

# Zur HARTMANNSchen Erweiterung der Theorie der $\pi$ -Elektronensysteme von HÜCKEL

Von H.-H. SCHMIDTKE

Aus dem Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genf, Schweiz  
(Z. Naturforschg. 17 a, 1050—1057 [1962]; eingegangen am 28. Juni 1962)

Die Erweiterung der Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme nach dem zweiten HÜCKELschen Näherungsverfahren durch die Mitnahme höherer p-Funktionen, wodurch eine Erklärung des SCHEIBESchen Phänomens erreicht wird, bedeutet bezüglich der Atomfunktionen eine Expandierung ihres Radialanteils. Damit erfolgt die Verbesserung im gleichen Sinne wie die Erweiterung der Kristallfeldtheorie in Richtung der MO-Theorie, nämlich durch das sogenannte „Expanded Radial Function Model“ bei Anwendung auf die Koordinationsverbindungen. Eine Verlagerung des Maximums der Atomfunktionen nach außen läßt sich aber auch mit Hilfe der HYLLERAASSchen Methode der Streckung des Grundgebietes (scaling) erreichen. Es wird gezeigt, daß dadurch ebenfalls das Umknicken der charakteristischen Funktion bei angeregten HÜCKEL-Zuständen erklärt werden kann, wie es die HARTMANNSche Methode liefert.

Nach einer von SCHEIBE<sup>1</sup> aufgestellten Regel soll bei einer großen Zahl verschiedener organischer  $\pi$ -Elektronensysteme, auch mit teilweise komplizierter Zusammensetzung, der Abstand des ersten angeregten Einelektronenzustands von der Ionisierungsgrenze für alle diese Verbindungen konstant sein. Darüber hinaus beobachtet man besonders bei einer Reihe einfacherer Systeme im Spektrum Bandenfolgen, die sich in RYDBERG-Serien ohne RYDBERG-Korrektur einordnen lassen, mithin „wasserstoffatom-ähnlich“ genannt werden können. Schon vorher haben PRICE und WALSH<sup>2</sup> auf einen linearen Zusammenhang zwischen dem Ionisierungspotential und der Lage der langwelligsten Bande in der Reihe Äthylen, Butadien und Hexatrien aufmerksam gemacht. Ausgehend von der Annahme, daß die weitreichende Gültigkeit des SCHEIBESchen Phänomens grundlegender Natur ist und schon mit einer Einelektronennäherung verstanden werden sollte, hat HARTMANN<sup>3</sup> kürzlich in Erweiterung des zweiten HÜCKELschen Näherungsverfahrens<sup>4</sup> durch Mitnahme von 3p-Atomzuständen in den Molekülfunktionen die Aussage der SCHEIBESchen Regel über den Abstand des ersten angeregten Zustandes zur Ionisationsgrenze zufriedenstellend gedeutet. Von RUCH<sup>5</sup> wurde dann mit Hilfe der HARTMANNSchen Methoden auch der andere Teil des SCHEIBESchen Phänomens

erklärt: er zeigte, daß bei Berücksichtigung der höheren p-Zustände am Äthylen ein wasserstoffatom-ähnliches Spektrum zu erwarten ist. Für höhere Molekülzustände ist dieses Ergebnis nicht weiter verwunderlich, da sich das „Leuchtelektron“ mit wachsendem Abstand vom Kerngerüst mehr und mehr in einem Zentralfeld mit COULOMB-Charakter bewegt und damit zunehmend Anlaß zu einem Spektrum gibt, das dem des Wasserstoffatoms ähnlich ist. Was jedoch die ersten angeregten Zustände anbetrifft, bleibt deren beinahe identische Lage zu den Wasserstoffatomtermen von der Ionisationsgrenze aus gemessen ein wirkliches Phänomen, dessen Lösung durch das HARTMANNSche Vorgehen eine Erklärung gefunden hat. Die Frage, ob die vorliegende Deutung die einzig physikalisch mögliche ist, erscheint jedoch wenig sinnvoll, da eine Theorie, die von den HÜCKELschen Vorstellungen ausgeht, letztlich eine solche bleiben muß, die nur auf Modellvorstellungen basiert.

Von BINGEL et al.<sup>6</sup> wurde schließlich auch die Nichtorthogonalität der Atomfunktionen in dem Schema von HÜCKEL und HARTMANN berücksichtigt und ihr Einfluß auf die charakteristische Funktion (die Termenergie in Abhängigkeit der HÜCKEL-Zahlen  $q$ ) untersucht.

<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> W. C. PRICE u. A. D. WALSH, Proc. Roy. Soc., Lond. A 185, 182 [1946].

<sup>3</sup> H. HARTMANN, Z. Naturforschg. 15 a, 993 [1960].

<sup>4</sup> E. HÜCKEL, Z. Phys. 60, 423 [1930], 70, 204 [1931]; 72, 310 [1931]; 76, 628 [1932].

<sup>5</sup> E. RUCH, Z. Naturforschg. 16 a, 808 [1961].

<sup>6</sup> W. A. BINGEL, H. PREUSS u. H.-H. SCHMIDTKE, Z. Naturforschg. 16 a, 1328 [1961].



### Molekülfunktionen

Die Einelektronenmolekülfunktionen  $\chi_i^{(2)}$  in der HÜCKELschen Theorie<sup>4</sup> sind Linearkombinationen von 2p-Atomfunktionen  $\psi_j^{(2)}$  (MO – LCAO). Allgemein lauten die entsprechenden Funktionen mit höheren p-Zuständen zur Hauptquantenzahl  $k$ :  $\chi_i^{(k)}$  bzw.  $\psi_j^{(k)}$ . Die Atomfunktionen sollen normiert sein, die Nichtorthogonalitäten werden vernachlässigt:

$$\langle \psi_j^{(k)} | \psi_{j'}^{(k')} \rangle = \delta_{kk'} \delta_{jj'}. \quad (1)$$

Ein Molekülzustand, nur aus p-Atomfunktionen mit gleichem  $k$  gebildet, wird beschrieben durch

$$\chi_i^{(k)} = \sum_{j=1}^N c_{ij} \psi_j^{(k)} \quad \text{mit} \quad i=1, 2, \dots, N. \quad (2)$$

$c_{ij}$  ist die  $j$ -te Komponente des  $i$ -ten HÜCKELschen Eigenvektors, der die Energiematrix ausreduziert. Die  $c_{ij}$  sind aus gruppentheoretischen Gründen nicht vom  $k$ -ten Atomzustand abhängig, wenn die  $\psi_j^{(k)}$  gleiche Symmetrieeigenschaften haben.  $N$  sei die Anzahl der Zentren. Weiterhin seien die  $c_{ij}$  so gewählt, daß die  $\chi_i^{(k)}$  normiert und orthogonal sind

$$\langle \chi_i^{(k)} | \chi_{i'}^{(k)} \rangle = \delta_{ii'}. \quad (3)$$

Nach der HARTMANNSchen Methode wird mit der Basis der  $\chi_i^{(k)}$  die Energiematrix berechnet und deren Eigenwerte bestimmt, nachdem die HÜCKEL-Parameter  $\varepsilon_k$ ,  $\alpha_{kk'}$ ,  $\beta_{kk'}$  eingeführt wurden, deren Anzahl je nach der Menge der berücksichtigten p-Terme schnell ansteigt. Die Lösung dieses  $k$ -dimensionalen Eigenwertproblems ergibt nicht nur die charakteristische Funktion, die die Energieabhängigkeit von dem HÜCKELschen Parameter  $q_i$  beschreibt, sondern auch die „richtigen Linearkombinationen“  $\varphi_i^l$ , die die ganze Energiematrix nicht nur gegen  $j$ , sondern nun auch gegenüber  $k$  diagonal machen. Es wird mit Hilfe von Gl. (2)

$$\varphi_i^l = \sum_{k=2}^m b_{lk}(q_i) \chi_i^{(k)} = \sum_{k=2}^m \sum_{j=1}^N b_{lk}(q_i) c_{ij} \psi_j^{(k)} \quad (4)$$

$$\text{mit } l=2, 3, \dots, m \quad \text{und} \quad i=1, \dots, N.$$

Wenn die Atomfunktionen  $\psi_j^{(k)}$  reine np-Zustände, also Funktionen mit gleichem Winkelanteil sind, läßt sich dieser für alle  $k$  abspalten, und man erhält

$$\psi_j^{(k)} = R_j^{(k)} Y_j^p, \quad (5)$$

wo  $R_j^{(k)}$  der Radialanteil der Funktion  $\psi_j^{(k)}$  und  $Y_j^p$  der Winkelanteil einer p-Funktion am Zentrum  $j$

ist. Damit wird aus Gl. (4)

$$\begin{aligned} \varphi_i^l &= \sum_{k=2}^m \sum_{j=1}^N b_{lk}(q_i) c_{ij} R_j^{(k)} Y_j^p \\ &= \sum_{j=1}^N c_{ij} Y_j^p \sum_{k=2}^m b_{lk}(q_i) R_j^{(k)}. \end{aligned} \quad (6)$$

Mit der Einführung eines neuen Radialanteils

$$\mathfrak{R}_j^l(q_i) = \sum_{k=2}^m b_{lk}(q_i) R_j^{(k)} \quad (7)$$

wird nach Gl. (6) die richtige Linearkombination, die nun Eigenfunktion des Gesamtproblems ist,

$$\varphi_i^l = \sum_{j=1}^N c_{ij} Y_j^p \mathfrak{R}_j^l(q_i). \quad (8)$$

Dies ist eine Molekülfunktion, die mit Hilfe der HÜCKELschen Eigenvektoren  $c_{ij}$  aus Atomfunktionen an den Zentren  $j$  gebildet ist, deren Radialanteil nun aber gegenüber der 2p-Atomfunktion verändert ist. Und zwar erfolgt die Änderung, wenn die HARTMANNSche Methode der Miterücksichtigung höherer p-Funktionen zugrunde gelegt wird, im Sinne einer Expandierung der atomaren Einelektronenfunktionen. Außerdem geschieht diese Verlagerung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons nach außen für die verschiedenen HÜCKEL-Terme in unterschiedlicher Weise, was durch die Abhängigkeit des Radialanteils von der HÜCKELschen Zahl  $q_i$  bedingt ist.

Die Änderung des Radialanteils einer Atomfunktion bei Einbau dieses Atoms in ein Molekül ist ein bekanntes Verfahren, das u. a. dazu benutzt wird, durch Variation gewisser eingeführter Parameter eine bessere Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment zu erzielen. Es sei nur auf die Verhältnisse hingewiesen, die sich bei der Anwendung der Kristallfeldtheorie auf die Koordinationsverbindungen ergeben. Zur Verbesserung dieser Theorie hat man, um den kovalenten Anteil der Bindung zwischen Zentralatom und Ligand wenigstens teilweise berücksichtigen zu können, diese Theorie dahingehend erweitert, daß man als Parameter der Elektronenwechselwirkung (interelectronic repulsion parameter) für Komplexverbindungen nicht nur kleinere Werte im Vergleich zum freien Zentralion einführt, sondern darüber hinaus diese Werte für verschiedene Liganden noch variieren läßt. Ein Kleinerwerden der Parameter der Elektronenwechselwirkung, die Integrale über die Radialanteile darstellen, hat aber eine Expandierung des Radialanteils

zur Folge, was etwa durch ein Absinken der effektiven Ladung am Zentralatom erreicht wird. Diese Verminderung der Ladung wird im „Expanded Radial Function Model“ erklärt durch ein endlich großes Feld der Liganden, das diese an der Stelle des Zentralatoms erzeugen (vgl. JÖRGENSEN<sup>7</sup>). Die Reihe der Liganden mit abfallendem Parameter der Elektronenwechselwirkung (in diesem Fall des RACAH-Parameters  $B$ ) nennt man nach JÖRGENSEN<sup>8,9</sup> die nephelauxetische Serie (nephelauxetic series)\*. Außerdem schlagen KOIDE und PRYCE<sup>10</sup> vor, die Radialanteile der Funktionen zur Unterschale  $e_g$  und  $t_{2g}$ , in die ein atomarer d-Zustand bei Einbau in ein Oktaederfeld zerfällt, verschiedenartige zu expandieren. Damit liegen aber genau die gleichen Verhältnisse vor, wie sie bei der Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme nach Gl. (8) bestehen. Verschiedenen HÜCKEL-Zuständen sollen in der neuen Theorie unterschiedlich veränderte Radialanteile der Eigenfunktionen zugeordnet werden. Es bleibt nun zu untersuchen, welchen Einfluß ein korrigierter Radialanteil der Funktionen auf die HÜCKEL-Parameter hat.

### Hückel-Parameter

Wir wollen zunächst die Verhältnisse am Äthylens untersuchen, wie es von HARTMANN<sup>3</sup> unter alleiniger Berücksichtigung der 2p- und 3p-Atomzustände getan wurde. Die Energiematrix mit den HÜCKEL-Funktionen Gl. (2) als Basis ist dann zweidimensional, deren Eigenwerte  $E_i^l$  von den HÜCKEL-Zahlen  $Q_i$  abhängen. Diese Funktion  $E^l(Q)$  heißt charakteristische Funktion. Die zugehörige Kurve hat die Gestalt einer Hyperbel, wenn die Beziehung gilt

$$(\beta_{22} - \beta_{33})^2 + 4\beta_{23}^2 > 0, \quad (9)$$

wobei die  $\beta_{kk'}$  die HÜCKELschen Resonanzintegrale für p-Funktionen der Hauptquantenzahl  $n=k, k'$  sind. Die obige Bedingung in Gl. (9) ist für alle reellen Werte  $\beta_{kk'}$  erfüllt. Da wir es mit reellen Funktionen und Operatoren in  $\beta_{kk'}$  zu tun haben, ist die Beziehung also für alle beliebigen Parameter  $\beta_{kk'}$  erfüllt.

Berechnen wir nun die Eigenfunktionen aus Gl. (8), so müssen wir nach dem HARTMANNSchen Bild

erwarten, daß der Grundzustand des Äthylens (positives  $Q_i$ ) im wesentlichen aus 2p-Atomfunktionsanteilen besteht, denen nur wenig von den höheren p-Funktionen im Sinne einer Konfigurationswechselwirkung im Einelektronenbild zugemischt sind. An höheren Molekülzuständen sollten dann in zunehmendem Maße auch angeregte p-Niveaus beteiligt sein. Vernachlässigen wir wie bei HARTMANN<sup>3</sup> die COULOMB-Integrale  $\alpha$  und wählen, obwohl die dort angegebenen Werte mit einem kleinen numerischen Fehler behaftet sind, die Resonanzintegrale  $\beta_{22}$ ,  $\beta_{23}$ ,  $\beta_{33}$  und die atomaren 2p- und 3p-Energien nach den von diesem Autor empirisch erhaltenen Werten, so ergeben sich folgende Linearkombinationen für die nicht normierten Eigenfunktionen des Äthylens

$$Q_1 = +1:$$

$$\varphi_1^1 = \chi_1^2 + 1,167 \chi_1^3 = (2p)_1 + 1,167(3p)_1 + (2p)_2 + 1,167(3p)_2,$$

$$Q_2 = -1:$$

$$\varphi_2^1 = \chi_2^2 - 0,444 \chi_2^3 = (2p)_1 - 0,444(3p)_1 - (2p)_2 + 0,444(3p)_2$$

mit Hilfe der Parameter

$$\beta_{22} = -2 \text{ eV}; \quad \beta_{23} = -3,602 \text{ eV}; \quad \beta_{33} = -5,81 \text{ eV}, \\ \epsilon_0 = \epsilon_3 - \epsilon_2 = 2,7 \text{ eV}.$$

Wie ersichtlich, trifft für diesen Satz von Parametern die oben gemachte Forderung nicht zu. Der Grundzustand enthält mehr 3p- als 2p-Anteile. Für einen andern, auch von HARTMANN angegebenen Satz  $\beta_{kk'}$  wird jedoch die Erwartung bestätigt:

$$Q_1 = +1: \quad \varphi_1^1 = \chi_1^2 + 0,566 \chi_1^3, \\ Q_2 = -1: \quad \varphi_2^1 = \chi_2^2 - 0,925 \chi_2^3 \quad (11)$$

mit den Parametern

$$\beta_{22} = -4 \text{ eV}; \quad \beta_{23} = -3,89 \text{ eV}; \quad \beta_{33} = -2 \text{ eV}.$$

Mit steigender Anregung des Molekülzustandes werden also in zunehmendem Maße höhere p-Zustände anteilig. Dazu können außerdem noch, je nach Bau der verwendeten Atomfunktionen, Knotenstellen auftreten. Die Änderung der Funktion erfolgt im allgemeinen nicht durch eine einfache Maximumverschiebung des Radialanteils, sondern man kann nur sagen, daß sich die aus ihr berechnete mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach außen hin verlagert.

<sup>7</sup> C. K. JÖRGENSEN, Solid State Physics **13**, 375 [1962].

<sup>8</sup> C. E. SCHÄFFER u. C. K. JÖRGENSEN, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 143 [1958].

<sup>9</sup> C. K. JÖRGENSEN, Progr. Inorg. Chem., herausg. v. F. A. COTTON, im Druck.

\* Den Hinweis auf den nephelauxetischen Effekt im Zusammenhang mit der HARTMANNSchen Theorie verdanke ich Herrn C. K. JÖRGENSEN.

<sup>10</sup> S. KOIDE u. M. H. L. PRYCE, Phil. Mag. **3**, 607 [1958].

Betrachten wir nun, in welcher Weise sich die HÜCKELSchen Parameter  $\varepsilon$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  ändern, wenn die Funktion im Sinne von Gl. (8) variiert wird. Mit diesen Funktionen als Basis ergeben sich die Energieeigenwerte zu

$$E_i^l = \langle \varphi_i^l | H | \varphi_i^l \rangle = \langle \varphi_i^l | -\frac{1}{2} \Delta + \sum_j U_j | \varphi_i^l \rangle \quad (12)$$

mit  $U_j = V_j + V_j'$ .

Dabei ist  $V_j'$  das Ersatzpotential, das nach HÜCKEL die Wechselwirkung der Elektronen zweiter Art näherungsweise beschreibt. Mit Gl. (8) wird daraus

$$\begin{aligned} E_i^l &= \sum_{jj'} c_{ij} c_{ij'} \langle Y_j^p \mathfrak{R}_j^l(Q_i) | -\frac{1}{2} \Delta + \sum_j U_j | Y_{j'}^p \mathfrak{R}_{j'}^l(Q_i) \rangle \\ &= \sum_{jj'} c_{ij} c_{ij'} \{ [\varepsilon + \alpha(Q_i)] \delta_{jj'} + \beta(Q_i) s_{jj'} \} \\ &= \varepsilon + \alpha(Q_i) + Q_i \beta(Q_i) \end{aligned} \quad (13)$$

mit den Integralen

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \langle Y_j^p \mathfrak{R}_j^l | -\frac{1}{2} \Delta + V_j | Y_j^p \mathfrak{R}_j^l \rangle, \\ \alpha(Q_i) &= \langle Y_j^p \mathfrak{R}_j^l | V_{j+1} + V_{j+1}' + V_j' | Y_j^p \mathfrak{R}_j^l \rangle, \\ \beta(Q_i) &= \langle Y_j^p \mathfrak{R}_j^l | V_j + V_j' + V_{j+1}' | Y_{j+1}^p \mathfrak{R}_{j+1}^l \rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

$s_{jj'}$  sind die Matrixelemente der topologischen oder Strukturmatrix (vgl. HAM<sup>11</sup> und HARTMANN<sup>3</sup>).

Es ist nun leicht abzuschätzen, wie sich die Integrale (14) ändern, wenn man die Radialanteile der Funktionen in oben beschriebener Weise variiert. Das Einzentrenintegral  $\varepsilon$ , das die Energie eines Elektrons im Felde eines trigonal gebundenen Kohlenstoffatomrumpfes darstellt, ist negativ, sein Absolutbetrag nimmt ab, wenn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit sich nach größeren Radien hin verlagert, was schon aus klassischen Überlegungen folgt ( $\varepsilon = -\frac{1}{2} e^2/r$ ). Das Integral  $\alpha$  ist vernachlässigbar klein und nimmt mit wachsender Expansion der Funktion zu, da es sich in zunehmendem Maße einem Einzentrenintegral nähert. Nach RUCH<sup>5</sup> sind für das  $\beta$ -Integral nur die Anteile um die beiden Kerne wesentlich von Null verschieden. Mit wachsender Quantenzahl  $k$  sollte dann  $\beta_{kk}$  dem Betrag nach kleiner werden. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, wie die eben geschilderte Änderung der Parameter  $\varepsilon$ ,  $\beta$  die Gerade beeinflusst, die sich aus der alten HÜCKELSchen Theorie ergibt. Dabei wird, wie bei HARTMANN<sup>3</sup>,  $\alpha$  als unwesentlich weggelassen. Der Einfachheit halber ist der Grundzustand der abgeänderten Kurve mit dem HÜCKEL-Grundzustand gleichgesetzt, da für diesen Fall die Änderung der Funk-

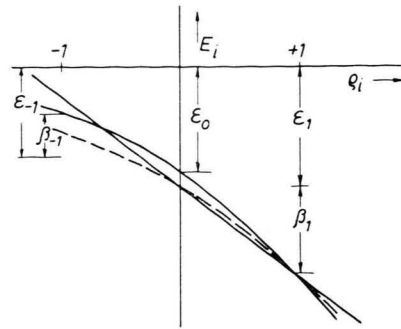


Abb. 1. Der Verlauf der charakteristischen Funktion, die aus der HÜCKELSchen Geraden bei Abänderung der HÜCKEL-Parameter durch Expansion der Eigenfunktion entsteht (schematisch).

tion nach unserer Theorie unwesentlich sein soll. Wie man sieht, wird schon mit dieser einfachen qualitativen Überlegung ein Abknicken der charakteristischen Funktion für angeregte Molekülzustände erhalten, was als Erklärung der SCHEIBESchen Regel dienen kann. Es sind zwei solcher Kurven in Abb. 1 eingetragen, je nachdem ob man eine Änderung des Parameters  $\varepsilon$  zuläßt oder nicht. In beiden Fällen jedoch beobachtet man, daß der Abfall der Kurve für den bindenden Einelektronenzustand des Äthylens größer wird als bei der HÜCKELSchen Geraden, was sich in Übereinstimmung mit den RUCHSchen Ergebnissen<sup>5</sup> befindet, nach denen der Anstieg der Asymptote in diesem Bereich  $\sum_k \beta_{kk}$  sein soll.

### Streckung des Grundgebietes (Scaling)

Eine Verlagerung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons, wie sie oben durch die Veränderung des Radialanteils der Atomfunktionen in der MO-LCAO-Theorie vorgeschlagen wird, läßt sich ebenfalls erreichen mit Hilfe der HYLLERAASSchen Methode<sup>12</sup> der „Streckung des Grundgebietes“, in der angelsächsischen Literatur<sup>13</sup> mit „scaling“ bezeichnet. Um eine genäherte Funktion der richtigen besser anzupassen, wird der gesamte vorliegende Raum durch einen Faktor  $\eta$  dadurch transformiert, daß man alle (kartesischen) Koordinaten, einschließlich der Kernabstände, mit diesem multipliziert und damit, je nachdem, ob  $\eta$  größer oder kleiner als Eins ist, eine Streckung oder Stauchung des Grundgebietes erhält. Eine normierte Zweizentren-Einelek-

<sup>11</sup> N. S. HAM u. K. RÜDENBERG, J. Chem. Phys. **29**, 1215 [1958].  
— K. RÜDENBERG, J. Chem. Phys. **34**, 1884 [1961].

<sup>12</sup> E. A. HYLLERAAS, Z. Phys. **54**, 347 [1929].

<sup>13</sup> P. O. LÖWDIN, J. Mol. Spectroscopy **3**, 46 [1959].



tronenfunktion  $\psi(x, y, z; R)$  geht über in

$$\psi_\eta = \eta^{3/2} \psi(\eta x, \eta y, \eta z; \sigma) \quad \text{mit } \sigma = \eta R. \quad (15)$$

$\eta^{3/2}$  ist der Renormierungsfaktor. Da die Operatoren der kinetischen und potentiellen Energie homogen vom Grade  $-2$  und  $-1$  sind, ist leicht ersichtlich, daß die Mittelwerte für die kinetische und potentielle Energie bezüglich der nach Gl. (15) veränderten Funktion

$$\begin{aligned} T(\eta, R) &= \int \psi_\eta^* T_{\text{op}} \psi_\eta d\tau = \eta^2 T(1, \sigma), \\ V(\eta, R) &= \int \psi_\eta^* V_{\text{op}} \psi_\eta d\tau = \eta T(1, \sigma) \end{aligned} \quad (16)$$

sind. Der Faktor  $\eta$  wird nun, um bessere Energiewerte zu erhalten, im Sinne des Variationsprinzips verändert. Zur Minimierung des Erwartungswertes der Energie bildet man die Ableitung

$$E(\eta, R) = \eta^2 T(1, \eta R) + \eta V(1, \eta R), \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\eta, R)}{\partial \eta} &= 2\eta T(1, \eta R) + V(1, \eta R) \\ &+ \eta^2 R \frac{\partial T(1, \eta R)}{\partial (\eta R)} + \eta R \frac{\partial V(1, \eta R)}{\partial (\eta R)} = 0. \end{aligned} \quad (18)$$

Mit dem aus Gl. (18) erhaltenen  $\eta$ -Wert geht man in Gl. (17) ein, um den minimalsten Energiewert zu erhalten. Es sei noch erwähnt, daß nach FOCK<sup>14</sup> und SLATER<sup>15</sup> auch der Virialsatz sowohl für die Näherungslösung, die durch Streckung des Grundgebietes entstanden ist, als auch für das Mehrzentrensystem gilt.

Wenden wir nun Gl. (17) und (18) auf den HÜCKELschen Ausdruck für die Energie an, so ergibt sich

$$E_i(R) = \varepsilon + q_i \beta(R) = T + V + q_i \beta(R), \quad (19)$$

$$E_i(\eta, R) = \eta^2 T + \eta V + q_i \eta \beta(\eta R), \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \partial E_i(\eta, R) / \partial \eta &= 2\eta T + V + q_i \beta(\eta R) \\ &+ q_i \eta R [\partial \beta(\eta R) / \partial (\eta R)] = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Hier bedeuten  $T$  und  $V$  die mittlere kinetische und potentielle Energie des Valenzelektrons im Einzentrenfall des trigonalen Kohlenstoffatoms. Der Term mit der Abgeleiteten von  $T$  tritt in dieser Näherung also nicht auf. Nehmen wir der Einfachheit halber an, daß  $\beta$  in grober Näherung nicht von  $\sigma = \eta R$  abhängt, also  $\partial \beta / \partial \sigma = 0$ , so wird Gl. (21), wenn man sie nach  $\eta$  auflöst,

$$\eta = -(V + q_i \beta) / 2T. \quad (22)$$

Mit diesem Wert für  $\eta$  ergibt sich für die Energie aus Gl. (20):

$$E_i = -(V + q_i \beta)^2 / 4T. \quad (23)$$

Diese Funktionsgleichung  $E(q_i)$  stellt eine nach unten geöffnete Parabel dar, deren Scheitel bei  $q_s = -V/\beta$  liegt und deren Parameter  $p = 2T/\beta^2$  ist. Für  $q_i = 0$  wird aus Gl. (23) die fundamentale Formel von HYLLEAAS<sup>12</sup>

$$E_0 = -V^2 / (4T). \quad (24)$$

Benutzen wir in den eben abgeleiteten Formeln den Virialsatz, so läßt sich für die kinetische und potentielle Energie des Valenzelektrons am Kohlenstoff (Einzentrumproblem)

$$T = -\varepsilon; \quad V = 2\varepsilon \quad (25)$$

setzen ( $\varepsilon$  ist die Gesamtenergie des Valenzelektrons). Damit wird für den Scheitel der Parabel

$$q_s = -2\varepsilon/\beta,$$

für ihren Parameter  $p = -2\varepsilon/\beta^2$  und aus Gl. (22) für den Faktor  $\eta$

$$\eta = 1 + \frac{1}{2} q_i \beta / \varepsilon. \quad (26)$$

Da im allgemeinen  $\varepsilon$ , absolut genommen, größer ist als das Resonanzintegral  $\beta$ , beide aber negativ sind, gilt

$$q_s < -1,$$

der Scheitel liegt also in der charakteristischen Kurve links von dem nichtbindenden Zustand des Äthylens. Aus den gleichen Gründen ist  $\eta$  für positive  $q_i$  nach Gl. (26) größer als Eins, während man für negative  $q_i$   $\eta$ -Werte kleiner als Eins erhält. Das bedeutet also eine Kontraktion des Radialanteils gegenüber der Funktion des freien Kohlenstoffatoms für bindende HÜCKEL-Zustände und eine Expansion für lockernde Zustände. Es liegen mithin, wenigstens was die eine Parabelhälfte  $q_i > -2\varepsilon/\beta$  anbetrifft, schon bei dieser Näherung und rein qualitativer Betrachtung ähnliche Verhältnisse vor, wie sie von HARTMANN<sup>3</sup> beschrieben wurden. Die charakteristische Funktion hat hier die Form eines Parabelastes. Für angeregte Einelektronenzustände ist ein Abbiegen der Kurve im Vergleich zur HÜCKELschen Geraden zu beobachten; eine Asymptote auf der Seite der bindenden Zustände liegt nicht vor.

Endlich sei noch die Abhängigkeit des Resonanzintegrals  $\beta$  von dem Kernabstand  $R$  berücksichtigt, um für den Energieausdruck in Gl. (17) eine bessere Näherung zu erhalten. Man erhält für  $\beta$  mit gleich-

<sup>14</sup> V. FOCK, Z. Phys. **63**, 855 [1930].

<sup>15</sup> J. C. SLATER, J. Chem. Phys. **1**, 687 [1933].

artigen Funktionen an den Zentren nach Gl. (14)

$$\beta = \langle \psi_j | V_j + V'_j + V'_{j+1} | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | V_j | \psi_{j+1} \rangle + 2 \langle \psi_j | V'_j | \psi_{j+1} \rangle. \quad (27)$$

Der zweite Term rührt von der Wechselwirkung der Elektronen zweiter Art her und ist nach RUCH<sup>5</sup> dem Nichtorthogonalisierungsintegral  $\langle \psi_j | \psi_j \rangle$  proportional; zum gleichen Ergebnis kommt PREUSS<sup>16</sup>, bei dem der Proportionalitätsfaktor aus komplizierten Zweielektronen-Mehrzentrenintegralen besteht. Dieser Teil von Gl. (27), der positiv und klein ist, sei vernachlässigt. Wir behalten höchstens in Erinnerung, daß die auf diese Weise berechneten Resonanzintegrale zu klein herauskommen dürften. Wir schreiben also

$$\beta = \langle \psi_j | V_j | \psi_{j+1} \rangle = -2f \langle \psi_j | \frac{1}{r_j} | \psi_{j+1} \rangle \quad (28)$$

mit einem für wasserstoffähnliche 2p-Funktionen gültigen Potential  $V_j = -2f/r_j$ , wobei  $f$ , ebenso wie in der benutzten  $2p_\pi$ -Funktion

$$\psi_{2p_\pi} = \sqrt{f^3/\pi} r e^{-fr} \sin \vartheta \sin \varphi, \quad (29)$$

als Abkürzung für  $f = (Z - \sigma)/n$  als SLATERScher Parameter<sup>17</sup> verwendet worden ist. Mit dieser Funktion Gl. (29) ergibt sich für das Resonanzintegral aus Gl. (28)

$$\beta(R) = -f^2 e^{-fR} (1 + fR + \frac{1}{3} f^2 R^2). \quad (30)$$

Diese Beziehung, in Gl. (20) und ihre differenzierte Gl. (21) eingesetzt, ergibt

$$E_i(\eta, R) = -\eta^2 \varepsilon + 2\eta \varepsilon - q_i \eta^2 e^{-fR\eta} [1 + fR\eta + \frac{1}{3} (fR\eta)^2], \quad (31)$$

$$\frac{\partial E_i(\eta, R)}{\partial \eta} = -2\eta \varepsilon + 2\varepsilon - q_i f^2 e^{-fR\eta} [1 + fR\eta - \frac{1}{3} (fR\eta)^3] = 0. \quad (32)$$

Aus Gl. (32) werden wieder die  $\eta$ -Werte bestimmt, die die Energie in Gl. (31) zum Minimum machen. In der Theorie liegen, wie zu ersehen ist, nun drei Parameter  $\varepsilon$ ,  $f$  und  $R$  vor, von denen der letzte experimenteller Beobachtung direkt zugänglich ist. Wählen wir den Parametersatz

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -0,2 \text{ at. E.} = -5,4 \text{ eV,} \\ f &= 0,6, \quad R = 2,5 \text{ at. E.,} \end{aligned} \quad (33)$$

so ergibt sich aus den Gl. (31) und (32) eine charakteristische Funktion, wie sie in Abb. 2 zusammen mit den aus der Minimierung der Energie erhal-

tenen  $\eta$ -Faktoren dargestellt ist.  $\varepsilon$  ist der von HARTMANN<sup>3</sup> gefundene Wert, der sich bei der Extrapolation der Ionisierungsenergien verschiedener ringförmiger Kohlenwasserstoffverbindungen auf  $q_i = 0$  ergibt, wenn man diese gegen ihre HÜCKELschen Zahlen

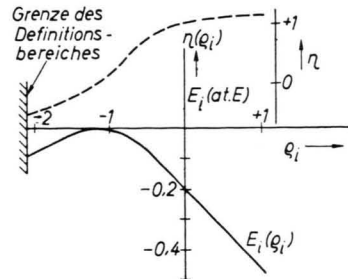


Abb. 2. Die charakteristische Funktion und der Verlauf der  $\eta$ -Faktoren, wie sie sich aus der Methode der Streckung des Grundgebietes (scaling) mit den Parametern  $\varepsilon = -0,2$  at. E.,  $f = 0,6$ ,  $R = 2,5$  at. E. ergeben.

$q_i$  aufrägt. In Wirklichkeit dürfte der Wert für das Valenzelektron des trigonal gebundenen Kohlenstoffatoms noch kleiner sein, da noch Elektronenwechselwirkungsintegrale von dem Extrapolationswert abziehen sind, die die Differenz der Elektronenwechselwirkung vor und nach der Ionisation beschreiben. Der Wert für  $f$  ist so gewählt, daß das Resonanzintegral  $\beta$  nach Gl. (30) im Rahmen von vernünftigen, mit dem Experiment übereinstimmenden Größen liegt. Er ist damit weitaus kleiner als der von SLATER<sup>17</sup> angegebene Wert der Abschirmkonstanten einer atomaren 2p-Funktion. Für den Abstand  $R$  wurde in Gl. (33) der C-C-Abstand des Äthylens angenommen. Die Kurve zeigt auch hier ein Abknicken der charakteristischen Funktion für angeregte Eielektronenmolekülzustände. Darüber hinaus gibt sie das asymptotische Verhalten der Kurve im Bereich der bindenden Zustände bestens wieder. Die  $\eta$ -Faktoren sind in diesem Bereich größer als Eins und zeigen eine schwach steigende Tendenz; für lockernde HÜCKEL-Zustände ( $q_i < 0$ ) sind sie kleiner als Eins, ihr Wert nimmt in Richtung negativer  $q_i$  stark ab, wie nach der vorliegenden Theorie zu erwarten ist. An der Stelle  $q_i = 2\varepsilon/f^2$  tangiert die Kurve an der Achse  $E_i = 0$  (Ionisierungsgrenze) und biegt dann nach unten ab, und zwar unsymmetrisch zu diesem Punkt. In diesem Gebiet ist  $\eta$  negativ. Die Frage, ob solche Werte physikalische Bedeutung haben, dürfte kein triviales Problem und einer eingehenderen Untersuchung wert sein. Negative  $\eta$ , die auch auf die Kernabstände wirken, kommen

<sup>16</sup> H. PREUSS, Z. Naturforschg. **16a**, 800 [1961].

<sup>17</sup> J. C. SLATER, Phys. Rev. **36**, 57 [1930].

einer Inversion des Grundgebietes gleich. Bei einer solchen Operation bleiben aber die Exponentialfaktoren in den Eigenfunktionen unverändert. Schließlich ist der Faktor  $\eta$  nur als Parameter zur anschließenden Minimierung der Energie eingeführt worden, deren Größe selbst nicht von physikalischer Bedeutung zu sein braucht. Jedenfalls ist ein Abknicken der charakteristischen Funktion schon für kleine positive  $\eta$  im Bereich angeregter HÜCKEL-Zustände in Abb. 2 zu beobachten. Für weiter negative  $q_i$  ist der Definitionsbereich der Kurve plötzlich dadurch begrenzt, daß die Bestimmungsgleichung für  $\eta$ , Gl. (32), keine Nullstelle mehr hat.

Es bleibt zu untersuchen, welchen Einfluß die Wahl der Parameter nach Gl. (33) auf die Gestalt und den Verlauf der charakteristischen Funktion hat. In Abb. 3 ist das Ergebnis der gleichen Rechnung in

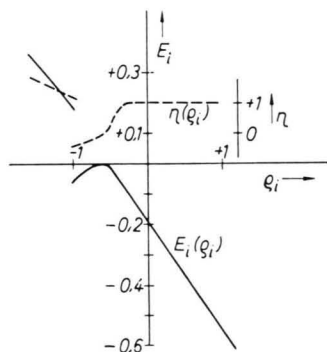


Abb. 3. Die charakteristische Funktion und der Verlauf der  $\eta$ -Faktoren, berechnet mit den Parametern  $\varepsilon = -0,184$  at. E.,  $f = 0,8$ ,  $R = 2,5$  at. E.

Form ihrer charakteristischen Funktion dargestellt für den Parametersatz

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -0,184 \text{ at. E.} = -5 \text{ eV,} \\ f &= 0,8, \quad R = 2,5 \text{ at. E.} \end{aligned} \quad (34)$$

Auf den ersten Blick erscheint das Kurvenbild unverändert: Für positive  $q_i$  ist das asymptotische Verhalten, für negative  $q_i$  zwischen 0 und  $-1$  das Umknicken der Kurve im Vergleich zu Abb. 2 gut reproduziert. Es zeigt sich, daß die Form der Kurve und der nach der Theorie zu erwartende Verlauf der  $\eta$ -Faktoren für einen großen Wertebereich der Parameter  $\varepsilon$  und  $f$  ähnlich sind. Man beobachtet nur eine Verschiebung des Scheitelpunktes der Kurve gemäß der Formel  $q_i = 2\varepsilon/f^2$  und mit wachsenden Werten des Parameters  $f$  eine stärkere Krümmung und damit ein schärferes Umknicken der Kurve in der Nähe ihres Scheitels. Für weiter negative  $q_i$

Werte springt  $\eta$  plötzlich von negativen zu positiven Größen, was einen Sprungpunkt der Kurve an dieser Stelle zur Folge hat. Die Kurve setzt hier ihren früheren Verlauf fort, den sie im Bereich positiver  $q_i$  innehatte. Dieses Verhalten ist auch bei der Kurve Abb. 2 für stark negative Werte von  $q_i$  zu beobachten. Es sieht jedenfalls so aus, als ob hier die HÜCKELSche Gerade reproduziert wird, deren Verlauf im Bereich kleiner negativer  $q_i$  (tiefste angeregte Zustände) durch das Abknicken der charakteristischen Kurve unterbrochen ist. Geht man zu noch größeren effektiven Ladungszahlen  $f$  über, etwa  $f = 1,2 - 1,6$ , so wie sie von den SLATERSchen Regeln<sup>17</sup> für atomare Systeme vorgeschlagen werden, so nimmt man in Kauf, daß  $\beta$  nach Gl. (30) übermäßig kleine Werte ( $-15$  eV) annimmt. Die charakteristische Funktion stellt dann eine im Sinne der HARTMANNSchen Theorie gekrümmte Kurve dar, deren Verlauf aber weder durch ein Maximum geht noch irgendwo ein asymptotisches Verhalten aufweist. Durch geeignete Wahl der Parameter lassen sich die Kurven noch besser dem von HARTMANN gefundenen Verlauf angleichen, was hier nicht weiter untersucht werden soll.

### Zusammenfassung und Kritik

Zusammenfassend darf gesagt werden, daß die Deutung des SCHEIBESchen Phänomens oder wenigstens der Teil ihrer Aussage, der sich auf das erste angeregte Niveau bezieht, durch das Abknicken der charakteristischen Funktion im Bereich angeregter Einelektronenzustände auch mit Hilfe der Methode der Streckung des Grundgebietes qualitativ erklärt werden kann. Daß der Verlauf der Kurven im allgemeinen nicht so ideal ist, wie es die SCHEIBESche Regel verlangt, mag vielleicht daran liegen, daß im vorliegenden Fall nur mit zwei, experimentell schwer zugänglichen Parametern  $\varepsilon$ ,  $f$  gearbeitet wird, während HARTMANN<sup>3</sup> noch deren vier ( $\varepsilon_3 - \varepsilon_2$ ,  $\beta_{22}$ ,  $\beta_{23}$ ,  $\beta_{33}$ ) verwendet. Bei letzterem kommt noch hinzu, daß sich für gewisse Parametersätze Valenz- und Energieband überschneiden können, d. h. bei Äthylen die tiefsten Energiezustände bei  $q_i = +1$  zu finden sind. Jedoch ist aus der charakteristischen Funktion von HARTMANN die Konstanz des Abstandes zwischen dem ersten angeregten Einelektronenterm zur Ionisationsgrenze für eine Reihe von  $\pi$ -Elektronensystemen am besten abzulesen. Dies liefern die vorliegende Theorie und die von RUCH<sup>5</sup> konsequent

erweiterte HARTMANNSche Methode wegen der merklichen Krümmung der Kurve im Bereich  $q_i = 0$  bis  $-1$  nicht so deutlich. Dagegen erklärt die RUCHSche Arbeit am Beispiel des Äthylens in idealer Weise das Auftreten wasserstoffatom-ähnlicher Linien im Spektrum. Allen erwähnten Rechnungen haftet gemeinsam der Nachteil an, daß für größere  $\pi$ -Elek-

tronensysteme alle angeregten HÜCKEL-Zustände einer bestimmten Verbindung nahezu entartet sind, die intra-valence-shell-Übergänge also nur Anlaß zu einer einzigen Bande geben. Dies ist nach den bisher gemachten Erfahrungen wohl nicht der Fall und sollte nicht durch die Einfachheit des vorliegenden Modelles allein seine Erklärung finden.

## Zur klassischen Theorie der Elektronenhüllenpolarisation in schwach gestörten Ionenkristallen

Von H. RAMPACHER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart \*

(Z. Naturforschg. 17 a, 1057—1062 [1962]; eingegangen am 12. September 1962)

Die Wechselwirkungsenergie der Ionen eines im Gleichgewicht befindlichen idealen Kristallgitters kann bekanntlich in guter Näherung durch COULOMB-Potentiale und kugelsymmetrische mechanische Ersatzpotentiale beschrieben werden. Denkt man sich durch eine mechanische äußere Einwirkung die Gitterionen aus ihren idealen Ruhelagen ausgelenkt, dann entstehen wegen der gestörten Kristallsymmetrie innere elektrische Zusatzfelder, welche die Elektronenhüllen der einzelnen Gitterionen deformieren. Die deformierten Ionen bewirken ein nicht coulombartiges Potential und liefern einen Zusatzbeitrag zur Gitterenergie. Es wird am Beispiel eines Kristalls vom NaCl-Typ gezeigt, daß bei kleinen Gitterauslenkungen die Energie des deformierten Gitters durch abgeschirmte COULOMB-Potentiale dargestellt werden kann. Die Abschirmkonstante läßt sich leicht berechnen. Aus dem Ausdruck für die Energie des deformierten Gitters lassen sich durch Ableitung nach den Auslenkungen aus den idealen Gitterruhelagen jene Kräfte bestimmen, welche sich mit vorgegebenen, auf das Gitter wirkenden Störkräften ins Gleichgewicht setzen. Aus diesem Gleichgewicht der Kräfte lassen sich nach einem bekannten Verfahren die neuen Ruhelagen des gestörten Kristalls berechnen.

In Ionenkristallen sind die Elektronen stark an den einzelnen Kernen lokalisiert und die Wellenfunktionen benachbarter Ionen überlappen sich nur wenig. Dies legt nahe, sich in einem ungestörten Kristall Kerne und Elektronenhüllen zu kugelsymmetrischen Ionen zusammengefaßt zu denken. Die Wechselwirkungen der Ionen untereinander lassen sich dann durch COULOMB-Potentiale und phänomenologische mechanische Potentiale beschreiben — die letzten sind durch die wesentlich quantenmechanisch zu erklärenden Abstoßungskräfte bedingt, die bei der Überlappung der Elektronenhüllen benachbarter Ionen auftreten. Im Rahmen dieses Modells kann man z. B. auch versuchen, Störungen der idealen Kristallstruktur zu behandeln. Dabei erweist sich allerdings die Beschreibung des elektrischen Anteils der Gitterenergie durch COULOMB-Potentiale allein als ungenügend. Die atomistische Struktur der Gitterionen, welche sich im hochsymmetrischen Gleich-

gewichtszustand des Idealkristalls kaum bemerkbar macht, muß jetzt berücksichtigt werden. Denn bei Störungen aller Art — insbesondere auch bei rein mechanischen Deformationen — wird die hochsymmetrische Kräfteverteilung im Idealkristall aufgehoben, wodurch elektrische Zusatzfelder entstehen, welche die Elektronenhüllen der einzelnen Gitterionen deformieren. Bekanntlich kann das Potential einer beliebigen, im Endlichen liegenden Ladungsverteilung in größerer Entfernung von den felderzeugenden Ladungen durch eine Summe von Multipolen dargestellt werden. Die einfachste Ergänzung des COULOMB-Potentials eines Ions ergibt sich demnach aus der Annahme eines zusätzlichen Dipolpotentials, welches wegen der Deformation seiner Elektronenhülle auftritt.

Die Wirkung einer Störung auf das Gitter läßt sich durch die von ihr ausgeübten Störkräfte darstellen. Unter deren Einfluß stellen sich die neuen Gleichgewichtslagen ein. Diese werden eingenommen, wenn die als Folge der Ionenauslenkungen aus

\* Neue Adresse: Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule München.