

Aus theoretischen Berechnungen mit Hilfe der MO-Methode folgt aber, wie zuerst von HUSH und POPLE¹⁰ sowie später von HEDGES und MATSEN¹¹ gezeigt worden ist, daß für Moleküle aromatischer Kohlenwasserstoffe die Summe aus Ionisierungsenergie I_G und Elektronenaffinität A_G konstant ist. Diese Vorhersage konnte experimentell bestätigt werden. Nach den letzten Ergebnissen gilt¹²

$$I_G + A_G = 8,34 \text{ eV.}$$

Mit (6) erhalten wir so

$$E_{F, K} = \text{const} = -4,17 \text{ eV.}$$

Bei Betrachtung des aromatischen Molekülkristalles als Eigenhalbleiter sollten daher alle aromatischen Molekülkristalle die gleiche FERMI-Energie von $-4,17 \text{ eV}$ besitzen.

In der Elektrochemie der Halbleiter und isolierenden Halbleiter (Isolatoren), zu denen die aromatischen Molekülkristalle gehören, spielt das Flachbandpotential E_{FB} eine entscheidende Rolle. Es ist dasjenige Redoxpotential, bei dem keine Verbiegung der Energiebänder in der Elektrode beim Kontakt mit dem Elektrolyten eintritt¹³. In Abwesenheit von Grenzflächendipolen, die zu zusätzlichen Potentialdifferenzen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt führen können, ist das Flachbandpotential also durch die Energie des FERMI-Niveaus der Elektrode, im vorliegenden Falle des FERMI-Niveaus des Molekülkristalls $E_{F, K}$ gegeben

$$E_{FB} = E_{F, K} / F.$$

F ist die FARADAYSche Konstante. Der Nullpunkt der Potentialsskala ist dabei das Elektron in unendlicher

Entfernung. Um das Flachbandpotential auf den Nullpunkt der elektrochemischen Potentialsskala, die Standardwasserstoffelektrode, beziehen zu können, haben wir die Änderung der freien Enthalpie für die Reaktion $\text{H}^+_{(aq)} + \theta_\infty \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$ abzuschätzen. Wir benutzen dazu folgenden Kreisprozeß:

$\text{Ag}^+_{(g)}$	$\rightleftharpoons \text{Ag}_{(g)}$	$-I_{Ag}$	$= -7,64 \text{ eV}$
$\text{Ag}_{(g)}$	$\rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)}$	$-\Delta G_{\text{subl}}$	$= -2,60 \text{ eV}$
$\text{Ag}^+_{(aq)}$	$\rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(g)}$	$-\alpha_{Ag^+}$	$= +4,96 \text{ eV}$
$\text{H}^+_{(aq)} + \text{Ag}_{(s)}$	$\rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	$\Delta G = F E$	$= +0,80 \text{ eV}$
$\text{H}^+ + \theta_\infty$	$\rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$	$\Delta G = E_{H^+/H}$	$= -4,48 \text{ eV}$

Der Nullpunkt der elektrochemischen Skala, bezogen auf θ_∞ , liegt bei $-4,48 \text{ eV}$ *. Zur Umrechnung der FERMI-Energie auf das Flachbandpotential ist noch die Vorzeichengebung in beiden Bezugssystemen zu berücksichtigen. Die Potentiale der elektrochemischen Skala werden mit wachsender Elektronenaffinität der oxidierenden Komponente positiver. Im physikalischen Sinne entspricht dies einer Absenkung des FERMI-Niveaus zu negativeren Energien. Wir erhalten für das Flachbandpotential U_{FB} der Molekülkristalle aromatischer Kohlenwasserstoffe, bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode,

$$U_{FB} = (1/F) (E_{H^+/H} - E_{F, K}) = -4,48 + 4,17 = -0,9 \text{ V.}$$

Von MEHL¹⁷ ist eine experimentelle Abschätzung der Flachbandpotentiale für den Anthracenkristall aus dem Verhalten oxidierender Redoxsysteme an der Anthracenelektrode versucht worden, wobei sich ein Wert von etwa $-0,5 \text{ V}$ gegen die Standardwasserstoffelektrode ergibt.

¹⁰ N. S. HUSH u. J. A. POPLE, Trans. Faraday Soc. **51**, 600 [1955].

¹¹ R. M. HEDGES u. F. A. MATSEN, J. Chem. Phys. **28**, 950 [1958].

¹² R. S. BECKER u. E. CHEN, J. Chem. Phys. **45**, 2403 [1966].

¹³ J. F. DEWALD, Bell System Tech. J. **39**, 615 [1960].

¹⁴ W. M. LATIMER, Oxidation Potentials, 2nd Ed., Englewood Cliffs, New York 1952.

¹⁵ B. CASE, N. S. HUSH, R. PARSONS u. M. E. PEOVER, J. Electroanal. Chem. **10**, 360 [1965].

* Eine ältere Berechnung von NOYES¹⁶ ergibt $-4,54 \text{ eV}$.

¹⁶ R. M. NOYES, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 513 [1962].

¹⁷ W. MEHL, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **69**, 583 [1965].

BERICHTIGUNG

Zu R. SAISON and H. K. WIMMEL, Low Frequency Loss-Cone Instabilities of Plasma in TAYLOR Minimum-B Configurations, Z. Naturforschg. **22a**, 281 [1967].

There is a misprint in Equation (1). It should read as follows:

$$D(\omega) = \sum_{i,e} 2 \omega_p^2 \int d^3v \left\{ \left[1 - J_0^2 \left(\frac{k_\perp v_\perp}{\Omega} \right) \right] \frac{\partial f_0}{\partial v_\perp^2} + J_0^2 \left(\frac{k_\perp v_\perp}{\Omega} \right) \frac{k_z v_z + k_\perp v_B}{\omega + k_z v_z + k_\perp v_B} \frac{\partial f_0}{\partial v_z^2} \right\}.$$

Nachdruck — auch auszugsweise — nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet

Verantwortlich für den Inhalt: A. KLEMM

Satz und Druck: Konrad Triltsch, 87 Würzburg



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.