

# Zur Theorie der $\pi$ -Elektronensysteme

VON ERNST RUCH

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule München  
(Z. Naturforsch. 16 a, 808–815 [1961]; eingegangen am 12. April 1961)

Im Einelektronenmodell für ungesättigte Kohlenwasserstoffe wird aus einem einfachen, physikalisch naheliegenden Ansatz für das Ersatzpotential ein Bildungsgesetz der Resonanzintegrale abgeleitet, mit dem es möglich ist, das Säkularproblem der erweiterten  $\pi$ -Theorie von HARTMANN allgemein und ohne Bezugnahme auf Parameter zu diskutieren. Dabei ergibt sich die Erklärung von RYDBERG-Serien in solchen Molekülen einschließlich des SCHEIBESCHEN Befundes. Ein Vergleich mit dem Experiment und naheliegende Verfeinerungen des hier gegebenen Ansatzes werden kurz erörtert.

Von SCHEIBE<sup>1</sup> wurde an einer großen Zahl von verschiedenartigen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen aus den Absorptionsspektren eine überraschend einfache Gesetzmäßigkeit für die Energien der angeregten Zustände abgeleitet. Wählt man nämlich für alle diese Verbindungen die Ionisierungsgrenze als gemeinsamen Nullpunkt einer Energieskala, dann erscheinen Terme als Glieder von RYDBERG-Serien, die bis herunter zur Hauptquantenzahl 2 sich energetisch nur unwesentlich von den entsprechenden Zuständen des Wasserstoffatoms unterscheiden. Damit ist man aber veranlaßt, Eigenheiten des Spektrums innerhalb dieser Verbindungsklasse in weit stärkerem Maße dem Grundzustand allein zuzuschreiben, als dies bisher geschehen ist.

Dieser Sachverhalt ist an so vielen Molekülen nachgeprüft worden, daß man in dem SCHEIBESCHEN Phänomen die Regel zu sehen hat und Abweichungen davon gegebenenfalls mit einer Sonderstellung einzelner Moleküle erklären muß.

Da die genannten Regelmäßigkeiten in der Energieskala aber aus bisherigen  $\pi$ -Elektronentheorien nicht zu entnehmen waren, mußte die SCHEIBESCHE Entdeckung notwendig der Ausgangspunkt zu einer grundsätzlichen Überprüfung der bestehenden Theorien sein.

HARTMANN<sup>2</sup> ist es erstmals gelungen, den konstanten, nahezu molekülunabhängigen Abstand des ersten Terms dieser Serien von der Ionisierungsgrenze mit einer halbempirischen Einelektronentheorie zu beschreiben, deren Parameter spektroskopischen Daten des Äthylenmoleküls entnommen werden. Wenn auch diese Parameterbestimmung nicht frei ist von

Hypothesen über Korrekturen durch die Mehrteilchennäherung, so scheint uns doch allein die Möglichkeit einer Beschreibung des SCHEIBESCHEN Phänomens mit solchen Parametern für die Kompetenz eines derartigen Ansatzes überzeugend.

Es ist anzunehmen, daß ein so grundlegendes Gesetz wie das hier diskutierte qualitativ ohne Bezugnahme auf Parameter müsse verstanden werden können. In Übereinstimmung mit früher geäußerten Auffassungen<sup>3</sup> führt diese Absicht über eine Erweiterung des zweiten HÜCKELschen Näherungsverfahrens, wie sie von HARTMANN vorgenommen wurde und die wir hier voraussetzen können. Das zweite HÜCKELsche Näherungsverfahren schließt die Möglichkeit einer Verbesserung der Molekülbahnfunktionen durch Mitberücksichtigung von Kohlenstoffatomzuständen höherer Hauptquantenzahlen in sich. Als Einelektronenmodell ist es besonders einfach zu behandeln und sollte andererseits wesentliche Züge im Schema der Anregungsenergien bereits erkennen lassen.

Mit den aus der ursprünglichen HÜCKEL-Theorie übernommenen Vereinfachungen, deren Berechnung insbesondere für höhere Hauptquantenzahlen noch nachzuweisen wäre – Nichtberücksichtigung von Nichtorthogonalitäten und COULOMB-Integralen, Beschränkung auf nur Nachbarwechselwirkung und auf Atomzustände der Rasse  $p$  – hängen die Lösungen des allgemeinen Säkularproblems außer von den Energien der Kohlenstoff- $p$ -Zustände nur noch von Resonanzintegralen  $\beta_{kl}$  zwischen  $p$ -Funktionen benachbarter Kohlenstoffatome zu den Hauptquantenzahlen  $k, l$  ab. Diese Resonanzintegrale, bei HÜCKEL ein einziges, sind im

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

<sup>2</sup> H. HARTMANN, Z. Naturforsch. 15 a, 993 [1960].

<sup>3</sup> Diskussionsbem. d. Verf., erwähnt in der obigen Arbeit von G. SCHEIBE, I. KERN u. F. DÖRR, Z. Elektrochem. 63, 121 [1959].



Fälle der Miteinbeziehung von Atomzuständen zu  $r$  verschiedenen Hauptquantenzahlen  $r(r+1)/2$  an der Zahl.

HÜCKEL wie HARTMANN verwenden diese  $\beta_{kl}$  als empirisch zu bestimmende Parameter. Die HÜCKELsche Bestimmung aus kalorischen Daten ist, wie HARTMANN zeigen konnte, auf Grund einer fehlerhaften Übertragung des Begriffs „Resonanzenergie“ aus dem ersten Näherungsverfahren auf das zweite nicht ganz korrekt. In der erweiterten Theorie treten schon bei Berücksichtigung von p-Funktionen der Hauptquantenzahlen 2 und 3 drei solcher Parameter auf. Die Theorie wird also mit ihrer Erweiterung in stark zunehmendem Maße empirisch. Demnach besteht schon für quantitative Aussagen der Wunsch, die Zahl der Parameter weitgehend zu reduzieren. Zum qualitativen Verständnis bleibt die völlige Befreiung der Theorie von Parametern das Ziel, welches innerhalb einer Eielektronentheorie Veranlassung ist, ein Bildungsgesetz der Resonanzintegrale  $\beta_{kl}$  zu finden.

Ein solches Bildungsgesetz andererseits sollte aus physikalisch zwingenden Annahmen über die Natur desjenigen Potentialfeldes zu erklären sein, welches im Elektronenmodell stellvertretend die Abstoßung der  $\pi$ -Elektronen untereinander beschreibt. Wird die SCHEIBESCHE Regel mit einer Theorie des Eielektronenmodells in dieser Weise als mittelbare Folge der Elektronenabstoßung erklärt, dann sehen wir uns zu der Hoffnung berechtigt, durch nachträgliche explizite Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung ein Verständnis für das Spektrum in seinen quantitativen Einzelheiten zu gewinnen.

### Ersatzpotential

Wir studieren zunächst das Ersatzpotential am Beispiel des Äthylens und überzeugen uns später von der allgemeinen Anwendbarkeit des dabei gewonnenen Ansatzes.

Im Falle des Äthylens lautet der für das Eielektronenmodell charakteristische Energieoperator:

$$H \equiv T - V_a - V_b + V_a' + V_b'.$$

Dabei bedeuten:

$T$  den Operator für die kinetische Energie eines Elektrons,

$V_a$  bzw.  $V_b$  das Potential des trigonal gebundenen Kohlenstoffatomrumpfs a bzw. b,

$T - V_a$  bzw.  $T - V_b$  den Energieoperator für das Valenzelektron im trigonal gebundenen Kohlenstoff a bzw. b, ein Potential, mit dem die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen zweiter Art im Molekül näherungsweise beschrieben wird.

$$V_a' + V_b'$$

Im Sinne der *selfconsistence* und im Hinblick auf eine Beschreibung jener Zustände, die der Anregung von höchstens einem Elektron entsprechen, ist dieses Potential  $V_a' + V_b'$  so zu wählen, daß die damit zu errechnende Moleküleigenfunktion niedrigster Energie mit einem Elektron besetzt einer Ladungsverteilung entspricht, deren elektrisches Feld mit demjenigen des ursprünglich angenommenen Ersatzpotentials  $V_a' + V_b'$  weitgehend identisch ist.

Ziehen wir zur Charakterisierung des Ersatzpotentials nur jene Eigenheiten der Ladungsverteilung von Elektronen zweiter Art im Grundzustand heran, die als gesichert gelten und also auch dem Resultat unserer Theorie entsprechen müssen, dann lassen sich folgende Besonderheiten anführen:

1. Gegenüber einem Elektron in großem Abstand von den beiden Kernen a und b wird das im Grundzustand verbliebene Elektron die beiden einfach positiv geladenen Rumpfkohlenstoffe a und b so abschirmen, daß insgesamt das Feld einer positiven Ladung wirksam wird.

2. Diese Abschirmung wird für abnehmende Abstände kleiner.

3. In unmittelbarer Kernnähe ist nur mehr die umhüllende negative Ladungswolke eines Elektrons wirksam.

4. Entsprechend der Ladungsverteilung eines Elektrons zweiter Art ist der Übergang von Fall 1 zu Fall 3 wesentlich auf ein kleines Abstandsintervall vom Molekülgerüst beschränkt.

Die Punkte 1 bis 3 führen zu den folgenden Forderungen an das Ersatzpotential:

$$\begin{aligned} \frac{V_a}{2} &\geq V_a' \begin{cases} \frac{V_a}{2} & \text{für } r_a \rightarrow \infty, \\ \text{const} & \text{für } r_a \rightarrow 0, \end{cases} \\ \frac{V_b}{2} &\geq V_b' \begin{cases} \frac{V_b}{2} & \text{für } r_b \rightarrow \infty, \\ \text{const} & \text{für } r_b \rightarrow 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (1)$$

Der Punkt 4 wird erfüllt durch die Forderung:

$V_a'$  bzw.  $V_b'$  sind außerhalb von relativ kleinen Abstandsintervallen  $\Delta r_a$  bzw.  $\Delta r_b$  nicht mehr nen-

nenswert von einer der beiden Grenzfunktionen verschieden.

Damit ist aber das Ersatzpotential für die folgende Untersuchung hinreichend charakterisiert.

Ein konkretes Ersatzpotential vom besprochenen Typ wäre z. B.:

$$\begin{aligned} V_a' &= \frac{1}{2r_a} \quad \text{für } r_a > r_0, \\ &= \frac{1}{2r_0} \quad \text{für } r_a \leq r_0; \\ V_b' &= \frac{1}{2r_b} \quad \text{für } r_b > r_0, \\ &= \frac{1}{2r_0} \quad \text{für } r_b \leq r_0. \end{aligned} \quad (1a)$$

In (1a) ist ein kritischer Radius  $r_0$  eingeführt, der als Parameter für eine quantitative Theorie zur Verfügung steht.

In der erweiterten Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme treten Resonanzintegrale zwischen p-Zuständen verschiedener Hauptquantenzahlen auf:

$$\int \psi_a^{(k)} H \psi_b^{(l)} = S_{kl} \varepsilon_l + \int \psi_a^{(k)} (-V_a + V_a' + V_b') \psi_b^{(l)}, \quad (2)$$

wobei  $k, l$  Hauptquantenzahlen;  $\psi_a^{(k)}, \psi_b^{(l)}$  die dazugehörigen p-Eigenfunktionen der trigonal gebundenen aber formal getrennten Kohlenstoffatome a und b;  $\varepsilon_k, \varepsilon_l$  die entsprechenden Energien, bezogen auf die Ionisierungsgrenze, und  $S_{kl} = \int \psi_a^{(k)} \psi_b^{(l)}$  die Nichtorthogonalitätsintegrale bedeuten.

Für die Diskussion der Integrale (2) bewährt sich folgende Zerlegung des Ersatzpotentials:

$$V_a' = \frac{V_a}{2} + V_a'', \quad V_b' = \frac{V_b}{2} + V_b''. \quad (3)$$

Damit ergibt sich aus (1)

$$\begin{aligned} 0 \geq V_a'' &\begin{cases} \nearrow 0 & \text{für } r_a \rightarrow \infty, \\ \searrow -\frac{V_a}{2} + \text{const} & \text{für } r_a \rightarrow 0; \end{cases} \\ 0 \geq V_b'' &\begin{cases} \nearrow 0 & \text{für } r_b \rightarrow 0, \\ \searrow -\frac{V_b}{2} + \text{const} & \text{für } r_b \rightarrow \infty, \end{cases} \end{aligned} \quad (4)$$

und die Feststellung, daß  $V_a''$  bzw.  $V_b''$  nur in der Umgebung des Kernes a bzw. b merklich von Null verschieden sind.

Durch Einsetzen von (3) in (2) folgt

für  $k=l$

$$\begin{aligned} \int \psi_a^{(k)} H \psi_b^{(k)} &= S_{kk} \varepsilon_k + \int \psi_a^{(k)} \left( -\frac{V_a}{2} + \frac{V_b}{2} \right) \psi_b^{(k)} \\ &+ \int \psi_a^{(k)} (V_a'' + V_b'') \psi_b^{(k)}. \end{aligned} \quad (5a)$$

In diesem Ausdruck wird der zweite Term der rechten Seite wegen Vorzeichenwechsels bei Vertauschung von a mit b Null, und es folgt aus der Definition:

$$\int \psi_a^{(k)} H \psi_b^{(k)} = S_{kk} \varepsilon_k + \beta_{kk} \quad (6)$$

und aus den Ungleichungen in (4)

$$\beta_{kk} = \int \psi_a^{(k)} (V_a'' + V_b'') \psi_b^{(k)} < 0. \quad (6a)$$

Für  $k \neq l$  ergeben sich die beiden Darstellungen:

$$\begin{aligned} \int \psi_a^{(k)} H \psi_b^{(l)} &= S_{kl} \varepsilon_l + \int \psi_a^{(k)} \left( -\frac{V_a}{2} + \frac{V_b}{2} \right) \psi_b^{(l)} \\ &+ \int \psi_a^{(k)} (V_a'' + V_b'') \psi_b^{(l)}, \end{aligned} \quad (5b)$$

$$\begin{aligned} \int \psi_a^{(l)} H \psi_b^{(k)} &= S_{kl} \varepsilon_k + \int \psi_a^{(l)} \left( -\frac{V_a}{2} + \frac{V_b}{2} \right) \psi_b^{(k)} \\ &+ \int \psi_a^{(l)} (V_a'' + V_b'') \psi_b^{(k)}. \end{aligned}$$

Die Integrale auf der linken Seite der beiden Gleichungen sind wegen der HERMITEZITÄT des Operators  $H$  und seiner Invarianz gegenüber einer Vertauschung von a und b gleich. Dasselbe gilt für die letzten Integrale der rechten Seite. Durch Vertauschung von a mit b erfährt man, daß die beiden mittleren Terme auf der rechten Seite der Gleichungen sich nur im Vorzeichen unterscheiden; und man bekommt durch Subtraktion die Beziehung:

$$\begin{aligned} \int \psi_a^{(k)} \left( -\frac{V_a}{2} + \frac{V_b}{2} \right) \psi_b^{(l)} \\ = - \int \psi_a^{(l)} \left( -\frac{V_a}{2} + \frac{V_b}{2} \right) \psi_b^{(k)} = \frac{1}{2} S_{kl} (\varepsilon_k - \varepsilon_l). \end{aligned} \quad (7)$$

Damit wird aber

$$\int \psi_a^{(k)} H \psi_b^{(l)} = S_{kl} \frac{\varepsilon_k + \varepsilon_l}{2} + \int \psi_a^{(k)} (V_a'' + V_b'') \psi_b^{(l)}$$

und mit einer (6) entsprechenden Definition von  $\beta_{kl}$  unter Berücksichtigung von (4)

$$\beta_{kl} = \int \psi_a^{(k)} (V_a'' + V_b'') \psi_b^{(l)} < 0. \quad (6b)$$

Mit den Gln. (6a) und (6b) lassen sich nun die  $\beta_{kk}$  und  $\beta_{kl}$  berechnen, wenn von einem speziellen Ansatz für (1), also beispielsweise (1a), Gebrauch gemacht wird und  $V_a, V_b$  bekannt sind. Wir wollen uns hier mit der Bemerkung begnügen, daß für quantitative Übereinstimmung unserer Theorie mit den experimentellen Befunden die Größenordnung des Parameters bei  $r_0 \approx 0,4 \text{ \AA}$  liegt.

Unsere Absicht ist es, die Diskussion ohne Bezugnahme auf Parameter durchzuführen.

Aus Gl. (7) geht hervor, daß es im Rahmen einer Theorie, in der Nichtorthogonalitäten unberücksich-

tigt bleiben, konsequent ist, das Integral

$$\int \psi_a^{(k)} \left( -\frac{V_a}{2} + \frac{V_b}{2} \right) \psi_b^{(l)}$$

zu vernachlässigen. Dieser Standpunkt ist hier in besonderem Maße berechtigt, weil die gemischten  $S_{kl}$  in erster Linie klein sind.

Aus der Natur der  $V_a''$ ,  $V_b''$  schließt man, daß das eben besprochene Integral sich nur unwesentlich von dem Integral  $\int \psi_a^{(k)} (V_a'' - V_b'') \psi_b^{(l)}$  unterscheidet. Damit aber gilt das eben Gesagte auch dafür. Bezeichnen wir dieses letzte Integral mit  $\varepsilon_{kl}$  und überzeugen uns nochmal von seinem geringen Betrag gegenüber  $\beta_{kl}$ , dann sind wir berechtigt zu setzen:

$$\beta_{kl} \approx \beta_{kl} + \varepsilon_{kl} = 2 \int \psi_a^{(k)} V_a'' \psi_b^{(l)}$$

und ebenso

$$\beta_{kl} \approx \beta_{kl} - \varepsilon_{kl} = 2 \int \psi_a^{(l)} V_a'' \psi_b^{(k)}$$

und damit

$$\beta_{kl}^2 \approx \beta_{kl}^2 - \varepsilon_{kl}^2 = 4 \int \psi_a^{(k)} V_a'' \psi_b^{(l)} \int \psi_a^{(l)} V_a'' \psi_b^{(k)}. \quad (8a)$$

Für die  $\beta_{kk}$  folgt ohne Schwierigkeit die Gültigkeit der Beziehung:

$$\beta_{kk} = 2 \int \psi_a^{(k)} V_a'' \psi_b^{(k)}$$

und damit

$$\beta_{kk} \beta_{ll} = 4 \int \psi_a^{(k)} V_a'' \psi_b^{(k)} \int \psi_a^{(l)} V_a'' \psi_b^{(l)}. \quad (8b)$$

Nun haben wir bei der Diskussion von (4) festgestellt, daß  $V_a''$  und  $V_b''$  nur in der Umgebung des Kernes a bzw. b merklich von Null verschieden sind. Andererseits sind die p-Funktionen  $\psi^{(k)}$  in der Form  $\sin \vartheta \cdot \Phi(\varphi) R^{(k)}(r)$  darstellbar, wobei  $\vartheta$  der Winkel zwischen dem Radiusvektor  $r$  und der Kernverbindungsline und  $\varphi$  das Azimut bedeuten. Daher hat die Funktion  $V_a'' \sin \vartheta_b$  nur etwa in dem schraffierten Bereich von Abb. 1 nennenswerte Beträge und es ist in guter Näherung zulässig, zu setzen:

$$\int \psi_a^{(k)} V_a'' \psi_b^{(l)} = R^{(l)}(\bar{r}_b) \int \psi_a^{(k)} V_a'' \sin \vartheta_b \Phi(\varphi)$$

mit einem von  $k$  und  $l$  unabhängigen mittleren  $\bar{r}_b$ , welches von der Größenordnung des C-C-Abstandes ist.

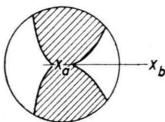


Abb. 1.

Verwendet man diese Beziehung in allen Integralen (8a) und (8b), dann ergibt sich:

$$\beta_{kl}^2 = \beta_{kk} \beta_{ll}. \quad (9)$$

Gl. (9) ist die gesuchte Konsequenz aus unserem Ersatzpotential (1), ein Bildungsgesetz der  $\beta_{kl}$ .

Bevor wir aus diesem Bildungsgesetz weitere Schlüsse ziehen, soll die Berechtigung nachgetragen werden, unser Potential (1) und damit auch (9) für alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Anspruch nehmen zu können.

Für ein  $\pi$ -Elektronensystem mit  $n$  Kohlenstoffatomen lautet der Energieoperator im Einelektronenmodell:

$$H \equiv T - \sum_1^n V_i + \sum_1^n V_i'.$$

Der zu (1) analoge Potentialansatz wäre:

$$\frac{n-1}{n} V_i \geq V_i' \begin{cases} \frac{n-1}{n} V_i & \text{für } r_i \rightarrow \infty, \\ \text{const} & \text{für } r_i \rightarrow 0. \end{cases}$$

Zur Berechnung der  $\beta_{kl}$  für benachbarte Kohlenstoffatome – von Resonanzintegralen zwischen Nichtnachbaratomen wollen wir wie in der HÜCKELschen Theorie absehen – ergeben sich aber jetzt Ausdrücke, die auch von den Potentialen entfernt liegender Atome wesentlich abhängen. Es wären etwas umständliche Überlegungen anzustellen, um schließlich zu einem einfachen Ergebnis zu kommen, das sich auch folgendermaßen rechtfertigen läßt:

Die  $\pi$ -Elektronen sind im Grundzustand etwa gleichmäßig über das ganze Molekül verteilt. Um einen Energieausdruck auszurechnen, der nur von den p-Funktionen zweier benachbarter Atome abhängt, ist es daher angemessen, den HAMILTON-Operator jeweils durch einen einfacheren zu ersetzen, der für den betrachteten Fall, aber nur für diesen, in guter Näherung die Abschirmung beschreibt. Bezieht sich das Resonanzintegral also auf zwei Nachbaratome, dann darf ohne merklichen Fehler angenommen werden, daß  $n-2$  Elektronen an den übrigen C-Atomen lokalisiert sind und diese gegenüber dem Gebiet um und zwischen den beiden herausgegriffenen Nachbaratomen völlig abschirmen, während zwei Elektronen sich ausschließlich in diesem Gebiet aufhalten. Damit bekommt aber der HAMILTON-Operator, bezogen auf die Nachbaratome  $r$  und  $s$ , die Gestalt

$$H \approx H_{rs} \equiv T - V_r - V_s + V_r' + V_s',$$

und die daran anzuschließenden Folgerungen bezüglich



lich der gestrichenen Potentiale und alle weiteren Konsequenzen sind dieselben wie beim Äthylen. Unterschiede zwischen Molekülsorten, verschiedene mittlere C-C-Abstände betreffend, können in unserer Theorie auf Grund der Beziehungen (6 a) und (6 b) rechnerisch erfaßt werden, ohne dabei die Konsequenzen (9) zu beeinträchtigen.

### Elektronenterme des Moleküls

Die Erweiterung des zweiten HÜCKELschen Näherungsverfahrens durch Miteinbeziehung höherer p-Zustände ist in der HARTMANNSchen Abhandlung<sup>2</sup> dargelegt worden. Mit den schon erwähnten Vernachlässigungen zerfällt das Säkularproblem der erweiterten Theorie in Teilprobleme entsprechend den Lösungen der Säkulargleichung in der vereinfachten HÜCKELschen Theorie. Dies besagt, daß die Teilprobleme jeweils zu Eigenfunktionen führen, denen eine bestimmte Verteilung von Knotenflächen, die schon die einzelnen HÜCKELschen Funktionen voneinander unterscheidet, gemeinsam ist. Die dafür kennzeichnende HÜCKEL-Zahl  $q$  spielt also etwa die Rolle einer Nebenquantenzahl im Molekül, und die dazugehörige Termserie ergibt sich als Gesamtheit der Lösungen des durch  $q$  charakterisierten Säkularproblems. Es lautet im Falle der Berücksichtigung von p-Funktionen bis zur Hauptquantenzahl  $n$  nach dem Vorbild der HARTMANNSchen Theorie:

$$\det \left\{ \begin{array}{ccccccc} \varepsilon_2 + q\beta_{22} - \lambda & q\beta_{23} & q\beta_{24} & \dots & q\beta_{2n} \\ q\beta_{32} & \varepsilon_3 + q\beta_{33} - \lambda & q\beta_{34} & \dots & q\beta_{3n} \\ q\beta_{42} & q\beta_{43} & \varepsilon_4 + q\beta_{44} - \lambda & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ q\beta_{n2} & \dots & \dots & \dots & \varepsilon_n + q\beta_{nn} - \lambda \end{array} \right\} = 0,$$

wobei mit den Indizes die Hauptquantenzahlen der p-Funktionen bezeichnet werden.

Es zeigt sich, daß wir auf Grund der Beziehung (9) in der Lage sind, dieses Säkularproblem bis zu beliebig hoher Hauptquantenzahl  $n$  allgemein zu diskutieren.

Die Determinante, ein Polynom  $(n-1)$ -ten Grades in  $\lambda$  und  $(n-1)$ -ten Grades in  $q$  soll zunächst nach Potenzen von  $q$  geordnet werden. Dabei ergibt sich:

$$0 = P(\lambda) + q Q(\lambda) + q^2 Q_2(\lambda) + \dots + q^n Q_n(\lambda) \quad (10)$$

$$\text{mit} \quad P(\lambda) \equiv \prod_2^n (\varepsilon_k - \lambda),$$

$$Q(\lambda) \equiv \beta_{22}(\varepsilon_3 - \lambda)(\varepsilon_4 - \lambda) \dots \\ + \beta_{33}(\varepsilon_2 - \lambda)(\varepsilon_4 - \lambda) \dots \\ + \beta_{44}(\varepsilon_2 - \lambda)(\varepsilon_3 - \lambda) \dots + \dots$$

Die übrigen  $Q_r(\lambda)$  sind als Summe  $\sum B_r \Pi^{(r)}(\varepsilon_k - \lambda)$  darstellbar, die über alle  $\binom{n-1}{r}$  Produkte  $\Pi^{(r)}(\varepsilon_k - \lambda)$  zu erstrecken ist, welche man aus  $\Pi(\varepsilon_k - \lambda)$  durch Streichung von  $r$  Faktoren erhält. Die Koeffizienten  $B_r$  erweisen sich als Unterdeterminanten der Matrix  $\{\beta_{\mu\nu}\}$  vom Grade  $r$ , deren Elemente gerade diejenigen Indizes haben, die in dem zugehörigen Produkt  $\Pi(\varepsilon_k - \lambda)$  gestrichene Faktoren kennzeichnen.

Wir entnehmen dieser Bemerkung also, daß alle Glieder von  $q^2$  und höheren Potenzen von  $q$  mit symmetrisch zur Hauptdiagonale gelegenen Unterdeterminanten von  $\{\beta_{\mu\nu}\}$  multipliziert sind.

Setzen wir in eine solche Unterdeterminante gemäß unserer Beziehung (9):

$$\beta_{kl} = -V|\beta_{kk}| V|\beta_{ll}|,$$

so zeigt man leicht, daß diese Determinante gleich Null ist, beispielsweise indem man durch die gemeinsamen Faktoren  $V|\beta_{kk}|$  in der  $k$ -ten Zeile und  $V|\beta_{ll}|$  in der  $l$ -ten Zeile dividiert und damit zwei gleiche Zeilen erhält.

Damit vereinfacht sich unser Säkularproblem (10) erheblich und lautet jetzt

$$P(\lambda) + q Q(\lambda) = 0. \quad (11)$$

Da  $\lambda$  als Funktion von  $q$  uns die für alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe gültige Energiebeziehung liefert, diskutieren wir diese Funktion nach bekannten Regeln:

Die Richtungen eventuell auftretender Asymptoten erhält man aus (11) nach Division durch  $q^{n-1}$  aus dem Grenzübergang  $q \rightarrow \infty$ .

$$\text{Das liefert} \quad \left(-\frac{\lambda}{q}\right)^{n-1} + \sum_2^n \beta_{vv} \left(-\frac{\lambda}{q}\right)^{n-2} = 0$$

$$\text{mit den Lösungen} \quad \left(\frac{\lambda}{q}\right)_1 = \sum_2^n \beta_{vv};$$

$$\left(\frac{\lambda}{q}\right)_v = 0 \quad \text{für} \quad v = 2, 3, \dots, n,$$

also  $n-2$  horizontale und eine [vgl. (6 a)] fallende Asymptote.

Die Gleichung der fallenden Asymptote läßt sich exakt bestimmen und lautet:

$$\eta = \frac{\sum_2^n \varepsilon_v \beta_{vv}}{\sum_2^n \beta_{vv}} + q \sum_2^n \beta_{vv}. \quad (12)$$

Die Achsenabschnitte der horizontalen Asymptoten sind die Unendlichkeitsstellen von  $Q$ , also die Lösungen der Gleichung:

$$Q(\lambda) = 0. \quad (13)$$

Aus (10) erfährt man, daß sie jeweils zwischen  $\varepsilon_k$  und  $\varepsilon_{k+1}$  liegen.

Für  $Q=0$  nimmt  $\lambda$  die Energiewerte  $\varepsilon_k$  der p-Zustände zur Hauptquantenzahl  $k$  an. Die Richtungen der Kurve an diesen Stellen ergeben sich zu:

$$\left[ \frac{d\lambda}{dQ} \right]_{\lambda=\varepsilon_k} = - \left[ \frac{Q(\lambda)}{P'(\lambda)} \right]_{\lambda=\varepsilon_k} = \beta_{kk}. \quad (14)$$

Sie sind also alle negativ [vgl. (6 a)].

Da nun die Bedingung (11) für ein beliebiges festes  $\lambda$  eine lineare Gleichung ersten Grades in  $Q$  ist und demnach eine und nur eine Lösung besitzt, kann die Kurve kein Maximum oder Minimum aufweisen, muß also monoton fallen. Daraus geht aber wieder hervor, daß jeweils eine horizontale Asymptote zwischen den  $\lambda$ -Werten  $\varepsilon_k$  und  $\varepsilon_{k+1}$  liegen muß.

Aus (6 a) und der Tatsache, daß sich die Dichte der p-Funktionen mit zunehmender Hauptquantenzahl nach außen verlagert, entnehmen wir starke monotone Konvergenz der  $\beta_{kk}$  gegen Null für wachsende  $k$ .  $\beta_{33}$  allerdings sollte noch mit  $\beta_{22}$  vergleichbar sein, da beim Übergang von der Hauptquantenzahl 2 nach 3 das Maximum des abstandsabhängigen Faktors [vgl. Zerlegung zur Gewinnung von (9)] der p-Funktion über die Umgebung des Nachbaratoms hinwegstreicht.

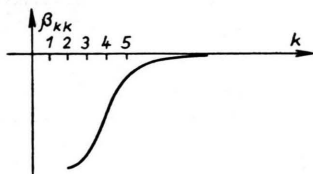


Abb. 2.

Der qualitative Verlauf der Funktion  $\beta_{kk}$  in Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl  $k$  läßt sich also aus dieser Bemerkung, dem Verhalten der p-Funktionen mit zunehmender Hauptquantenzahl und Formel (6 a) erkennen und ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die ungestörten Energien  $\varepsilon_2, \varepsilon_3 \dots$  beziehen sich auf p-Zustände eines unpaaren Elektrons außerhalb einer aufgefüllten Energieschale, entsprechend dem Umstand, daß die Elektronenpaare in den  $\sigma$ -Bindungen eines trigonal gebundenen Kohlenstoffs eine solche Schale besetzen. Die Analogie zu den Alkaliatomen drückt sich demnach in der

Beschreibung dieser Valenzenergien durch eine RYDBERG-Formel aus:

$$\varepsilon_k = -R/(k-\delta)^2$$

mit  $k=2, 3, \dots$  und einem positiven  $\delta$ , ein Atomparameter, dessen genaue Bestimmung wir zunächst noch offen lassen wollen.  $\delta$  ist innerhalb gewisser Grenzen festgelegt durch die Forderung, daß die Energie des tiefsten Valenzzustandes bei  $\varepsilon_2 = -5 \pm 1$  eV liegt.

Die Achsenabschnitte  $\lambda_2, \lambda_3, \dots$  der horizontalen Tangenten sind die Nullstellen des Polynoms  $Q(\lambda)$  und wir wissen, daß sie zwischen denen von  $P(\lambda)$  liegen. Eine erste Näherungslösung führt zu:

$$\lambda_\nu = \varepsilon_\nu + (\varepsilon_{\nu+1} - \varepsilon_\nu) \frac{\beta_{\nu\nu}}{\beta_{\nu\nu} + \beta_{\nu+1, \nu+1}}.$$

Für den Achsenabschnitt  $\lambda_1 = \frac{\sum \beta_{\nu\nu} \varepsilon_\nu}{\sum \beta_{\nu\nu}}$  der steilen Asymptote ergibt sich auf Grund zweier Zerlegungen:

$$\lambda_1 \left\{ \begin{aligned} &= \varepsilon_2 + \frac{\sum_3^n (\varepsilon_\nu - \varepsilon_2) \beta_{\nu\nu}}{\sum_2^n \beta_{\nu\nu}} > \varepsilon_2, \\ &= \varepsilon_3 - (\varepsilon_3 - \varepsilon_2) \frac{\beta_{22}}{\sum_2^n \beta_{\nu\nu}} + \frac{\sum_4^n (\varepsilon_\nu - \varepsilon_3) \beta_{\nu\nu}}{\sum_2^n \beta_{\nu\nu}} < \varepsilon_3. \end{aligned} \right.$$

Die Gültigkeit der zweiten Ungleichung wird aus dem Verhalten der  $\beta_{\nu\nu}$  für wachsende  $\nu$  (Abb. 2) und der Festsetzung über  $\varepsilon_2$  abgeleitet.

Abgesehen von dieser größenordnungsmäßig gesicherten Annahme über den Wert von  $\varepsilon_2$  enthält die vorangegangene Diskussion bis hierher keinerlei Voraussetzungen numerischer Art. Abb. 3 ist die zeichnerische Zusammenfassung in einem Energieschema. Es ist zunächst angebracht, sich darüber zu informieren, inwieweit eine solche Darstellung im Rahmen der vorliegenden Theorie frei von willkürlichen Zusatzannahmen ist.

Da uns die Beziehung (9) die Möglichkeit gab, das Säkularproblem bis zu beliebig großen Hauptquantenzahlen  $n$  zu diskutieren, ist in Abb. 3 die Kurve  $\lambda(Q)$  unter Berücksichtigung aller diskreten Hauptquantenzahlen gezeichnet; aber nur die vier untersten und der oberste Kurvenast sind in die Zeichnung eingetragen. Aus dem Verhalten des Kurvenbildes für wachsende  $n$  läßt sich der Einfluß des

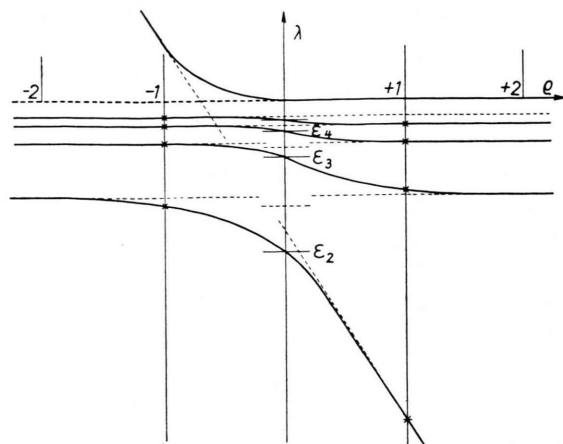


Abb. 3.

Kontinuums abschätzen. Er besteht im wesentlichen ausschließlich darin, daß der ansteigende Teil des obersten Kurvenastes auf die  $\varrho$ -Achse herabgedrückt wird und dieser Ast damit für alle  $\varrho$ -Werte die Ionisierungsgrenze beschreibt. Der genannte Anstieg ist also Ausdruck einer (nicht notwendigen) mathematischen Beschränkung ohne physikalische Bedeutung und daher zu ignorieren.

Die Valenzenergien  $\varepsilon_k$  der Kohlenstoff-p-Zustände zur Hauptquantenzahl  $k$ , die wir nach der vorausgegangenen Bemerkung mit einer RYDBERG-Formel beschreiben dürfen, sind so gewählt, daß

$$\varepsilon_2 = -\frac{R}{(2-\delta)^2} = -5 \text{ eV}$$

beträgt. Diese Energie liegt zwischen dem von VAN VLECK und VOGÉ<sup>4</sup> angegebenen Wert von  $-4,2$  eV und der von HARTMANN geschlossenen Energie von  $\varepsilon_2 < -5,4$  eV. Eine etwa notwendige kleine Korrektur von  $\delta$  im Sinne einer Angleichung an einen dieser beiden Werte kann in guter Näherung als Maßstabsveränderung der  $\lambda$ -Achse betrachtet werden und verändert unser Kurvenbild also praktisch nicht. Lediglich die entlang der  $\lambda$ -Achse gestrichelt eingetragenen Niveaus des Wasserstoffatoms erfahren bei einem derart veränderten Maßstab eine Veränderung ihres Abstandes vom Koordinatenursprung im Sinne einer positiven bzw. negativen Dehnung.

Damit bleiben in unserer Zeichnung an wesentlichen Bestimmungsstücken noch die genauen Lagen der Asymptoten, die Richtungen  $\beta_{vv}$  der Kurvenäste an der Stelle  $\varrho = 0$  und die Neigung des fallenden

unteren Kurvenastes  $\Sigma \beta_{vv}$  zu erörtern. Die Achsenabschnitte wie das Verhältnis der Neigungen an der Stelle  $\varrho = 0$  liegen mit den Angaben über  $\beta_{vv}$  (Abb. 2) weitgehend fest; ebenso eine vergleichsweise starke Neigung des fallenden unteren Kurvenastes für positive  $\varrho$ , so daß nur Aussagen, die empfindlich vom Betrag dieser Neigungen abhängen, einer näheren Bestimmung bedürfen.

Es hat sich also gezeigt, daß die Energiekurve  $\lambda(\varrho)$  in der dargestellten Form ein qualitatives, in seinem charakteristischen Verlauf aber völlig bestimmtes Resultat unserer Untersuchung darstellt. In den  $\lambda$ -Werten an den Stellen  $\varrho = \varrho_i$ , den HÜCKEL-Zahlen eines vorgegebenen ungesättigten Kohlenwasserstoffmoleküls, also aus dem Schnitt der Kurve  $\lambda(\varrho)$  mit Geraden  $\varrho = \varrho_i$ , erhalten wir die Lösungen des Säkularproblems für den konkreten Fall. In Abb. 3 ist dies für das Äthylen ( $\varrho_i = \pm 1$ ) durchgeführt, für das sich demnach zwei Termserien mit gemeinsamer Ionisierungsgrenze ergeben. Erinnert man sich, daß für jedes Molekül die HÜCKEL-Zahlen mit beiden Vorzeichen auftreten, und weiter, daß positive Werte bindende und negative Werte lockernde Zustände bezeichnen, dann entnimmt man unserer Abb. 3 folgenden Sachverhalt:

Gemäß dem Anschmiegen der Kurvenäste an horizontale Asymptoten sind die Energien lockernder Serien von den speziellen  $\varrho$ -Werten fast unabhängig und demnach für alle Moleküle nahezu gleich. Geringfügige Abweichungen von dieser Regel sollten bei Molekülen mit sehr kleinen HÜCKEL-Zahlen  $|\varrho| \approx 0$  merklich werden. Dieselbe Unabhängigkeit läßt sich auch für die bindenden Serien behaupten, wenn man vom jeweils tiefsten Zustand absieht. Da bei den meisten Molekülen aber gerade diese bindenden Zustände tiefster Energie mit Elektronenpaaren besetzt sind, haben wir Unterschiede im Spektrum weitgehend auf den Grundzustand zurückzuführen.

Dieses Ergebnis entspricht der SCHEIBESCHEN Beobachtung und kann ohne Bezug auf die Steilheit  $\Sigma \beta_{vv}$  und damit ohne Parameter aus physikalisch gesicherten Eigenheiten des Abschirmpotentials verstanden werden.

Die experimentelle Feststellung, daß die Spektraltermine etwa mit denen des Wasserstoffatoms energiegleich sind, veranlaßt zu einer Annahme über den Kohlenstoffparameter  $\delta$ . Bedenkt man, daß die Terme von der Multiplizität des Grundzustandes im allgemeinen etwas höher liegen als der Schwerpunkt

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

der aus einer Elektronenkonfiguration durch Aufspaltung entstehenden Multipletts – und diesen Schwerpunkt bekommen wir mit einer Theorie des Einelektronenmodells –, dann entnehmen wir unserer Zeichnung, daß  $-R/(2-\delta)^2 < -5$  eV sein sollte und das  $\delta$  entsprechend zu korrigieren ist. Diese Konsequenz entspricht dem Ergebnis der HARTMANNSchen Überlegung, die Korrektur des VOGESchen Wertes von  $\varepsilon_2$  betreffend.

Der unterste Ast der Energiekurve in Abb. 3 ist der charakteristischen Funktion von HARTMANN äquivalent. Ein geringfügiger Unterschied besteht in einer etwas stärkeren Abweichung von der Energiekonstanz lockernder Zustände in der Nähe des Wertes  $\rho = 0$ . Dies sollte sich in kleinen Abweichungen von der SCHEIBESchen Regel, zum Beispiel für sehr langkettige Kohlenwasserstoffe, äußern.

Beim Vergleich unserer Theorie mit den spektroskopischen Befunden wollen wir uns ausschließlich auf Übergänge vom höchsten besetzten Niveau eines Moleküls in die Elektronenzustände der Serie mit negativer HÜCKEL-Zahl kleinsten Absolutbetrages beziehen. Mit dieser Einschränkung können wir quantitative Übereinstimmung erzielen, wenn wir die Steilheit des positiven Kurvenastes mit etwa  $-5$  eV/ $\rho$  ansetzen und zu den aus Fig. 3 abzulesenden Energiedifferenzen bei kondensierten Ringsystemen einen konstanten Energiebetrag von etwa 0,8 eV (vgl. HARTMANN<sup>2</sup>), bei Polyenen von etwa 1,3 eV<sup>5</sup> (der Grundzustand des Äthylens weicht ab) addieren. Wir glauben dies, wenigstens teilweise, als Absinken des Grundzustandes zufolge von Konfigurationswechselwirkung verstehen zu können. Da eine diesbezügliche Klärung einer anzuschließenden Mehrteilchennäherung vorbehalten bleibt, halten wir es an dieser Stelle nicht für angemessen, den quantitativen Vergleich weiter zu interpretieren. Mit der Neigung  $-5$  eV/ $\rho$  ist der Parameter  $r_0$  aus Ansatz 1 a) bestimmt.

Erinnert man sich an die dem Modell dieser Theorie zugrunde liegenden Näherungsannahmen, dann scheinen einige kritische Bemerkungen angebracht.

Die Vernachlässigung von Nichtorthogonalitäten und von COULOMB-Integralen gegenüber den Resonanzintegralen ist eine Voraussetzung, die für Atomfunktionen steigender Hauptquantenzahl in zunehmendem Maße bedenklich wird. Ebenso ist die Beschränkung auf die Wechselwirkung von ausschließ-

lich Nachbaratomen nur für kleine Hauptquantenzahlen plausibel. Während der letzte Einwand mit dem Hinweis auf die vorgenommene Abänderung des HAMILTON-Operators für Moleküle mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen bis zu einem gewissen Grade zu entkräften ist, kann zu dem ersten Bedenken nur angeführt werden, daß es sich dabei offenbar um Fehler handelt, die zweckmäßig im Zusammenhang mit der anzuschließenden Mehrelektronennäherung diskutiert werden. Immerhin verändern diese Fehler die tiefer liegenden Terme vergleichsweise wenig, und auch die Ionisierungsgrenze bleibt davon unberührt. Da aber gerade einige jeweils langwellige Banden der Serien und die Ionisierungsenergie, also jene Terme, die durch diese Bedenken nicht in Frage gestellt werden, beobachtet werden, können wir die Untersuchung dieser Einwände zurückstellen.

Eine weitere Vereinfachung des Modells besteht in der Benützung von Atomfunktionen mit der Rasse p. Konsequenterweise wären allgemein Atomzustände mit dem gleichen Spiegelungscharakter an der Molekülebene mit zu berücksichtigen. Unter den d-Zuständen zur Hauptquantenzahl 3 sind die energieärmsten Funktionen solchen Typs. Man darf erwarten, daß sie gewisse Veränderungen im Termeschema hervorrufen und vielleicht auch zu weiteren Serien Veranlassung geben. Es erscheint möglich, sie in ähnlicher Weise zu diskutieren, wie dies hier für p-Zustände geschehen ist.

Die Verfolgung dieser kritischen Einwände sowohl wie die explizite Durchführung einer Rechnung auf der Basis des Ansatzes (1 a) und darüber hinaus die nachträgliche Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung in einer Mehrteilchentheorie welche uns die Aufspaltung in Multipletts liefern würde, soll hier nicht mehr behandelt werden. Mit dem Ansatz (1 a) scheint uns die Möglichkeit gegeben, den Einfluß von Heteroatomen zu beurteilen und die spektroskopischen Konsequenzen veränderter C – C-Abstände rechnerisch zu erfassen.

Allgemein scheint uns der hier gegebene Ansatz erweiterungsfähig im Hinblick auf eine große Zahl von Einzelfragen. In der vorliegenden Form gibt er uns eine Erklärung eines gemeinsamen spektroskopischen Befundes der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Dem Verband der chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung meiner Arbeiten.

<sup>5</sup> Diese Angabe verdanke ich einer Zusammenstellung von G. HOHLNEICHER.