

Über elektrische Schwingkreismodelle für die π -Elektronensysteme ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von HERMANN HARTMANN und WILHELM STÜRMER

(Z. Naturforschg. 5 a, 99–100 [1950]; eingegangen am 16. Februar 1949)

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

Es werden Schwingkreismodelle angegeben, deren Säkulargleichungen mit denen formal identisch sind, die sich bei der Anwendung der Methode der Moleküleigenfunktionen auf das Problem der π -Elektronenzustände in Molekülen ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe ergeben. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die quantenmechanischen Säkularprobleme durch Messung der Eigenfrequenzen der Modelle zu bestimmen.

Mit Hilfe der Methode der Moleküleigenfunktionen¹ lassen sich die π -Elektronensysteme ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Weise behandeln, daß man die stationären Bewegungszustände (Quantenzustände) eines π -Elektrons im Feld des Molekülrumpfes und der übrigen π -Elektronen aufsucht und dann die erhaltenen Zustände unter Beachtung des Pauli-Prinzips mit den unterzubringenden Elektronen besetzt. Die stationären Bewegungszustände werden nach dem Variationsprinzip in Näherung ermittelt, indem man für die Eigenfunktionen Linearkombinationen der Atom- p -Eigenfunktionen ansetzt, deren Koeffizienten sich aus der Lösung der Extremwertaufgabe für das Variationsintegral ergeben. Die Lösbarkeitsbedingung für die Extremwertaufgabe liefert die Säkulargleichung

$$|a_{ik}| = 0$$

zur Bestimmung der Energiewerte, die zu den Linearkombinationen gehören. Wenn man die üblichen vereinfachenden Annahmen (nur Nachbarwechselwirkung, Gleichheit des Feldes bei allen Kohlenstoffatomen) macht, haben die Elemente a_{ik} der Säkulardeterminante einfache Werte. Es ist nämlich

$$a_{ik} = \varrho = \frac{E + \alpha}{\beta} \quad \text{für } i = k, \\ = 0 \text{ oder } 1 \quad \text{für } i \neq k.$$

Dabei ist E die Energie, und α und β sind zwei charakteristische Integrale. Die Verteilung der Zahlen 0 und 1 über die verschiedenen Stellen a_{ik} ($i \neq k$) der Säkulardeterminante hängt von der

¹ E. Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938.

Anordnung der Kohlenstoffatome im Molekül ab, und zwar ist $a_{ik} = 1$, wenn das i -te Atom und das k -te Atom benachbart sind, und es ist $a_{ik} = 0$, wenn das i -te und das k -te Atom nicht benachbart sind.

Die Lösung der Säkulargleichungen für große Moleküle ohne Symmetrieelemente, bei denen sich also auch durch Heranziehung gruppentheoretischer Hilfsmittel keine Vereinfachungen erzielen lassen, ist sehr zeitraubend². Wir haben deshalb versucht, die Lösung auf die Messung der Eigenfrequenzen geeigneter elektrischer Schwingkreismodelle zurückzuführen.

Es ist bekannt, daß die Berechnung der Eigenfrequenzen gekoppelter schwingungsfähiger Systeme ebenfalls auf Säkulargleichungen führt. Es war also eine allgemeine Vorschrift für den Aufbau eines elektrischen Schwingkreismodellsystems für ein gegebenes Molekül zu finden, mit der erreicht wird, daß die Säkulargleichungen für Molekül und Schwingkreissystem formal identisch werden.

Um in diesem Sinne korrespondierende Modelle zu bekommen, verfahren wir in folgender Weise:

Wir verwenden drei Typen von Schwingkreisen, die durch die Schaltbilder (Abb. 1) angegeben werden. I hat eine, II zwei und III drei „Anschlußstellen“ A. Die drei Typen von Schwingkreisen repräsentieren die drei Sorten von Kohlenstoffatomen, die je ein, je zwei oder je drei weitere Kohlenstoffatome als Nachbarn haben. Die Werte der Induktivität L und der Grundkapazität C sind beliebig, müssen aber natürlich für I, II, III dieselben sein.

² H. Hartmann, Z. Naturforschg. 3a, 29 [1948].



Man verbindet nun, um das Modell für ein bestimmtes Molekül zu bekommen, die Schwingkreise über die Anschlußstellen in der Weise, wie die von ihnen repräsentierten Atome im Molekül verbunden sind. So ergeben sich z. B. für Butadien und Naphthalin die Ersatzschaltbilder der Abb. 2.

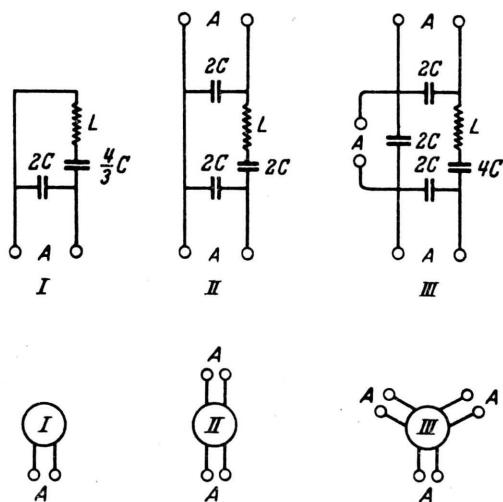


Abb. 1. Die drei verwendeten Schwingkreistypen.

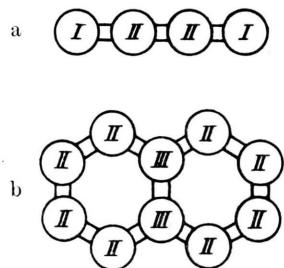


Abb. 2. Schaltschema des Butadiens (a) und des Naphthalins (b).

Bei der Betrachtung der Schaltbilder sieht man, daß die Schwingkreise wie die Kalotten der bekannten Stuartschen Modelle „zusammenzustekken“ sind.

Allgemein lautet dann, wovon man sich leicht überzeugen kann, die Säkulargleichung zur Bestimmung der Eigenfrequenzen ν des Schwingkreissystems

$$\begin{vmatrix} q' & 0,1 \\ 0,1 & q' \end{vmatrix} = 0$$

$$q' = 4 (4\pi^2 CL \nu^2 - 1)$$

Dabei sind die Zahlen 0 und 1 auf die Nicht-diagonalplätze gerade so verteilt, wie in dem entsprechenden quantenmechanischen Problem. Wir haben also nur

$$\varrho = \frac{E + a}{\beta} = q' = 4 (4\pi^2 CL \nu^2 - 1)$$

zu setzen, um aus den am Modell gemessenen Eigenfrequenzen die entsprechenden E -Werte berechnen zu können.

Die Messung der Amplituden in den einzelnen Kreisen liefert außerdem, worauf wir an dieser Stelle nicht näher eingehen wollen, die Linear-kombinationskoeffizienten der zu den E -Werten gehörenden Eigenfunktionen.

Der eine von uns (W.St.) hat auf Grund der hier mitgeteilten Überlegungen eine Schwingkreisrechenmaschine gebaut, über die er demnächst berichten wird.

Hrn. Prof. A. Magnus danken wir für das Interesse, das er diesen Untersuchungen entgegengebracht hat, und für seine tatkräftige Unterstützung.