

## Ringstrom bei cyclischen Polyenen mit alternierenden und ausgeglichenen Bindungsabständen

F. BAER \*, H. KUHN und W. REGEL

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

(Z. Naturforschg. **22 a**, 103–112 [1967]; eingegangen am 30. August 1966)

The ring current effect in NMR has generally been used to distinguish between equal and alternant bonds in cyclic  $\pi$ -electron systems, assuming a strong ring current in equal-bonds-hydrocarbons and no ring current in alternant-bonds-hydrocarbons. A calculation of the ring current is presented based on the one dimensional electron gas model. The effect of bond alternation is considered by a sine curve potential.

Proceeding from a model with equal bonds to a model with alternant bonds the ring current is strongly reduced in rings with more than 10 members; it is reduced by 24% and 51% only in 6 and 10 membered rings, respectively. In non-HÜCKEL type rings with 4 to 16 carbon atoms the ring current is directed opposite to the classical current and is strongest in cyclobutadiene. The contribution of the  $\pi$ -electrons to the susceptibility of these compounds is therefore paramagnetic and ring current shifts opposite to those in HÜCKEL rings are to be expected. These results are confirmed by the proton chemical shifts in the NMR spectrum of [16]-Annulene.

Das Verhalten eines  $\pi$ -Elektronensystems ist entscheidend davon abhängig, ob alternierende Einfach- und Doppelbindungen vorliegen oder ob die Bindungslängen ausgeglichen sind. Im Fall der offenkettigen Polyene wurde früher angenommen<sup>1</sup>, daß bei kurzen Ketten Bindungslängenalternanz auftritt und daß sich mit wachsender Kettengliederzahl die Bindungslängen zunehmend ausgleichen. Auf Grund des Elektronengasmodells wurde jedoch dann gezeigt<sup>2</sup>, daß die Alternanz von Einfach- und Doppelbindungen bis zu beliebigen Kettenlängen aufrechterhalten bleibt. Aus dem Ergebnis folgt sofort, daß auch bei cyclischen Polyenen mit  $4N$  Kohlenstoffatomen ( $N$ =ganze Zahl) unabhängig von der Ringgröße Bindungsalternanz anzunehmen ist. Im Fall der cyclischen Polyene mit  $(4N+2)$ -C-Atomen ist nach HÜCKEL Bindungslängenausgleich zu erwarten, nach dem erwähnten Ergebnis der Elektronengasmethode muß aber für sehr große Kettengliederzahl auch hier Bindungsalternanz auftreten, da ein unendlich langes offenkettiges Polyen und ein unendlich vielgliedriger Ring nicht zu unterscheiden sind.

Es muß also bei  $(4N+2)$ -gliedrigen Ringen mit wachsendem  $N$  ein Übergang vom Fall ausgeglichener Bindungslängen zum Fall alternierender Einfach- und Doppelbindungen stattfinden. Über die kritische Ringgliederzahl  $4N_{\text{krit}}+2$ , bei der dieser Übergang zu erwarten ist, herrschen Meinungsverschiedenheiten<sup>3</sup>. Nach unserem Ergebnis<sup>4</sup> ist  $N_{\text{krit}}>5$ , falls die Bindungslängenalternanz nicht durch sterische Einflüsse erzwungen wird.

Zur Überprüfung der theoretischen Aussagen ist es von Interesse, ein experimentelles Kriterium zu haben, das zwischen beiden Fällen zu unterscheiden erlaubt. Ein solches Kriterium stellt nach JACKMAN et al.<sup>5</sup> der Ringstromeffekt in der Protonenresonanz dar.

Bringt man ein cyclisches Polyen mit Bindungslängenausgleich in ein magnetisches Feld, so tritt ein Ringstrom auf. PAULING<sup>6</sup> hat die ungewöhnlich hohe Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität aromatischer Verbindungen durch diesen Ringstrom gedeutet. LONDON<sup>7a</sup> hat unter der Annahme, daß nur die  $\pi$ -Elektronen zum Ringstrom beitragen,

\* Chemisches Institut der Universität Marburg (Lahn).

<sup>1</sup> J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. London A **158**, 280 [1937]. — C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc. London A **169**, 413 [1939]; J. Chem. Phys. **7**, 1069 [1939]. — W. S. PENNEY, Proc. Roy. Soc. London A **158**, 306 [1937]. — R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **7**, 364 [1939].

<sup>2</sup> H. KUHN, Angew. Chem. **69**, 239 [1957]; **71**, 93 [1959]. — H. KUHN, W. HUBER u. F. BAER, Calcul des fonctions d'onde moléculaires, Edit. du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris 1958, S. 179.

<sup>3</sup> H. C. LONGUET-HIGGINS u. L. SALEM, Proc. Roy. Soc. London A **251**, 172 [1959]; ( $N_{\text{krit}}=4$  bis 8). — C. A. COULSON u.

W. T. DIXON, Tetrahedron **17**, 215 [1962]; ( $N_{\text{krit}}=1$ , d. h. Benzol einziges Annulen mit Bindungsausgleich). — M. J. S. DEWAR u. G. J. GLEICHER, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 685 [1965]; ( $N_{\text{krit}}=5$ ). — T. NAKAJIMA, Molecular Orbitals in Chemistry (herausgegeben von B. PULLMAN u. P. O. LÖWDIN), Academic Press, New York 1964, S. 466 ( $N_{\text{krit}}=1$ ).

<sup>4</sup> H. D. FÖRSTERLING u. H. KUHN, im Druck.

<sup>5</sup> L. M. JACKMAN, F. SONDHEIMER, Y. AMIEL, D. A. BEN-EFRAIM, Y. GAONI, R. WOLOVSKY u. A. A. BOTHNER-BY, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4307 [1962].

<sup>6</sup> L. PAULING, J. Chem. Phys. **4**, 673 [1936].

<sup>7a</sup> F. LONDON, J. Phys. Radium **8**, 397 [1937].



die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität von  $\pi$ -Elektronensystemen auf Grund einer erweiterten HMO-Theorie berechnet. Eine Verbesserung der LONDONSchen Theorie wurde von HOARAU<sup>7b</sup> vorgenommen, der berücksichtigt hat, daß das COULOMB-Integral  $\alpha$  und das Resonanzintegral  $\beta$  durch das Magnetfeld verändert werden, was von LONDON vernachlässigt worden war. Wie LONDON hat HOARAU für alle Bindungen dieselben  $\beta$ -Werte zugrunde gelegt, den Effekt der Bindungslängenunterschiede also nicht berücksichtigt. POPLÉ<sup>8</sup> hat die starke Verschiebung der PMR-Signale ringförmiger Verbindungen auf den Ringstrom zurückgeführt und diese Verschiebung wurde anschließend von verschiedenen Autoren<sup>9</sup> nach der LCAO-Methode im Falle von nicht verzweigten und verzweigten Elektronensystemen berechnet. In allen Untersuchungen wurden gleiche Bindungslängen vorausgesetzt. Der Fall alternierender Bindungslängen ist bisher noch nicht untersucht worden. In den erwähnten Arbeiten von JACKMAN wurde angenommen, daß bei alternierenden Bindungen der Ringstrom fehlt und aus dem Vorliegen eines Ringstroms somit auf Bindungslängenausgleich geschlossen werden kann.

An der Zulässigkeit dieser Annahme sind Zweifel geäußert worden<sup>10</sup> und selbst das Vorhandensein eines Ringstromes bei Bindungsausgleich ist in Frage gestellt worden<sup>11</sup>. Da die  $\pi$ -Elektronen auch bei Bindungsausgleich nicht frei entlang dem Ring beweglich sind, sondern im periodischen Potential der Atomrümpfe stehen, scheint kein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der  $\pi$ -Elektronen bei alternierenden und nichtalternierenden Bindungslängen zu bestehen.

Um das betrachtete Kriterium zu prüfen, wird im folgenden von einem  $\pi$ -Elektronen-Modell ausgegangen, das bei der Deutung der Lichtabsorption nichtcyclischer und cyclischer Polyene sehr gute Ergebnisse geliefert hat (Sinuskurvenpotential-Modell<sup>12</sup>). Es wird eine Einelektronnäherung zugrunde gelegt und angenommen, daß sich das herausgegriffene  $\pi$ -Elektron entlang dem Molekülgerüst des cyclischen Polyens in einem periodischen Potential be-

wegen kann. Für dieses Modell wird der Ringstrom im Magnetfeld berechnet<sup>13</sup>. Vorerst wird der einfache Fall eines Elektrons im konstanten Potential betrachtet.

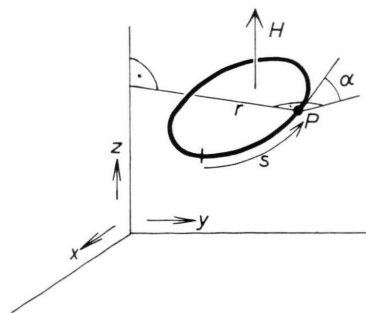
## A. Ringstrom eines auf geschlossener Bahn freibeweglichen Elektrons

### 1. Klassische Betrachtung

Wir betrachten zunächst den Fall eines Elektrons, das sich frei entlang einer geschlossenen Schleife bewegen kann. Bringen wir die Schleife in ein homogenes Magnetfeld  $H$ , so erfährt das Elektron eine Geschwindigkeitsänderung  $\Delta v$ . Zunächst sei die klassische Betrachtungsweise zugrunde gelegt. Das Magnetfeld werde langsam vom Wert 0 auf den Endwert  $H$  gebracht in einer Zeit, die groß ist gegen die Umlaufzeit des Elektrons. Man wendet das Induktionsgesetz an und berücksichtigt, daß die vom Elektron aufgenommene Energie als kinetische Energie auftritt. Für kleine Werte von  $H$  (für  $\Delta v/v \ll 1$ ) folgt dann

$$\Delta v = \frac{e_0}{m_0 c} \frac{F}{L} H.$$

$F$  ist die Fläche, die von der Projektion der Leiterschleife auf eine zu  $H$  senkrechte Ebene umschrieben wird, und  $L$  ist die Länge der Schleife.  $e_0$  ist die Elementarladung,  $m_0$  die Masse des Elektrons und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Die positive Umlaufrichtung ist gemäß Abb. 1 definiert. Der Anteil des be-



<sup>7b</sup> J. HOARAU, Ann. Chim. **1**, 544 [1956].

<sup>8</sup> J. A. POPLÉ, J. Chem. Phys. **24**, 1111 [1956].

<sup>9</sup> J. A. POPLÉ, Mol. Phys. **1**, 175 [1958]. — R. McWEENY, Mol. Phys. **1**, 311 [1958]. — G. G. HALL u. A. HARDISSON, Proc. Roy. Soc. London A **268**, 328 [1962]. — G. G. HALL, A. HARDISSON u. L. JACKMAN, Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 101 [1963]. — G. WAGNIÈRE u. M. GOUTERMAN, Mol. Phys. **5**, 621 [1962].

<sup>10</sup> E. HEILBRONNER, Vortrag an der GDCh-Hauptversammlung und Kekule-Feier, Bonn 1965.

<sup>11</sup> J. I. MUSER, J. Chem. Phys. **43**, 4081 [1965].

<sup>12</sup> H. KUHN, J. Chem. Phys. **17**, 1198 [1949]; Chimia **15**, 53 [1961]. — F. BAER, W. HUBER, G. HANDSCHIG, H. MARTIN u. H. KUHN, J. Chem. Phys. **32**, 470 [1960].

<sup>13</sup> Vorgetragen am 1. 4. 1966 auf der Tagung für theoretische Chemie in Zürich.

trachteten Elektrons zum Ringstrom ist gleich

$$J = -e_0 v = -e_0 \frac{v + \Delta v}{L}.$$

Darin ist  $v$  die Umlauffrequenz. Somit ist

$$J = -\frac{e_0 v}{L} - \frac{e_0^2}{m_0 c} \frac{F}{L^2} H. \quad (1)$$

Der gesamte Ringstrom  $J_{\text{ges}}$  setzt sich aus den Anteilen der Einzelelektronen zusammen. Sind  $K$  Elektronen vorhanden und kompensieren sich die vom Feld unabhängigen Anteile, so ist

$$J_{\text{ges}} = -\frac{e_0^2 H}{m_0 c} \frac{F}{L^2} K. \quad (2)$$

## 2. Wellenfunktion im feldfreien Fall

Bei der quantenmechanischen Betrachtung haben wir dem Elektron die normierte Wellenfunktion  $\psi$  zuzuschreiben, die in der Näherung des eindimensionalen Elektronengasmodells eine Funktion der Koordinate  $s$  ist, die entlang der Schleife führt (Abb. 1). Vor Einbringen in das Magnetfeld ist  $\psi(s)$  Eigenfunktion der Differentialgleichung

$$\mathcal{H}\psi = E\psi, \quad (3)$$

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d}{ds^2} + V(s). \quad (4)$$

Darin ist  $\mathcal{H}$  der HAMILTONSche Operator,  $E$  die Energie,  $\hbar = h/2\pi$  und  $h$  das PLANCKSche Wirkungsquantum. Im betrachteten Fall eines frei entlang der Schleife beweglichen Elektrons ist die potentielle Energie  $V(s) = 0$ . Es ergeben sich in diesem Fall in bekannter Weise Lösungen für  $\psi = \psi_n$ ,  $E = E_n$  mit  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  und

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m_0 L^2} n^2, \quad \psi_n = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{2\pi i n s/L}. \quad (5)$$

## 3. Wellenfunktion und Ringstrom im Magnetfeld für Elektron auf Kreisbahn

Im Magnetfeld gilt an Stelle von (3) die Gleichung

$$(\mathcal{H} + \mathcal{H}') \psi = E \psi. \quad (6)$$

Im Spezialfall eines Kreises (Radius  $R$ ) ist

$$\mathcal{H}' = \frac{\hbar e_0}{m_0 c} \frac{1}{i} \frac{RH}{2} \frac{d}{ds} \quad (7)$$

wie in Abschnitt 4 noch näher begründet wird. Darin ist  $\mathcal{H}'$  der feldabhängige Anteil des HAMILTONSchen Operators. Die Eigenfunktionen  $\psi = \psi_n$  von (6)

stimmen mit den Eigenfunktionen von (3) exakt überein; nur die dazugehörigen Eigenwerte  $E = E_n$  sind verschieden:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m_0 L^2} n^2 - \frac{e_0 h}{m_0 c} \frac{R}{L} H n, \quad (8)$$

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{2\pi i n s/L}.$$

Der Strom  $J$  ergibt sich, wie in Abschnitt 4 näher begründet wird, aus der Wellenfunktion  $\psi$  und der konjugiert komplexen Funktion  $\psi^*$  nach

$$J = -\frac{e_0 \hbar}{2m_0 i} \left( \psi^* \frac{d\psi}{ds} - \psi \frac{d\psi^*}{ds} \right) - \frac{e_0^2 H R}{2m_0 c} \psi \psi^*. \quad (9)$$

Durch Einsetzen von (8) in (9) folgt sofort

$$J = -\frac{e_0 h}{L^2 m_0} n - \frac{e_0^2 H}{4\pi c m_0}. \quad (10)$$

Setzt man in der klassisch gewonnenen Gl. (1) für den Kreis  $F/L^2 = R^2 \pi / (4 R^2 \pi^2) = 1/(4\pi)$  und berücksichtigt man, daß ein Elektron mit der Quantenzahl  $n$  die Wellenlänge  $\lambda = L/n$ , also die Geschwindigkeit  $v = h/(m_0 \lambda) = h n / (m_0 L)$  hat, so ergibt sich aus (1) eine Beziehung, die mit (10) exakt übereinstimmt.

## 4. Wellenfunktion und Ringstrom im Magnetfeld für Elektron auf beliebiger geschlossener Schleife

Die SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Elektron im Potential  $V(x, y, z)$  im Magnetfeld lautet<sup>14</sup>

$$\frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e_0}{c} \mathfrak{A} \right)^2 \psi + V \psi = E \psi. \quad (12)$$

Die Größe  $\nabla = \left\{ \frac{\partial}{\partial x}; \frac{\partial}{\partial y}; \frac{\partial}{\partial z} \right\}$  stellt den NABLA-Operator dar;  $\mathfrak{A}$  ist das Vektorpotential. Im Falle eines homogenen Magnetfeldes ist es gegeben durch

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{S} \times \frac{\mathbf{r}}{2}. \quad (13)$$

$\mathfrak{S}$  ist das Magnetfeld und  $\mathbf{r}$  der Ortsvektor.

Multipliziert man den Klammerausdruck in Gl. (12) aus, so ergibt sich

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + \frac{\hbar e_0}{m_0 c} \frac{1}{i} \mathfrak{A} \nabla \psi + \frac{e_0^2}{c^2} \mathfrak{A}^2 \psi + V \psi = E \psi. \quad (14)$$

Bei der Berechnung der Wellenfunktionen in der 1. Näherung ist das quadratische Glied in Gl. (14) zu

<sup>14</sup> C. P. SLICHTER, Principles of Magnetic Resonance, Harper & Row, New York, Evanston, London 1963, S. 72 u. 73.

vernachlässigen<sup>14</sup> und es folgt

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\psi + \frac{\hbar e_0}{m_0 c} \frac{1}{i} \mathfrak{U} \nabla \psi + V\psi = E\psi. \quad (15)$$

Im eindimensionalen Fall ist  $\psi$  nur eine Funktion der Koordinate  $s$  (Abb. 1), der Operator  $\nabla^2$  vereinfacht sich zu  $d^2/ds^2$ , und an Stelle von  $\mathfrak{U}$  ist die Projektion von  $\mathfrak{U}$  auf die Richtung der Bahn im betrachteten Punkt P der Schleife einzusetzen. Es folgt

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{ds^2} \psi + \frac{\hbar e_0}{m_0 c} \frac{1}{i} \frac{H}{2} r \cos \alpha \frac{d}{ds} \psi + V\psi = E\psi. \quad (16)$$

Darin ist  $r$  der Abstand des Punkts P von der  $z$ -Achse und  $\alpha$  der Winkel zwischen der Richtung der Tangente an die Schleife im Punkt P und der Richtung der Senkrechten auf  $r$  in der  $xy$ -Ebene (Abb. 1). In (6) ist somit zu setzen

$$\mathcal{H}' = \frac{\hbar e_0}{m_0 c} \frac{1}{i} \frac{H}{2} r \cos \alpha \frac{d}{ds}. \quad (17)$$

Bewegt sich das Elektron auf einem Kreis (Radius  $R$ ) in der  $xy$ -Ebene, dessen Mittelpunkt im Ursprung des Koordinatensystems liegt, so ist für jeden Punkt der Bahn  $r=R$  und  $\alpha=0$ . Damit geht (17) in die zu begründende Beziehung (7) über.

Für die Stromdichte  $j$  im Fall eines Elektrons im Potential  $V(x, y, z)$  im Magnetfeld gilt die Beziehung<sup>14</sup>

$$j = -\frac{e_0 \hbar}{2m_0 i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e_0^2 \mathfrak{U}}{m_0 c} \psi \psi^*. \quad (18)$$

Im eindimensionalen Fall vereinfacht sich der Operator  $\nabla$  zu  $d/ds$ ,  $\mathfrak{U}$  ist wiederum durch die Projektion von  $\mathfrak{U}$  auf die Richtung der Bahn in P zu ersetzen, und an Stelle der Stromdichte  $j$  erhält man die Größe  $J$ :

$$J = -\frac{e_0 \hbar}{2m_0 i} \left( \psi^* \frac{d\psi}{ds} - \psi \frac{d\psi^*}{ds} \right) - \frac{e_0^2 \frac{1}{2} H r \cos \alpha}{m_0 c} \psi \psi^*. \quad (19)$$

Im Fall einer Kreisbahn in der  $xy$ -Ebene mit Mittelpunkt im Ursprung des Koordinatensystems ist wiederum  $r=R$  und  $\alpha=0$  zu setzen und die Beziehung geht in den zu begründenden Ausdruck (9) über.

In dem hier untersuchten allgemeinen Fall einer beliebig geformten geschlossenen Leiterschleife kann aus der Beziehung (6) (17) für jeden Quantenzustand  $\psi(s)$  und damit nach (19)  $J$  berechnet werden. Bei Vernachlässigung der in  $H$  quadratischen

und höheren Glieder erhält man die Beziehung

$$J = -\frac{e_0 \hbar}{L^2 m_0} n - \frac{e_0^2 H}{c m_0} \frac{F}{L^2}, \quad (20)$$

die mit dem klassischen Ausdruck (1) übereinstimmt, wenn darin wiederum  $v = \hbar n / (m_0 L)$  gesetzt wird.

### 5. Ringströme in cyclischen Polyenen mit $(4N+2)$ Kettengliedern bei Bindungslängenausgleich

Wir betrachten zunächst die Ringströme für den Fall des Bindungslängenausgleichs. Vereinfachend werden vorerst die  $\pi$ -Elektronenzustände durch die in Abschnitt A 3 und A 4 wiedergegebenen Zustände eines Elektrons im konstanten Potential  $V(s) = 0$  beschrieben. In Abschnitt B 4 wird die Betrachtung unter Berücksichtigung der Periodizität des Potentials der Atomrümpfe verfeinert. Es sind  $K = (4N+2)$   $\pi$ -Elektronen vorhanden; die Zustände mit  $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N$  sind mit je zwei Elektronen besetzt, die übrigen Zustände leer. In der Summe  $J_{\text{ges}}$  der Ringströme aller besetzten Zustände heben sich die vom Magnetfeld unabhängigen Summanden in (19) weg und man erhält eine Beziehung, die mit (2) übereinstimmt. In Tab. 3, Kolonne 2, sind für verschiedene Ringströme die Beträge von  $J_{\text{ges}}$  [in Vielfachen von  $e_0^2 H / (4\pi m_0 c)$ ] zusammengestellt, die sich aus (2) ergeben, falls das Molekül vereinfachend als kreisförmig betrachtet und  $F/L^2$  somit gleich  $1/4\pi$  gesetzt wird. Der Faktor  $e_0^2 H / (4\pi m_0 c)$  hat bei einem Feld  $H = 14\,000$  Gauß den Wert  $9,406$  e.s.E./sec.

## B. Ringstrom eines auf geschlossener Bahn im Sinuswellen-Potential beweglichen Elektrons

### 1. Wellenfunktion im feldfreien Fall

In der Näherung des eindimensionalen Elektronengasmodells wird der Bindungslängenalternanz durch Einführen eines Sinuswellen-Potentials Rechnung getragen<sup>12</sup>. An den Doppelbindungen sind Wellentäler und an den Einfachbindungen Wellenberge. Man setzt also

$$V(s) = V_0 \cos \frac{2\pi}{L} m s, \quad (21)$$

falls  $m$  die Zahl der Doppelbindungen ist und die Koordinate  $s$  so definiert wird, daß der Punkt  $s=0$  in die Mitte einer Einfachbindung fällt. Bei Bindungslängenalternanz (Einfachbindungslängen  $1,47$  Å, Doppelbindungslängen  $1,33$  Å) ist  $V_0 = 2,4$  eV zu setzen. Mit diesem Wert werden die Spektren der



offenkettigen Polyene auf Grund des Modells quantitativ beschrieben. Die Lösungen von (3) mit (21) lassen sich als FOURIER-Reihen darstellen, die entweder nur  $\cos$ -Funktionen ( $\psi = \psi_{k \cos}^{(0)}$ ) oder nur  $\sin$ -Funktionen ( $\psi = \psi_{k \sin}^{(0)}$ ) enthalten.

$$\psi_{k \cos}^{(0)} = \sum_{\nu=0}^{\infty} C_{\nu k} \cos \frac{2\pi}{L} \nu s, \quad (22)$$

$$\psi_{k \sin}^{(0)} = \sum_{\nu=1}^{\infty} S_{\nu k} \sin \frac{2\pi}{L} \nu s. \quad (23)$$

Für die Koeffizienten  $C_{\nu k}$  lautet die Normierungsbedingung

$$L \cdot C_{0k}^2 + \frac{L}{2} \sum_{\nu=1}^{\infty} C_{\nu k}^2 = 1 \quad (24)$$

und für die Koeffizienten  $S_{\nu k}$  gilt

$$\frac{L}{2} \sum_{\nu=1}^{\infty} S_{\nu k}^2 = 1. \quad (25)$$

Die Berechnung der reellen Koeffizienten  $C_{\nu k}$  bzw.  $S_{\nu k}$  wird im Anhang beschrieben. In allen untersuchten Fällen sind nur zwei bis vier Glieder zu berücksichtigen, weil die meisten Koeffizienten gleich Null sind und die Reihen rasch konvergieren.

## 2. Wellenfunktion und Ringstrom im Magnetfeld für Elektronen auf beliebiger geschlossener Schleife

Die Änderungen der Energien der  $\pi$ -Elektronen beim Einschalten eines äußeren Magnetfeldes sind für alle realisierbaren Feldstärken sehr klein gegenüber dem Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand des betrachteten Moleküls. Die Wirkung des äußeren Magnetfeldes kann daher als kleine Störung betrachtet und durch eine Störungsrechnung 1. Näherung beschrieben werden. Es kann also für die Wellenfunktion  $\psi = \psi_k$  des Zustandes  $k$  im Magnetfeld geschrieben werden

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{\infty} \frac{A_{lk}}{E_k - E_l} \psi_l^{(0)}. \quad (26)$$

$\psi_k^{(0)}$  ist die Wellenfunktion des  $\pi$ -Elektronenzustandes  $k$  ohne Magnetfeld,  $E_k$  die Energie dieses Zustandes und das Matrixelement  $A_{lk}$  des Störoperators ist gegeben durch

$$\begin{aligned} A_{lk} &= \int_0^L \psi_l^{(0)*} \mathcal{H}' \psi_k^{(0)} ds \\ &= \frac{\hbar e_0}{m_0 c} \cdot \frac{1}{i} \frac{RH}{2} r \cos \alpha \int_0^L \psi_l^{(0)*} \frac{d}{ds} \psi_k^{(0)} ds. \end{aligned} \quad (27)$$

Gehört  $\psi_k^{(0)}$  zu einem nicht entarteten Zustand, dann ist  $\psi_k^{(0)}$  reell und durch (22) oder (23) gegeben. Falls zusätzlich eine kreisförmige Schleife vorliegt, ergibt sich für  $A_{lk}$  die einfache Beziehung

$$A_{lk} = \pm \frac{\hbar e_0}{m_0 c} \cdot \frac{1}{i} \frac{RH}{2} \pi \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu C_{\nu k} S_{\nu l}. \quad (28)$$

In (28) ist für den Fall  $\psi_k^{(0)} = \psi_{k \cos}^{(0)}$  das  $-$ -Zeichen für den Fall  $\psi_k^{(0)} = \psi_{k \sin}^{(0)}$  das  $+$ -Zeichen zu wählen.

Im Bereich  $V_0 < 10$  eV ist nur eines der durch (28) gegebenen Matrixelemente  $A_{lk}$  des Störoperators wesentlich von Null verschieden, die anderen Matrixelemente sind gleich Null oder vernachlässigbar klein. In der Summe in (28) ist daher hier nur ein Summand zu berücksichtigen. Bei beliebig geformter Schleife ist  $A_{lk}$  numerisch zu berechnen.

Gehört  $\psi_k$  zu einem bei fehlender Störung durch das äußere Magnetfeld entarteten Zustand, liegen also  $\psi_{k \cos}^{(0)}$  und  $\psi_{k \sin}^{(0)}$  bei der gleichen Energie, dann ist für  $\psi_k^{(0)}$  die Linearkombination

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{k \cos}^{(0)} + i \psi_{k \sin}^{(0)}) \quad (29)$$

$$\text{bzw.} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{k \cos}^{(0)} - i \psi_{k \sin}^{(0)}) \quad (30)$$

einzusetzen. Daß (29) bzw. (30) richtige Linearkombinationen darstellen, folgt daraus, daß der Störoperator rein imaginär ist<sup>15</sup>.

Hat  $\psi_k^{(0)}$  die Form (29), dann kommen bei kreisförmiger Schleife in der Summe in (26) nur solche Summanden vor, bei denen  $\psi_l^{(0)}$  die Form (30) besitzt, da die Matrixelemente  $A_{lk}$  der anderen Summanden verschwinden. Entsprechendes gilt für den Fall, daß  $\psi_k^{(0)}$  durch (30) gegeben ist. Für die nicht verschwindenden Matrixelemente gilt die Beziehung

$$A_{lk} = \pm \frac{\hbar e_0}{m_0 c} \cdot \frac{RH}{2} \pi \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu (C_{\nu l} S_{\nu k} - C_{\nu k} S_{\nu l}). \quad (31)$$

Das  $+$ -Zeichen gilt, falls  $\psi_k^{(0)}$  die Form (29) hat, im anderen Fall das  $-$ -Zeichen. Auch hier ist der Beitrag von nur einem Summanden in Gl. (26) von Bedeutung.

Zur Berechnung des Ringstromes des Zustandes  $k$  ist die gestörte Wellenfunktion  $\psi_k$  gemäß (26) in die Beziehung (19) für den Ringstrom einzusetzen. Vernachlässigt man die Glieder, die in  $H$  quadratisch

<sup>15</sup> W. DÖRING, Einführung in die Quantenmechanik, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1955, S. 110.

sind, so gelangt man zu der Beziehung

$$J = - \frac{\hbar e_0}{2 m_0 i} \left( \psi_k^{(0)*} \frac{d\psi_k^{(0)}}{ds} - \psi_k^{(0)} \frac{d\psi_k^{(0)*}}{ds} \right) - \frac{\hbar e_0}{2 m_0 i} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{A l k}{E_k - E_l} \left( \psi_k^{(0)*} \frac{d\psi_l^{(0)}}{ds} + \psi_l^{(0)*} \frac{d\psi_k^{(0)}}{ds} - \psi_k^{(0)} \frac{d\psi_l^{(0)*}}{ds} - \psi_l^{(0)} \frac{d\psi_k^{(0)*}}{ds} \right) \quad (32) - \frac{e_0^2}{m_0 c} \frac{H}{2} r \cos \alpha \psi_k^* \psi_k.$$

Der erste Term in (32) verschwindet bei nicht entarteten Zuständen, da  $\psi_k^{(0)}$  in diesem Fall reell ist. Bei entarteten Zuständen liefert dieser Term mit jeder der beiden zur selben Energie gehörigen Wellenfunktionen einen Anteil zum Ringstrom vom gleichen Betrag, aber entgegengesetztem Vorzeichen. Im Gesamtstrom  $J_{\text{ges}}$  heben sich diese Anteile daher weg, wenn beide Zustände voll besetzt sind.

### 3. Ringstrom in cyclischen Polyenen bei Bindungslängenalternanz

In der in Abschnitt B 2 beschriebenen Weise wurde für die Reihe der cyclischen Polyene der Ringstrom im Magnetfeld für verschiedene Werte von  $V_0$  berechnet. Im folgenden werden die Ergebnisse bei Annahme kreisförmiger Moleküle gegeben; über die Ergebnisse bei beliebiger Molekülform wird in einer anschließenden Arbeit berichtet. Zwischen dem Verhalten HÜCKELScher und nicht-HÜCKELScher Ringe ist ein grundsätzlicher Unterschied.

- a) Einfluß der Bindungslängenalternanz auf den Ringstrom von cyclischen Polyenen bei Ringen mit  $4N+2$  Gliedern

Der Fall HÜCKELScher Ringe sei an den Beispielen  $m=3$  (Benzol) und  $m=9$  ([18]-Annulen) erläutert. Die Elektronenzustände sind nach steigender Energie fortlaufend mit  $k=1, 2, 3, \dots$  numeriert. In Tab. 1 sind die Ringströme  $J_k$  [in Vielfachen von  $e_0^2 H / (4 \pi m_0 c)$ ] der besetzten Zustände und die Gesamtströme  $J_{\text{ges}}$  dieser Verbindungen für vier Werte von  $V_0$  angegeben.

Der zweite Term in Gl. (32) liefert einen mit  $V_0$  zunehmenden positiven Beitrag zum Strom des betrachteten Zustandes („paramagnetischer Strom“), der im Falle der Zustände 8 und 9 beim [18]-Annulen den stets negativen Anteil des dritten Terms überwiegt. Der diesem Zustand zuzuschreibende Ringstrom wirkt daher paramagnetisch.

$m=3$	$V_0=0\text{eV}$	$V_0=1,2\text{eV}$	$V_0=2,4\text{eV}$	$V_0=3,6\text{eV}$
$J_1$	— 2,00	— 1,99	— 1,94	— 1,87
$J_2+J_3$	— 4,00	— 3,60	— 2,60	— 1,46
$J_{\text{ges}}$	— 6,00	— 5,59	— 4,54	— 3,33
$m=9$	$V_0=0\text{eV}$	$V_0=1,2\text{eV}$	$V_0=2,4\text{eV}$	$V_0=3,6\text{eV}$
$J_1$	— 2,0	— 1,99	— 1,94	— 1,87
$J_2+J_3$	— 4,0	— 3,97	— 3,84	— 3,65
$J_4+J_5$	— 4,0	— 3,93	— 3,64	— 3,26
$J_6+J_7$	— 4,0	— 3,60	— 2,60	— 1,46
$J_8+J_9$	— 4,0	+ 3,47	+ 9,40	+ 9,69
$J_{\text{ges}}$	— 18,0	— 10,02	— 2,62	— 0,55

Tab. 1. Ringstrom  $J_k$  der besetzten  $\pi$ -Elektronenzustände und Gesamtstrom [in Vielfachen von  $e_0^2 H / (4 \pi m_0 c)$ ] für  $m=3$  (Benzol) und  $m=9$  ([18]-Annulen) für verschiedene Werte von  $V_0$  (Amplitude des Sinuskurvenpotentials).

$m=2$	$V_0=1,2\text{eV}$	$V_0=2,4\text{eV}$	$V_0=3,6\text{eV}$
$J_1$	— 1,99	— 1,94	— 1,87
$J_2$	+ 30,13	+ 14,32	+ 9,16
$J_{\text{ges}}$	+ 28,14	+ 12,38	+ 7,29
$m=8$			
$J_1$	— 1,99	— 1,94	— 1,87
$J_2+J_3$	— 3,95	— 3,83	— 3,63
$J_4+J_5$	— 3,88	— 3,53	— 3,04
$J_6+J_7$	— 3,08	— 1,13	+ 0,63
$J_8$	+ 30,13	+ 14,32	+ 9,16
$J_{\text{ges}}$	+ 17,23	+ 3,89	+ 1,25

Tab. 2. Ringströme, entsprechend Tab. 1, für Cyclobutadien und [16]-Annulen.

$m$	$J_{\text{ges}}$ bei $V_0=0\text{eV}$	$J_{\text{ges}}$ bei $V_0=1,2\text{eV}$	$J_{\text{ges}}$ bei $V_0=2,4\text{eV}$	$J_{\text{ges}}$ bei $V_0=3,6\text{eV}$
2	—	+ 28,14	+ 12,38	+ 7,29
3	— 6,00	— 5,59	— 4,54	— 3,33
4	—	+ 24,26	+ 8,85	+ 4,24
5	— 10,00	— 8,16	— 4,88	— 2,40
6	—	+ 20,92	+ 6,00	+ 2,30
7	— 14,00	— 9,61	— 3,87	— 1,25
8	—	+ 17,23	+ 3,89	+ 1,25
9	— 18,00	— 10,02	— 2,62	— 0,55

Tab. 3. Ringstrom  $J_{\text{ges}}$  [in Vielfachen von  $e_0^2 H / (4 \pi m_0 c)$ ] der  $\pi$ -Elektronen für Annulene mit  $m=2$  bis  $m=9$  Doppelbindungen für verschiedene Werte von  $V_0$  ( $V_0=0$  bei ausgeglichenen Bindungen,  $V_0=2,4\text{eV}$  bei alternierenden Bindungen mit dem Bindungslängenunterschied 0,14 Å).

Einer Alternanz von Einfachbindungen (Bindungslänge 1,47 Å) und Doppelbindungen (Bindungslänge 1,33 Å) entspricht nach Abschnitt B 1 der Wert  $V_0 = 2,4$  eV. Bei diesem Wert ist im Fall  $m = 3$  bzw.  $m = 9$  der Gesamtstrom  $J_{\text{ges}}$  76% bzw. 15% des Wertes bei  $V_0 = 0$ . Während also bei Benzol der Ringstrom nur unwesentlich verschieden wäre, wenn Bindungsalternanz an Stelle des Bindungsausgleichs vorliegen würde, müßte bei vielgliedrigen cyclischen Polyenen mit  $4N + 2$  Elektronen der Ringstrom im Fall von Bindungsalternanz wesentlich kleiner sein als im Fall von Bindungsausgleich. Bei großer Ringgliederzahl kann also das Auftreten eines Ringstromeffekts im NMR-Spektrum als Kriterium dafür betrachtet werden, daß Bindungsausgleich vorliegt, wie es JACKMAN et al. angenommen haben, doch ist das Kriterium von JACKMAN bei kleiner Ringgliederzahl nicht mehr brauchbar.

#### b) Ringstrom bei cyclischen Polyenen mit $4N$ Gliedern

Als Beispiele für nicht-HÜCKELSche Ringe sind die Fälle  $m = 2$  (Cyclobutadien) und  $m = 8$  ([16]-Annulen) betrachtet. Die Ringströme  $J_k$  der besetzten Zustände und die Gesamtströme  $J_{\text{ges}}$  sind in Tab. 2 für verschiedene  $V_0$ -Werte aufgeführt.

Die Ringströme zeigen dasselbe Verhalten wie bei den HÜCKELSchen Ringen mit Ausnahme des Ringstromes des obersten besetzten Zustandes. Bei HÜCKELSchen Ringen ist dieser Zustand bei Fehlen des Magnetfeldes entartet. Bei nicht-HÜCKELSchen Ringen ist er nicht entartet, weil auf jede Doppelbindung ein Wellenbauch, auf jede Einfachbindung ein Wellenknoten fällt, während im nächsten Zustand die Wellenknoten auf die Doppelbindungen, die Wellenbäuche auf die Einfachbindungen fallen. Dadurch ist jener Zustand energieärmer als dieser. Da die Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen jedoch nur klein ist, ist im Magnetfeld praktisch allein die Störung des obersten besetzten durch den untersten unbesetzten Zustand maßgebend, und der Beitrag des zweiten Summanden in (32) ist daher besonders groß. Der oberste besetzte Zustand liefert daher einen paramagnetisch wirkenden Anteil zum Gesamtstrom, der in den hier betrachteten Fällen die Stromanteile der übrigen besetzten Zustände überwiegt. Der von den  $\pi$ -Elektronen herrührende Anteil der magnetischen Suszeptibilität sollte bei diesen Verbindungen daher paramagnetisch sein. Dieser Paramagnetismus kommt anschaulich dadurch

zustande, daß im Magnetfeld durch Vermischen der betrachteten zwei Wellenfunktionen eine Funktion resultiert, die einem Elektron zuzuschreiben ist, das so umläuft, daß ein energieärmerer Zustand resultiert (Variationsprinzip), also so, daß der Ring in ein inhomogenes Magnetfeld hineingezogen würde.

Der nach Tab. 2 erwartete besonders starke VAN VLECKSche Paramagnetismus von Cyclobutadien ist noch nicht nachgewiesen, und eine Suszeptibilitätsmessung wäre in diesem Fall von großem Interesse. Dagegen liegen NMR-Messungen beim [16]-Annulen vor<sup>16</sup>. In dem bei tiefer Temperatur aufgenommenen NMR-Spektrum findet sich das Resonanzsignal der inneren Protonen bei  $\tau = -0,43$  ppm und dasjenige der äußeren Protonen bei  $\tau = 4,60$  ppm. Im Fall des [16]-Annulens wird also im Gegensatz zu den bisher NMR-spektroskopisch untersuchten HÜCKELSchen Ringen das äußere Magnetfeld durch das Ringstromfeld am Ort der inneren Protonen verstärkt, am Ort der äußeren Protonen geschwächt. Damit wird die Voraussage der hier gegebenen Theorie bestätigt.

In Tab. 3 sind die Werte der Gesamtströme für die cyclischen Polyene mit 2 bis 9 Doppelbindungen zusammengestellt.

#### 4. Ringstrom im cyclischen Polyen mit $(4N + 2)$ Kohlenstoffatomen bei Bindungslängenausgleich unter Berücksichtigung des Rumpfpotentials

In Abschnitt A 5 wurde zunächst angenommen, daß im Fall von Bindungslängenausgleich das  $\pi$ -Elektron entlang dem Molekülgerüst frei beweglich sei. Auf Grund des Ergebnisses von Abschnitt B 3, wonach der Einfluß eines periodischen Potentials in gewissen Fällen entscheidend ist, sind an dieser Annahme Zweifel zu erheben. Um den Einfluß des Rumpfpotentials zu berücksichtigen, legen wir ein sinusförmiges Potential zugrunde, das an den Atomen die Wellentäler, an den Bindungsmitten die Wellenberge hat. Wir setzen also

$$V(s) = V_0 \cos \frac{2\pi}{L} K s, \quad (33)$$

falls  $s$  so definiert wird, daß der Punkt  $s = 0$  in eine Bindungsmitte fällt.  $K$  ist wiederum die Zahl der C-Atome im Ring. Es kann derselbe Formalismus wie in Abschnitt B 2 angewendet werden. Man findet, daß der Betrag des Gesamtstromes, der sich im Fall des Benzols und des [18]-Annulens bei  $V_0 = 3,6$  eV

<sup>16</sup> G. SCHRÖDER, Tetrahedron Letters **34**, 4083 [1966].

Quantenzustände		FOURIER-Koeffizienten mit Beträgen $> 1 \text{ cm}^{-1/2}$ (Einheit $10^3 \text{ cm}^{-1/2}$ )				
	$k$	$E_k \text{ eV}$	$\nu$	$C_{rk}$	$S_{rk}$	
$m=2$	1	−0,149	0	4,209		
			2	−0,532		
	2	3,556	1		5,973	
			3		−0,18	
3	5,954	1	5,973			
		3	−0,193			
4	19,147	2		5,974		
		4		−0,125		
$m=3$	1	−0,149	0	3,437		
			3	−0,427		
	2	1,868	1		4,799	
			2		0,869	
			4		−0,179	
			5		−0,020	
	3	1,868	1	4,799		
			2	−0,869		
			4	−0,179		
			5	0,020		
	4	8,706	1		−0,869	
			2		4,800	
			4		0,041	
			5		−0,129	
	5	8,706	1	0,869		
			2	4,800		
4			−0,041			
5			−0,129			
6	19,147	3		4,879		
		6		−0,102		
$m=8$	1	−0,149	0	2,105		
			8	−0,262		
			16	0,004		
	2	0,141	1		2,975	
			7		0,246	
			9		−0,148	
			16		−0,004	
				18		0,002
	3	0,141	1	2,975		
			7	−0,246		
			9	−0,148		
			16	0,004		
				18	0,002	
	4	1,001	2		2,964	
			6		0,365	
			10		−0,123	
14				−0,007		
5	1,001	2	2,964			
		6	−0,365			
		10	−0,123			
		14	0,007			

Tabelle 4

Quantenzustände		FOURIER-Koeffizienten mit Beträgen $> 1 \text{ cm}^{-1/2}$ (Einheit $10^3 \text{ cm}^{-1/2}$ )			
$k$	$E_k \text{ eV}$	$\nu$	$C_{rk}$	$S_{rk}$	
6	2,371	3		2,907	
		5		0,686	
		11		-0,103	
		13		-0,017	
7	2,371	3	2,907		
		5	-0,686		
		11	-0,103		
		13	0,017		
8	3,556	4		2,988	
		12		-0,092	
9	5,954	4	2,988		
		12	-0,097		
10	7,738	3		-0,685	
		5		2,908	
		11		0,029	
		13		-0,081	
11	7,738	3	0,685		
		5	2,908		
		11	-0,029		
		13	-0,081		
12	10,901	2		-0,364	
		6		2,966	
		10		0,023	
		14		-0,074	
13	10,901	2	0,364		
		6	2,966		
		10	-0,023		
		14	-0,074		
14	14,748	1		-0,245	
		7		2,978	
		9		0,031	
		15		-0,068	
		17		-0,001	
15	14,748	1	0,245		
		7	2,978		
		9	-0,031		
		16	-0,068		
		18	0,001		
16	19,147	8		2,988	
		16		-0,062	
		24		0,001	
$m=9$	1	0	1,985		
		9	-0,247		
		18	0,004		
2	0,080	1		2,806	
		8		0,224	
		10		-0,143	
		17		-0,004	

Tabelle 4



Quantenzustände		FOURIER-Koeffizienten mit Beträgen $> 1 \text{ cm}^{-1/2}$ (Einheit $10^3 \text{ cm}^{-1/2}$ )		
$k$	$E_k \text{ eV}$	$\nu$	$C_{\nu k}$	$S_{\nu k}$
3	0,080	1	2,806	
		8	−0,224	
		10	−0,143	
		17	0,004	
4	0,762	2		2,798
		7		0,311
		11		−0,121
		16		−0,006
5	0,762	2	2,798	
		7	−0,311	
		11	−0,121	
		16	0,006	
6	1,868	3		2,771
		6		0,502
		12		−0,103
		15		−0,012
7	1,868	3	2,771	
		6	−0,502	
		12	−0,103	
		15	0,012	
8	3,209	4		2,570
		5		1,153
		13		−0,084
		14		−0,032
9	3,209	4	2,570	
		5	−1,153	
		13	−0,084	
		14	0,032	
10	6,420	4		−1,153
		5		2,570
		13		0,041
		14		−0,077
11	6,420	4	1,153	
		5	2,570	
		13	−0,041	
		14	−0,077	
12	8,706	3		−0,502
		6		2,772
		12		0,024
		15		−0,075
13	8,706	3	0,502	
		6	2,772	
		12	−0,024	
		15	−0,075	
14	11,701	2		−0,310
		7		2,800
		11		0,022
		16		−0,069

Tabelle 4

Quantenzustände		FOURIER-Koeffizienten mit Beträgen $> 1 \text{ cm}^{-1/2}$ (Einheit $10^3 \text{ cm}^{-1/2}$ )		
$k$	$E_k \text{ eV}$	$\nu$	$C_{\nu k}$	$S_{\nu k}$
15	11,701	2	0,310	
		7	2,800	
		11	−0,022	
		16	−0,069	
16	15,216	1		−0,222
		8		2,808
		10		0,032
		17		−0,063
17	15,216	1	0,222	
		8	2,808	
		10	−0,032	
		17	−0,063	
18	19,147	9		2,817
		18		−0,059
		27		0,001

Tab. 4. FOURIER-Koeffizienten  $C_{\nu k}$  und  $S_{\nu k}$  für die Fälle  $m=2, 3, 8$  und  $9$ .

ergibt, um weniger als 1% (bei  $V_0 = 10 \text{ eV}$  um 5%) kleiner ist als der Betrag des Stromes bei  $V_0 = 0$ . Es erscheint daher nicht gerechtfertigt, die zusätzliche chemische Verschiebung bei Verbindungen mit ringförmigen  $\pi$ -Elektronensystemen und deren Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität anders als durch die Existenz eines Ringstromes zu deuten.

Die Rechnungen wurden am Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung der Rechenzeit.

## Anhang

### Ermittlung der Koeffizienten $C_{\nu k}$ und $S_{\nu k}$

Setzt man  $\psi_{k \cos}^{(0)}$  gemäß Gl. (22) in die SCHRÖDINGER-Gleichung für den feldfreien Fall

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\psi}{ds^2} + \left( V_0 \cos \frac{2\pi}{L} m s - E \right) \psi = 0 \quad (34)$$

ein, so ergibt sich mit  $\varphi = \frac{2\pi}{L} s$

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_{\nu=1}^{\infty} C_{\nu k} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 \nu^2 \cos \nu \varphi + V_0 \sum_{\nu=0}^{\infty} C_{\nu k} \cos m \varphi \cos \nu \varphi - E \sum_{\nu=0}^{\infty} C_{\nu k} \cos \nu \varphi = 0. \quad (35)$$

Man erhält Rekursionsformeln für die Koeffizienten  $C_{\nu k}$ , wenn man diese Gleichung der Reihe nach mit  $\cos \mu \varphi$  ( $\mu=0, 1, 2, \dots$ ) multipliziert und in den Grenzen  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$  integriert.

In der ersten und in der letzten Summe in (35) verschwinden hierbei alle Summanden, bei denen  $\mu \neq \nu$  ist. In der mittleren Summe sind diejenigen Summan-

den von Null verschieden, für die  $\mu = m + \nu$  oder  $\mu = m - \nu$  ist. Mit der Abkürzung  $q = \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{4\pi^2}{L^2}$  ergeben sich die folgenden Rekursionsformeln

$$\begin{aligned} \text{für } \mu = 0: & \quad -C_{0k} \cdot E_k + \frac{V_0}{2} C_{mk} = 0, \\ \text{für } \mu < m: & \quad (q\mu^2 - E_k) C_{\mu k} + \frac{V_0}{2} (C_{m-\mu, k} + C_{m+\mu, k}) = 0, \\ \text{für } \mu = m: & \quad (q^2 m^2 - E_k) C_{mk} + \frac{V_0}{2} (2C_{0k} + C_{2m, k}) = 0, \\ \text{für } \mu > m: & \quad (q^2 \mu^2 - E_k) C_{\mu k} + \frac{V_0}{2} (C_{\mu-m, k} + C_{\mu+m, k}) = 0. \end{aligned}$$

Bei Beträgen von  $V_0 < 10$  eV konvergiert die Folge der betrachteten Koeffizienten sehr schnell. Setzt man von einem genügend großen Wert  $M$  des Index  $\mu$  an alle folgenden Koeffizienten  $C_{\mu k} = 0$ , so ergibt sich ein System von Eigenwertgleichungen. Die Eigenwerte  $E_k$

und die zugehörigen Eigenvektoren  $C_{\mu k}$  können leicht mit Hilfe einer elektronischen Rechenanlage berechnet werden. Die Ermittlung der Koeffizienten  $S_{\mu k}$  erfolgt in analoger Weise. Tab. 4 zeigt das Ergebnis für die Fälle  $m = 2; 3; 8; 9$  und  $V_0 = 2,4$  eV.

## Lumineszenzuntersuchungen am kristallinen Phenanthren

A. TSCHAMPA

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforschg. **22 a**, 112—118 [1967]; eingegangen am 12. Oktober 1966)

Despite extreme purification the luminescence of polycrystalline phenanthrene is strongly influenced by remaining impurities. Besides fluorescence the samples show a delayed fluorescence and phosphorescence and the normal triplet phosphorescence of an unknown impurity. After intense excitation with uv light both components of the delayed luminescence can be observed for several minutes. Thermal stimulation of both fluorescence and phosphorescence is possible. To describe the observed luminescence behavior an energy level diagram is proposed with exciton traps below the singlet and triplet band of the crystal. The traps are due to crystal defects and photochemical products respectively. A part of the delayed fluorescence is based on triplet triplet annihilation and delayed phosphorescence on thermal release of trapped excitons.

Das Fluoreszenzspektrum des kristallinen Phenanthrens beginnt mit dem 0,0-Übergang bei  $28\,600\text{ cm}^{-1}$ <sup>1-3</sup>. In Lösungen von Alkohol, Pentan u. a. verschiebt es sich nach etwa  $28\,900\text{ cm}^{-1}$ <sup>4-6</sup>. In solchen Lösungen wird bei tieferen Temperaturen eine T → S-Phosphoreszenz beobachtet mit einem 0,0-Übergang bei  $21\,700\text{ cm}^{-1}$ <sup>5-8</sup>. Das Kristalllumineszenzspektrum enthält in der Regel noch beträchtliche Emissionsanteile von Verunreinigungen, darunter besonders Anthracen.

Wie bei einigen anderen Kohlenwasserstoffen tritt auch beim Phenanthren im Dampfzustand<sup>9,10</sup>, in flüssigen<sup>11,12</sup> und festen Lösungen<sup>13</sup> und im kristallinen Zustand<sup>14-16</sup> eine verzögerte Fluoreszenz auf. Über die Energiespeicherungs- und Rücklieferungsprozesse gibt es verschiedene Vorstellungen. SPONER und Mitarbeiter<sup>14</sup>, die wie BLAKE und McCCLURE<sup>15</sup> das Phänomen an Naphthalin- und Phenanthrenkristallen untersuchten, machten dafür den Einfang von Elektronen in Haftstellen verantwortlich. An-

<sup>1</sup> D. S. McCCLURE, J. Chem. Phys. **25**, 481 [1956].

<sup>2</sup> H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **13 a**, 420 [1958].

<sup>3</sup> K. W. BENZ u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **19 a**, 181 [1964].

<sup>4</sup> M. NAKAMIZO u. Y. KANDA, Spectrochim. Acta **19**, 1235 [1963].

<sup>5</sup> T. AZUMI u. S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. **37**, 2413 [1962].

<sup>6</sup> L. PESTIL u. M. RABAUD, J. Chim. Phys. **59**, 167 [1962].

<sup>7</sup> H. GROPPER u. F. DÖRR, Ber. Bunsenges. **67**, 46 [1963].

<sup>8</sup> H. SPONER, in: KALLMANN u. SPRUCH, Luminescence of Organic and Inorganic Materials, John Wiley & Sons, Inc., New York—London 1962, S. 143.

<sup>9</sup> R. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **28**, 577 [1958].

<sup>10</sup> B. STEVENS, E. HUTTON u. G. PORTER, Nature **185**, 917 [1960].

<sup>11</sup> C. A. PARKER u. C. G. HATCHARD, Proc. Chem. Soc. **1962**, 147.

<sup>12</sup> C. A. PARKER u. C. G. HATCHARD, Trans. Faraday Soc. **59**, 284 [1963].

<sup>13</sup> T. AZUMI u. S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. **38**, 2773; **39**, 1186, 3533 [1963].

<sup>14</sup> H. SPONER, Y. KANDA u. L. A. BLACKWELL, J. Chem. Phys. **29**, 721 [1958].