

3. In der nachstehenden Arbeit von Bingel⁸ wird für die Lage des tiefsten angeregten Zustandes des Benzylradikals nach der Methode der Molekülbahnen ein Wert von $\sim 21300\text{ cm}^{-1}$ und nach dem Modell der freien Elektronen der Wert von $\sim 21800\text{ cm}^{-1}$ errechnet. Nach der von uns getroffenen Zuordnung entsprechen diese Zahlen dem experimentellen Wert $\sim 22330\text{ cm}^{-1}$.

Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend. Vor allen Dingen weist sie darauf hin, daß die um mehr als 9000 cm^{-1} höher liegende Absorption von Porter nur einem Übergang nach einem höher angeregten Zustand entsprechen kann. Außerdem ergibt die Theorie, daß der Absorptionsübergang zum tiefsten angeregten Zustand des Benzylradikals

eine relativ kleine Wahrscheinlichkeit hat. Sie zeigt auch, daß noch höher angeregte Zustände mit großer Übergangswahrscheinlichkeit existieren. Dem Übergang zu einem solchen Term muß die Portersche Absorption entsprechen. Da Porter einen solchen starken Übergang bisher nur relativ schwach nachweist, ist es plausibel, daß sich der erste schwache Übergang bei 22330 cm^{-1} der Beobachtung entzogen hat.

Die in dieser Arbeit angestellten Betrachtungen lassen sich auch ganz analog auf andere aromatische Substanzen ausdehnen.

⁸ W. Bingel, Z. Naturforschg. **10a**, 462 [1955].

Die Elektronenstruktur und Lichtabsorption des Benzylradikals

VON WERNER BINGEL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **10a**, 462—476 [1955]; eingegangen am 9. April 1955)

Es werden der Grundzustand und die ersten angeregten Elektronenzustände des Benzylradikals mit der Methode der Valenzstrukturen, der Methode der Molekülbahnen und dem Modell der freien Elektronen berechnet. Die Ergebnisse dieser drei Methoden sind untereinander und mit den spektroskopischen Daten in qualitativer Übereinstimmung. Mit den beiden letzten Methoden werden die Elektronenstruktur des Benzylkations und -anions im Grundzustand und die ersten angeregten Zustände derselben bestimmt.

In neuerer Zeit sind von verschiedener Seite Elektronenbandenspektren beobachtet worden, die dem Benzylradikal zugeordnet wurden^{1, 2}. Es ist daher von Interesse, dieses Radikal theoretisch mit den Methoden der Quantenchemie zu behandeln. Die Elektronenstruktur des *Grundzustandes* wurde in der Literatur schon öfters diskutiert³. Die *angeregten* Zustände sind dagegen — so weit uns bekannt ist — noch nicht untersucht worden. Es ist daher der Hauptzweck dieser Arbeit, insbesondere im Hinblick auf die oben erwähnten spektroskopischen Ergebnisse, eine Berechnung dieser angeregten Zustände bezüglich ihrer energetischen Lage relativ zum Grundzustand, ihrer gruppentheoretischen Klassifizierung sowie der Polarisierung und Intensität der entsprechenden Elektronen-Übergänge durchzuführen. Da die zur Verfügung stehenden Rechenmethoden alle nur — mehr oder weni-

ger gute — Näherungsverfahren sind, werden wir die Rechnung sowohl mit der Methode der Valenzstrukturen (in § 1), der Methode der Molekülbahnen (in § 2) als auch dem Modell der freien Elektronen (in § 3) durchführen. Eine qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse dieser drei Verfahren ist dann trotz des approximativen Charakters derselben eine Bestätigung der Zuverlässigkeit dieser Ergebnisse. In § 4 werden wir die erhaltenen Resultate dann untereinander und mit den spektroskopischen Daten vergleichen.

§ 1. Die Methode der Valenzstrukturen

Der Grundzustand des Benzylradikals ist 1933 von Pauling und Wheland behandelt worden^{3a}. Diese Autoren verwendeten die in Abb. 1 dargestellten fünf kanonischen Strukturen für die

¹ H. Schüler u. A. Michel, Z. Naturforschg. **10a**, 459 [1955], vorangehende Arbeit.

² G. Porter u. J. Norman, Nature, Lond. **174**, 508 [1954].

³ a) L. Pauling u. G. W. Wheland, J. Chem. Phys. **1**, 362 [1933]; Resonanzenergie mit der Methode der Valenzstrukturen. b) W. G. Penney u. G. J. Kynch, Proc. Roy. Soc., Lond. A **164**, 409 [1938].



Dublett-Terme des Benzylradikals. Mit diesen lautet die Säkulardeterminante für die Gesamtenergie W

$$\begin{array}{c|ccccc} & A & B & E & D & C \\ \hline A & 8/8 & 2/11 & 1/7 & 2/8 & 4/10 \\ B & 2/11 & 8/8 & 4/10 & 2/8 & 1/7 \\ E & 1/7 & 4/10 & 8/8 & 4/10 & 2/8 \\ D & 2/8 & 2/8 & 4/10 & 8/8 & 4/10 \\ C & 4/10 & 1/7 & 2/8 & 4/10 & 8/8 \end{array} = 0. \quad (1)$$

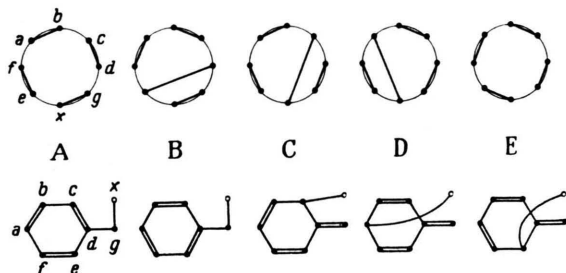


Abb. 1. Die fünf nichtangeregten Strukturen des Benzylradikals. Die obere Reihe gibt die Rumer-Diagramme, die untere Reihe die entsprechenden Strukturen. x ist die Phantombahn⁴, mit der das jeweils unpaarige π -Elektron verknüpft wird. A und B entsprechen den zwei Kekulé-Strukturen des Benzols, das unpaarige Elektron befindet sich bei dem Methyleng-Atom g . In den Strukturen C, E bzw. D ist es in den Ring an die o - bzw. p -Position hereingewandert.

Die Elemente dieser Determinante sind dabei

$$m/n \equiv m(Q - W) + n \cdot \alpha, \quad (2)$$

wo W die Energie, Q das Coulomb-Integral und α das einfache Austauschintegral zwischen zwei benachbarten π -Atombahnen ist⁴. Die Bestimmung der Nullstellen von (1) läßt sich durch Ausnutzung der Symmetrien, die das Kohlenstoffgerüst des

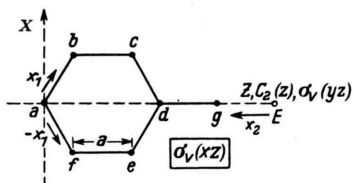


Abb. 2. Koordinatensysteme und Symmetrieelemente des C-Gerüsts des Benzylradikals. Die Spiegelebene $\sigma_v(xz)$ ist die Papierebene, die Spiegelebene $\sigma_v(yz)$ steht senkrecht dazu und geht durch die in der z -Richtung liegende zweizählige Drehachse $C_2(z)$. x_1 , $-x_1$ und x_2 beziehen sich auf die Koordinatenwahl bei dem Modell der freien Elektronen.

Benzylradikals besitzt, erleichtern. Wie Abb. 2 zeigt, gehört das Benzylradikal zur Symmetriegruppe C_{2v} , deren Elemente $C_2(z)$ (zweizählige Drehachse), $\sigma_v(xz)$ und $\sigma_v(yz)$ (Spiegelebenen) in dieser Abbildung angegeben sind. Die Charakterentafel für C_{2v} ⁷ ist in Tab. 1 wiedergegeben.

C_{2v}	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y
$\Gamma(A \dots E)$	5	-1	-5	1	
$\Gamma(a \dots g)$	7	-3	-7	+3	

Tab. 1. Die irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe C_{2v} und ihre Charaktere.

Da die $2p\pi$ -Atombahnen (AO's) a bis g von Abb. 1 und 2 antisymmetrisch zur Molekülebene $\sigma_v(xz)$ sind, und ferner in jeder Struktur sieben, also eine ungerade Zahl, solcher AO's vorkommen, sind alle Strukturen antisymmetrisch zu dieser Ebene. Die möglichen Molekülzustände müssen daher entweder zur irreduziblen Darstellung A_2 oder B_2 von Tab. 1 gehören. Sie sind dann antisymmetrisch (A_2) bzw. symmetrisch (B_2) zur Spiegelebene $\sigma_v(yz)$.

Durch die fünf Strukturen A bis E von Abb. 1 wird eine reduzierbare Darstellung Γ von C_{2v} induziert, deren Charaktere in der vorletzten Zeile von Tab. 1 angegeben sind und die sich gemäß (3) ausreduzieren läßt.

$$\Gamma(A \dots E) = 2 A_2 + 3 B_2. \quad (3)$$

Man überzeugt sich leicht, daß die folgenden Linearkombinationen bereits die richtige Symmetrie besitzen (die Multiplizität der Terme ist wie üblich durch den linken oberen Index gekennzeichnet):

$${}^2A_2: \begin{array}{l} \varphi_1 = A - B, \\ \varphi_2 = C - E, \end{array} \quad {}^2B_2: \begin{array}{l} \varphi_3 = D, \\ \varphi_4 = C + E, \\ \varphi_5 = A + B. \end{array} \quad (4)$$

Stellt man daher die Säkulardeterminante (1) mit diesen Funktionen auf, so zerfällt sie in zwei Stufen, eine vom 2. Grade für die zu $\sigma_v(yz)$ antisym-

Atomabstände, berechnet mit den beiden ersten Methoden. c) Disc. Faraday Soc. [1947]: Bindungsordnung und freie Valenz, berechnet mit den beiden ersten Methoden. d) C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc., Lond. A 192, 16 [1947]: Die „nichtbindende“ Molekülbahn und die π -Elektronenverteilung im Benzylkation und -anion mit der zweiten Methode. e) M. S. J. Dewar,

Proc. Camb. Phil. Soc. 45, 638 [1949]: Die Säkular-determinante für die zweite Methode.

⁴ Für eine Erklärung der hier und im folgenden auftretenden Größen und Begriffe siehe etwa^{5, 6}.

⁵ W. Bingel, Z. Naturforschg. 9a, 436 [1954].

⁶ W. Bingel, Z. Naturforschg. 9a, 824 [1954].

⁷ G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II, New York 1951, S. 106.

metrischen (A_2) und eine vom 3. Grade für die zu $\sigma_v(yz)$ symmetrischen (B_2) Molekülzustände⁸.

$$\begin{array}{c|ccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \hline 1 & 12/-6 & 6/6 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 6/6 & 12/0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 0 & 8/8 & 8/20 & 4/16 \\ 4 & 0 & 0 & 8/20 & 20/32 & 10/34 \\ 5 & 0 & 0 & 4/16 & 10/34 & 20/38 \end{array} = 0. \quad (5)$$

Setzt man die zu 2A_2 gehörende Stufe gleich Null, so erhält man mit (2) und der Abkürzung $x = (Q - E)/\alpha$ die quadratische Gleichung

$$3x^2 - 4x - 1 = 0, \text{ also} \quad (6a)$$

$$x_{1,2} = 1/3 (2 \mp \sqrt{7}) = \begin{cases} -0,21525, \\ +1,54858. \end{cases} \quad (6b)$$

Einsetzen dieser Werte in die Säkulargl. (7)

$$\begin{aligned} (12x - 6)C_1 + (6x + 6)C_2 &= 0, \\ (6x + 6)C_1 + 12xC_2 &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

gibt dann das Verhältnis der Koeffizienten C_1 und C_2 , mit denen die Symmetriefunktionen φ_1 und φ_2 in die Molekülfunktion eingehen. Man erhält so

$$\begin{aligned} \Psi(1^2A_2) &= (A - B) + 1,82288(C - E), \\ W(1^2A_2) &= Q + 0,21525\alpha, \end{aligned} \quad (8a)$$

$$\begin{aligned} \Psi(2^2A_2) &= (A - B) - 0,82288(C - E), \\ W(2^2A_2) &= Q - 1,54858\alpha, \end{aligned} \quad (8b)$$

wo gemäß (4) noch die φ 's durch die ursprünglichen Valenzfunktionen A bis E ersetzt worden sind. Die „Hauptquantenzahl“ vor dem Symmetriecharakter numeriert die nach wachsender Energie geordneten Terme gleicher Symmetrie. Da das Austauschintegral α negativ ist, hat (8a) die tiefere Energie.

Nullsetzen der B_2 -Stufe von (5) führt nach einiger Rechnung auf die kubische Gleichung

$$x^3 + 1,8x^2 - 1,8x - 0,8 = 0. \quad (9a)$$

Die numerische Lösung derselben ergibt die Nullstellen

$$x_1 = -2,40929, x_2 = -0,34716_5, x_3 = +0,95645_5. \quad (9b)$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten C_3, C_4, C_5 setzt man — da es ja nur auf die Verhältnisse ankommt — $C_5 = 1$ und hat, entsprechend zu (7),

⁸ Der verwendete Satz von fünf Strukturen ist allerdings nicht vollständig. Hierzu müßte man noch weitere acht einfach angeregte und eine zweifach angeregte Struktur berücksichtigen. Man nennt eine Struktur einfach bzw. zweifach angeregt, wenn sie eine bzw. zwei „lange“ Bindungen besitzt, die drei Dewar-Strukturen des Benzols sind in dieser Bezeichnungsweise

$$\begin{aligned} (8x + 8)C_3 + (8x + 20)C_4 &= -(4x + 16), \\ (8x + 20)C_3 + (20x + 32)C_4 &= -(10x + 34). \end{aligned} \quad (10)$$

Einsetzen der Nullstellen (9b) in (10) gibt dann, entsprechend zu (8),

$$\begin{aligned} \Psi(1^2B_2) &= (A + B) + 0,63923(C + E) + 0,60550D, \\ W(1^2B_2) &= Q + 2,40929\alpha; \end{aligned} \quad (11a)$$

$$\begin{aligned} \Psi(2^2B_2) &= (A + B) - 0,55609(C + E) - 0,96338D, \\ W(2^2B_2) &= Q + 0,34716_5\alpha; \end{aligned} \quad (11b)$$

$$\begin{aligned} \Psi(3^2B_2) &= (A + B) - 3,7496(C + E) - 4,8577D, \\ W(3^2B_2) &= Q - 0,95645_5\alpha. \end{aligned} \quad (11c)$$

Dabei ist (11a) der *Grundzustand* des Benzylradikals. Es ist von Interesse, (11a) mit den Ergebnissen von Pauling und Wheland^{3a} zu vergleichen. Diese Autoren setzten zur Vereinfachung der Rechnung die Koeffizienten C_4 und C_5 einander gleich, wodurch an Stelle von (9a) eine quadratische Gleichung für x tritt, und erhielten so

$$\begin{aligned} \Psi(1^2B_2) &= (A + B) + 0,62579(C + D + E), \\ W(1^2B_2) &= Q + 2,40914\alpha. \end{aligned} \quad (11a')$$

Wie man sieht, wird durch diese Vereinfachung die Energie des *Grund-Zustandes* nur um $1,5 \cdot 10^{-4}|\alpha|$ zu hoch bestimmt, was auch darin zum Ausdruck kommt, daß C_4 und C_5 in (11a) angenähert gleich dem Koeffizienten in (11a') sind.

Bei Pauling und Wheland steht für diesen Koeffizienten ein falscher Wert von 1,0279; die zweite Wurzel $-0,32770$, die bei Pauling und Wheland nicht angegeben ist, ist eine, allerdings wesentlich schlechtere Näherung für die zweite Wurzel x_2 von (9a) und damit für den ersten angeregten 2B_2 -Zustand.

Für den in § 4 durchgeführten Vergleich der ersten Absorption bzw. Emission des Benzylradikals mit denen des Benzols benötigen wir noch die Elektronenzustände des letzteren. Beschränkt man sich wie beim Benzylradikal auf nichtangeregte Strukturen, so ist^{3a,9}

$$\Psi(1A_{1g}) = I + II, \quad W(1A_{1g}) = Q + 2,4\alpha, \quad (12a)$$

$$\Psi(1B_{2u}) = I - II, \quad W(1B_{2u}) = Q, \quad (12b)$$

wo I und II die beiden Kékulé-Strukturen des Benzols sind; (12a) bzw. (12b) ist der Grundzustand bzw. der erste angeregte Elektronenzu-

einfach angeregt. Die durch diese insgesamt vierzehn Strukturen induzierte Darstellung gibt ausreduziert $5A_2 + 9B_2$, man hätte also je eine Gleichung fünften bzw. neunten Grades zu lösen. Aus diesem Grunde haben wir uns ebenso wie Pauling und Wheland auf die nichtangeregten Strukturen A bis E beschränkt.

⁹ A. L. Sklar, J. Chem. Phys. 5, 669 [1937].

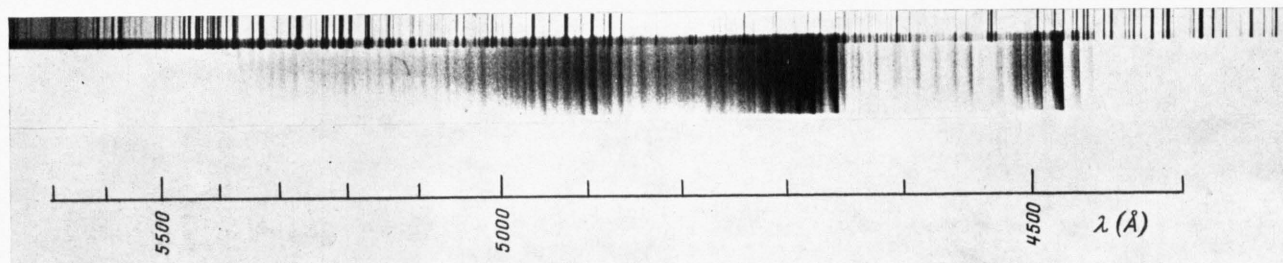


Abb. 1. Spektrum des Benzylradikals (V-Spektrum), beobachtet in der Entladung durch Toluoldampf. Aufgenommen mit Zeiss-Försterling-Spektrograph; $f = 27$ cm, $I = 5$ mA, $t = 30$ min.

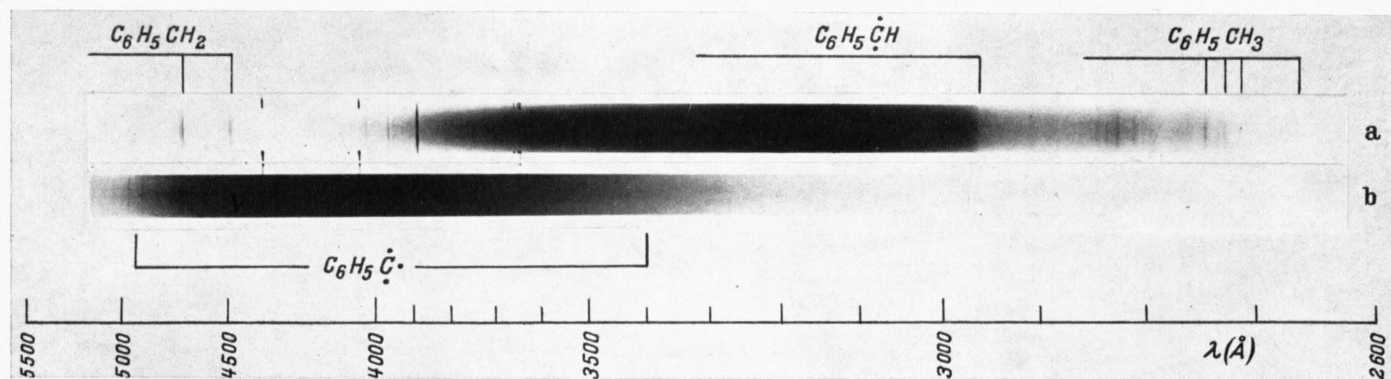


Abb. 2. a) Spektrum des Benzalradikals ($C_6H_5\dot{C}H$), beobachtet in der Entladung durch Dibenzyl Dampf. Temperatur des Entladungsraumes $+60^\circ\text{C}$. Aufgenommen mit dem mittleren Hilger-Quarzspektrographen; $I = 7,5$ mA, $t = 15$ min. Wesentlich schwächer sind die Spektren des Benzylradikals und des Toluols zu sehen. b) Vermutliches Spektrum des $C_6H_5\dot{C}$ -Radikals, beobachtet in der Entladung durch den Dampf des tertiären Butylbenzols. Temperatur des Entladungsraumes $+250^\circ\text{C}$; $I = 30$ mA, $t = 10$ min.



Abb. 1. Vergr.: 10000:1 Sphärolith- und Stäbchenstrukturen des Selen.



Abb. 2. Vergr.: 10000:1 Selen. Nadelwachstum.

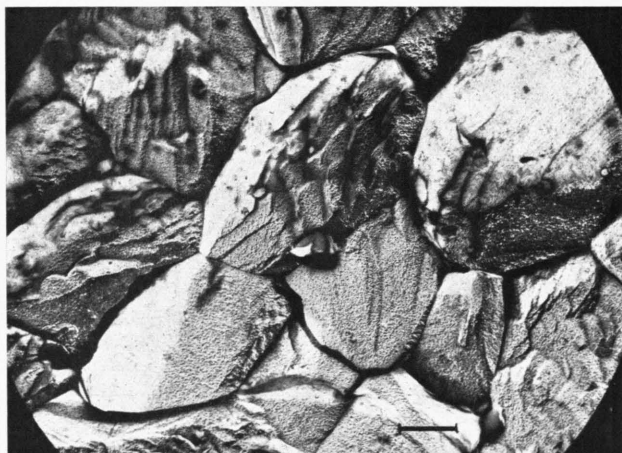


Abb. 3. Vergr.: 10000:1 Pflastersteinstruktur einer getemperten Selenoberfläche.

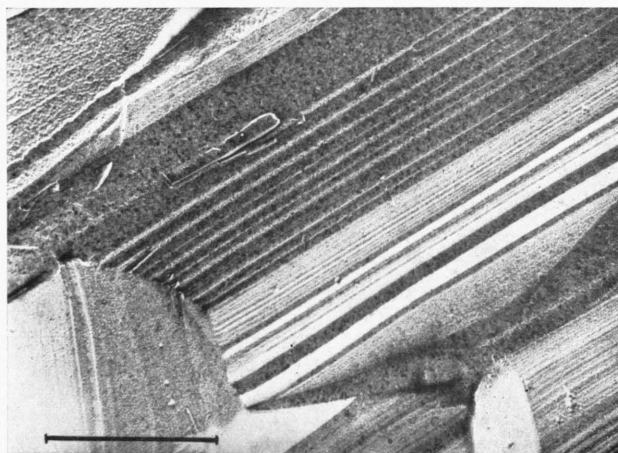


Abb. 4. Vergr.: 30000:1 Plastisches Verhalten des Selen.

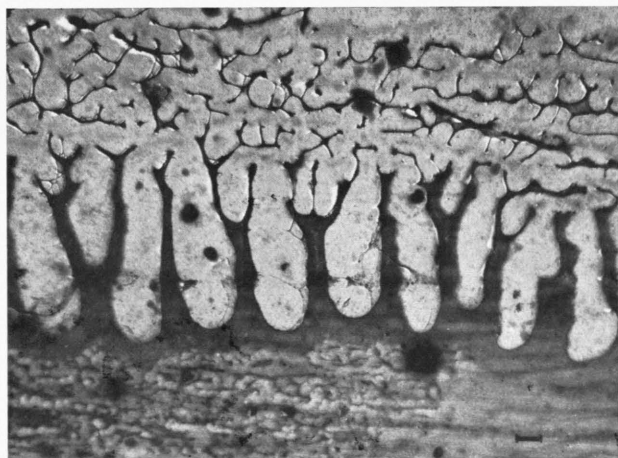


Abb. 5. Vergr.: 4500:1 Querschnitt eines 30 μ-Kondensats. Trägerplatte am unteren Rande des Bildes. (Nicht sichtbar.)

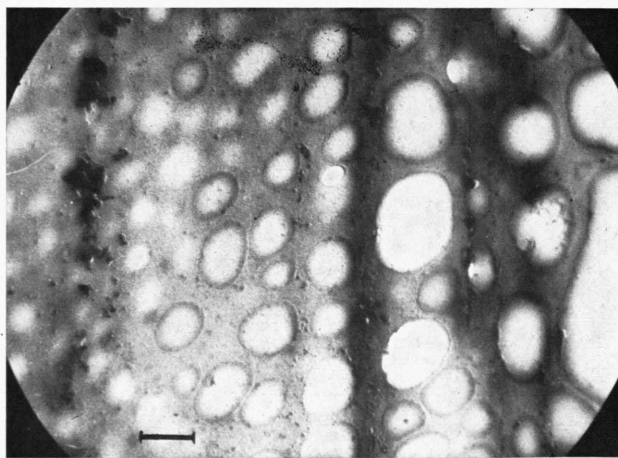


Abb. 6. Vergr.: 10000:1 Querschnitt eines 30 μ Kondensats. Trägerplatte am linken Rande des Bildes. (Nicht sichtbar.)

stand des Benzols. Bei Mitnahme der drei einfach angeregten Dewar-Strukturen bleibt (12b) ungeändert, während die Energie des Grundzustandes (12a) jetzt $Q + 2,6055 \alpha$ beträgt. In Abb. 3 sind die Terme des Benzols und des Benzylradikals, wie sie sich mit der Methode der Valenzstrukturen ergeben, wiedergegeben. Die erste Absorption des Benzols bei 38000 cm^{-1} entspricht dem Übergang ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$. Er ist als reiner Elektronenübergang verboten und wird erst durch Mitwirkung einer nichttotalsymmetrischen Schwingung erlaubt. Aus dieser Zahl und der theoretischen Energieänderung von $2,4 |\alpha|$ errechnet man einen empirischen Wert von 15830 cm^{-1} für $|\alpha|$.

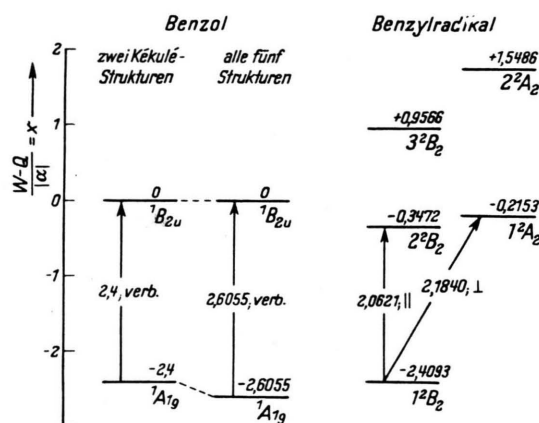


Abb. 3. Termschema des Benzols und des Benzylradikals nach der Methode der Valenzstrukturen. Beim Benzol ist nur der erste angeregte Zustand eingezeichnet. Die Zahlen an den Pfeilen geben die berechnete Energie des betreffenden Übergangs in Einheiten von $|\alpha|$. || und \perp bedeuten zur Symmetrieachse $C_2(z)$ parallele bzw. senkrechte Polarisation des betreffenden Übergangs. Beim Benzol ist der erste Übergang verboten.

Die beiden ersten Absorptionen des Benzylradikals sind nach Abb. 3 $2^2B_2 \leftarrow 1^2B_2$ und $1^2A_2 \leftarrow 1^2B_2$. Das direkte Produkt der Darstellungen des oberen und unteren Zustandes ist $B_2 \times B_2 = A_1$ bzw.

$$B_2 \times A_2 = B_1.$$

Dies gibt bekanntlich die Darstellung der Komponente des Dipolmoments, das mit dem betreffenden Übergang verknüpft ist. Die letzte Spalte von Tab. 1 zeigt, daß der langwelligste Übergang zur Z-Komponente des Übergangsmoments gehört, also parallel zur Symmetrieachse polarisiert ist. Der nächste Übergang gehört zur X-Komponente und ist daher senkrecht zur Symmetrieachse polarisiert. Nimmt man für $|\alpha|$ den gleichen Wert,

wie er oben aus dem Benzolübergang ermittelt wurde, so sollten die beiden ersten Übergänge des Benzylradikals bei etwa 32600 bzw. 34600 cm^{-1} liegen, also relativ zum ersten Benzolübergang nach Rot verschoben sein.

§ 2. Die Methode der Molekülbahnen

Bei diesem Verfahren werden aus den $n = 7$ $2p\pi$ -AO's χ_r ($r = 1 \dots n$), die in Abb. 2 mit a...g bezeichnet worden sind, gewisse Linearkombinationen ψ_i , eben die „Molekülbahnen“ (MO's) gebildet:

$$\psi_i = \sum_{r=1}^n C_{ri} \chi_r. \quad (13)$$

Die Koeffizienten C_{ri} der r -ten AO in der i -ten MO bestimmen sich nach dem Variationsverfahren aus den Säkulargleichungen

$$\sum_{s \neq r} C_{si} \beta_{rs} + C_{ri} (\alpha_r - \varepsilon_i) = 0 \quad (i, r = 1, 2 \dots n), \quad (14)$$

dabei ist die Nichtorthogonalität benachbarter AO's vernachlässigt worden. Die α_r und β_{rs} sind Matrixelemente eines effektiven Einelektronen-Hamilton-Operators h mit den AO's χ_r :

$$\alpha_r = \int \chi_r^* (1) h \chi_r (1) d\tau_1 \quad \text{Einelektronen-Coulomb-Integral}, \quad (15a, b)$$

$$\beta_{rs} = \int \chi_r^* (1) h \chi_s (1) d\tau_1 \quad \text{Resonanzintegral};$$

ε_i ist die Energie eines π -Elektrons in der i -ten MO. Die Lösbarkeitsbedingung für das lineare, homogene Gleichungssystem (14) ist das Verschwinden der Säkulardeterminante:

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - \varepsilon & \beta_{12} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \alpha_2 - \varepsilon & & \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \beta_{n1} & \dots & \alpha_n - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (16)$$

Einsetzen einer der n Wurzeln ε_i von (16) in (14) gibt die C_{ri} bis auf einen gemeinsamen Faktor, der durch die Normierung festgelegt werden kann:

$$\sum_{r=1}^n C_{ri}^2 = 1, \quad (i = 1, 2 \dots n). \quad (17)$$

Man vereinfacht (16) durch die für Kohlenwasserstoffe ohne Heteroatome gut zutreffenden Näherungen

$$\alpha_r = \alpha_c \quad \text{für alle } r, \\ \beta_{rs} = \begin{cases} \beta & \text{für nächste Nachbaratome } r, s, \\ 0 & \text{für Nichtnachbarn.} \end{cases} \quad (18)$$

Für das Benzylradikal nimmt (16) dann mit der Abkürzung $y = (\alpha_c - \epsilon)/\beta$ die Form (19a) an:

$$\begin{array}{c|ccccccc} & g & d & e & f & a & b & c \\ \hline g & y & 1 & & & & & \\ d & 1 & y & & & & & \\ e & & 1 & y & & & & \\ f & & & y & 1 & & & \\ a & & & & 1 & y & & \\ b & & & & & 1 & y & \\ c & & 1 & & & & 1 & y \end{array} = 0. \quad (19a)$$

Man kann zeigen, daß alle MO's zu einer irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe des Moleküls gehören müssen. Welche irreduziblen Darstellungen dabei auftreten, bestimmt man folgendermaßen. Die sieben $2p\pi$ -AO's $a \dots g$ bilden die Basis einer reduziblen Darstellung Γ , deren Charakterensystem in der letzten Zeile von Tab. 1 angegeben ist. Ausreduzieren gibt¹⁰

$$\Gamma(a \dots g) = 2a_2 + 5b_2. \quad (20a)$$

Da die MO's gemäß (14) Linearkombinationen von $a \dots g$ sind, gibt es also zwei zu $\sigma_v(y, z)$ antisymmetrische (a_2 , und fünf zu $\sigma_v(y, z)$) symmetrische (b_2) MO's. Man kann von dieser Tatsache Gebrauch machen, indem man die Säkulardeterminante (19a) mit den Symmetriefunktionen

$$\varphi_1 = b - f, \varphi_2 = c - e \text{ (zu } a_2), \quad (20b)$$

$$\varphi_3 = g, \varphi_4 = d, \varphi_5 = c + e, \varphi_6 = b + f, \varphi_7 = a \text{ (zu } b_2)$$

bildet¹¹. Man erhält so an Stelle von (19a)

$$\begin{array}{c|ccccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ \hline 1 & 2y & 2 & & & 0 & & \\ 2 & 2 & 2y & & & & & \\ 3 & & & y & 1 & & & \\ 4 & & & & y & 2 & & \\ 5 & 0 & & & 2 & 2y & 2 & \\ 6 & & & & & 2 & 2y & 2 \\ 7 & & & & & & 2 & y \end{array} = 0, \quad (19b)$$

also einmal $(2y)^2 - 4 = 0$ oder $y_{1,2} = \pm 1$. Das gibt

$$\epsilon(1a_2) = \alpha_c + \beta, \quad \psi(1a_2) = \frac{1}{2} [b - f + c - e], \quad (21a)$$

$$\epsilon(2a_2) = \alpha_c - \beta, \quad \psi(2a_2) = \frac{1}{2} [-b + f + c - e], \quad (21b)$$

wobei die Koeffizienten C_{ri} in der oben beschriebenen Form bestimmt wurden. Da das Resonanzintegral β ebenso wie das Austauschintegral α der Methode der Valenzstrukturen negativ ist, gehört (21a) zur tieferen Energie.

Die zu b_2 gehörende Stufe läßt sich durch mehrmalige Anwendung des Ränderungssatzes für Determinanten leicht berechnen und führt auf

$$4y(y^4 - 6y^2 + 7) = 0, \text{ also } y = 0 \text{ und } y = \pm(3 \pm \sqrt{2})^{1/2} = \pm 2,1010; \pm 1,2599. \quad (22)$$

Für die Koeffizienten erhält man die leicht zu verifizierende Beziehung

$$N = (y^2 - 3)^2 (1 + y^2) + 2((y^2 - 2)^2 + (y^2 + 2)), \\ ([g], [d], [c + e], [b + f], [d]) \quad (23) \\ = N^{-1/2} (y^2 - 3, -y(y^2 - 3), y^2 - 2, -y, 2), (y \neq 0),$$

wo z. B. $[g]$ der Koeffizient der AO g ist.

Die durch Einsetzen der y_i von (22) in (23) erhaltenen Koeffizienten sind, zusammen mit den aus (22) bestimmten Einelektronenenergien ϵ_i in Tab. 2 angegeben. Die ϵ_i sind, wie dies auch schon in (8), (11) und (21) geschehen ist, innerhalb einer irreduziblen Darstellung mit wachsender Energie durchlaufend numeriert, so daß

$$\epsilon(1b_2) < \epsilon(2b_2) < \dots < \epsilon(5b_2) \quad \text{ist.}$$

MO	Energie	Koeffizienten					
	$(\epsilon - \alpha_c)/\beta$	$[g]$	$[d]$	$[c + e]$	$[b + f]$	$[a]$	Norm.-Faktor $N^{-1/2}$
$1b_2$	$\pm \sqrt{3 + \sqrt{2}} = \pm 2,1010$	$\sqrt{2} \pm \sqrt{6 + 2\sqrt{2}}$	$(\sqrt{2} + 1)$	$\pm \sqrt{3 + \sqrt{2}}$	2		$\times [8(3 + \sqrt{2})]^{-1/2}$
$2b_2$	$\pm \sqrt{3 - \sqrt{2}} = \pm 1,2599$	$-\sqrt{2} \mp \sqrt{6 - 2\sqrt{2}}$	$-(\sqrt{2} - 1)$	$\pm \sqrt{3 - \sqrt{2}}$	2		$\times [8(3 - \sqrt{2})]^{-1/2}$
$3b_2$	0 = 0,0000	2	0	-1	0	1	$\times 7^{-1/2}$
		$[g]$	$[d]$	$[c - e]$	$[b - f]$	$[a]$	Norm.-Faktor $N^{-1/2}$
$1/2a_2$	± 1	0	0	1	± 1	0	$\times 1/2$

Tab. 2. Energien und Koeffizienten der MO's des Benzylradikals. Die beiden a_2 -MO's von Gl. (21) sind im unteren Teil der Tabelle nochmals aufgeführt.

¹⁰ Für die Symbole der irreduziblen Darstellungen von *Ein*-Elektronenfunktionen pflegt man die entsprechenden *kleinen* Buchstaben von Tab. 1 zu verwenden.

¹¹ Daß diese φ 's tatsächlich die geforderte Symmetrie besitzen, macht man sich leicht an Hand von Tab. 1 und Abb. 2 unter Berücksichtigung der Antisymmetrie von $a \dots g$ bezüglich der Molekülebene $\sigma_v(xz)$ klar.

Eine Betrachtung von Tab. 2 zeigt, daß die MO's in Paaren auftreten, deren beide Partner relativ zu der Energie α_c einer isolierten $2p\pi$ -AO entgegengesetzt gleiche Energien und bis auf das Vorzeichen gleiche Koeffizienten haben. Ferner tritt eine „nichtbindende“ MO¹² der Energie Null auf, deren Koeffizienten für diejenigen AO's gleich Null sind, bei denen diese für die MO-Paare entgegengesetzten Vorzeichen haben (ungesternzte Atome, s. u.). Diese Eigenschaften gelten allgemein für jeden alternierenden Kohlenwasserstoff mit *ungerader* Zahl von C-Atomen¹³. Alternierend heißt ein Kohlenwasserstoffmolekül dann, wenn sich seine C-Atome so in zwei Gruppen — eine gesternzte und eine ungesternzte — einteilen lassen, daß jedes C-Atom aus einer Gruppe als nächste Nachbarn nur solche aus der anderen Gruppe hat. In diesem Fall sind die π -Ladungsdichten q_r

$$q_r = \sum_i n_i C_{ri}^2 \quad (n_i = \text{Besetzungszahl der } i\text{-ten MO}) \quad (24a)$$

alle gleich 1. Die π -Bindungsordnungen p_{rs} (24b) und die freien Valenzen F_r (24c) sind schon früher angegeben worden^{3c}, 4:

$$p_{rs} = \sum_i n_i C_{ri} C_{si}, \quad (24b)$$

$$F_r = N_{\max} - \sum_s p_{rs} \quad \text{alle nächsten Nachbarn von } r. \quad (24c)$$

In Abb. 4 sind die MO-Energien ε_i des Benzylradikals nach Tab. 2 denen des Benzols gegenübergestellt. Es sind dies die möglichen Energieniveaus für ein π -Elektron im Feld des C-Gerüsts und aller anderen π -Elektronen. Die Gesamtenergie ergibt sich in der gleichen Näherung zu

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i, \quad (24d)$$

das heißt als Summe der Energien der besetzten MO's. Nach dem Pauli-Prinzip kann eine nicht-entartete MO maximal $n_i = 2$ Elektronen aufnehmen. Für den energetisch tiefsten Zustand ist dies in Abb. 4 dargestellt, die kleinen Kreise stellen die π -Elektronen dar.

Beim Benzol erhält man so die Grundzustandskonfiguration $(a_{2u})^2 (e_{1g})^4 {}^1A_{1g}$. Die erste Anregung kommt durch den Übergang eines π -Elektrons gemäß $e_{2u} \leftarrow e_{1g}$ zustande. Da die beiden beteiligten

MO's je zweifach entartet sind, ist dieser Übergang mit der Anregungsenergie $2|\beta|$ vierfach entartet (das ist nur die Bahnentartung, die Spinentartung gibt einen weiteren Faktor 4).

Bei Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung¹⁴ — die durch die Terme e^2/r_{ij} in der exakten Hamilton-Funktion hervorgerufen wird — spaltet dieser vierfach entartete angeregte Zustand auf gemäß¹⁵

$$a_{2u}^2 e_{1g}^3 e_{2u} = {}^1B_{2u} + {}^1B_{1u} + {}^1E_{1u}. \quad (25)$$

Diese drei Terme, von denen ${}^1E_{1u}$ noch zweifach entartet ist, entsprechen den drei bekannten Absorptionen des Benzols bei 38000, 48000 und 54500 cm^{-1} . Der Schwerpunkt dieser drei Terme liegt bei 48500 cm^{-1} . Setzt man diese aus den experimentellen Daten gewonnene Zahl der theoretisch bestimmten Anregungsenergie nullter Näherung von $2|\beta|$ gleich, so erhält man

$$|\beta| = 24250 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Elektronenkonfiguration des Benzylradikals im Grundzustand ist aus Abb. 4 zu entnehmen, sie ist $(1b_2)^2 (2b_2)^2 (1a_2)^2 3b_2 1^2B_2$. Die ersten angeregten Zustände erhält man durch die in Abb. 4 mit Pfeilen markierten Elektronenübergänge, wobei

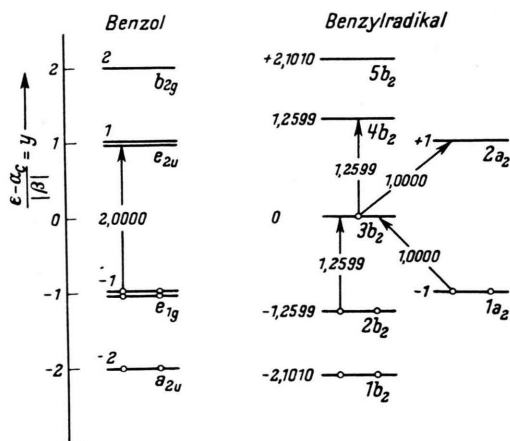


Abb. 4. Schema der MO-Energien beim Benzol und dem Benzylradikal. Die \circ geben die Besetzung der MO's mit Elektronen für den Grundzustand an. Gemäß dem Pauli-Prinzip kann jede nichtentartete MO maximal zwei Elektronen aufnehmen. Beim Benzol sind die MO's bei $\pm\beta$ zweifach entartet, der eingezeichnete Übergang ist also vierfach.

¹² Man bezeichnet eine MO mit der Energie

$$\varepsilon_i = \alpha_c - y_i \beta = \alpha_c + y_i |\beta|$$

als bindend (lockernd), wenn $y_i < 0$ (> 0), als nichtbindend für $y_i = 0$.

¹³ C. A. Coulson u. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., Lond. A **192**, 16 [1947].

¹⁴ M. Goeppert-Maier u. A. L. Sklar, J. Chem. Phys. **6**, 645 [1938].

¹⁵ Die Spinartung bedingt, daß jeder dieser drei Terme noch einmal als Triplett auftritt.

$3b_2 \leftarrow 1a_2$ und $2a_2 \leftarrow 3b_2$ zur gleichen Anregungsenergie von $1|\beta|$ gehören, also miteinander entartet sind. Ebenso gehören $3b_2 \leftarrow 2b_2$ und $4b_2 \leftarrow 3b_2$ zur gleichen Anregungsenergie von $1,2599|\beta|$ und sind miteinander entartet. Durch Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung spalten die miteinander entarteten Zustände auf, so daß man die in Abb. 5 wiedergegebenen Terme des Benzylradikals erhält. Zm Vergleich sind in Abb. 5 auch die oben besprochenen Terme des Benzols eingezeichnet. Die angegebenen Termbezeichnungen und Polarisationsrichtungen folgen aus

$$\begin{aligned} 2a_2 \leftarrow 3b_2 : \dots (1a_2)^2 2a_2 \} &= 1^2A_2 + 2^2A_2, \\ 3b_2 \leftarrow 1a_2 : \dots 1a_2 (3b_2)^2 \} & \end{aligned}$$

$$B_2 \times A_2 = B_1, \text{ also } X\text{-Polarisation}; \quad (26)$$

$$\begin{aligned} 4b_2 \leftarrow 3b_2 : \dots (1a_2)^2 4b_2 \} &= 2^2B_2 + 3^2B_2, \\ 3b_2 \leftarrow 2b_2 : 2b_2 (1a_2)^2 (3b_2)^2 \} & \end{aligned}$$

$$B_2 \times B_2 = A_1, \text{ also } Z\text{-Polarisation.}$$

[cm⁻¹]

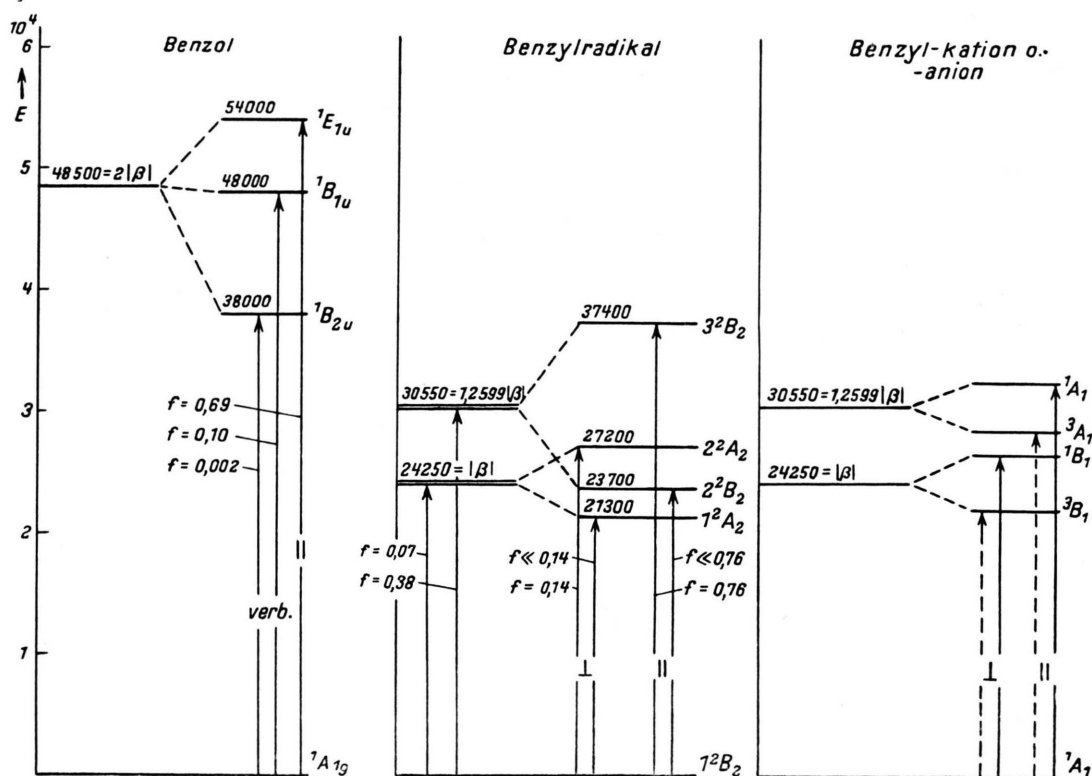


Abb. 5. Termeschema des Benzols, des Benzylradikals und des Benzylkations bzw. -anions nach der Methode der Molekülbahnen. Die Zahlen an den Pfeilen bedeuten beim Benzol die beobachteten, beim Benzylradikal die berechneten Oszillatorstärken f , bei den Benzoltermen handelt es sich um experimentelle Werte.

¹⁶ M. J. S. Dewar u. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Phys. Soc., Lond. A **67**, 795 [1954].

wie 1^2A_2 , 2^2A_2 und 2^2B_2 , 3^2B_2 in (26) (siehe auch den mittleren Teil von Abb. 5) so beschaffen sind, daß der energetisch *tiefer* ein sehr *kleines* (in ihrer Näherung sogar Null), der energetisch *höher* ein relativ viel *größeres* Übergangsmoment vom Grundzustand aus besitzt.

Wir wollen die allgemeinen Formeln dieser Autoren benutzen, um für das Benzylradikal die Übergangsmomente und die beiden Aufspaltungen zu berechnen. Hierzu bildet man zunächst gemäß (26) die folgenden antisymmetrisierten Gesamt-eigenfunktionen in der Form von Slater-Determinanten:

$$\begin{aligned}\chi_0(1^2B_2) &= |1b_2 \overline{1b_2} 2b_2 \overline{2b_2} 1a_2 \overline{1a_2} 3b_2|, \\ \chi_1(2a_2 \leftarrow 3b_2) &= |1b_2 \overline{1b_2} 2b_2 \overline{2b_2} 1a_2 \overline{1a_2} 2a_2|, \\ \chi_2(3b_2 \leftarrow 1a_2) &= |1b_2 \overline{1b_2} 2b_2 \overline{2b_2} 1a_2 \overline{3b_2} 3b_2|\end{aligned}$$

und entsprechend für $\chi_1(4b_2 \leftarrow 3b_2)$, $\chi_2(3b_2 \leftarrow 2a_2)$. Wie schon oben erwähnt, sind χ_1 und χ_2 miteinander entartet. Bei Berücksichtigung ihrer Wechselwirkung erhält man an ihrer Stelle die Funktionen¹⁶

$$\Psi_{1,2} = 2^{-1/2} (\chi_1 \pm \chi_2) \text{ zur Energie } E = E^0 \pm \gamma. \quad (27)$$

Dabei ist E^0 die ungestörte Energie, die nach dem oben Gesagten gleich $1 \cdot |\beta|$ für die A_2 -Terme und $1,2599 |\beta|$ für die B_2 -Terme ist. Das Abstoßungsintegral γ ist gegeben durch¹⁶

$$\begin{aligned}\gamma &= - \iint \varrho(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \varrho(2) d\tau_1 d\tau_2, \text{ wo} \\ \varrho(1) &= \sum_r C_r(2a_2) C_r(3b_2) \cdot \chi_r^2(1) \text{ für die } A_2\text{-Terme} \\ \text{und entsprechend für die } B_2\text{-Terme.} \quad (28)\end{aligned}$$

Die Summation läuft dabei nur über die gestörten AO's a, c, e und g, ihre Koeffizienten entnimmt man aus Tab. 2. Man erhält so für die A_2 -Terme

$$\varrho(1) = \frac{1}{2\sqrt{7}} (e^2(1) - c^2(1)), \quad (29)$$

$$\gamma = -\frac{1}{4 \cdot 7} (\gamma_{ee} + \gamma_{cc} - 2\gamma_{ec}) = -\frac{1}{14} (\gamma_{11} - \gamma_{13}).$$

Dabei sind die Coulomb-Integrale $\gamma_{\mu\nu}$ definiert durch

$$\gamma_{\mu\nu} = \iint \chi_\mu^2(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \chi_\nu^2(2) d\tau_1 d\tau_2$$

und hängen nur von dem Abstand der AO's χ_μ und χ_ν ab. Es ist also, wovon wir noch Gebrauch machen werden,

$$\begin{aligned}\gamma_{aa} &= \gamma_{bb} = \dots = \gamma_{11} = 10,53 \text{ eV}, \\ \gamma_{ab} &= \gamma_{bc} = \dots = \gamma_{12} = 7,30 \text{ eV}, \\ \gamma_{ac} &= \gamma_{ce} = \dots = \gamma_{13} = 5,46 \text{ eV}, \\ \gamma_{ag} &= \dots = 3,46 \text{ eV}.\end{aligned} \quad (30)$$

Die numerischen Werte sind einer Arbeit von Pople¹⁷ entnommen, mit Ausnahme von γ_{ag} , das nach der Näherung der reziproken Abstände¹⁸ berechnet wurde. Hiermit wird $\gamma(A_2) = -0,36_2 \text{ eV} = -2920 \text{ cm}^{-1}$. Für die B_2 -Terme wird entsprechend

$$\begin{aligned}\varrho(1) &= \frac{1}{\sqrt{56 \cdot (3 - \sqrt{2})}} \\ &\cdot \{2a^2(1) + (\sqrt{2} - 1)(c^2(1) + e^2(1)) - 2\sqrt{2}g^2(1)\}.\end{aligned}$$

Einsetzen in γ gibt nach Zusammenfassen gleicher Glieder

$$\begin{aligned}\gamma(B_2) &= -\frac{1}{56(3 - \sqrt{2})} \\ &\cdot ((18 - 4\sqrt{2})\gamma_{11} - 6(\sqrt{2} - 1)^2\gamma_{13} - 8\sqrt{2}\gamma_{ag}) \\ &= -0,846 \text{ eV} = -6820 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Mit den so bestimmten Aufspaltungen sind in Abb. 5 die vier angeregten Terme des Benzylradikals gezeichnet worden. Wir bemerken noch, daß für beide Symmetrien $\gamma < 0$ ist, so daß die Funktion Ψ_1 in (27) energetisch tiefer liegt als ihr Partner Ψ_2 .

Wir wollen ferner noch die Oszillatorstärken der Elektronenübergänge im Benzylradikal vom Grundzustand 1^2B_2 zu den vier angeregten Zuständen berechnen. Die Oszillatorstärke $f_{B \leftarrow A}$ eines Übergangs $B \leftarrow A$ bestimmt sich aus dem Übergangsmoment $Q_{B \leftarrow A}$ gemäß¹⁹

$$\begin{aligned}f_{B \leftarrow A} &= \frac{8\pi^2 e}{3h} \cdot r_{B \leftarrow A} \cdot |Q_{B \leftarrow A}|^2 \\ &= 1,08_5 \cdot 10^{11} r_{B \leftarrow A} \cdot |Q_{B \leftarrow A}|^2,\end{aligned}$$

$$Q_{B \leftarrow A} = \int \dots \int \Psi_B^* \sum_i r_i \Psi_A d\tau_1 \dots d\tau_n. \quad (31a, b)$$

Dabei ist $r_{B \leftarrow A}$ die Wellenzahl des Übergangs in cm^{-1} , Ψ_A und Ψ_B sind die *Gesamt*-Eigenfunktionen des unteren und oberen Zustandes, und die Summation in (31b) ist über die Ortsvektoren r_i aller Elektronen zu erstrecken. Der Koordinatenursprung für die r_i ist beliebig, sofern nur Ψ_A und Ψ_B zueinander orthogonal sind²⁰. Auf Grund der Auswahlregeln (26) ist jeweils nur eine Komponente des Vektors Q von Null verschieden.

¹⁷ J. A. Pople, Proc. Phys. Soc., Lond. A68, 81 [1955].

¹⁸ J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 [1953].

¹⁹ R. S. Mulliken, Rep. Progr. Phys. 8, 231 [1941].

²⁰ H. Shull, J. Chem. Phys. 19, 1610 [1951].

Setzt man in (31b) die entsprechenden antisymmetrisierten Gesamteigenfunktionen ein, so reduziert sich Q auf die folgenden *Einelektronenübergangsmomente* für die A_2 -Terme:

$$Q_{1,0} = -Q_{2,0} = \sum_r C_r (2a_2) C_r (3b_2) \cdot r_r$$

und entsprechend für die B_2 -Terme. Die Summation ist dabei wie in (28) nur über die „gesternten“ AO's a, c, e und g zu erstrecken, r_r ist der Ortsvektor des r -ten C-Atoms relativ zum Ursprung, als den wir das Atom a von Abb. 2 wählen. Mit den Koeffizienten C_r von Tab. 2 erhält man sofort

$$Q_{1,0} = -Q_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{7}} (r_e - r_c).$$

Aus Abb. 2 ersieht man sofort, daß dies nur eine X-Komponente von der Größe

$$X_{1,0} = -X_{2,0} = -\frac{a}{2} \sqrt{\frac{3}{7}}$$

hat, $a = 1,39 \text{ \AA}$ ist der für alle C-Atome als gleich angenommene C—C-Abstand. Mit diesem Wert wird schließlich $X_{1,0} = -X_{2,0} = -0,4550 \text{ \AA}$. Einsetzen in (31a) gibt die Oszillatorstärke für die beiden miteinander entarteten Übergänge

$$f_{2A_2 \leftarrow 3b_2} = f_{3b_2 \leftarrow 1a_2} = 0,0710. \quad (32a)$$

Auf dem gleichen Wege erhält man für die beiden anderen Übergänge

$$Q_{1,0} = -Q_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{56} (3 - \sqrt{3})} \cdot ((\sqrt{2} - 1)(r_c + r_e) - 2\sqrt{2}r_g).$$

Dieses Moment hat in Übereinstimmung mit (26) nur eine Z-Komponente der Größe

$$Z_{1,0} = -Z_{2,0} = -\frac{\sqrt{2} + 1}{\sqrt{56} (3 - \sqrt{3})} \cdot 3a = -1,068 \text{ \AA}.$$

Die Oszillatorstärke folgt dann aus (31a) zu

$$f_{4b_2 \leftarrow 3b_2} = f_{3b_2 \leftarrow 2b_2} = 0,378. \quad (32b)$$

Ohne Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung haben also die beiden miteinander entarteten Terme (A_2 oder B_2) entgegengesetzt gleiche Momente und gleich große Oszillatorstärken. Die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den entarteten Zuständen führt zu den Funktionen (27). Offenbar ist nun wegen $Q_{2,0} = -Q_{1,0}$

$$Q(\Psi_1, \chi_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_{1,0} + Q_{2,0}) = 0,$$

$$Q(\Psi_2, \chi_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_{1,0} - Q_{2,0}) = \sqrt{2} Q_{1,0}$$

und damit

$$\begin{aligned} f_{1^2A_2 \leftarrow 1^2B_2} &= 0, \\ f_{2^2A_2 \leftarrow 1^2B_2} &= 2 f_{2a_2 \leftarrow 3b_2} = 0,14, \\ f_{2^2B_2 \leftarrow 1^2B_2} &= 0, \\ f_{3^2B_2 \leftarrow 2^2B_2} &= 2 f_{4b_2 \leftarrow 3b_2} = 0,76. \end{aligned} \quad (33a, b)$$

Es ist anzunehmen, daß eine genauere Rechnung auch für 1^2A_2 und 2^2B_2 auf Kosten der 2^2A_2 - und 3^2B_2 -Terme von Null verschiedene, wenn auch kleine Oszillatorstärken ergeben würde²¹. Die Summe der Oszillatorstärken für die A_2 - bzw. B_2 -Terme muß jedoch ungeändert gleich 0,14 bzw. 0,76 bleiben. Die so bestimmten f -Werte sind in Abb. 5 an die Pfeile für die entsprechenden Übergänge angeschrieben. Zum Vergleich sind dort beim Benzol die experimentell bestimmten f -Werte ebenfalls aufgenommen.

In Absorption wird man also nur die folgenden Übergänge

$$\begin{aligned} 2^2A_2 &\leftarrow 1^2B_2, \nu = 27200 \text{ cm}^{-1}; \\ 3^2B_2 &\leftarrow 1^2B_2, \nu = 37400 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (33c)$$

stark sehen. Davon wird der letztere allerdings wohl von der ersten Toluolabsorption bei 38000 cm^{-1} überdeckt werden.

Wir können hier auch gleich noch das Benzylkation bzw. -anion mitbehandeln. Die MO's und ihre Energie sind natürlich die gleichen, wie beim Benzylradikal, da sich ja das Kohlenstoffgerüst nicht geändert hat. Was sich für den Grundzustand ändert, ist lediglich die Besetzungszahl n der nichtbindenden MO $3b_2$, die beim Benzylkation null, beim Anion zwei und beim Radikal eins beträgt.

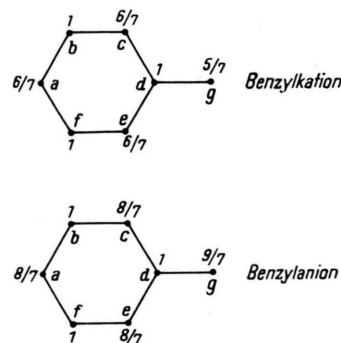


Abb. 6. Die π -Ladungsdichten q_r von Gl. (34) im Benzylkation und -anion.

Da für das Radikal die π -Ladungsdichte gleich eins ist (s. o.), folgt hieraus sofort^{3d}, daß wegen der Definition (24a)

$$q_r (\text{Kation}) = 1 - C_r^2 (3b_2) \text{ und} \quad (34)$$

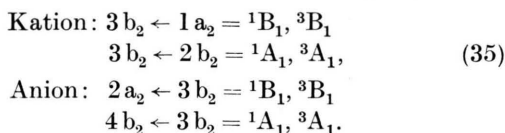
$$q_r (\text{Anion}) = 1 + C_r^2 (3b_2),$$

beide sind in Abb. 6 wiedergegeben.

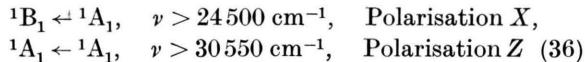
²¹ In Abb. 5 ist dies dadurch zum Ausdruck gebracht, daß die f -Werte des jeweils schwächeren Übergangs mit $f \ll 0,14$ bzw. $f \ll 0,76$ angegeben sind.

Dabei sind die $C_r(3b_2)$ die Koeffizienten der r -ten AO in der nichtbindenden MO $3b_2$. Wegen des Verschwindens dieser Koeffizienten für die ungestörten C-Atome trägt diese MO nichts zur Bindungsordnung (24b) und damit auch nichts zur freien Valenz (24c) bei. *Diese Größen haben daher in den beiden Ionen die gleichen Werte wie im Radikal*^{3d}.

Gemäß dem oben Gesagten ist die Elektronenkonfiguration für den Grundzustand $(1b_2)^2(2b_2)^2(1a_2)^2{}^1A_1$ für das Kation, $(1b_2)^2(2b_2)^2(1a_2)^2(3b_2)^2{}^1A_1$ für das Anion. Die ersten angeregten Zustände erhält man durch die Elektronenübergänge



Die Art und Zahl der ersten angeregten Elektronenzustände ist nach (35) für Kation und Anion die gleiche. Da die Anregung der beiden Triplettzustände vom Singulett-Grundzustand aus wegen des Interkombinationsverbots mit nur sehr geringer Intensität erfolgen kann, wird man daher bei Absorptions- oder Emissionsuntersuchungen nur die Übergänge



stark sehen. Ein Vergleich von (36) mit (33c) zeigt, daß es unter Umständen schwierig sein wird, zwischen diesen drei Möglichkeiten auf Grund spektroskopischer Daten allein zu unterscheiden.

§ 3. Das Modell der freien Elektronen (FEM)

Diese Methode nimmt an, daß sich die π -Elektronen *frei* in dem durch das Kohlenstoffgerüst von Abb. 2 gegebenen eindimensionalen und verzweigten Raume bewegen können. Sie ist also eine Annäherung an die zweite Methode, da sich die π -Elektronen in einem *konstanten* Potential (das man zu Null normieren kann) bewegen sollen, während in jener — wenigstens im Prinzip — mit dem durch die einfachen positiven C-Ionen und die restlichen π -Elektronen erzeugten effektiven Potential gerechnet wird.

Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind die einfachen Funktionen der schwingenden Saite (konstantes Potential!)

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx, \quad (37a)$$

wo x der längs des C-Gerüsts von einem beliebigen Nullpunkt aus gerechnete Abstand ist; k ist die Wellenzahl, die mit der Energie ε gemäß (37b) zusammenhängt ($\kappa = ka/\pi$):

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{8ma^2} \cdot \kappa^2 = 1,569_6 \cdot 10^5 \kappa^2 [\text{cm}^{-1}], \quad (37b)$$

das letztere für einen C-C-Abstand von $a = 1,39 \text{ \AA}$.

Für den bei uns vorliegenden Fall von Verzweigungen hat man für jeden Verzweigungspunkt P die folgenden Anschlußbedingungen zu erfüllen, die die Funktionen $\psi(x_i)$ der in P zusammenlaufenden Zweige i miteinander verknüpfen:

$$\psi(x_1)|_P = \psi(x_2)|_P = \dots; \quad \sum_i \frac{\partial \psi(x_i)}{\partial x_i} \Big|_P = 0. \quad (38a, b)$$

Um am Ende eines Seitenzweiges nicht identisch verschwindende Ladungsdichte zu bekommen, denkt man sich jeden Seitenzweig um *einen* C-C-Abstand verlängert und setzt dann ψ an diesem neuen Ende E gleich Null (in Abb. 2 ist dies durch die gestrichelte Fortsetzung über g hinaus zum Ausdruck gebracht):

$$\psi(x)|_E = 0. \quad (38c)$$

Man kann nun so vorgehen, daß man für jeden Zweig i eine Lösung von der Form (37a) ansetzt, die aus (38a—c) folgenden Gleichungen legen dann die Koeffizienten A_i, B_i bis auf einen gemeinsamen Faktor fest, außerdem erhält man eine transzendente Gleichung für die Wellenzahl k , deren Lösungen dann mit (37b) die Energieniveaus ε geben.

Zur Beschreibung des Benzylradikals benötigen wir die in Abb. 2 eingezeichneten zwei Koordinaten x_1 und x_2 (die Koordinate des dritten Zweiges ist $-x_1$), für die Verzweigung P gilt dann $x_1 = 3a$, $x_2 = 2a$ und für den Endpunkt E $x_2 = 0$. Entsprechend dem oben Gesagten machen wir den Ansatz

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \begin{cases} A \sin kx_1 \\ B \cos kx_1 \end{cases}, \\ \psi_2 &= \begin{cases} 0 & (\text{antisymmetr. zu } \sigma_v(yz)) \\ C \sin kx_2 & (\text{symmetr. zu } \sigma_v(yz)). \end{cases} \end{aligned} \quad (39)$$

Hierbei sind gegenüber (37a) die Endbedingung (38c) und die Symmetrie bezüglich der Spiegelebene $\sigma_v(yz)$ bereits berücksichtigt. Wir haben daher nur noch die Verzweigungsbedingung (38a, b) zu erfüllen.

Antisymmetrischer Fall:

Aus (38a) folgt $A \sin 3ka = 0$, (38b) ist identisch erfüllt, also ist

$$\kappa_n^{(a)} = \frac{ka}{\pi} = \frac{n}{3}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (40)$$

Symmetrischer Fall:

Aus (38a, b) erhält man die Bedingungsgleichungen

$$B \cos 3ka = C \sin 2ka, \\ k(-2B \sin 3ka + C \cos 2ka) = 0.$$

Eine Lösung dieser Gleichungen ist offenbar

$$\kappa_n^{(s)} = n + 1/2, \quad n = 0, 1, \dots, \quad C/B = 2(-1)^n. \quad (41)$$

Wenn wir diese Lösung im folgenden ausschließen, können wir die Bedingungsgleichungen umformen in

$$2 \operatorname{tg} 3ka = \cotg 2ka, \quad \frac{B}{C} = \frac{\sin 2ka}{\cos 3ka}. \quad (42)$$

Mit $t = \operatorname{tg}^2 ka$ läßt sich diese transzendente Gleichung auf die quadratische Gleichung

$$7t^2 - 16t + 1 = 0, \quad t = \frac{1}{7} (8 \pm \sqrt{57})$$

reduzieren. Hieraus erhält man wegen $\operatorname{tg}^2 ka = t$

$$\sin ka = \frac{1}{2} \left(\frac{9 \pm \sqrt{57}}{6} \right)^{1/2} = 0,830407; 0,24581, \\ \kappa_n^{(s)} = \frac{ka}{\pi} = \begin{cases} 0,311892 + 2n; -0,311892 + (2n+1) \\ 0,079055 + 2n; -0,079055 + (2n+1) \end{cases} \\ = \frac{B}{C} \begin{cases} -0,94456 \\ +0,64832 \end{cases}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (43)$$

In Tab. 3 sind die ersten sieben Eigenwerte κ nach (40), (41) und (43) zusammen mit den nach (37b) berechneten Energien ε wiedergegeben. Die Molekülbahnen des Modells der freien Elektronen (FEMO's) sind dabei — wie die MO's — mit den irreduziblen Darstellungen b_2 [symmetrisch zu $\sigma_v(yz)$] und a_2 [antisymmetrisch zu $\sigma_v(yz)$] bezeichnet, innerhalb jeder Gruppe sind sie mit wachsender Energie durchlaufend nummeriert.

FEMO	$\kappa^{(s)}$	$\kappa^{(a)}$	$(\kappa^{(s)})^2$	$(\kappa^{(a)})^2$	ε [cm ⁻¹]
1 b_2	0,07905		0,00625		981
2 b_2	0,31189		0,09727		15 270
1 a_2		$1/3$		$1/9$	17 440
3 b_2	0,5		0,25		39 240
2 a_2		$2/3$		$4/9$	69 760
4 b_2	0,68811		0,47350		74 320
5 b_2	0,92095		0,84815		133 100

Tab. 3. Die Energien der ersten sieben FEMO's.

In Abb. 7 sind die ersten sieben FEMO's in einem Energieschema wiedergegeben, um sie mit der entsprechenden Darstellung der MO's in Abb. 4 (rechte Hälfte) vergleichen zu können. Die kleinen Kreise geben wieder die Besetzung der

FEMO's für den Grundzustand des Benzylradikals an. Bei einem Vergleich zwischen Abb. 4 (MO's) und Abb. 7 (FEMO's) sieht man, daß beide Methoden in der Reihenfolge der Molekülbahnen völlig übereinstimmen, auch die Abstände sind für die tieferliegenden Molekülbahnen ähnlich, für die höherliegenden gibt das Modell der freien Elektronen größere Abstände als die Methode der Molekülbahnen. Das liegt daran, daß bei der letzteren die Anzahl der MO's endlich, nämlich gleich der Zahl $n=7$ der zur Verfügung stehenden $2p\pi$ -AO's ist,

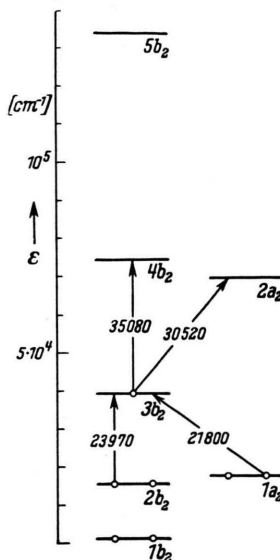


Abb. 7. Schema der FEMO-Energien im Benzylradikal. Im übrigen vgl. die Unterschrift zu Abb. 4.

während die erstere unendlich viele FEMO's mit unbeschränkt wachsender Energie liefert. Aus diesem Grunde beschränkt man sich im allgemeinen auf die n ersten FEMO's, das sind gerade alle diejenigen, für die $ka < \pi$, also $\kappa < 1$ ist.

Die in Abb. 7 eingezeichneten Pfeile stellen diejenigen Änderungen der Besetzungszahlen gegenüber dem Grundzustand dar, die zu den ersten vier angeregten

Elektronenzuständen des Benzylradikals führen. Die beige-schriebenen Zahlen geben die aus Tab. 3 erhaltenen

Anregungsenergien in cm⁻¹. In Abb. 8 sind diese angeregten Elektronenzustände des Benzylradikals zusammen mit dessen Grundzustand in einem Termschema für die nach (24d) berechneten Gesamt-Energien vereinigt, zusammen mit der Symmetriebezeichnung der Terme, der Polarisation und der Oszillatorstärke f (s. unten) der betreffenden Übergänge.

Wie in § 2 so kann man auch hier das Benzylkation bzw. -anion leicht mitbehandeln. Im Kation bzw. Anion ist die FEMO $3b_2$, die der „nichtbindenden“ MO $3b_2$ von Abb. 4 entspricht, unbesetzt bzw. doppelt besetzt. Die ersten Übergänge sind wieder durch (35) gegeben. Im Gegensatz zur Methode der Molekülbahnen geben dieselben für das Kation und Anion nicht mehr die gleiche Energie, da hier die symmetrische Lage der MO's relativ

zur nichtbindenden MO $3b_2$ fortfällt. Die entsprechenden Energien lassen sich aus Tab. 3 entnehmen. Sie wurden benutzt, um die in Abb. 8 ebenfalls wiedergegebenen Terme des Benzylkations bzw. -anions zu zeichnen. Wie in § 2 läßt sich auch hier die Singulett-Triplett-Aufspaltung nicht ohne weiteres berechnen.

Schließlich wollen wir noch die Oszillatorstärken f der langwelligsten Übergänge des Benzylradikals mit dem Modell der freien Elektronen berechnen. Für den bei uns vorliegenden speziellen Fall eines Radikals, bei dem im Grundzustand und in den betrachteten angeregten Zuständen alle FEMO's bis auf eine doppelt besetzt sind, vereinfacht (31 b) sich zu

$$Q_{b \leftarrow a} = \int \psi_b^* r \psi_a d\tau. \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \psi_1(3b_2) &= \frac{1}{\sqrt{7}a} \cos \frac{\pi}{2} \frac{x_1}{a}, & \psi_2(3b_2) &= \frac{2}{\sqrt{7}a} \sin \frac{\pi}{2} \frac{x_2}{a}, \\ \psi_1(2b_2) &= \frac{-1}{\sqrt{4,12085}a} \cos 0,31189 \pi \frac{x_1}{a}, \\ \psi_2(2b_2) &= \frac{1}{\sqrt{3,67655}a} \sin 0,31189 \pi \frac{x_2}{a}, & (45a-e) \\ \psi_1(4b_2) &= \frac{-1}{\sqrt{4,12085}a} \cos 0,68811 \pi \frac{x_1}{a}, \\ \psi_2(4b_2) &= \frac{1}{\sqrt{3,67655}a} \sin 0,68811 \pi \frac{x_2}{a}. \end{aligned}$$

Die Absolutwerte der Koeffizienten A , B , C in (39) sind dabei durch die Normierungsbedingung

$$\int |\psi|^2 d\tau = \int_{-3a}^{+3a} |\psi_1|^2 dx_1 + \int_0^{2a} |\psi_2|^2 dx_2 = 1 \quad (46)$$

festgelegt, aus der sich

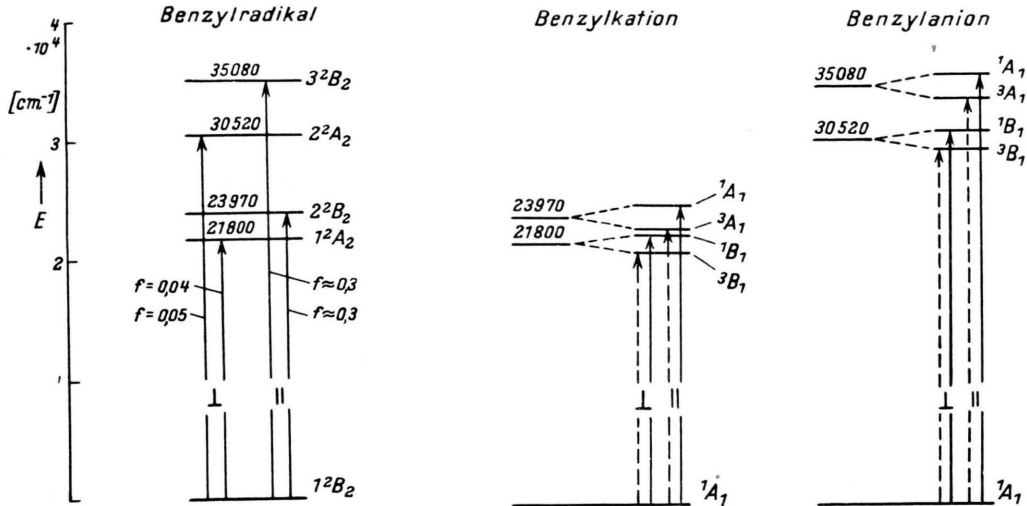


Abb. 8. Termschema des Benzylradikals, des Benzylkations und -anions nach dem Modell der freien Elektronen. Die Zahlen an den Übergangspfeilen beim Benzylradikal sind die berechneten Oszillatorstärken.

Das ist im Gegensatz zu (31 b) ein *Ein*-Elektronenintegral, ψ_a und ψ_b sind die Einelektronenfunktionen der im Grundzustand bzw. im angeregten Zustand *einfach besetzten* FEMO's. Es entspricht dies dem Normalfall bei den Atomspektren, daß nur *ein* Leuchtelektron einen „Sprung“ in eine andere Bahn vornimmt.

Die benötigten ψ_a und ψ_b sind nach Abb. 7, Gl. (26) $\psi(1a_2)$, $\psi(2a_2)$, $\psi(2b_2)$, $\psi(3b_2)$ und $\psi(4b_2)$. Aus (39) bis (43) erhalten wir hierfür

$$\begin{aligned} \psi_1(1a_2) &= \frac{1}{\sqrt{3}a} \sin \frac{\pi}{3} \frac{x_1}{a}, & \psi_2(1a_2) &= 0, \\ \psi_1(2a_2) &= \frac{1}{\sqrt{3}a} \sin \frac{2\pi}{3} \frac{x_1}{a}, & \psi_2(2a_2) &= 0, \end{aligned}$$

$$\frac{1}{2} A^2 \cdot 6a = 1, \text{ also } A = (3a)^{-1/2} \text{ für } a_2 \text{ und}$$

$$\frac{1}{2} (B^2 \cdot 6a + C^2 \cdot 2a) = 1,$$

$$C = \left[a \left(1 + 3 \left(\frac{B}{C} \right)^2 \right) \right]^{-1/2}, \quad B = \frac{B}{C} \cdot C \text{ für } b_2 \text{ ergibt.}$$

Das Verhältnis B/C ist schon durch die Anschlußbedingungen (38) bestimmt und in (41) und (43) angegeben.

Für die beiden Übergänge $3b_2 \leftarrow 1a_2$ und $2a_2 \leftarrow 3b_2$ von Abb. 7 ist nach (26) nur die X -Komponente von (44) von Null verschieden und für $3b_2 \leftarrow 2b_2$ und $4b_2 \leftarrow 3b_2$ nur die Z -Komponente. Aus Abb. 2 entnimmt man leicht, daß folgendes gilt:

$$\begin{aligned}
X &= \frac{\sqrt{3}}{2} x_1, & Z &= \frac{1}{2} x_1 \text{ auf a b,} \\
X &= \frac{\sqrt{3}}{2} a, & Z &= x_1 - \frac{a}{2} \text{ auf b c,} \\
X &= \frac{\sqrt{3}}{2} (3a - x_1), & Z &= \frac{1}{2} (a + x_1) \text{ auf c d,} \\
X &= 0, & Z &= 4a - x_2 \text{ auf dg E.}
\end{aligned} \quad (47)$$

Die Lage des Koordinatennullpunkts (in a) ist für die Berechnung des Übergangsmoments (38c) belanglos, wenn nur die ψ_a , ψ_b zueinander orthogonal sind²⁰, das ist bei uns der Fall. Mit (45) und (47) erhält man so für den Übergang $3b_2 \leftarrow 1a_2$

$$\begin{aligned}
X_{3b_2 \leftarrow 1a_2} &= 2 \int_{a b c d} \psi(3b_2) X \psi(1a_2) d\tau \\
&= \frac{2}{\sqrt{3} a \cdot 7 a} \int_0^{3a} \cos \frac{\pi}{2} \frac{x_1}{a} \cdot X \cdot \sin \frac{\pi}{3} \frac{x_1}{a} d x_1. \quad (48)
\end{aligned}$$

Dabei ist der Anteil des Weges dgE (siehe Abb. 2) gleich Null wegen (45a), das Stück afed gibt den gleichen Wert wie abcd und ist durch den Faktor 2 vor dem ersten Integral berücksichtigt. Zerlegen des zweiten Integrals in die drei den Abschnitten ab, bc und cd entsprechenden Anteile gibt wegen (47) mit $\xi = x_1/a$

$$\begin{aligned}
X_{3b_2 \leftarrow 1a_2} &= \frac{a}{\sqrt{7}} \left\{ \int_0^1 \cos \frac{\pi}{2} \xi \cdot \xi \cdot \sin \frac{\pi}{3} \xi d \xi \right. \\
&\quad + \int_1^2 \cos \frac{\pi}{2} \xi \cdot \sin \frac{\pi}{3} \xi d \xi \\
&\quad \left. + \int_2^3 \cos \frac{\pi}{2} \xi \cdot (3 - \xi) \cdot \sin \frac{\pi}{3} \xi d \xi \right\}. \quad (49)
\end{aligned}$$

Mit $a = 1,39 \text{ \AA}$ gibt die numerische Auswertung der Integrale $X_{3b_2 \leftarrow 1a_2} = -0,40303 \text{ \AA}$. Einsetzen dieses Wertes in (38a) gibt mit $r_{3b_2 \leftarrow 1a_2} = 21800 \text{ cm}^{-1}$ (Tab. 3), $f_{3b_2 \leftarrow 1a_2} = 0,038$. Auf die gleiche Weise erhält man für den zweiten X-polarisierten Übergang $f_{3b_2 \leftarrow 1a_2} = 0,047$.

Für die beiden Z-polarisierten Übergänge ist die Berechnung der Oszillatorstärke wesentlich umständlicher, da jetzt auch die Strecke dgE beiträgt und die ψ -Funktionen (45d, e) nichtrationale Koeffizienten und κ -Werte haben. Man hat zunächst wieder

$$\begin{aligned}
Z_{3b_2 \leftarrow 2b_2} &= 2 \int_{a b c d} \psi_1(3b_2) \cdot Z \cdot \psi_1(2b_2) d\tau \\
&\quad + \int_{dg E} \psi_2(3b_2) \cdot Z \cdot \psi_2(2b_2) d\tau = \\
&= -2 \sqrt{\frac{1}{7 a \cdot 4,12085 a}} \int_0^{3a} \cos \frac{\pi}{2} \frac{x_1}{a} \cdot Z \cdot \cos 0,31189 \pi \frac{x_1}{a} d x_1 \\
&\quad + 2 \sqrt{\frac{1}{7 a \cdot 3,67655 a}} \int_0^{2a} \sin \frac{\pi}{2} \frac{x_2}{a} \cdot Z \cdot \sin 0,31189 \pi \frac{x_2}{a} d x_2. \quad (50)
\end{aligned}$$

Zerlegt man das erste Integral wie oben in seine drei Anteile, so erhält man mit $\xi = x/a$

$$\begin{aligned}
Z_{3b_2 \leftarrow 2b_2} &= -\frac{2a}{\sqrt{28,846}} \left\{ \int_0^1 \cos \frac{\pi}{2} \xi \cdot \frac{\xi}{2} \cdot \cos 0,31189 \pi \xi d \xi \right. \\
&\quad + \int_1^2 \cos \frac{\pi}{2} \xi \left(\xi - \frac{1}{2} \right) \cos 0,31189 \pi \xi d \xi \\
&\quad + \int_2^3 \cos \frac{\pi}{2} \xi \cdot \frac{\xi + 1}{2} \cdot \cos 0,31189 \pi \xi d \xi \left. \right\} \\
&\quad + \frac{2a}{\sqrt{25,736}} \int_0^2 \sin \frac{\pi}{2} \xi (4 - \xi) \sin 0,31189 \pi \xi d \xi. \quad (51)
\end{aligned}$$

Für eine grobe Abschätzung wurden diese Integrale graphisch ausgewertet; man erhält schließlich $f_{3b_2 \leftarrow 2b_2} \approx 0,3$ und etwa den gleichen Wert für $f_{4b_2 \leftarrow 3b_2}$. Daß diese Werte wesentlich größer sind als für die X-polarisierten Übergänge, ergibt sich qualitativ schon daraus, daß zu ihnen das Stück dgE einen großen Beitrag liefert, nämlich das vierte Integral in (51), das bei den X-polarisierten Übergängen aus Symmetriegründen fehlen muß. Die so bestimmten f -Werte sind in Abb. 8 an die entsprechenden Übergänge angeschrieben.

In Absorption sollte man nur die beiden starken Übergänge

$$\begin{aligned}
2^2B_2 \leftarrow 1^2B_2, & \nu = 23990 \text{ cm}^{-1}, \\
3^2B_2 \leftarrow 1^2B_2, & \nu = 35080 \text{ cm}^{-1} \quad (52)
\end{aligned}$$

sehen.

§ 4. Diskussion

Alle drei Methoden stimmen darin überein, daß der Grundzustand ein 2B_2 -Term ist und daß die vier ersten angeregten Elektronenzustände je zwei 2B_2 - und zwei 2A_2 -Terme sind. Die Methode der Molekülbahnen (Abb. 5) und das Modell der freien Elektronen (Abb. 8) stimmen auch noch in der Reihenfolge und der ungefähren energetischen Lage der angeregten Terme überein, während die Methode der Valenzstrukturen (Abb. 3) eine andere Reihenfolge ergibt. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß wir dort nur nichtangeregte Strukturen berücksichtigt haben. Die Mitnahme der restlichen neun angeregten Strukturen⁸ könnte dies sehr wohl ändern.

Die Polarisation der Übergänge ist durch den Symmetriecharakter der angeregten Terme bestimmt und daher in allen drei Methoden die gleiche.

Die Intensitäten bzw. die dazu proportionalen Oszillatorstärken konnten nur mit der Methode der Molekülbahnen und dem Modell der freien Elektronen (Abb. 5 und 8) ermittelt werden. Bei einem Vergleich beider ist nun zu beachten, daß die in Abb. 5 und Abb. 8 angegebenen Terme sich in dem Grad der verwendeten Näherung unterscheiden. Bei der MO-Methode sind die A_2 - und B_2 -Terme miteinander entartet, wenn man die Elektronenwechselwirkung völlig vernachlässigt (nullte Näherung). In der gleichen Näherung sind diese Terme bei dem Modell der freien Elektronen bereits getrennt. Ein Vergleich der Oszillatorstärken f nach diesen beiden Methoden in *nullter Näherung* zeigt nun eine recht gute Übereinstimmung derselben. Die beiden A_2 -Terme haben nach der MO-Methode beide ein f von 0,07, nach dem Modell der freien Elektronen f -Werte von 0,04 bzw. 0,05. Die beiden B_2 -Terme haben, wiederum in beiden Methoden, wesentlich größere Oszillatorstärken, nämlich $f=0,38$ nach der MO-Methode und $f \approx 0,3$ nach dem Modell der freien Elektronen.

Die teilweise Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung in der MO-Methode (erste Näherung) verändert diese f -Werte nun in der in § 2 beschriebenen Weise derart, daß der jeweils energetisch höhere Term eines in nullter Näherung entarteten Paares seine Oszillatorstärke auf Kosten seines energetisch tiefer liegenden Partners vergrößert. Ob diese Änderung allerdings so weit geht, wie es durch (33) beschrieben wird, wo der tiefer liegende Term $f=0$ und der höher liegende das doppelte des Wertes der nullten Näherung (32) hat, ist fraglich. Das wirkliche Verhalten dürfte wohl zwischen den durch Gl. (32) und (33) ausgedrückten Tatbeständen liegen²¹. In dem Modell der freien Elektronen ist diese erste Näherung bis jetzt noch nicht durchführbar. Man wird jedoch in Analogie zur MO-Methode erwarten, daß die Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung einen ähnlichen Einfluß auf die Oszillatorstärken haben wird. Allerdings dürfte derselbe hier geringer sein als in der MO-Methode, da ja die beiden Terme schon in nullter Näherung getrennt liegen. Die Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung wird daher z.B. eine geringere Beimischung von 2^2A_2 zu 1^2A_2 und umgekehrt verursachen als in der MO-Methode, wo dieselbe nach (27) 50% beträgt.

Schließlich wollen wir zum Abschluß noch die vorliegenden experimentellen Ergebnisse im Zu-

sammenhang mit unseren theoretischen Berechnungen besprechen. Wir werden uns dabei hauptsächlich auf die Ergebnisse der MO-Methode (Abb. 5) und des Modells der freien Elektronen (Abb. 8) stützen.

In der vorstehenden Arbeit von Schüler und Michel¹ sind zwei Elektronenspektren diskutiert, die dem Benzylradikal zugeordnet werden. Es ist dies einmal ein *Emissions*-Spektrum mit dem Ursprung bei etwa 22330 cm^{-1} , das von Schüler und Reinebeck²² in der positiven Säule einer Glimmentladung mit einer Mischung von Toluol ($C_6H_5CH_3$) und Helium beobachtet und zunächst als V-Spektrum bezeichnet wurde. Das zweite Spektrum ist ein *Absorptions*-Spektrum mit seinem Ursprung bei etwa 31636 cm^{-1} , das von Porter² bei der Photolyse von Toluol gefunden wurde.

In Abb. 3 der vorstehenden Arbeit¹ sind diese Spektren auf Grund einer ausführlichen Diskussion der experimentellen Befunde in ein Termschema eingezeichnet worden. Zum besseren Vergleich mit den von uns erhaltenen Resultaten sei diese Figur als Abb. 9 hier nochmals wiedergegeben. Der erste angeregte Zustand 1^2A_2 in Abb. 5

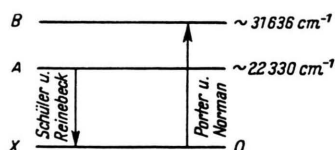


Abb. 9. Experimentelles Termschema des Benzylradikals aus der vorstehenden Arbeit¹. Die Pfeile geben die beobachteten Übergänge an.

(21300 cm^{-1}) und Abb. 8 (21800 cm^{-1}) stimmt bezüglich seiner energetischen Lage mit dem ersten Term A von Abb. 9 ($\sim 22330\text{ cm}^{-1}$) recht gut überein. Der zweite angeregte Term B von Abb. 9 ($\sim 31636\text{ cm}^{-1}$) wäre seiner energetischen Lage nach vielleicht mit den 2^2A_2 -Term von Fig. 5 und 8 zu identifizieren. Diese Zuordnung wird gestützt durch eine Betrachtung der Oszillatorstärken. Die experimentellen Befunde verlangen offenbar, daß $f_B \leftarrow x \gg f_A \leftarrow x$ ist, da man sonst den Übergang $A \leftarrow X$ auch in Absorption hätte finden müssen. Dieses Verhalten wird nun auch für die obige Zuordnung der experimentellen zu den theoretischen Termen von der MO-Methode richtig wiedergegeben, wie die in Abb. 5 angegebenen berechneten Oszillatorstärken zeigen. Mit dem Modell der freien

²² H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **6a**, 160 [1954].

Elektronen ergeben sich bei dieser Zuordnung insofern Schwierigkeiten, als der dazwischenliegende 2^2B_2 -Term im Gegensatz zu den Ergebnissen der MO-Methode eine recht große Oszillatorstärke von $f \approx 0,3$ haben sollte, so daß er bei den Absorptionsversuchen ebenfalls hätte gefunden werden müssen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die hier nicht berücksichtigte Elektronenwechselwirkung die Verteilung der Oszillatorstärken auf 2^2B_2 und 3^2B_2 in der oben schon diskutierten Weise so verändert, daß $f_{2^2B_2 \leftarrow 1^2B_2} \ll f_{3^2B_2 \leftarrow 1^2B_2}$ werden könnte. Der vierte berechnete Term 3^2B_2 endlich hat zwar

nach beiden Methoden eine sehr große Oszillatorstärke, dürfte aber durch die erste Toluolabsorption bei 37500 cm^{-1} überdeckt werden und daher nur schwierig experimentell zu finden sein.

Die zufriedenstellende Übereinstimmung, die sich bei dem hier durchgeführten Vergleich zwischen den verschiedenen Näherungsverfahren einerseits und zwischen denselben und den spektroskopischen Ergebnissen für das Benzylradikal andererseits ergibt, läßt erwarten, daß solche Berechnungen auch für andere aromatische Radikale erfolgversprechend sind.

Zur Theorie der magnetischen Sperrschicht in Halbleitern

VON O. MADELUNG, L. TEWORDT UND H. WELKER

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforsch. 10a, 476—488 [1955]; eingegangen am 31. März 1955)

Im Anschluß an frühere Arbeiten¹ wird die Theorie der magnetischen Sperrschicht in Eigenhalbleitern entwickelt und geschlossen dargestellt. Insbesondere wird die Dichteverteilung der Elektron-Loch-Paare unter dem Einfluß der gekreuzten Felder sowie die Strom-Spannungs-Kennlinie und ihre Abhängigkeit von den verschiedenen maßgebenden Größen wie Oberflächenrekombination und Dimensionierung der Probe untersucht. Schließlich werden Fragen wie Einfluß von Lichteinstrahlung, Frequenzverhalten, zeitlicher Auf- und Abbau der Sperrschicht und die Erweiterungsmöglichkeiten der vorliegenden Theorie behandelt.

1. Qualitatives Bild der magnetischen Sperrschicht

Wir fassen noch einmal kurz die wichtigsten qualitativen Züge des hier betrachteten Effektes zusammen:

Wird an einen Eigenhalbleiter ein elektrisches Feld E_x und senkrecht dazu ein Magnetfeld B_z angelegt, so werden durch die von den Feldern hervorgerufene Lorentz-Kraft Elektronen und Löcher in die gleiche Richtung abgelenkt. Ist in Ablenkungsrichtung infolge freier Oberflächen ein Ladungstransport nicht möglich, so können trotzdem Teilchenströme von Elektronen und Löchern in dieser Richtung fließen; diese müssen aber gleich groß sein, so daß wegen des entgegengesetzten Ladungsvorzeichens der Träger kein elektrischer Strom damit verbunden ist. Sind nun Volumen- und Oberflächenrekombination der Halbleiterprobe genügend klein, so werden sich beträchtliche Abweichungen der Elektron-Loch-Paardichte von ihrem Gleichgewichtswert n_i einstellen, da sich an

der einen Oberfläche Paare stauen und von der anderen Oberfläche her dauernd Paare weggetrieben werden. Dem dabei entstehenden Dichtegradienten wirken zwei Effekte entgegen, die ihn auszuglätten suchen:

- a) ein Diffusionsstrom, der in Richtung des negativen Dichtegradienten fließt,
- b) die Volumenrekombination von Elektronen und Löchern, die lokal die Dichteerhöhung bzw. -verarmung abzubauen sucht.

Die Randwerte der Dichteverteilung werden durch die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten an den beiden freien Oberflächen bestimmt.

Im stationären Fall halten sich also vier Effekte die Waage, die charakterisiert sind durch die Größen $B_z E_x$ (Lorentz-Kraft), D (Diffusionskonstante für Elektron-Loch-Paare), τ (Volumenlebensdauer) und s (Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit). Ferner ist maßgebend für die Dichteverteilung die Dimensionierung der Halbleiter-Probe. Je nach Wahl der charakteristischen Parameter kann sich dabei eine (mittlere) *negative* Dichteabweichung von n_i einstellen (Widerstandsvergröße-

¹ H. Welker, Z. Naturforsch. 6a, 184 [1951]; E. Weißhaar u. H. Welker, Z. Naturforsch. 8a, 681 [1953].