

während der Entladung entstehen) und dem gasförmigen  $H_2$  (der ohne Entladung über der Kathode stehen gelassen wurde) wiederum in physikalisch-chemischen Arbeiten ein Analogon zu haben. Es können aus einer verdünnten Gasphase auf Metalle (als Beispiele sind Cu und Ni genannt) aufrallende H-Atome zu einer Hydridbildung führen, während die Metalle molekularem  $H_2$  gegenüber keinerlei Neigung zur Hydridbildung zeigen (s. Eucken<sup>12</sup> S. 1447).

Schließlich bildet noch der „Schwundeffekt“, das Verhalten bei ansteigender Kathodentemperatur, eine Differenzierung, die erst durch weitere Experimente geklärt werden kann. Während bei steigender Kathodentemperatur die Intensität der AlH- und AlD-Spektren ansteigt (bei AlH scheinbar in stärkerem Maße als bei AlD), sinkt sie bei den Spektren des CuH, CuD und BiH ab. Beim Wismut<sup>16</sup> sind die BiH-Banden bereits bei Wasserkühlung praktisch nicht mehr zu sehen, während sie bei Kühlung mit flüssiger Luft unter sonst gleichen Entladungsbedingungen (vor allem bei gleicher Menge von atomarem Bi und H und gleicher Belichtungszeit) stark hervortreten. Beim

<sup>16</sup> H. Schüler u. H. Haber, Z. Physik **112**, 614 [1939].

<sup>17</sup> Gauger u. Taylor, J. Amer. chem. Soc. **45**, 920 [1923]; v. Hemptinne, Z. physik. Chem. **27**, 429 [1898]; Nikitin, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **58**, 1081 [1926].

Kupfer ist die Schwächung des Hydridspektrums beim Übergang zur Wasserkühlung noch nicht merkbar, setzt aber ein, wenn die Kathode weniger gekühlt ist, das Cu der Kathode sich aber noch weiter unter Rotglut befindet. Hier sei nochmals auf die erwähnte Arbeit von E. Pietsch<sup>13</sup> hingewiesen, in der das Kupfer als besonders temperaturempfindlich bezeichnet und festgestellt wird, daß höhere Temperatur den Zerfall des CuH begünstigt bzw. dessen Entstehung hindert; auch bei Pt, Pd und Ni<sup>17</sup> wird verstärkter Zerfall der Oberflächenmoleküle mit wachsender Temperatur beobachtet.

Die hier diskutierten Befunde an Hohlkathoden werden dann erst ihren vollen Beitrag zum Studium von Oberflächenprozessen liefern können, wenn man sich darüber klar geworden ist, was der Zerstäubungs-Verdampfungs-Prozeß an der Kathode, der zwischen dem eigentlichen Oberflächenprozeß und der spektroskopischen Beobachtung immer eingeschaltet ist, für eine Rolle spielt. Die bisherigen Befunde am CuH deuten jedenfalls darauf hin, daß der Zerstäubungs-Verdampfungs-Prozeß auf die Untersuchung des Oberflächenprozesses nicht störend wirkt.

Abschließend möchte ich Hrn. Prof. Dr. Schüler danken für sein großes und förderndes Interesse an dieser Arbeit, für die großzügige Bereitstellung von Apparaturen sowie für die Möglichkeit, mich an seinen spektroskopischen Untersuchungen zu beteiligen.

## Ein einfaches Näherungsverfahren zur quantenmechanischen Behandlung der $\pi$ -Elektronensysteme aromatischer Kohlenwasserstoffe I

Von HERMANN HARTMANN

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **2a**, 259–262 [1947]; eingegangen am 18. November 1946)

Es wird ein quantenmechanisches Näherungsverfahren entwickelt, das die Wechselwirkungsenergie der  $\pi$ -Elektronen im Grundzustand aromatischer Kohlenwasserstoffe praktisch ohne Rechenarbeit aus der Strukturformel abzulesen gestattet. Die Resultate des Verfahrens sind im großen und ganzen ebenso gut mit der Erfahrung in Übereinstimmung, wie die Resultate des Slater-Paulingschen Verfahrens. Im Falle des Stoffpaares Anthracen-Phenanthren sind sie den Resultaten des Slater-Paulingschen Verfahrens überlegen. Mit Hilfe des Verfahrens lassen sich die Wechselwirkungsenergien der  $\pi$ -Elektronen für ganze Stoffklassen überblicken. Einige Beispiele hierzu werden mitgeteilt.

Bei der Behandlung der  $\pi$ -Elektronensysteme aromatischer Kohlenwasserstoffe mit dem Hückelschen<sup>1</sup> oder dem Slater-Paulingschen<sup>2</sup>

Näherungsverfahren treten, wenn es sich um große Moleküle handelt, rechnerische Schwierigkeiten auf. Wenn die Moleküle Symmetrie-Elemente besitzen, ist zwar mit gruppentheoretischen Methoden<sup>3</sup> eine

<sup>1</sup> E. Hückel, Z. Physik **70**, 204 [1931]. Hier ist das erste Hückelsche Verfahren gemeint, von dem sich die späteren Paulingschen Rechnungen nur formal unterscheiden.

<sup>2</sup> L. Pauling, J. chem. Physics **1**, 280 [1933].

<sup>3</sup> R. Mulliken, Physic. Rev. **43**, 279 [1933].



Reduktion der Säkularprobleme möglich. Häufig ist das aber nicht der Fall, so daß nur radikale Vernachlässigungen die Rechenarbeit in erträglichen Grenzen halten. Von diesen Vernachlässigungen ist die am meisten angewandte die Beschränkung auf die *nicht angeregten* Strukturen<sup>4</sup>. Die Auswirkung solcher Vernachlässigungen auf die Resultate ist schwer abzuschätzen<sup>5</sup>. Wir teilen deshalb hier ein Näherungsverfahren mit, das sich durch eine wesentlich größere Einfachheit und durch die konsequente Einführung der Vernachlässigungen von den bisher bekannten Verfahren unterscheidet.

Wir betrachten zunächst folgendes Problem:  $2n$  identische Atome mit je einem Valenzelektron seien auf einer Geraden in gleichen Abständen aufgereiht. Ist  $\psi_i$  die Eigenfunktion des Valenzelektrons im ungestörten  $i$ -ten Atom, so sind die Eigenfunktionen nullter Näherung unseres Problems alle von der Form wie z. B.

$$\psi_{\alpha\beta\dots\beta} = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \sum_P (-1)^P P \{ \alpha(1) \beta(2) \dots \beta(2n) \} \{ \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_{2n}(2n) \}.$$

Die Zahlen in den runden Klammern bedeuten die Spin- bzw. Ortskoordinaten der Elektronen, deren Nummern durch die Zahlen dargestellt werden. Die Summe geht über alle Permutationen  $P$  von  $2n$  Dingen.  $(-1)^P$  ist gleich  $+1$  ( $-1$ ), wenn  $P$  eine gerade (ungerade) Permutation ist. Die verschiedenen Eigenfunktionen nullter Näherung unterscheiden sich dadurch, daß die Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  in dem Produkt hinter  $P$  (und damit als Indizes an  $\Psi$ ) verschieden oft und in verschiedener Reihenfolge vorkommen. Dementsprechend gibt es  $2^{2n}$  Eigenfunktionen nullter Näherung.

Wegen der Orthogonalität der Spin-Eigenfunktionen zerfällt das Säkularproblem der Wechselwirkung der  $2n$  Atome, das zunächst vom Grad  $2^{2n}$  ist, in kleinere Probleme, deren jedes zu einem bestimmten Wert  $M_s$  der  $z$ -Komponente des Gesamtspins gehört. Die Energien der für Bindungsprobleme meist allein interessierenden Singulettzustände kommen (soweit sie bei diesem Verfahren überhaupt erhalten werden) alle in dem zu  $M_s = 0$  gehörenden Problem vor, das vom Grade  $(2n)!/(n!)^2$  ist. Zu diesem Problem gehören alle  $\Psi$ , die

<sup>4</sup> L. Pauling u. G. W. Wheland, J. chem. Physics **1**, 362 [1933].

<sup>5</sup> Vergl. E. Hückel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 752, 827 [1937].

gleich viele  $\alpha$  und  $\beta$  enthalten. Unter der üblichen Beschränkung auf Nachbarwechselwirkung und unter Vernachlässigung der Nichtorthogonalität der Ortseigenfunktionen  $\psi$  hat Bethe<sup>6</sup> das Problem gelöst. Er erhält für die Bindungsenergie des Grundzustandes

$$2n(C + [\ln 4 - 1]A) = 2n(C + 0,388A).$$

$C$  ist das Coulomb-Integral,  $A$  das Austausch-Integral zwischen zwei Nachbaratomen.

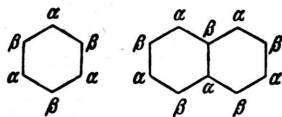
Die Bethesche Rechnung läßt sich bei großem  $n$  nicht auf andere Atomanordnungen verallgemeinern. Slater hat deshalb, um die Bindungsenergie zwei- und dreidimensionaler Metallgitter berechnen zu können, einen einfacheren Weg eingeschlagen<sup>7</sup>. Von den  $\Psi$ , die im Index gleichviele  $\alpha$  und  $\beta$  enthalten; liefern verschiedene im allgemeinen verschiedene Werte für die Diagonalelemente  $D = \int \Psi H \Psi d\tau$  des Hamilton-Operators  $H$ . Der tiefste  $D$ -Wert gehört zu der Funktion  $\Psi_{\alpha\alpha\beta\dots\beta}$ , bei der also die  $\alpha$  und  $\beta$  so verteilt sind, daß jeweils benachbarten Atomen verschiedene Spin-Eigenfunktionen zukommen. Diese Funktion kommt deshalb in der zum Grundzustand gehörigen Linearkombination mit dem größten Koeffizienten vor. Diese Tatsache dient Slater als Rechtfertigung dafür, daß er die übliche Störungsrechnung (erster Näherung) *nur* mit dieser einzigen Funktion ausführt und die übrigen zu  $M_s = 0$  gehörigen  $\Psi$  in einem zweiten Näherungsschritt berücksichtigt. Er erhält so für die Kette  $2n$  ( $C + 0,500A$ ), also einen Koeffizienten des Austausch-Integrals, der größer ist als der nach der Slater-Paulingschen Methode von Bethe gewonnene.

Ähnliche Verhältnisse wie bei der Kette liegen nun bei aromatischen Kohlenwasserstoffen vor, wo jedes C-Atom ein  $\pi$ -Elektron besitzt. Anstatt mit Hückel das Säkularproblem mit allen zu  $M_s = 0$  gehörigen  $\Psi$  zu lösen, rechnen wir — was bei den Verbindungen mit geradzahligem Ringen immer möglich ist — mit demjenigen  $\Psi$ , bei dem jeweils benachbarten Atomen verschiedene Spin-Eigenfunktionen zugeordnet sind, allein und berücksichtigen erst im zweiten Näherungsschritt die übrigen zu  $M_s = 0$  gehörigen Funktionen. Diese Funktion, die wir mit  $\Psi_0$  bezeichnen, liefert auch

<sup>6</sup> H. Bethe, Handbuch der Physik XXIV, 2. Teil.

<sup>7</sup> J. Slater, Physic. Rev. **35**, 509 [1930].

hier den niedrigsten  $D$ -Wert. Sie ist in leicht verständlicher Weise etwa für Benzol und Naphthalin durch



zu symbolisieren. Nach den bekannten Beziehungen der Störungstheorie<sup>8</sup> ist die Energiestörung bis zur zweiten Näherung

$$\Delta E = H_{00} + \sum_x \frac{H_{0x}^2}{H_{00} - H_{xx}}$$

Dabei bedeutet  $H_{ik} = \int \Psi_i H \Psi_k d\tau$  und die Summe geht über alle Zustände  $x$  außer  $\Psi_0$ . Eine triviale Diskussion der Integrale  $H_{ik}$  zeigt, daß  $H_{ik}$  nur dann von Null verschieden, und zwar gleich  $-A$  ist, wenn sich die Verteilung der Spinfunktionen in  $\Psi_k$  von der in  $\Psi_i$  nur dadurch unterscheidet, daß in  $\Psi_k$  zwei Atome mit in  $\Psi_i$  ungleichen Spinfunktionen diese vertauscht haben. Die Summe in der Beziehung für  $\Delta E$  ist also nur über solche  $x$  zu erstrecken, für die die  $\Psi_x$  sich von  $\Psi_0$  lediglich dadurch unterscheiden, daß zwei benachbarte ungleiche Spinfunktionen vertauscht sind. Gibt es im Molekül  $N$  Paare benachbarter C-Atome, so umfaßt die Summe  $N$  Glieder. Der Zähler der entsprechenden Summenglieder ist immer  $A^2$ . Für  $i = k$  wird  $H_{ii} = NC - v_i A$ . Dabei bedeutet  $v_i$  die Anzahl benachbarter gleicher Spinfunktionen in  $\Psi_i$ . Da nach Definition  $v_0 = 0$  ist, ist insbesondere  $H_{00} = NC$ . Die  $N$ , von  $\Psi_0$  aus durch Vertauschung benachbarter Spinfunktionen erreichbaren  $\Psi_x$  teilen wir in vier Klassen ein. Die erste Klasse umfaßt alle  $\Psi_x$ , die aus  $\Psi_0$  durch Vertauschung der Spinfunktionen zweier benachbarter Atome entstanden sind, von denen eines keinem weiteren C-Atom, das andere aber noch einem (und nur einem) weiteren C-Atom benachbart ist (Abb. 1a). Den Strich zwi-

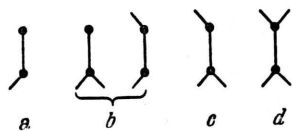


Abb. 1. Bindungstypen

schen den beiden entsprechenden Atomen in der Skelettformel des Moleküls nennen wir eine *Bin-*

*dung erster Art*. Für alle  $\Psi$ , die zur ersten Klasse gehören, ist  $H_{ii} = NC - A$ , also  $v_i = 1$ . Die Zahl der  $\Psi$  in der ersten Klasse ist gleich der Anzahl der Bindungen erster Art im Molekül:  $N_1$ . Von der Summe der Beziehung für  $\Delta E$  lautet also der Teil, der von den zur ersten Klasse gehörenden  $x$  herührt:  $N_1 A^2 / A = N_1 A$ . Führt man in ähnlicher Weise drei weitere Klassen von  $\Psi$  und entsprechend Abb. 1b, c, d, drei weitere Typen von *Bindungen* (zweiter, dritter, vierter Art) ein, so ergibt sich schließlich

$$\Delta E = NC + A \sum_{n=1}^4 \frac{N_n}{n}$$

wo allgemein  $N_n$  die Zahl Bindungen  $n$ -ter Art im Molekül ist. Für Naphthalin ist etwa  $N_1 = 0$ ,  $N_2 = 6$ ,  $N_3 = 4$ ,  $N_4 = 1$ ,  $N = 11$  und daher

$$\Delta E_{\text{Naphth.}} = 11C + \left(\frac{6}{2} + \frac{4}{3} + \frac{1}{4}\right)A = 11C + 4,58A.$$

Der Koeffizient des Austausch-Integrals, den wir mit  $\varrho$  bezeichnen, ist für eine Reihe von Verbindungen in Tabelle 1 enthalten. Außerdem enthält die Tabelle den Koeffizienten  $\varrho'$  des Austausch-Integrals, der sich bei Anwendung der Hückel-schen bzw. Slater-Paulingschen Methode auf dieselben Probleme ergibt. Da wegen der eingangs erwähnten großen rechnerischen Schwierigkeiten bisher überhaupt nur für zwei aromatische Moleküle (Benzol, Naphthalin) vollständige Rechnungen nach Hückel bzw. Slater-Pauling vorliegen, haben wir, um eine Vergleichsmöglichkeit zu schaffen, die unter Vernachlässigung angeregter Strukturen ermittelten  $\varrho'$ -Werte (nach einer Zusammenstellung von Wheland<sup>9</sup>) in unsere Tabelle aufgenommen. Der Vergleich der  $\varrho$ - mit den  $\varrho'$ -Werten

Stoff	$\varrho'$	$\varrho$
Benzol	2,61	3,00
Naphthalin	4,04	4,58
Biphenyl	4,87	5,58
symm. Diphenyläthylen	5,59	6,50
Terphenyl	7,09	8,17
Anthracen*	5,59	6,17
Phenanthren*	5,65	6,25

\*  $\varrho'$  — Werte von Wheland<sup>9</sup> abgeschätzt.

Tabelle 1. Koeffizient des Austausch-Integrals für eine Reihe von Verbindungen.

<sup>8</sup> Vergl. etwa W. Pauli, Handbuch der Physik XXIV, 1. Teil.

<sup>9</sup> G. W. Wheland, J. chem. Physics 3, 356 [1935].

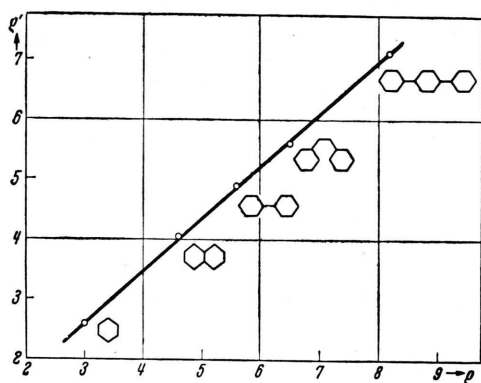


Abb. 2. Die Beziehung zwischen den Koeffizienten des Austauschintegrals.

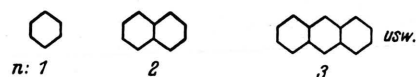
zeigt, daß die  $\rho$ -Werte durchweg höher sind, wie das nach dem Vergleich des Betheschen mit dem Slaterschen Resultat für die lineare Kette zu erwarten war. Trägt man aber die  $\rho$  gegen die  $\rho'$  auf (Abb. 2), so zeigt sich eine ausgezeichnete Proportionalität. Da der Wert des Austausch-Integrals sowieso nur empirisch zu bestimmen ist, sind also die Resultate der Anwendung unseres Verfahrens

im großen und ganzen ebensogut in Übereinstimmung mit der Erfahrung, wie die nach Slater-Pauling berechneten. Im Falle des Stoffpaares Anthracen — Phenanthren, wo wegen der Gleichheit der Anzahl der  $\sigma$ -Bindungen ein besonders sicherer Vergleich mit der Erfahrung möglich ist, zeigt sich sogar eine Überlegenheit unserer Resultate gegenüber denen nach Slater-Pauling. Die gemessene Differenz der  $\pi$ -Elektronen-Energien beträgt 0,24 [eV]<sup>10</sup>, nach Wheland ergibt sich 0,11 [eV], nach unserer Methode 0,13 [eV].

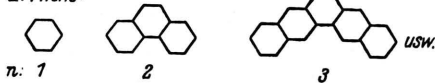
Unser Verfahren besitzt, soweit es sich um Kohlenwasserstoffe mit geradzahigen Ringen handelt, praktisch unbegrenzte Anwendbarkeit und führt selbst für die größten bekannten aromatischen Moleküle in Minuten zum Resultat. Seinen besonderen Wert erblicken wir darin, daß sich mit ihm die Energie des Grundzustandes für ganze Stoffklassen überblicken läßt (vergl. Tab. 2).

Über eine Anwendung des Verfahrens bei einer Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Redoxpotential und Struktur der Chinone wird an anderer Stelle berichtet.

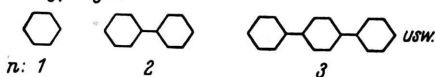
I. Acene:



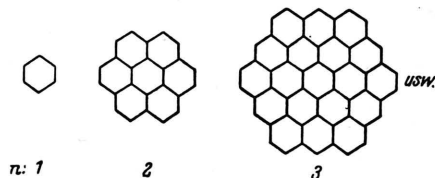
II. Phene:



III. Polyphenyle:



IV. Coronene:



$$\rho = \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}$$

$$Z = 2 + 4n$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{\rho}{Z} = 0,396$$

$$\rho = \frac{1}{6}n - \frac{1}{12}, n \geq 2$$

$$Z = -2 + 8n$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{\rho}{Z} = 0,396$$

$$\rho = \frac{3}{2}n + \frac{5}{2}$$

$$Z = 6n$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{\rho}{Z} = 0,431$$

$$\rho = \frac{3}{4}n^2 + \frac{1}{4}n + \frac{1}{2}$$

$$Z = 6n^2$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{\rho}{Z} = 0,375$$

Tab. 2. Beispiele für die Energie des Grundzustandes einiger Stoffklassen (Z: Zahl der Atome).

<sup>10</sup> Vergl. H. Hellmann, Quantenchemie, S. 164 [1937].