

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Ein Analogrechner zur Ermittlung der π -Elektronenzustände

Von

HERMANN HARTMANN und ADOLF NEUMANN

Es wird über Schwingkreismodelle berichtet, deren Säkulargleichungen mit denjenigen formal übereinstimmen, die sich nach der Hückelschen Theorie für die π -Elektronenzustände ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe ergeben, und deren Resonanzfrequenzen nach einfacher Umrechnung die Lösungen der quantenmechanischen Säkularprobleme liefern. Der Analogrechner wurde zur Lösung Hückelscher Säkulargleichungen sowie zur Bestimmung der Verschiebung ihrer Eigenwerte bei Veränderungen von Coulomb- und Resonanzintegralen benutzt.

Oscillatory circuits are reported, the secular equations of which are formally identical with those, which follow from Hückel's theory for the energy-levels of the π -electrons of unsaturated and aromatic hydrocarbons and the resonance-frequencies of which yield the solutions of the quantum-mechanical secular problems after a short calculation. The computer was used to solve Hückel's secular equations and to determine the shift of their eigenvalues, when Coulomb and resonance integrals were changed.

Nous décrivons des circuits oscillatoires, dont les équations séculaires sont formellement les mêmes que celles de la théorie de Hückel pour les états électroniques π des hydrocarbures insaturés et aromatiques et dont les fréquences de résonance fournissent les solutions des problèmes de mécanique ondulatoire. Nous avons usé de cette machine à calcul analogue pour la solution d'équations séculaires de Hückel et pour le calcul du déplacement de leurs valeurs propres lors de variations des intégrales de Coulomb et de résonance.

Einleitung

Die Variationsmethode mit LCAO-Funktionen zur näherungsweise Lösung der Schrödingergleichung führt auf Säkulargleichungen, deren Berechnung vielfach sehr zeitraubend ist. Zur Umgehung dieser umfangreichen Rechnungen wurde eine Reihe von Analogrechnern entwickelt. Sie beruhen auf dem Prinzip, daß die Bestimmung von Eigenschwingungen gekoppelter elektrischer Schwingkreise auf Säkulargleichungen führt, die bei geeigneter Wahl der Schaltelemente und der Koppelung mit denjenigen für die Atom- und Molekülprobleme identisch sind. Aus den gemessenen Eigenfrequenzen und aus den Daten für die Schaltelemente kann man dann in einfacher Weise die Eigenwerte der Matrizen berechnen.

Man kann zwei Wege einschlagen: Entweder variiert man bestimmte Schaltelemente bei fester Frequenz [5] oder man verändert die Frequenz bei konstanten Schaltelementen [3, 6].

Speziell für die Säkulargleichungen, die bei der Berechnung der π -Elektronenzustände von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen nach der Theorie von HÜCKEL [2, 4] auftreten, haben 1949 HARTMANN und STÜRMER [3] einen Analogrechner angegeben. Dieser konnte aber infolge der damaligen Schwierigkeiten nicht in der gewünschten Weise realisiert werden. Daher wurde die Idee nun noch einmal aufgegriffen [7].

Die Theorie von HÜCKEL führt für die π -Elektronenzustände eines ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffmoleküls auf eine Säkulargleichung der Form

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - \Delta E & & & \\ & \alpha_{22} - \Delta E & & \\ & & \ddots & \\ 0, \beta_{ik} & & & \alpha_{nn} - \Delta E \end{vmatrix} = 0 . \quad (1)$$

Darin stellen α_{ii} Coulombintegrale, β_{ik} Resonanzintegrale und ΔE die Resonanzenergie der π -Elektronen dar. An den Nichtdiagonalstellen (i, k) steht β_{ik} oder 0, je nachdem das i . und das k . Kohlenstoffatom benachbart sind oder nicht. Da in einem konjugierten System einem C -Atom maximal drei andere C -Atome benachbart sein können, kann in einer Spalte und in einer Reihe nur höchstens an drei Stellen ein β auftreten. Die Annahmen

$$\alpha_{ii} = \alpha \quad i = 1, \dots, n \quad (2)$$

$$\beta_{ik} = \beta \quad i, k = 1, \dots, n \quad (3)$$

führen mit der Abkürzung

$$\varrho = \frac{\alpha - \Delta E}{\beta} \quad (4)$$

die Säkulargleichung in die Form über:

$$\begin{vmatrix} \varrho & 0, 1 \\ & \varrho \\ 0, 1 & \varrho \end{vmatrix} = 0 . \quad (5)$$

Es ist

$$\alpha > 0, \quad \beta < 0, \quad |\alpha| \ll |\beta| . \quad (6)$$

Nach einem Satz von LÉVY – HADAMARD [1] folgt, daß alle Lösungen in dem Bereich

$$-3 \leq \varrho \leq 3 \quad (7)$$

liegen.

Grundlagen

Entsprechend den drei Kopplungsmöglichkeiten eines C -Atoms mit anderen in ungesättigten und aromatischen Verbindungen benötigt man drei Typen von

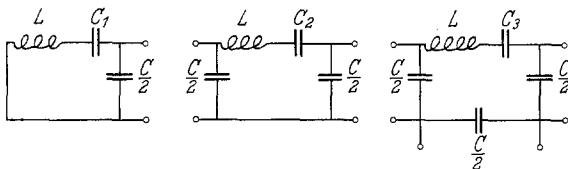


Fig. 1. Die verschiedenen Schwingkreistypen entsprechend einfach, zweifach und dreifach gekoppelten C -Atomen

Schwingkreisen, nämlich solche, die eine, zwei und drei Ankopplungsmöglichkeiten besitzen (Fig. 1).

Diese Schwingkreise schaltet man wie die Stuartschen Molekülmodelle zusammen und schließt an einer beliebigen Stelle eine Strom-

quelle an. Mit den Kirchhoffschen Gesetzen erhält man für die Ströme in den einzelnen Maschen ein inhomogenes lineares Gleichungssystem. Wählt man die Induktivitäten L sowie die Koppelkapazitäten C jeweils gleich, fordert für die

Kapazitäten C_m die Bedingung

$$\frac{C}{C_m} + m = \text{const.} \quad m = 1, 2, 3, \quad (8)$$

was durch

$$C_1 = \frac{1}{3} C \quad C_2 = \frac{1}{2} C \quad C_3 = C \quad (9)$$

erfüllt wird, und setzt dann

$$\omega^2 LC - 4 = \varrho \quad (10)$$

(ω : Kreisfrequenz), so stimmt die Koeffizientendeterminante des Gleichungssystems mit der Hückelschen Determinante für das entsprechende Molekül überein [7]. Die Lösungen gehen gegen unendlich, wenn die Koeffizientendeterminante gegen Null geht, die Resonanzfälle sind also durch die Lösungen der Hückelschen Säkulargleichung festgelegt. Indem man die Resonanzfrequenzen mißt, kann man mit den bekannten Werten für L und C die Energieniveaus nach (10) berechnen.

Infolge der Dämpfung, die hier vernachlässigt wurde, bleiben die Ströme im Resonanzfall endlich. Ferner erfolgt eine geringe Verschiebung der Resonanzfrequenzen, so daß auf hinreichend kleine Dämpfung geachtet werden muß.

Wenn die Zahl der gemessenen Eigenwerte kleiner als der Grad des Polynoms ist, kommen mehrfache Eigenwerte vor. Um die Multiplizität festzustellen, muß man die Symmetrie des Systems stören und dadurch die Eigenwerte veranlassen aufzuspalten. Das kann man erreichen, indem man etwa im i . Kreis parallel zu der Kapazität C_m ($m = 1, 2$ oder 3) eine variable Kapazität V einschaltet, die in der i . Zeile des Säkularproblems zum Austausch von ϱ gegen

$$\varrho + \delta_i = \varrho + \frac{CV}{C_m(C_m + V)} \quad (11)$$

führt. Es kann erforderlich sein, in mehreren Kreisen solche Störglieder einzuführen und kontinuierlich zu verändern, im allgemeinen erfolgt jedoch bereits Aufspaltung bei einem einzigen.

Die Annahmen (2) und (3) der Hückelschen Theorie sind für Heterocyclen sicher nicht richtig. Ein Modell solcher Moleküle muß daher so beschaffen sein, daß die Schwingkreiskondensatoren C_m und die Koppelkondensatoren C , die zu einem gewissen Grade den Colomb- und den Resonanzintegralen entsprechen, verändert werden können.

Eine Variation des Coulombintegrals des i . Atoms um $\Delta \alpha_i$ bedeutet an der i . Stelle in der Diagonale das Auftreten eines zusätzlichen Gliedes $\frac{\Delta \alpha_i}{\beta_0}$ und bei einer Änderung des Resonanzintegrals zwischen i . und j . Atom um $\Delta \beta_{ij}$ wird an der Stelle (i, j) zu 1 ein Glied $\Delta \beta_{ij}/\beta_0$ hinzugefügt. (Dabei zeigt der Index 0 die unveränderten konstanten Integrale an.) Da sich nur symmetrische Determinanten durch gekoppelte Schwingkreise nachbilden lassen, muß man verlangen, daß sich gleichzeitig das Resonanzintegral zwischen j . und i . Atom um den gleichen Wert

$$\Delta \beta_{ji} = \Delta \beta_{ij} \quad (12)$$

ändert. Das bedeutet, daß die ganze Verschiedenheit des i . Atoms von den anderen in das Abschirmfeldpotential hineingesteckt wird.

Schaltet man parallel oder in Serie zu der Kapazität C_m im i . Schwingkreis eine variable Kapazität V , so erhält man an i . Stelle in der Diagonalen der Determinante ein Zusatzglied:

$$\frac{\Delta\alpha}{\beta_0} = \begin{cases} \frac{CV}{C_m(C_m + V)} & \text{(Parallelschaltung)} \\ -\frac{C}{V} & \text{(Serienschaltung)} \end{cases} \quad (13)$$

Analog ergibt Parallel- und Serienschaltung von V zum Koppelkondensator C zwischen i . und j . Schwingkreis an den Stellen (i, j) und (j, i) der Determinante jeweils ein Zusatzglied

$$\frac{\Delta\beta_{ij}}{\beta_0} = \frac{\Delta\beta_{ji}}{\beta_0} = \begin{cases} -\frac{V}{C + V} & \text{(Parallelschaltung)} \\ \frac{C}{V} & \text{(Serienschaltung)} \end{cases} \quad (15)$$

Gleichzeitig erscheinen dabei jedoch in der Diagonale an i . und j . Stelle noch weitere Glieder, die man dadurch, daß man zu C_m im i . und j . Schwingkreis Kapazitäten geeigneter Größe in Serie oder parallel schaltet, wieder vernichten muß [7].

In dieser Weise ist in einem gewissen Bereich eine Veränderung der Coulomb- und Resonanzintegrale modellmäßig nachzubilden.

Ausführung

Um möglichst genaue Werte zu erhalten, müssen die Bauelemente hinreichend kleine Toleranzen aufweisen. Außerdem müssen Dämpfung, Spulenkapazitäten und Kondensatorinduktivitäten sowie Schaltkapazitäten und -induktivitäten zu vernachlässigen sein. Als geeignet erwiesen sich die Werte $L = 0,1$ mH und $C = 20$ nF, was gemäß Gl. (7) und (10) auf einen Frequenzbereich von $110 \text{ kHz} \leq \nu \leq 300 \text{ kHz}$ führt. Als Kondensatoren wurden Styroflex-Zwillingskondensatoren mit $\pm 0,3\%$ Kapazitätstoleranz verwendet. Die Spulen wurden durch Bewickeln von Siferit-Schalenkernen mit Hochfrequenzlitze hergestellt und auf $\pm 0,1\%$ abgeglichen. Ihre Güte bei 200 kHz ergab sich zu > 400 .

Die Schwingkreise wurden in geerdete Kästen aus Eisenblech eingebaut, die durch kurze abgeschirmte Kabelstücke mit Steckverbindungen miteinander verbunden werden. Zur Variation der Schwingkreis- und Koppelkondensatoren können über abgeschirmte Kabel die Verstimmungselemente angeschlossen werden. Diese bestehen aus einer Anzahl parallelschaltbarer Kondensatoren von $\pm 2,5\%$ Toleranz, die eine in einem Bereich von $0,02 \text{ nF} \leq V \leq 120 \text{ nF}$ variable Kapazität darstellen und ebenfalls in einem geerdeten Blechkasten sitzen. Als Stromquelle dient ein Leistungsmeßsender, der über einen hohen Ohmschen Widerstand an der Induktivität oder der Kapazität eines beliebigen Schwingkreises angekoppelt und dessen Frequenz dann im Resonanzbereich variiert wird. Ein zum Sender parallelgeschalteter Impulszähler gestattet eine praktisch fehlerfreie Frequenzmessung. Die Anzeige der Resonanzstellen erfolgt mit einem Oszillographen, der parallel zu dem Schaltelement liegt, an dem der Sender angekoppelt ist.

Zur näherungsweisen Ermittlung der Lage der Eigenwerte sowie ihrer Verschiebung und Aufspaltung bei Einwirkung einer Störung ist es günstig, wenn man

die Eigenwerte nach Art eines Termschemas alle nebeneinander auf dem Bildschirm eines Oszillographen darstellt. Um dieses zu ermöglichen, wurde ein elektronischer Resonanzkurvenschreiber gebaut. Sein Kernstück ist ein gut ampli-

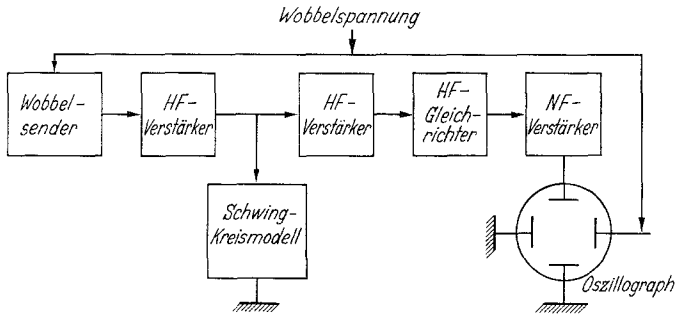


Fig. 2. Blockschaltbild des Resonanzkurvenschreibers

tudenkonstanter Wobblersender, dessen Frequenz ω periodisch mit der Netzfrequenz Ω den Resonanzbereich überstreicht,

$$\omega = \omega_0 + \Delta \omega_0 \sin \Omega t , \tag{17}$$

und der an das Modell angekoppelt wird. Die Spannung am Modell wird über einen Hochfrequenzgleichrichter den y -Platten eines Oszillographen zugeleitet. an dessen x -Platten die den Wobblersender steuernde Netzspannung liegt. Der Bildschirm stellt dann ein cartesisches Koordinatensystem dar, auf dem die Spannungsamplitude U am Modell als Funktion der Frequenz aufgetragen ist:

$$U = U(\omega) . \tag{18}$$

Das Blockschaltbild des Gerätes gibt Fig. 2 wieder.

Wegen des breiten Frequenzbandes, der Frequenzlinearität und der Amplitudenkonstanz wurde der Wobblersender als ein Phasenschiebergenerator [8] ausgebildet, dessen phasendrehende Elemente, über welche die Rückkoppelung erfolgt, drei Röhren in Anoden-Basis-Schaltung sind, deren Gitterspannung, und damit deren Arbeitspunkt, periodisch mit der Netzfrequenz variiert wird.

Fig. 3 zeigt die Resonanzkurve, die auf dem Bildschirm des Oszillographen erscheint, wenn man das Modell des Allylmoleküls an den Resonanzkurvenschreiber anschließt.

Von einer Eichung des Bildschirms in ϱ -Werten wurde wegen der geringen Genauigkeit abgesehen.

Messungen und Meßergebnisse

Die Hückelsche Säkulargleichung eines Moleküls wird nun in der Weise gelöst, daß das Schwingkreismodell des Moleküls zunächst an den Resonanzkurvenschreiber angekoppelt und die ungefähre Lage der Resonanzstellen sowie bei

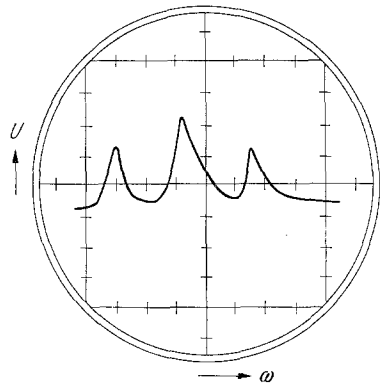


Fig. 3. Resonanzkurve des Schwingkreismodells des Allylmoleküls

Entartung die Multiplizität derselben durch Verstimmen festgestellt wird. Dann werden die Resonanzfrequenzen mit Meßsender, Impulzzähler und Oszillograph genau gemessen.

Um die Leistungsfähigkeit des Analogrechners zu zeigen, sind in folgender Tabelle für verschiedene Ketten- und Ringkohlenwasserstoffe die Meßwerte für die π -Energieniveaus (ρ -Werte) sowie für den gesamten Bindungsanteil der π -Elektronen zusammengestellt und mit den nach der einfachen Hückelschen Theorie berechneten Werten verglichen (Einheit β).

Tabelle

Stoff	Energieniveaus		Kopplungsenergie	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
Äthylen	- 0,995	- 1,000	1,99	2,00
	0,993	1,000	$\pm 0,06$	
Allyl	- 1,406	- 1,414	2,81	2,83
	0,001	0,000	$\pm 0,09$	
	1,420	1,414		
Hexatrien	- 1,788	- 1,802	6,92	6,99
	- 1,236	- 1,247	$\pm 0,18$	
	- 0,434	- 0,445		
	0,450	0,445		
	1,253	1,247		
	1,826	1,802		
Decapentaen	- 1,909	- 1,919	11,94	12,05
	- 1,670	- 1,682	$\pm 0,30$	
	- 1,297	- 1,310		
	- 0,819	- 0,831		
	- 0,274	- 0,285		
	0,293	0,285		
	0,835	0,831		
	1,319	1,310		
	1,699	1,682		
	1,943	1,919		
Cyclopentadienyl	- 1,998	- 2,000	5,96	5,85
	- 0,654	- 0,618	$\pm 0,15$	
	1,546	1,618		
Benzol	- 1,996	- 2,000	8,11	8,00
	- 1,030	- 1,000	$\pm 0,18$	
	0,943	1,000		
	1,984	2,000		
Cyclooctatetraen	- 1,996	- 2,000	9,65	9,66
	- 1,434	- 1,414	$\pm 0,24$	
	0,039	0,000		
	1,358	1,414		
	1,992	2,000		

Nach der Theorie ist ein Fehler von $\Delta \rho = \pm 0,03$ zu erwarten. Bei den Kettenkohlenwasserstoffen ist dies auch erfüllt. Bei Ringen treten größere Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten auf, bei verzweigten Systemen sind die Resonanzen noch stärker verschoben. Diese Abweichungen werden einerseits

durch die Kapazitäten der Bauelemente gegen Erde, andererseits durch die vernachlässigte Dämpfung hervorgerufen und wirken sich desto stärker aus, je komplizierter die Schwingkreise verkoppelt sind.

Die Verschiebung der Energieniveaus bei Änderung der Coulomb- und Resonanzintegrale an der Stelle eines Ringatoms, wie sie bei Ersatz eines Kohlenstoffatoms durch beispielsweise ein Stickstoffatom erfolgt, wurde mit dem Analogrechner für den Fall des Benzols (Übergang zum Pyridin) untersucht. Dazu wurden mit dem Gerät die Eigenwerte der Säkulargleichungen

$$\begin{vmatrix} \varrho + \frac{\Delta\alpha}{\beta_0} & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho \end{vmatrix} = 0 \quad (19)$$

$$\begin{vmatrix} \varrho & 1 + \frac{\Delta\beta}{\beta_0} & 0 & 0 & 0 & 1 + \frac{\Delta\beta}{\beta_0} \\ 1 + \frac{\Delta\beta}{\beta_0} & \varrho & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho & 1 \\ 1 + \frac{\Delta\beta}{\beta_0} & 0 & 0 & 0 & 1 & \varrho \end{vmatrix} = 0 \quad (20)$$

bestimmt. In den Fig. 4 und 5 sind die gemessenen Eigenwerte gegen die Änderungen $\frac{\Delta\alpha}{\beta_0}$ und $\frac{\Delta\beta}{\beta_0}$ aufgetragen.

Bei größeren Abweichungen von den berechneten Werten sind auch diese eingezeichnet. Die Unterschiede sind durch den relativ großen Fehler der Verstimmkapazitäten bedingt, und zwar sind sie bei den Ergebnissen für $\frac{\Delta\beta}{\beta_0}$ im Durchschnitt größer als für $\frac{\Delta\alpha}{\beta_0}$. Das ist durch das bei diesen Verstimnungen notwendige Kompensationsverfahren bedingt. Wenn man eine größere Genauigkeit benötigt, als mit dem Analogrechner zu erzielen ist, kann man die erhaltenen Werte als Näherungslösungen ansehen und nach den üblichen algebraischen Methoden verbessern.

Der Verlauf der Funktionen $\varrho \left(\frac{\Delta\alpha}{\beta_0} \right)$ und $\varrho \left(\frac{\Delta\beta}{\beta_0} \right)$ zeigt, daß eine Vergrößerung des absoluten Betrages der Resonanzintegrale für irgendein Atom im Ring eine

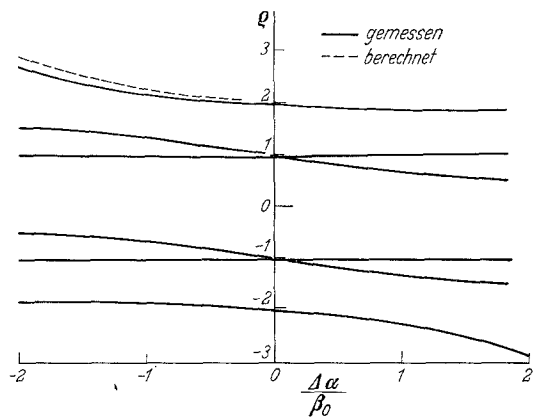


Fig. 4

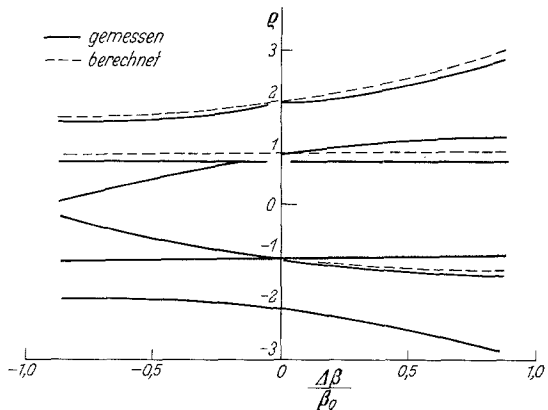


Fig. 5

Vergrößerung der Kopplungsenergie der π -Elektronen bewirkt und eine Verkleinerung entsprechend eine Verminderung. Das umgekehrte gilt für die Coulombintegrale. Da an der Stelle $\frac{\Delta\alpha}{\beta_0} = 0$ die Energieniveaus sich nur langsam mit $\frac{\Delta\alpha}{\beta_0}$ ändern und da $|\alpha| \ll |\beta_0|$ ist, wirken sich die Näherungen, die in der Hückel'schen Theorie bezüglich α gemacht werden, nur geringfügig aus.

Literatur

- [1] BODEWIG, E.: Matrix Calculus; Amsterdam: North Holl. Publ. 1956.
- [2] HARTMANN, H.: Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage; Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1954.
- [3] —, u. W. STÜRMER: Z. Naturforsch. **5** a 99, (1950).
- [4] HÜCKEL, E.: Grundzüge der Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen; Berlin: Verlag Chemie 1938.
- [5] HUGHES, R. H., and E. B. WILSON: Rev. sci. Instruments **18**, 103 (1947).
- [6] MANY, A., and S. MEIBOOM: Rev. sci. Instruments **18**, 831 (1947).
- [7] NEUMANN, A.: Diplomarbeit; Frankfurt a. M. 1960.
- [8] WILDE, H.: Frequenz **8**, 1 (1954).

(Eingegangen am 7. Dezember 1964)