmen der Mehrelektronentheorie zwar einmal im Sinne des Variationsprinzips auch 3p-Zustände mit berücksichtigt, er hat aber die grundsätzliche Bedeu-

tung der Konfigurationswechselwirkung schon für die halbempirische Eielektronentheorie der  $\pi$ -Elektronensysteme nicht erkannt. Nach einer Angabe bei SCHEIBE, KERN und DÖRR (loc. cit.), auf die mich Herr SCHEIBE nach dem Abschluß dieser Arbeit aufmerksam gemacht hat, hat Herr RUCH in einer Diskussion anscheinend Vorstellungen geäußert, die den hier durchgeführten weitgehend ähnlich sind. Weitere Ansätze, die unter Umständen einmal zu der hier dargestellten Theorie hätten führen können, sind uns aus der Literatur nicht bekannt.

## Anhang

### Das Methylradikal

Die Ionisierungsenergie des  $\text{CH}_3$ -Radikals beträgt 10,1 eV. Die Energie zur Abtrennung des 2p-Elektrons aus einer formalen Äthylenmolekülhälfte ist nach Abb. 5 4,2 eV. Hier scheint ein Widerspruch vorzuliegen, wenn man annimmt, daß  $\text{CH}_3$  vom trigonalen Valenzzustand der Konfiguration  $sp^3$  des Kohlenstoffatoms aus gebildet ist. Diese verbreitete Annahme scheint uns aber aus folgenden Gründen nicht zuzutreffen: Bei der Bildung von  $\text{CH}_3$  nach der angeführten Annahme sind zunächst 7,0 eV aufzubringen, um das Kohlenstoffatom aus dem  $s^2p^2^3P$ -Grundzustand in den Valenzzustand zu bringen. Wenn man dann plausibel pro CH-Bindung einen Energiegewinn von etwa 4 eV rechnet, verbleiben 5 eV an (exothermer) atomarer Bildungsenergie. Nimmt man dagegen an, daß  $\text{CH}_3$  von der Konfiguration  $s^2p^2$ , also vom zweiwertigen Kohlenstoffatom, aus gebildet wird und daß entsprechend einer Mesomerie



tatsächlich zwischen C und H Zweidrittelbindungen vorliegen, so ist die Bildung noch ohne Berücksichtigung der mit der Mesomerie verknüpften Sonderenergie mit 8,0 eV exotherm. Wenn aber  $\text{CH}_3$  von der Konfiguration  $s^2p^2$  aus gebildet ist, so ist es keineswegs mehr erstaunlich, daß seine Ionisierungsenergie (10,1 eV) in der Nähe der Ionisierungsenergie des Kohlenstoffatoms aus dem Grundzustand (11,3 eV) liegt.

Unsere Annahme führt zu der überprüfbar stereochemischen Konsequenz, daß  $\text{CH}_3$  pyramidal gebaut sein sollte<sup>16</sup>.

<sup>15</sup> J. JACOBS, Proc. Phys. Soc., Lond A **68**, 72 [1955].

<sup>16</sup> G. HERZBERG u. J. SHOOSMITH, Can. J. Phys. **34**, 523 [1956].