

# $\pi$ -Elektronenzustände durch Direktermittlung der räumlichen Wellenfunktionen mit einem Analogrechner

VON FRIEDRICH F. SEELIG und HANS KUHN

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **18 a**, 1191—1197 [1963]; eingegangen am 9. September 1963)

Die  $\pi$ -Elektronen von Äthylen werden als Elektronen approximiert, die in einem aus HARTREE-Atompotentialen zusammengesetzten zylindersymmetrischen Potential  $V(x, y, z)$  stehen. Die Wellenfunktionen in diesem Potential können mit einem Analogrechner exakt ermittelt werden. Die in dieser Weise auf direktem Wege bestimmten Wellenfunktionen werden mit den Näherungen verglichen, die sich, ausgehend von derselben SCHRÖDINGER-Gleichung, nach bekannten Approximationsverfahren ergeben.

Der Verlauf von  $V$  hängt in geringem Maß davon ab, welche Annahmen zur Berücksichtigung der Abstoßung der beiden  $\pi$ -Elektronen zugrunde gelegt werden. Es wird ein diese Abstoßung überschätzendes Grenzmodell  $C^{1/2} C^{1/2}$  und ein sie unterschätzendes Modell  $C^0 C^1$  betrachtet sowie ein Modell  $C^{1/4} C^{3/4}$ , in dem  $V$  an jedem Punkt durch das Mittel der  $V$ -Werte der beiden Grenzmodelle gegeben ist. Die nach den Grenzmodellen  $C^{1/2} C^{1/2}$  und  $C^0 C^1$  sich ergebenden Wellenfunktionen unterscheiden sich nicht stark voneinander, und das Mittel der aus diesen Modellen berechneten Werte der Ionisierungsenergie und die Ionisierungsenergie, die sich nach dem Modell  $C^{1/4} C^{3/4}$  ergibt, stimmen mit der Erfahrung gut überein.

Die Betrachtung wird auf ein unendlich langes Polyen übertragen, wobei man sich die Kohlenstoff-Zickzackkette bei Konstanthaltung der Bindungslängen gestreckt denkt. Die berechneten Werte für Anregungs- und Ionisierungsenergie stimmen mit den extrapolierten experimentellen Werten befriedigend überein.

Die Frage nach einer möglichst guten Näherung zur Beschreibung von  $\pi$ -Elektronenzuständen reduziert sich im Einelektronmodell auf das Problem der Ermittlung der Wellenfunktionen  $\psi(x, y, z)$  eines herausgegriffenen  $\pi$ -Elektrons im Feld  $V(x, y, z)$  des Restmoleküls (Feld der Kerne und gemitteltes Feld der restlichen Elektronen).  $\psi$  ist Eigenfunktion der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

mit

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z); \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Als Näherungen  $\Phi$  der Wellenfunktionen  $\psi$  werden in der MO-Methode Linearkombinationen von atomaren Orbitalen zugrunde gelegt (2p-Orbitale im Fall der HÜCKELschen MO-Methode, 2p- und höhere p-Orbitale im Fall der HARTMANN-RUCHschen<sup>1, 2</sup> und 2p- und 3d-Orbitale im Fall der KAUMANNschen<sup>3</sup> Erweiterung des HÜCKEL-Verfahrens), und die Atomkoeffizienten werden auf Grund des Variationsprinzips festgelegt.

In einer vorangehenden Arbeit<sup>4</sup> wurde gezeigt, daß in Fällen, in denen die Funktion  $V(x, y, z)$  als

zylindersymmetrisch zu betrachten ist, die SCHRÖDINGER-Gleichung (1) im Prinzip exakt behandelt werden kann. Man setzt, falls die Rotationsachse in die  $x$ -Achse fällt und  $x, \varrho$  und  $\varphi$  Polarkoordinaten sind,

$$\psi = f(x, \varrho) \cdot g(\varphi). \quad (2)$$

In dem hier interessierenden Fall eines  $\pi_z$ -Elektrons ist  $g = \sin \varphi$ , falls  $\varphi$  den Winkel der  $\varrho, x$ -Ebene mit der  $x, y$ -Ebene darstellt, und die Gleichung geht in eine Differentialgleichung für  $f(x, \varrho)$  über, deren Eigenfunktionen mit Hilfe eines Analogrechners exakt (bis auf geringfügige technische Fehler) ermittelt werden können.

In der betrachteten Arbeit wurde das Potential  $V(x, \varrho)$  unter Zugrundelegung einfacher Modellvorstellungen bestimmt, und es konnten dann die Wellenfunktionen und Energiewerte der  $\pi$ -Elektronen der Polyene ermittelt werden. Die Betrachtung führte zu quantitativen Angaben über die Lage und Intensität der Absorptionsbanden und es wurde eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment festgestellt.

Durch die Verwendung vereinfachender Modellvorstellungen bei der Festlegung des Potentials

<sup>1</sup> H. HARTMANN, Z. Naturforsch. **15 a**, 993 [1960]. — Siehe auch J. JACOBS, Proc. Phys. Soc., Lond. A **68**, 72 [1955].

<sup>2</sup> E. RUCH, Z. Naturforsch. **16 a**, 808 [1961].

<sup>3</sup> O. SOVERS u. W. KAUMANN, J. Chem. Phys. **38**, 813 [1963].

<sup>4</sup> F. BÄR, W. HUBER, G. HANDSCHIG, H. MARTIN u. H. KUHN, J. Chem. Phys. **32**, 470 [1960].



$V(x, \varrho)$  war jene Betrachtung nicht frei von einer gewissen Willkür in den Annahmen. Um willkürliche Annahmen möglichst zu vermeiden, soll im folgenden das Potential  $V(x, \varrho)$  direkt aus den HARTREE-Atompotentialen jedes einzelnen Atomrumpfs zusammengesetzt werden. Wir betrachten daher zuerst ein C-Atom in der hier interessierenden Konfiguration  $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$ .

### 1. C-Atom im Zustand $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$

Die potentielle Energie des  $p_z$ -Elektrons eines C-Atoms der Konfiguration  $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$  im Feld des Kerns und im Feld der Wolke der übrigen fünf Elektronen (den zwei  $1s$ -Elektronen, dem  $2s$ -,  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Elektron) kann aus den Radialanteilen der Einelektronenwellenfunktionen berechnet werden, die von TORRANCE<sup>5</sup> nach der Self-consistent-field-Methode von HARTREE ermittelt wurden, wenn wie dort vereinfachend angenommen wird, daß diese Wolke der restlichen Elektronen kugelsymmetrisch ist, d. h. die Konfiguration  $1s^2 2s 2p_x 2p_y$  durch die Konfiguration  $1s^2 2s 2p_x^{2/3} 2p_y^{2/3} 2p_z^{2/3}$  ersetzt werden kann. Abb. 1 zeigt den Verlauf des kugelsymmetrischen Potentials  $V$  und der dem  $2p_z$ -Elektron zuzuschreibenden Eigenfunktion für dieses Potential in der  $x, z$ -Ebene\*.

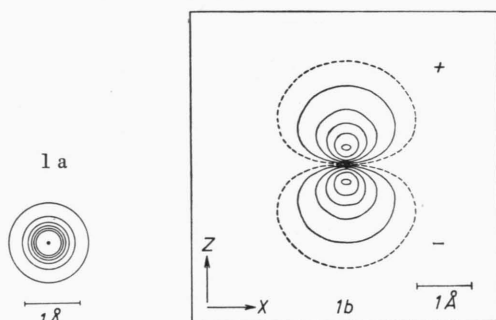


Abb. 1. C-Atom.  $2p_z$ -Elektron. a) Potentielle Energie nach Self-consistent-field-Methode (kugelsymmetrische Funktion). Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Höhenlinien  $5 \cdot 10^{-11}$  erg. Höhenlinien unterhalb  $-30 \cdot 10^{-11}$  erg weggelassen. b) Verlauf der Wellenfunktion in der  $x, z$ -Ebene. Abstand zwischen aufeinanderfolgenden ausgezogenen Höhenlinien  $0,2 \text{ Å}^{-3/2}$ , zwischen ausgezogenen und gestrichelten Höhenlinien  $0,1 \text{ Å}^{-3/2}$ .

\* Werden an Stelle der HARTREE-Funktionen HARTREE-FOCK-Funktionen (A. JUCYS, J. Phys. USSR 11, 49 [1947]) für den nach MOFFITT<sup>7</sup> berechneten Valenzzustand

$$(s x y z V_4) = \frac{5}{16} {}^5S^0 + \frac{3}{16} {}^3S^0 + \frac{3}{8} {}^3D^0 + \frac{1}{8} {}^1D^0$$

zugrunde gelegt, so ergibt sich eine Funktion  $V(x, \varrho)$ , welche von der betrachteten Funktion bis höchstens 5% in Richtung weniger negativer Werte abweicht.

Für die Energie  $E_p$  des  $2p_z$ -Elektrons ergibt sich nach TORRANCE der Wert  $-8,7 \text{ eV}$ . Es ist  $E_p$  näherungsweise gleich  $-J_p$  zu setzen, wo  $J_p$  die Energie ist, die zur Entfernung des  $2p_z$ -Elektrons vom Atom nötig ist. Da mit der Ionisation eine Umordnung der übrigen Elektronen auftritt, die einen Energiegewinn bringt, müßte  $J_p$  einerseits etwas kleiner sein als  $-E_p$ . Andererseits ist in dem betrachteten Modell (Ersatz der Wolken der  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Elektronen durch eine kugelsymmetrische Wolke) die Elektronenabstoßungsenergie als zu groß betrachtet,  $-E_p$  also bereits etwas zu klein angesetzt. Es erscheint daher gerechtfertigt, näherungsweise  $J_p = 8,7 \text{ eV}$  zu setzen. Der Wert stimmt mit dem von MULLIKEN<sup>6</sup> bzw. MOFFITT<sup>7</sup> bzw. PRITCHARD und SKINNER<sup>8</sup> angegebenen Wert  $11,17 \text{ eV}$  bzw.  $9,80 \text{ eV}$  bzw.  $11,42 \text{ eV}$  der Energie, die nötig ist, um einem C-Atom im betrachteten Valenzzustand das  $2p_z$ -Elektron zu entreißen ( $C \text{ sp}^3 V_4 \rightarrow C^+ \text{ sp}^2 V_3 + e^-$ ) befriedigend überein (der von HARTMANN<sup>1</sup> zugrunde gelegte Wert  $4,2 \text{ eV}$  erscheint zu klein).

Der Wert  $4,2 \text{ eV}$  wurde von HARTMANN dadurch erhalten, daß von der Ionisierungsenergie  $I$  des C-Atoms aus dem Grundzustand (Zustand  $s^2 p^2, {}^3P$ ) die Energie  $P$  abgezogen wurde, die nötig ist, um das C-Atom vom Grundzustand in den trigonalen Valenzzustand (Zustand  $s x y z, V_4$ ) zu bringen. Es ist  $I = 11,2 \text{ eV}$  und nach VAN VLECK und VOGEL<sup>9</sup>  $P = 7 \text{ eV}$  und damit  $I - P = 4,2 \text{ eV}$ .

Es ist aber zu berücksichtigen, daß der Valenzzustand des  $C^+$ -Ions, der sich nach Entfernung eines  $2p_z$ -Elektrons ergibt (Zustand  $s x y, V_3$ ), ebenfalls nicht identisch ist mit dem Grundzustand des  $C^+$  ( $s^2 p, {}^2P^0$ ), sondern daß dieser Valenzzustand um den Betrag  $P'$  über dem Grundzustand des Ions liegt. Nach PRITCHARD und SKINNER<sup>8</sup> ergeben sich aus den spektroskopischen Daten von MOORE<sup>10</sup> und den Daten aus

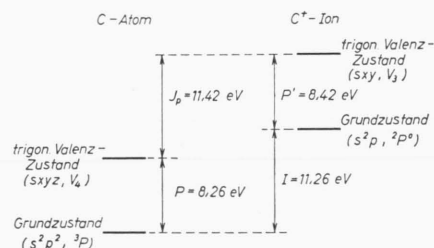


Abb. 2.

<sup>5</sup> C. C. TORRANCE, Phys. Rev. 46, 388 [1934].

<sup>6</sup> R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. 2, 782 [1934].

<sup>7</sup> W. MOFFITT, Proc. Roy. Soc., Lond. A 202, 534 [1950].

<sup>8</sup> H. O. PRITCHARD u. H. A. SKINNER, Chem. Rev. 55, 745 [1955].

<sup>9</sup> J. H. VAN VLECK, J. Chem. Phys. 2, 20 [1934]. — H. H. VOGEL, J. Chem. Phys. 16, 984 [1948].

<sup>10</sup> C. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand. Circular 467 (1949).

LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>11</sup> sowie den Formeln für Valenzzustände von MOFFITT<sup>12</sup> die Werte  $P=8,26$  eV,  $P'=8,42$  eV. Damit ergibt sich nach Abb. 2 der Wert  $J_p = I + P' - P = 11,42$  eV.

## 2. Äthylen(+)-Ion

Die beiden C-Atome denkt man sich im Abstand  $1,33$  Å auf der  $x$ -Achse festgehalten und die H-Atome in die  $x, y$ -Ebene gelegt. Das Potential des  $\pi$ -Elektrons wird durch die Summe der beiden atomaren HARTREE-Potentiale von Abb. 1 approximiert. Das sich so ergebende Potential (Abb. 3 a) ist zylindersymmetrisch zur  $x$ -Achse. Der Anteil  $f(x, \varrho)$  der Wellenfunktion des  $\pi$ -Elektrons im Potential von Abb. 3 a und die Energie  $E_\pi$  kann mit Hilfe des erwähnten Analogrechners leicht ermittelt werden. Die

Eigenfunktionen in der  $x, z$ -Ebene und die Energien zeigen Abb. 4 a, Abb. 5 a und die Tabelle für den Bindungs- und Antibindungs Zustand<sup>13</sup>.

Abb. 3. Äthylen.  $\pi$ -Elektron. Potentielle Energie aus Anteilen der beiden C-Atome zusammengesetzt (Funktion zylindersymmetrisch um CC-Verbindungsline). Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Höhenlinien  $5 \cdot 10^{-11}$  erg. Höhenlinien unterhalb  $-30 \cdot 10^{-11}$  erg weggelassen. a)  $C^1 C^1$ -Modell (Äthylen-(+) Ion), b)  $C^{1/2} C^{1/2}$ -Modell (Äthylen,  $\pi$ -Elektronenabstoßungsenergie überbewertet), c)  $C^0 C^1$ -Modell (Äthylen,  $\pi$ -Elektronenabstoßungsenergie unterbewertet).

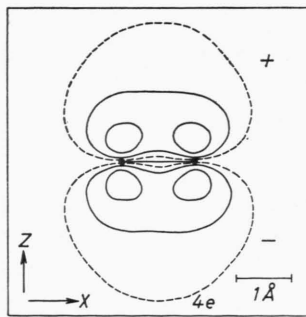
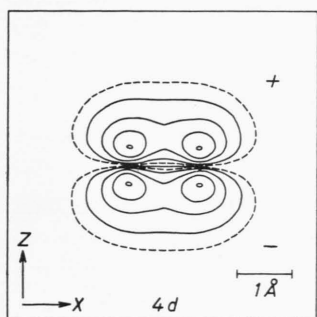
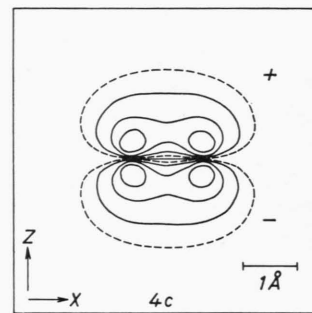
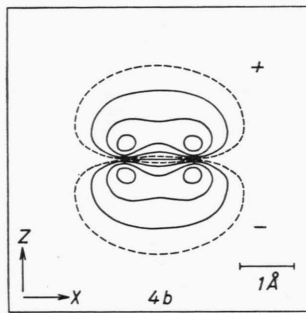
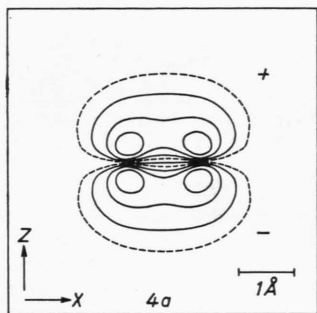
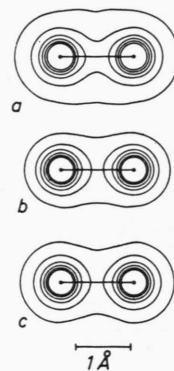


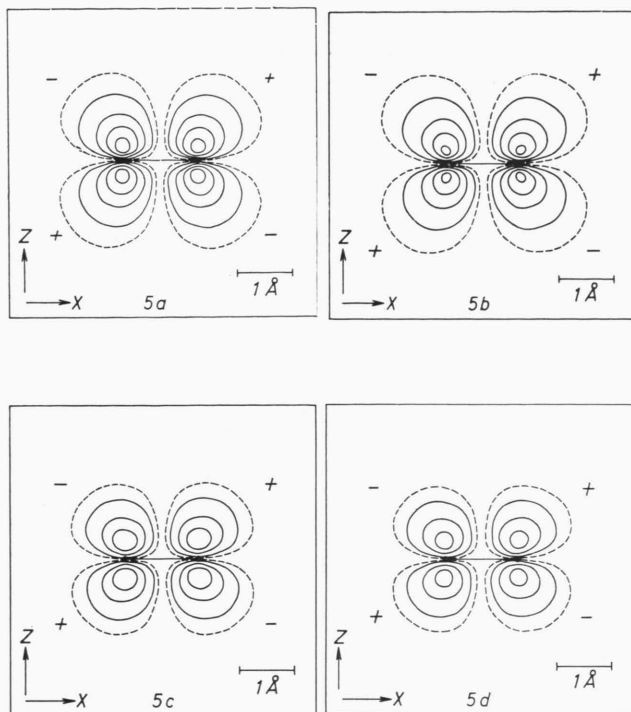
Abb. 4. Äthylen.  $\pi$ -Elektron. Verlauf der Wellenfunktion in der  $x, z$ -Ebene. Bindungszustand. a)  $C^1 C^1$ -Modell (Äthylen-(+) Ion), b)  $C^{1/2} C^{1/2}$ -Modell (Äthylen,  $\pi$ -Elektronenabstoßungsenergie überbewertet), c)  $C^0 C^1$ -Modell (Äthylen,  $\pi$ -Elektronenabstoßungsenergie unterbewertet), d) nach HÜCKEL durch Überlagerung von 2p-Funktionen, e) nach HARTMANN durch Überlagerung von 2p- und 3p-Funktionen.

<sup>11</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I/1, S. 93, 110, Springer-Verlag, Berlin 1950.

<sup>12</sup> W. MOFFITT, Rept. Progr. Phys. 17, 173 [1954].

<sup>13</sup> Durch die Verwendung des HARTREE-Potentials des 2p-Elektrons des neutralen an Stelle des mit einer halben Elementarladung positiv geladenen C-Atoms wird mit einer zu großen wirksamen Kernladung gerechnet (die Wolke der übrigen Elektronen ist komprimierter als angenom-

men, das Feld des Kerns also besser abgeschirmt). Bei Berücksichtigung dieses Effekts ist also die Energie weniger negativ als nach der Tabelle und die Wellenfunktionen sind von denjenigen des Äthylens noch weniger verschieden als nach Abb. 3. Es zeigt sich, daß durch diesen Effekt die Niveaus von Bindungs- bzw. Antibindungs Zustand um nur 1,2 eV bzw. 1,4 eV nach oben verschoben werden.



	Bindungs- zustand	Anti- bindungs- zustand	Diffe- renz
Modell C <sup>1</sup> C <sup>1</sup> (Äthylen(+)Ion)	-23,3	-15,3	8,0
Modell C <sup>1/2</sup> C <sup>1/2</sup> (Äthylen, $\pi$ -Elektronen- abstoßungsenergie überbewertet)	-11,6	-4,3	7,3
Modell C <sup>0</sup> C <sup>1</sup> (Äthylen, $\pi$ -Elektronen- abstoßungsenergie unterbewertet)	-13,4	-7,0	6,4
Modell C <sup>1/4</sup> C <sup>3/4</sup>	-12,2	-5,2	7,0
Experiment	-10,5	-3,3	7,2

Tab. 1. Äthylen. Energie der Einelektronenzustände in eV.

Abb. 5. Äthylen.  $\pi$ -Elektron. Verlauf der Wellenfunktion in der  $x, z$ -Ebene. Antibindungszustand. a) C<sup>1</sup>C<sup>1</sup>-Modell, b) C<sup>0</sup>C<sup>1</sup>-Modell, c) nach HÜCKEL, d) nach HARTMANN.

### 3. Äthylen

Wir nehmen an, daß das herausgegriffene  $\pi$ -Elektron in Äthylen erstens im Potential von Abschn. 2 und zweitens im Potential des anderen  $\pi$ -Elektrons steht. Zur Berechnung des Potentials, das vom anderen  $\pi$ -Elektron herrührt, gehen wir von zwei extremen Modellvorstellungen aus, indem wir die Elektronenabstoßungsenergie einmal überschätzen (Modell C<sup>1/2</sup>C<sup>1/2</sup>), einmal unterschätzen (Modell C<sup>0</sup>C<sup>1</sup>).

#### Modell C<sup>1/2</sup>C<sup>1/2</sup>:

Zur Berechnung des Potentials des herausgegriffenen  $\pi$ -Elektrons im Feld des anderen wird angenommen, daß dieses andere  $\pi$ -Elektron zur Hälfte am ersten und zur Hälfte am zweiten C-Atom sitzt. Die Ladung jedes halben Elektrons denkt man sich kugelsymmetrisch um das entsprechende Atom über eine Wolke verschmiert, die man durch Überlagerung gleicher Anteile von  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ -Wolken erhält. Es werden wiederum die  $2p$ -Funktionen zugrunde gelegt, die sich nach der Self-consistent-field-Methode im Fall des C-Atoms ergeben. Es folgt dann das

Potential  $V(x, q)$  von Abb. 3 b. Dem gegenseitigen Ausweichen der beiden  $\pi$ -Elektronen ist hier nicht Rechnung getragen, und dadurch ist die Elektronenabstoßungsenergie überschätzt.

#### Modell C<sup>0</sup>C<sup>1</sup>:

Das herausgegriffene  $\pi$ -Elektron befinde sich am ersten C-Atom (d. h. es sei in einem kleineren Abstand vom Kern dieses Atoms als vom Kern des anderen C-Atoms). Es wird zur Berechnung des Potentials dieses Elektrons im Feld des anderen angenommen, das andere  $\pi$ -Elektron sitze am zweiten C-Atom und seine Ladung sei kugelsymmetrisch um das Atom in derselben Weise verschmiert wie die halbe Elektronenladung im oben betrachteten Modell C<sup>1/2</sup>C<sup>1/2</sup>. In entsprechender Weise wird vorgegangen, wenn das herausgegriffene Elektron am zweiten C-Atom sitzt. Es ergibt sich dann der Potentialverlauf von Abb. 3 c. Mit der Annahme, daß die beiden  $\pi$ -Elektronen stets an verschiedenen C-Atomen sind, ist der Ausweicheffekt überbewertet, die Elektronenabstoßungsenergie also unterschätzt.



Modell  $C^{1/4}C^{3/4}$ .

Man nimmt an, daß an jedem Punkt das Potential herrscht, das den Mittelwert der Potentiale nach den betrachteten Grenzmodellen darstellt\*.

Die mit dem Analogrechner ermittelten Wellenfunktionen des Bindungs- und Antibindungszustandes stimmen in den drei Modellen mit den entsprechenden Wellenfunktionen von Äthylen(+) -Ion (Abb. 4 a, 5 a) fast überein, wie man aus Abb. 4 b und 4 c für die beiden Grenzmodelle  $C^{1/2}C^{1/2}$  und  $C^0C^1$  und aus Abb. 5 b für das Modell  $C^0C^1$  erkennt. Die zugehörigen Energiewerte sind in der Tabelle aufgeführt. Man erkennt, daß die Anregungsenergie

$$E_{\pi \text{ Antibindungszustand}} - E_{\pi \text{ Bindungszustand}}$$

in den betrachteten Fällen fast übereinstimmt; der Wert ist also unempfindlich in bezug auf die speziellen Annahmen über den Abstoßungseffekt der beiden  $\pi$ -Elektronen. Er steht in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert<sup>14</sup> 7,2 eV, der sich aus der Lage des Maximums der langwelligen Absorptionsbande von Äthylen ergibt.

Analog wie im Fall des C-Atoms erscheint es nach der Überlegung in Abschn. 1 gerechtfertigt,  $E_{\pi \text{ Bindungszustand}}$  praktisch gleich  $-J_{\pi}$  zu setzen, wo  $J_{\pi}$  die Ionisierungsenergie ist. Für die Ionisierungsenergie ergibt sich damit im Fall  $C^{1/2}C^{1/2}$  bzw.  $C^0C^1$  der Wert 11,6 eV bzw. 13,4 eV. Da im Modell  $C^{1/2}C^{1/2}$

bzw.  $C^0C^1$  die Elektronenabstoßungsenergie über- bzw. unterschätzt ist, ist anzunehmen, daß der erste Wert zu klein, der zweite Wert zu groß und der Mittelwert aus beiden, 12,5 eV, etwa richtig abgeschätzt ist. Der Wert stimmt mit dem Wert 12,2 eV, der sich aus dem Modell  $C^{1/4}C^{3/4}$  ergibt, praktisch überein. Dieser Wert und die für die Grenzmodelle erhaltenen Werte 11,6 eV und 13,4 eV sind vom experimentellen Wert der Ionisierungsenergie von Äthylen<sup>15</sup> (10,5 eV) wenig verschieden<sup>16</sup>.

Es ist von Interesse, die durch direkte Ermittlung der Eigenfunktionen der SCHRÖDINGER-Gleichung (1) erhaltenen Wellenfunktionen von Abb. 4 a bis c und Abb. 5 a und b mit den der MO-Methode zugrunde liegenden Approximationen dieser Wellenfunktionen zu vergleichen. In der HÜCKEL-Methode werden als Testfunktionen  $\Phi$  für den Bindungs- und Antibindungszustand von Äthylen die Funktionen

$$\Phi = (\varphi_{2pA} + \varphi_{2pB}) / \sqrt{2} \quad (\text{Bindungszustand}), \quad (3)$$

$$\Phi = (\varphi_{2pA} - \varphi_{2pB}) / \sqrt{2} \quad (\text{Antibindungszustand}), \quad (4)$$

zugrunde gelegt. HARTMANN<sup>1</sup> stellte  $\Phi$  durch eine Linearkombination von atomaren 2p- und 3p-Orbitalen dar und gelangte bei geeigneter Festlegung anpassungsfähiger Parameter zu einer Deutung des SCHEIBESCHEN Phänomens<sup>17</sup>, wonach die Ionisierung

\* Eine nähere Aussage über die Größe des Ausweicheffekts liefert die Betrachtung als Mehrelektronenproblem: Nach der Methode von GOEPPERT-MAYER und SKLAR bzw. PARR und PARISER folgt, daß die homöopolaren Grenzstrukturen 3,5- bzw. 1,7-mal stärker beteiligt sind als die ionoiden, während sie nach dem betrachteten einfachen  $C^{1/4}C^{3/4}$ -Modell 3-mal stärker beteiligt sind. Nach der Konfigurationswechselwirkungsmethode gilt nämlich für die  $\pi$ -Elektronenwellenfunktion  $\Phi$  im Grundzustand nach Abspaltung des Spinanteils

$$\begin{aligned} \Phi = & c_I [a(1) + b(1)][a(2) + b(2)] \\ & + c_{II} [a(1) - b(1)][a(2) - b(2)] \\ = & (c_I - c_{II}) [a(1) b(2) + a(2) b(1)] \\ & + (c_I + c_{II}) [a(1) a(2) + b(1) b(2)], \end{aligned}$$

falls  $a$  und  $b$  die  $2p_z$ -Orbitale der beiden C-Atome sind und 1 bzw. 2 die Ortskoordinaten von Elektron 1 bzw. 2 darstellen. Nach der GOEPPERT-MAYER-SKLAR-Methode ist  $c_{II}/c_I = -0,30$  (R. G. PARR und B. L. CRAWFORD, J. Chem. Phys. **16**, 526 [1948]), nach der PARISER-PARR-Methode ist  $c_{II}/c_I = -0,13$  (PARR, Vorträge am Internationalen Ferienkurs über die Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme in Konstanz 1963). Bei Zugrundelegung der „zero differential overlap“-Annahme folgt, daß sich die Wahrscheinlichkeit, die beiden Elektronen an verschiedenen Orbitalen anzutreffen, zur Wahrscheinlichkeit, sie am gleichen Orbital zu finden, wie  $(c_I - c_{II})^2 : (c_I + c_{II})^2$  verhält, also nach PARR und CRAWFORD wie 3,5 : 1, nach PARR wie 1,7 : 1.

<sup>13</sup> Im Modell  $C^{1/2}C^{1/2}$  ist die Ionisierungsenergie so klein, daß der Antibindungszustand des nicht ionisierten Systems fehlt.

<sup>14</sup> H. E. UNGNADE, Org. Electron. Spectral Data II, 4, Interscience Publ., Inc., New York 1960.

<sup>15</sup> K. WATANABE, J. Chem. Phys. **26**, 542 [1957].

<sup>16</sup> Bei Betrachtung als Zweielektronenproblem ändert sich am Ergebnis nichts Wesentliches, da nach Abb. 4 die Wellenfunktionen des  $\pi$ -Elektrons in Äthylen und im Äthylen(+) -Ion praktisch übereinstimmen; der Unterschied zwischen der Energie des  $\pi$ -Elektrons im Äthylen(+) -Ion ( $\varepsilon_+ = -23,3$  eV) und im Äthylen ( $\varepsilon_0 = -12,2$  eV) stellt daher praktisch die Abstoßungsenergie  $A = \varepsilon_0 - \varepsilon_+ = 11,1$  eV der beiden  $\pi$ -Elektronen im Äthylen bei Berücksichtigung des Ausweicheffekts dar. Die direkte Berechnung dieser Abstoßungsenergie nach der Beziehung  $A = \int \psi^2 (V_0 - V_+) d\tau$  ( $\psi$  Wellenfunktion im Äthylen, Modell  $C^{1/4}C^{3/4}$ ,  $V_0$  bzw.  $V_+$  HARTREE-Potential für Äthylen, Modell  $C^{1/4}C^{3/4}$  bzw. Äthylen(+) -Ion,  $d\tau$  Volumenelement) liefert den Wert  $A = 10,5$  eV. Es ist dann die Energie der beiden  $\pi$ -Elektronen im Äthylen gleich  $2\varepsilon_0 - A$  und die Ionisierungsenergie [Energiedifferenz zwischen Äthylen(+) -Ion und Äthylen gleich  $\varepsilon_+ - (2\varepsilon_0 - A) = (-23,3 + 2 \cdot 12,2 + 10,5)$  eV] = 11,6 eV. Der Wert stimmt mit dem aus dem Einelektronenmodell erhaltenen und dem experimentellen Betrag (12,2 eV und 10,5 eV) fast überein.

<sup>17</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].

aus dem ersten angeregten Zustand verschiedener Kohlenwasserstoffe mit  $\pi$ -Elektronensystem eine nahezu konstante Energie benötigt. Bei Zugrundelegung der von HARTMANN angegebenen Parameterwerte hat man nach der so erweiterten Form der HÜCKELschen Theorie zu setzen:

$$\Phi = (\varphi_{2pA} + \varphi_{2pB}) \frac{1}{\sqrt{2}} 0,65 + (\varphi_{3pA} + \varphi_{3pB}) \frac{1}{\sqrt{2}} 0,76$$

(Bindungszustand), (5)

$$\Phi = (\varphi_{2pA} - \varphi_{2pB}) \frac{1}{\sqrt{2}} 0,91 - (\varphi_{3pA} - \varphi_{3pB}) \frac{1}{\sqrt{2}} 0,40$$

(Antibindungszustand). (6)

Die angegebenen Koeffizienten ergaben sich dadurch, daß man in der Arbeit von HARTMANN<sup>1</sup> die Säkular-determinante (29)<sup>1</sup> mit den dort angenommenen Werten  $\beta_{22} = -2$  eV,  $\beta_{23} = -3,602$  eV,  $\beta_{33} = -5,810$  eV löste. Es ergab sich dann für den Bindungszustand von Äthylen ( $\varrho = +1$ )  $E = -10,4$  eV und für den Antibindungszustand ( $\varrho = -1$ )  $E = -3,8$  eV. Mit diesen Werten folgten aus den der Gl. (29)<sup>1</sup> zugrunde liegenden Säkulargleichungen die in den Gln. (5), (6) auftretenden Koeffizienten.

Wird nach SLATER

$$\begin{aligned} \varphi_{2pA} &= c z e^{-\alpha r_A}; & \varphi_{2pB} &= c z e^{-\alpha r_B}; \\ \varphi_{3pA} &= c' z r_A e^{-\alpha' r_A}; & \varphi_{3pB} &= c' z r_B e^{-\alpha' r_B} \end{aligned}$$

( $r_A$  bzw.  $r_B$  Abstand des Elektrons von Kern A bzw. B;  $c = 9,32 \text{ Å}^{-5/2}$ ;  $\alpha = 3,07 \text{ Å}^{-1}$ ;  $c' = 0,150 \text{ Å}^{-5/2}$ ;  $\alpha' = 0,913 \text{ Å}^{-1}$ ) gesetzt, so ergeben sich aus (3) bis (6) die Funktionen, deren Verlauf in der  $z, z$ -Ebene in den Abb. 4 d und e und Abb. 5 c und d dargestellt ist. Wie man erkennt, sind die durch Linearkombination von 2p-Funktionen erhaltenen Approximationen von Abb. 4 d und Abb. 5 c von den direkt gewonnenen Wellenfunktionen Abb. 4 a bis c und Abb. 5 a und b nicht sehr verschieden. Diese Ähnlichkeit ist angesichts der Einfachheit der HÜCKELschen Näherung beachtenswert. Die nach HARTMANN sich ergebende Wellenfunktion weicht dagegen von der direkt ermittelten Funktion stärker ab, und gegen die gegebene Deutung des SCHEIBESchen Phänomens bestehen daher Bedenken. Es ist nicht plausibel, daß der Bindungszustand mehr von der 3p-Funktion enthalten soll als der Antibindungszustand. Eine ähnliche, wenn auch weniger starke Abweichung ergibt sich nach dem RUCHschen Verfahren<sup>2</sup> (Verwendung von noch höheren als 3p-Funktionen). Unter Zugrundelegung der von RUCH angegebenen Parameter erhält man für den Bin-

dungszustand

$$\begin{aligned} \Phi &= (\varphi_{2pA} + \varphi_{2pB}) \frac{1}{\sqrt{2}} 0,78 + (\varphi_{3pA} + \varphi_{3pB}) \frac{1}{\sqrt{2}} 0,49 \\ &+ (\varphi_{4pA} + \varphi_{4pB}) \frac{1}{\sqrt{2}} 0,33 + (\varphi_{5pA} + \varphi_{5pB}) \frac{1}{\sqrt{2}} 0,19, \end{aligned}$$

(7)

für den Antibindungszustand

$$\begin{aligned} \Phi &= (\varphi_{2pA} - \varphi_{2pB}) \frac{1}{\sqrt{2}} 0,88 - (\varphi_{3pA} - \varphi_{3pB}) \frac{1}{\sqrt{2}} 0,42 \\ &- (\varphi_{4pA} - \varphi_{4pB}) \frac{1}{\sqrt{2}} 0,20 - (\varphi_{5pA} - \varphi_{5pB}) \frac{1}{\sqrt{2}} 0,11. \end{aligned}$$

(8)

Auch hier ist im Bindungszustand der Anteil an höheren als 2p-Funktionen größer als im Antibindungszustand.

Die angegebenen Koeffizienten wurden durch Lösen der Säkular-determinante und der entsprechenden Säkulargleichungen in der RUCHschen Arbeit<sup>2</sup> erhalten, wobei nach RUCH  $\varepsilon_2 = -5,0$  eV und nach der dort angegebenen RYDBERG-Formel  $\varepsilon_k = -R/(k-\delta)^2$

$$\varepsilon_3 = -1,9 \text{ eV}, \quad \varepsilon_4 = -1,0 \text{ eV} \quad \text{und} \quad \varepsilon_5 = -0,6 \text{ eV}$$

gesetzt wurde. (Aus  $\varepsilon_2 = -5,0$  eV folgte  $\delta = 0,35$ .) Ferner wurden die Werte  $\beta_{kk}$  aus Abb. 2<sup>2</sup> und  $\beta_{kl}$  aus der RUCHschen Gleichung  $\beta_{kl} = -\sqrt{|\beta_{kk}|} \sqrt{|\beta_{ll}|}$  erhalten unter der Annahme, daß  $\beta_{22} = -3,0$  eV sei.

#### 4. Polyene

Um ein Polyen in entsprechender Weise wie Äthylen behandeln zu können, denkt man sich die Kohlenstoff-Zickzackkette durch eine gerade gestreckte Kette ersetzt. Das aus den Anteilen der C-Atome zusammengesetzte COULOMBSche Feld, in dem sich das herausgegriffene  $\pi$ -Elektron befindet, ist dann ebenfalls zylindersymmetrisch, so daß die auftretende SCHRÖDINGER-Gleichung mit dem Analogrechner exakt behandelt werden kann. Im Anschluß an vorangehende Arbeiten<sup>18</sup> wird angenommen, daß alternierende CC-Einfachbindungen (Bindungslänge 1,34 Å) und CC-Doppelbindungen (Bindungslänge 1,47 Å) auftreten. Wiederum wird von zwei Grenzmodellen ausgegangen:

Im ersten Modell wird der Ausweicheffekt der übrigen  $\pi$ -Elektronen im Feld des herausgegriffenen  $\pi$ -Elektrons vernachlässigt, die Elektronenabstoßungsenergie also überbewertet, indem man wie im  $C^{1/2} C^{1/2}$ -Modell des Äthylens annimmt, daß die restlichen  $\pi$ -Elektronen gleichmäßig über alle C-Atome verteilt sind; im betrachteten Fall eines unendlich

<sup>18</sup> H. KUHN, Angew. Chem. 69, 239 [1957]; 71, 93 [1959].

langen Polyens ist dann an jedem C-Atom ein restliches  $\pi$ -Elektron, und das herausgegriffene  $\pi$ -Elektron befindet sich im Feld einer Kette von neutralen C-Atomen ( $C^0 C^0 C^0$ -Modell).

Im zweiten Grenzmodell wird wie im  $C^0 C^1$ -Modell des Äthylens angenommen, daß am Atom, an dem sich das herausgegriffene  $\pi$ -Elektron befindet, keine anderen  $\pi$ -Elektronen seien, an allen anderen C-Atomen jedoch je ein  $\pi$ -Elektron ( $C^0 C^1 C^0$ -Modell). In diesem Modell wird der Ausweicheffekt der anderen  $\pi$ -Elektronen vom herausgegriffenen Elektron überschätzt, die Abstoßungsenergie also unterbewertet.

In einem dritten Modell wird wie im  $C^{1/4} C^{3/4}$ -Modell des Äthylens angenommen, daß an jedem Punkt die potentielle Energie durch den Mittelwert der potentiellen Energie der beiden Grenzmodelle gegeben sei ( $C^0 C^{1/2} C^0$ -Modell).

Für die Energie des untersten  $\pi$ -Elektronenzustandes ergibt sich nach dem ersten bzw. zweiten Modell

– 2,3 eV bzw. – 16,4 eV; der Mittelwert aus diesen Beträgen, – 9,4 eV, stimmt mit dem Betrag, der aus dem letzten Modell folgt, – 9,6 eV, gut überein. Für die Energie des obersten besetzten und des untersten unbesetzten Zustandes ergeben sich nach dem Modell  $C^0 C^1 C^0$  die Werte – 12,4 eV und – 10,9 eV, für die Anregungsenergie also der Wert<sup>19</sup> 1,5 eV; nach dem  $C^0 C^{1/2} C^0$ -Modell sind die entsprechenden Werte – 5,5 eV und – 4,2 eV; für die Anregungsenergie resultiert also der Wert 1,3 eV, der sich nur wenig von dem oben gegebenen vom Grenzmodell  $C^0 C^1 C^0$  gelieferten Betrag unterscheidet und mit dem von SCHEIBE<sup>20</sup> aus experimentellen Daten extrapolierten Wert 1,4 eV gut übereinstimmt. Für die Ionisierungsenergie des unendlich langen Polyens folgt der Wert  $J_\pi = 5,5$  eV, falls wiederum  $-J_\pi$  der Energie des obersten besetzten Zustandes gleichgesetzt wird. Der Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von SCHEIBE<sup>20</sup> aus experimentellen Daten extrapolierten Wert 6,6 eV.

<sup>19</sup> Im Grenzmodell  $C^0 C^0 C^0$  ist die Ionisierungsenergie so klein, daß die beiden letztgenannten Zustände im nicht-ionisierten System fehlen.

<sup>20</sup> G. HOHLNEICHER u. G. SCHEIBE, Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 189 [1963].

## Berechnungen am HF-Molekül\*

Von S. PEYERIMHOFF

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Gießen  
(Z. Naturforsch. **18 a**, 1197–1204 [1963]; eingegangen am 31. August 1963)

Für das HF-Molekül wird die Dissoziationsenergie berechnet durch einen 3-Determinantenansatz, der später durch d-Funktionen und durch eine Konfiguration, welche die Differenz der Korrelationsenergie von F und  $F^-$  berücksichtigt, erweitert wird. Als Einelektronenfunktionen werden SLATER-Funktionen mit für das F-Atom optimalen Abschirmkonstanten verwendet. Es wird diskutiert, welche Ergebnisse mit einer entsprechenden Rechnung bei den anderen Hydriden zu erwarten sind. Die Potentialkurve für HF als modifizierte Neonkonfiguration wird berechnet, und daraus werden spektroskopische Daten entnommen.

In den letzten Jahren wurden eine Reihe von nichtempirischen Berechnungen an einfachen Molekülen durchgeführt<sup>1</sup>. Bei den Hydriden LiH, BeH, BH, CH, NH, OH, FH stellte man dabei fest, daß die berechneten und experimentell ermittelten Dissoziationsenergien für die ersten in dieser Reihe recht gut übereinstimmen; dann wird die Abweichung größer, und bei der Berechnung des HF-Moleküls erhält man nur noch etwa 30% des experimentellen Wertes. Deshalb sollte untersucht werden, in welcher Weise man zu einem genaueren Wert für die

Dissoziationsenergie gelangt. Außerdem erhob sich die Frage, mit welcher Genauigkeit man Aussagen über das HF-Molekül erhalten kann, wenn man HF nur als Neonkonfiguration betrachtet.

### 1. Rechenmethode und erster Ansatz für die Zustandsfunktion

Die Dissoziationsenergie von HF wird als Differenz der Gesamtenergie des Moleküls HF und der Gesamtenergie der getrennten Atome F und H er-

\* Auszug aus D 26.

<sup>1</sup> L. C. ALLEN u. A. M. KARO, Rev. Mod. Phys. **32**, 275 [1960].