

Elektrochromie – Solvatochromie

Von W. Liptay^[*]

Die Lage und die Intensität von Elektronenbanden werden durch ein elektrisches Feld beeinflusst. Eine stärkere Veränderung der Lage von Absorptionsbanden wird hauptsächlich durch das Dipolmoment des Moleküls im Grundzustand und durch die Dipolmomentänderung beim Anregungsprozeß bestimmt, eine stärkere Veränderung der Intensität durch die direkte Feldabhängigkeit des Übergangsmoments, die durch die Übergangspolarisierbarkeit beschrieben werden kann. Aus der Beeinflussung der optischen Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld (Elektrochromie) können an geeigneten Molekülen das Dipolmoment im Grundzustand, die Dipolmomentänderung beim Anregungsprozeß, die Übergangsmomentrichtung der Elektronenbande sowie bestimmte Komponenten des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit ermittelt werden. Diese Daten bestimmen im wesentlichen die starke Solvatochromie (Lösungsmittelabhängigkeit der Lage und der Intensität von Elektronenbanden), die besonders bei Molekülen mit großem Dipolmoment beobachtet werden kann. Kleinere Beiträge zur Solvatochromie werden durch Dispersionswechselwirkungen verursacht, die im Falle nichtpolarer Moleküle überwiegen. Die Kombination von elektrooptischen Absorptionsmessungen (Beeinflussung der Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld) mit der Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Elektronenbanden ließ eine experimentelle Überprüfung und Bestätigung der entwickelten Modelle zu.

1. Einleitung

Das Absorptions- oder Emissionsspektrum einer Substanz im Gaszustand kann sich vom Spektrum derselben Substanz in Lösung charakteristisch in Lage und Intensität der Banden unterscheiden, wobei solche Unterschiede vom Lösungsmittel abhängig sind^[1–5]. Dieses Phänomen, die Lösungsmittelabhängigkeit der Elektronenbanden, wird als Solvatochromie bezeichnet.

Die optischen Eigenschaften von Molekülen können auch durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflusst werden; die auftretenden Effekte werden unter dem

Begriff Elektrochromie zusammengefaßt. Die wesentliche Ursache einer starken Solvatochromie, wie sie an polaren Farbstoffmolekülen beobachtet werden kann, ist die gleiche wie die der Elektrochromie, nämlich die Beeinflussung der Elektronenbanden durch ein elektrisches Feld.

2. Elektrochromie

Änderungen der optischen Absorption durch Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes gehen im wesentlichen auf drei Effekte zurück, die im folgenden beschrieben werden.

2.1. Orientierungseffekt

Als Beispiel für ein gelöstes Molekül sei *p*-Nitranilin betrachtet, das in Benzol eine intensive langwellige Absorptionsbande (Maximum bei 28900 cm⁻¹, Extinktionskoeffizient = 13000 l mol⁻¹ cm⁻¹, Halbwertsbreite ≈ 6000 cm⁻¹) zeigt.

[*] Prof. Dr. W. Liptay
Institut für Physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Postfach 3980

[1] A. Kundt, Ann. phys. Chem. 4, 34 (1878).

[2] S. E. Sheppard, Rev. mod. Physics 14, 303 (1942).

[3] K. Dimroth, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 76, Nr. 3, 3 (1953).

[4] C. Reichardt, Angew. Chem. 77, 30 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 29 (1965).

[5] N. Q. Chako, J. chem. Physics 2, 644 (1934).

Die Absorptionskurve kann mit natürlichem, nicht-polarisiertem Licht oder mit linear polarisiertem Licht bestimmt werden. In einer gewöhnlichen Lösung sind die Moleküle isotrop verteilt, daher geben beide Meßmethoden die gleiche Absorptionskurve, die durch den Extinktionskoeffizienten $\epsilon^{\text{Lös}}(\tilde{\nu})$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ dargestellt werden kann. Der Extinktionskoeffizient ist ein Maß für die Intensität der optischen Absorption bei einer bestimmten Wellenzahl. Ein Maß für die Intensität einer Absorptionsbande ist das Übergangsmoment $\mu_{\text{ga}}^{\text{Lös}}$ des gelösten Moleküls, das mit dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon^{\text{Lös}}$ über die *integrale Absorption* zusammenhängt:

$$\int \frac{\epsilon^{\text{Lös}}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{8\pi^3 N_A}{2303 \cdot 3 hc} |\mu_{\text{ga}}^{\text{Lös}}|^2 \quad (1)$$

Bande (g \rightarrow a)

Das Integral muß über die gesamte Absorptionsbande, die der Elektronenanregung vom Grundzustand g zum Anregungszustand a entspricht, erstreckt werden. N_A bedeutet die Avogadro'sche Zahl, h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Das Übergangsmoment $\mu_{\text{ga}}^{\text{Lös}}$ ist ein Vektor, der auch durch seinen Betrag $|\mu_{\text{ga}}^{\text{Lös}}|$ und einen Einheitsvektor \mathbf{m} in Richtung des Übergangsmoments dargestellt werden kann.

$$\mu_{\text{ga}}^{\text{Lös}} = |\mu_{\text{ga}}^{\text{Lös}}| \mathbf{m} \quad (2)$$

Für ein einzelnes Molekül oder für eine *Gesamtheit von Molekülen mit einer bestimmten Orientierung* wird der Extinktionskoeffizient ϵ_{Orient} bei Verwendung von Licht, welches in Richtung des Einheitsvektors \mathbf{e} linear polarisiert ist:

$$\text{Orient} = 3 \epsilon^{\text{Lös}} |\mu_{\text{ga}}^{\text{Lös}}|^2 |\tilde{\mu}_{\text{ga}}^{\text{Lös}} \mathbf{e}|^2 = 3 \epsilon^{\text{Lös}} (\tilde{\mathbf{m}} \mathbf{e})^2 = 3 \epsilon^{\text{Lös}} \cos^2 \gamma \quad (3)$$

$\tilde{\mathbf{m}} \mathbf{e}$ ist das skalare Produkt der Einheitsvektoren \mathbf{m} und \mathbf{e} , also gleich dem Cosinus des eingeschlossenen Winkels γ . Für eine Gesamtheit von Molekülen mit einer bestimmten Orientierung ist der Extinktionskoeffizient nach Gl. (3) von γ abhängig, also von der Polarisationsrichtung der einfallenden Lichtwelle. Für Moleküle mit einer bekannten Orientierung kann daher die Richtung \mathbf{m} des Übergangsmoments aus der Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von der Polarisationsrichtung des Lichtes bestimmt werden. Eine partielle Orientierung gelöster Moleküle ist durch ein äußeres elektrisches Feld \mathbf{F}_a zu erreichen. Die dadurch verursachte Beeinflussung der optischen Absorption kann eine Bestimmung der Übergangsmomentrichtung zulassen.

Das gesamte elektrische Dipolmoment $\mu_{\text{g}}^{\text{F}}$ eines Moleküls im Elektronengrundzustand g ist im elektrischen Feld

$$\mu_{\text{g}}^{\text{F}} = \mu_{\text{g}} + \alpha_{\text{g}} F_e \quad (4)$$

μ_{g} ist das permanente Dipolmoment, α_{g} der Polarisierbarkeitstensor und F_e die effektive elektrische Feldstärke am Ort des Moleküls. Nach Gl. (4) wird

das Dipolmoment eines Moleküls durch ein elektrisches Feld beeinflusst; das quantitative Maß der Abhängigkeit ist die Polarisierbarkeit α_{g} . Für Moleküle mit einem hinreichend großen permanenten Dipolmoment ist $|\mu_{\text{g}}| \gg |\alpha_{\text{g}} F_e|$, und der Polarisierbarkeitstensor in Gl. (4) kann vernachlässigt werden. In dieser Näherung wird die Energie E_{g}^{F} eines gelösten Moleküls im Elektronengrundzustand im Feld

$$E_{\text{g}}^{\text{F}} = E_{\text{g}}^{\text{Lös}} - \mu_{\text{g}} F_e \cos \vartheta = E_{\text{g}}^{\text{Lös}} - \mu_{\text{g}} F_e \cos \vartheta \quad (5)$$

$E_{\text{g}}^{\text{Lös}}$ ist die Energie des gelösten Moleküls im Grundzustand ohne äußeres Feld, ϑ ist der von den Vektoren μ_{g} und F_e eingeschlossene Winkel. Bei Molekülen mit einem kleinen permanenten Dipolmoment darf hingegen das von der Polarisierbarkeit α_{g} abhängige Glied in Gl. (4) nicht mehr vernachlässigt werden. In Gl. (5) tritt ein weiteres, von α_{g} abhängiges Glied auf, was hier und in den folgenden Gleichungen aber zur Vereinfachung nicht berücksichtigt werden soll.

Nach Gl. (5) ist die Energie E_{g}^{F} von der Richtung des Dipolmoments μ_{g} relativ zu der Feldrichtung F_e abhängig. Daher ist die Orientierungsverteilung der Moleküle in einem homogenen Feld, z. B. zwischen parallelen Elektroden, nicht mehr isotrop, sondern anisotrop. Es werden mehr Moleküle mit dem Dipolmoment in Feldrichtung vorliegen als Moleküle mit dem Dipolmoment entgegen Feldrichtung. Die Verteilung der Moleküle über alle möglichen Orientierungen kann im Gleichgewichtszustand durch die Maxwell-Boltzmann-Statistik ermittelt werden. Der Extinktionskoeffizient ϵ_{F} der gelösten Moleküle im elektrischen Feld folgt aus Gl. (3) durch Multiplikation mit dem Boltzmann-Faktor $C \exp(-E_{\text{g}}^{\text{F}}/kT)$ und Integration über alle Orientierungen. Die Rechnung gibt für die durch den Orientierungseffekt im elektrischen Feld hervorgerufene relative Änderung des Extinktionskoeffizienten

$$\left(\frac{\epsilon_{\text{F}} - \epsilon^{\text{Lös}}}{\epsilon^{\text{Lös}}} \right)_{\text{Orient}} = \frac{1}{30} \left(\frac{F_e}{kT} \right)^2 (3 \cos^2 \chi - 1) [3 (\tilde{\mathbf{m}} \mu_{\text{g}})^2 - \mu_{\text{g}}^2] \quad (6)$$

χ ist der Winkel, der von der Richtung des äußeren Feldes F_a und der Polarisationsrichtung \mathbf{e} der einfallenden Lichtwelle eingeschlossen wird, k ist die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Die relative Änderung des Extinktionskoeffizienten hängt quadratisch von der Feldstärke, vom Winkel χ und vom Winkel γ zwischen μ_{ga} und μ_{g} ab, denn $\tilde{\mathbf{m}} \mu_{\text{g}} = \mu_{\text{g}} \cos \gamma$. Für den Fall, daß das Übergangsmoment μ_{ga} einer Bande parallel zum Dipolmoment μ_{g} des Moleküls ist und die Polarisationsrichtung \mathbf{e} der einfallenden Lichtwelle parallel zur äußeren Feldrichtung F_a gewählt wird, resultiert aus Gl. (6)

$$\left(\frac{\epsilon_{\text{F}} - \epsilon^{\text{Lös}}}{\epsilon^{\text{Lös}}} \right)_{\text{Orient}} = \frac{4}{30} \left(\frac{\mu_{\text{g}} F_e}{kT} \right)^2 \approx 3 \cdot 10^{-4}$$

und für den Fall, daß μ_{ga} senkrecht zu μ_{g} ist und \mathbf{e} wiederum parallel zu F_a gewählt wird, ist

$$\left(\frac{\epsilon_{\text{F}} - \epsilon^{\text{Lös}}}{\epsilon^{\text{Lös}}} \right)_{\text{Orient}} = - \frac{2}{30} \left(\frac{\mu_{\text{g}} F_e}{kT} \right)^2 \approx -1,5 \cdot 10^{-4}$$

Bei Absorptionsbanden mit dem Übergangsmoment parallel zum Dipolmoment nimmt der Extinktionskoeffizient im elektrischen Feld zu, bei Absorptionsbanden mit dem Übergangsmoment senkrecht zum Dipolmoment nimmt er ab. Die angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf das Beispiel *p*-Nitranilin ($\mu_g = 6,3$ D); für die Feldstärke wurde $F_a = 10^5$ V/cm eingesetzt, also etwa die in einer Lösung maximal erreichbare äußere Feldstärke, und für die Temperatur $T = 293$ °K.

Demnach sind in einem starken äußeren elektrischen Feld Extinktionsänderungen von der Größenordnung 10^{-4} zu erwarten, die auf den Orientierungseffekt zurückzuführen sind. Um die Extinktionsänderungen mit $\approx 1\%$ Fehler messen zu können, ist eine Genauigkeit von etwa 10^{-6} erforderlich, was mit einer von Labhart entwickelten Meßanordnung erreicht werden kann [6, 7]. Die Messungen an der ersten intensiven Bande des *p*-Nitranilin ergaben eine Zunahme des Extinktionskoeffizienten im elektrischen Feld, also eine Übergangsmomentrichtung parallel zum Dipolmoment.

Der Orientierungseffekt, der einen Dichroismus der absorbierenden Lösungen in einem elektrischen Feld verursacht, wurde von Werner Kuhn und Mitarbeitern [8] beschrieben und sollte zur Bestimmung der Übergangsmomentrichtungen von Elektronenbanden herangezogen werden. Jedoch ist der Orientierungseffekt noch durch mindestens zwei weitere Effekte überlagert. Das hindert einerseits eine einfache Bestimmung der Übergangsmomentrichtungen, ermöglicht andererseits aber die Erfassung zusätzlicher charakteristischer Moleküldaten.

2.2. Bandenverschiebungseffekt

Mit der Elektronenanregung eines Moleküls kann eine Veränderung des Dipolmoments $\mu_a - \mu_g$ gekoppelt sein (μ_a = Dipolmoment im betrachteten Elektronenanregungszustand). Die Energie eines Moleküls im elektrischen Feld ist im Grundzustand durch Gl. (5) gegeben. Im Anregungszustand gilt analog

$$E_a^F = E_a^{L0s} - \tilde{\mu}_a F_e = E_a^{L0s} - \mu_a F_e \cos \vartheta \quad (7)$$

E_a^{L0s} ist die Energie des gelösten Moleküls im Anregungszustand ohne äußeres Feld. Im zweiten Teil von Gl. (7) und in den folgenden Gleichungen wird zur Vereinfachung angenommen, daß das Dipolmoment μ_a im Anregungszustand parallel zum Dipolmoment μ_g im Grundzustand sei, was z. B. in *p*-Nitranilin und allgemein in Molekülen mit der Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} zutrifft. Für einen bestimmten Übergang mit der Absorptionswellenzahl $\tilde{\nu}_a^{L0s}$ in Lösung ohne

Feld ($hc \tilde{\nu}_a^{L0s} = E_a^{L0s} - E_g^{L0s}$) gilt für die Absorptionswellenzahl $\tilde{\nu}_a^F$ im Feld

$$\tilde{\nu}_a^F = \frac{E_a^F - E_g^F}{hc} = \tilde{\nu}_a^{L0s} - \frac{(\mu_a - \mu_g) F_e \cos \vartheta}{hc} \quad (8)$$

Die Dipolmomentänderung ($\mu_a - \mu_g$) bewirkt also eine feldabhängige Bandenverschiebung, die weiterhin von ϑ , dem Winkel zwischen den Dipolmomenten und der Feldrichtung, abhängt, was an den Energieniveaudigrammen in Abbildung 1 veranschaulicht ist.

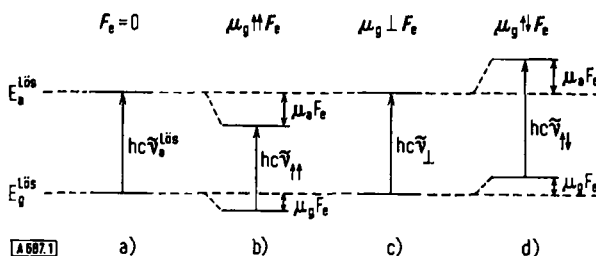


Abb. 1. Abhängigkeit der Absorptionswellenzahl von der Orientierung des Dipolmoments relativ zur Feldrichtung ($\mu_a > \mu_g$).

In Abbildung 1a sind die Energieniveaus des gelösten Moleküls ohne äußeres Feld dargestellt, der Abstand zwischen beiden Niveaus ist proportional zu $\tilde{\nu}_a^{L0s}$. Wenn das Dipolmoment des gelösten Moleküls parallel zum Feld orientiert ist (Abb. 1b), wird $\cos \vartheta = 1$, also wird die Energie im Grundzustand um $\mu_g F_e$ und im Anregungszustand um $\mu_a F_e$ erniedrigt. Im hier als Beispiel betrachteten Fall soll $\mu_a > \mu_g$ sein, dann wird der Abstand zwischen den Niveaus E_a^F und E_g^F kleiner und dementsprechend wird die Absorptionswellenzahl $\tilde{\nu}_{\uparrow\uparrow}$ (bei paralleler Orientierung) $< \tilde{\nu}_a^{L0s}$. Ist das Dipolmoment senkrecht zum Feld orientiert (Abb. 1c), dann wird $\cos \vartheta = 0$, und die Energieniveaus sind gegenüber dem Fall ohne Feld unverändert; also wird $\tilde{\nu}_{\perp}$ (senkrechte Orientierung) $= \tilde{\nu}_a^{L0s}$. Ist schließlich das Dipolmoment antiparallel zum Feld orientiert (Abb. 1d), also $\cos \vartheta = -1$, dann wird die Energie im Grundzustand um $\mu_g F_e$ und im Anregungszustand um $\mu_a F_e$ angehoben, und im speziellen Fall wird $\tilde{\nu}_{\uparrow\downarrow}$ (antiparallele Orientierung) $> \tilde{\nu}_a^{L0s}$.

In Abbildung 2 ist das Absorptionsspektrum $\epsilon^{L0s}(\tilde{\nu})$ für die betrachtete Bande ohne äußeres Feld mit einem Maximum bei $\tilde{\nu}_a^{L0s}$ angegeben. Für die Moleküle mit μ_g parallel zu F_e ist $\tilde{\nu}_{\uparrow\uparrow} < \tilde{\nu}_a^{L0s}$, also liegt die Absorptionsbande $\epsilon_{\uparrow\uparrow}$ bei kleineren Wellenzahlen. Für Moleküle mit μ_g senkrecht zu F_e

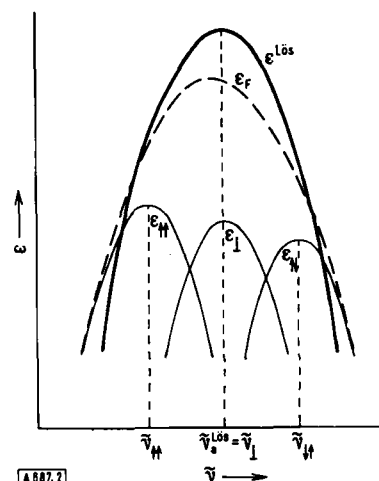


Abb. 2. Unsymmetrische Verbreiterung einer Absorptionsbande durch den Bandenverschiebungseffekt.

[6] H. Labhart, *Chimia* 15, 20 (1961).

[7] W. Liptay, W. Eberlein, H. Weidenberg u. O. Efllein, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 71, 548 (1967).

[8] W. Kuhn, H. Dührkop u. H. Martin, *Z. physik. Chem., Abt. B* 45, 121 (1940).

erscheint die Absorptionsbande ϵ_{\perp} bei den gleichen Wellenzahlen wie ohne Feld. Für Moleküle mit μ_g antiparallel zu F_e schließlich liegt die Absorptionsbande $\epsilon_{\uparrow\downarrow}$ bei größeren Wellenzahlen als ohne Feld. Die Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Orientierungen wird durch die Boltzmann-Statistik bestimmt. Es gibt also immer mehr Moleküle mit μ_g

$$\left(\frac{\epsilon_F - \epsilon^{L\ddot{o}s}}{\epsilon^{L\ddot{o}s}}\right)_{BV} = \left(\frac{d \ln \epsilon^{L\ddot{o}s}/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}}\right)_{\tilde{\nu}_a} \frac{F_e^2}{15 \text{ hc kT}} \left\{ 5\tilde{\mu}_g(\mu_a - \mu_g) + (3 \cos^2 \chi - 1) [3(\tilde{m}\mu_g)\tilde{m}(\mu_a - \mu_g) - \tilde{\mu}_g(\mu_a - \mu_g)] \right\} \quad (9)$$

parallel zu F_e als mit μ_g senkrecht zu F_e und mehr Moleküle mit μ_g senkrecht zu F_e als mit μ_g antiparallel zu F_e . Daher ist der Anteil $\epsilon_{\uparrow\uparrow}$ der Absorption größer als der Anteil ϵ_{\perp} , und dieser wiederum größer als der Anteil $\epsilon_{\uparrow\downarrow}$.

Es wurden hier drei mögliche Orientierungen herausgegriffen. Tatsächlich verteilen sich die Moleküle monoton über alle Orientierungen. Der wirkliche Verlauf der Absorptionskurve $\epsilon_F(\tilde{\nu})$ im äußeren elektrischen Feld wird annähernd durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben.

Der Bandenverschiebungseffekt bewirkt im äußeren elektrischen Feld eine Verbreiterung der Absorptionsbande, und zwar eine unsymmetrische Verbreiterung, wodurch auch das Maximum der Bande verschoben wird. Nach Gl. (8) ist die maximale Verschiebung $\tilde{\nu}_a^{L\ddot{o}s} - \tilde{\nu}_{\uparrow\uparrow} = (\mu_a - \mu_g)F_e/\text{hc}$. Im Beispiel *p*-Nitranilin ist $\mu_a - \mu_g \approx 8 \text{ D}$, und es folgt $\tilde{\nu}_a^{L\ddot{o}s} - \tilde{\nu}_{\uparrow\uparrow} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$. Die Halbwertsbreite der Bande beträgt dagegen 6000 cm^{-1} . In der Abbildung 2 ist die Verschiebung also stark übertrieben dargestellt: Bei einer Verschiebung der Bande um 1 cm müßte die Halbwertsbreite 6 m breit eingezeichnet werden!

Man kann erkennen, daß die durch ein äußeres elektrisches Feld verursachte Verschiebung des Maximums der breiten Absorptionsbanden von Molekülen nicht wie beim gewöhnlichen Stark-Effekt an scharfen Spektrallinien direkt beobachtet werden kann. Die feldabhängige Extinktion bei einer bestimmten Wellenzahl hängt im Falle einer konstanten, sehr kleinen Verschiebung von der Steigung der Bande ab und ist um so größer, je steiler die Bande ist (Abb. 3). Deshalb kann die auf den Bandenverschiebungseffekt zurückgehende Extinktionsänderung an steilen Flanken der Absorptionsbande gut gemessen werden.

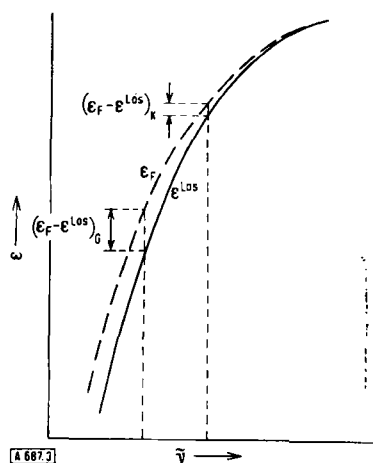


Abb. 3. Änderung der Extinktion im elektrischen Feld durch den Bandenverschiebungseffekt.

—: Absorptionskurve $\epsilon^{L\ddot{o}s}(\tilde{\nu})$ des gelösten Moleküls ohne Feld, ---: $\epsilon_F(\tilde{\nu})$ im Feld. $(\epsilon_F - \epsilon^{L\ddot{o}s})_G$ stellt eine große Veränderung der Extinktion im Bereich einer steilen Flanke dar, $(\epsilon_F - \epsilon^{L\ddot{o}s})_K$ eine kleine Veränderung im Bereich einer flachen Flanke.

Zur Berechnung der relativen Änderung des Extinktionskoeffizienten im äußeren elektrischen Feld durch den Bandenverschiebungseffekt muß von den Gleichungen (3) und (8) ausgegangen und wieder über alle Orientierungen gemittelt werden; es resultiert

Die Steigung der Bande $(d \ln (\epsilon^{L\ddot{o}s}/\tilde{\nu})/d\tilde{\nu})$ muß bei der jeweiligen Absorptionswellenzahl $\tilde{\nu}_a$ genommen werden; da die Steigung eine Funktion von $\tilde{\nu}$ ist, wird die relative Extinktionsänderung ebenfalls von der Wellenzahl abhängig. Weiterhin ist die relative Extinktionsänderung vom Quadrat der Feldstärke, vom Winkel χ , vom Dipolmoment im Grundzustand, von der Dipolmomentänderung und von der Richtung der Dipolmomente relativ zum Übergangsmoment abhängig. Aus den experimentell bestimmbar Veränderungen, die durch den Bandenverschiebungseffekt verursacht werden, kann darum in günstigen Fällen die Dipolmomentänderung $\mu_a - \mu_g$ und damit das Dipolmoment μ_a des Moleküls im betrachteten Anregungszustand ermittelt werden. Im Beispiel *p*-Nitranilin wird

$$\left(\frac{\epsilon_F - \epsilon^{L\ddot{o}s}}{\epsilon^{L\ddot{o}s}}\right)_{BV} \approx \left(\frac{d \ln \epsilon^{L\ddot{o}s}/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}}\right)_{\tilde{\nu}_a} \cdot 5$$

Für eine steile Flanke einer Absorptionsbande kann die Ableitung von $\ln(\epsilon^{L\ddot{o}s}/\tilde{\nu})$ nach $\tilde{\nu}$ etwa 10^{-3} sein, so daß $[(\epsilon_F - \epsilon^{L\ddot{o}s})/\epsilon^{L\ddot{o}s}]_{BV} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ werden kann. Die durch den Bandenverschiebungseffekt verursachte relative Änderung des Extinktionskoeffizienten kann bei steilen Banden mehr als zehnmal so groß werden wie die auf den Orientierungseffekt zurückgehende.

2.3. Direkte Feldabhängigkeit des Übergangsmoments

Bei Kenntnis der Wellenfunktion eines Moleküls läßt sich das Dipolmoment durch einen Integrationsprozeß berechnen, z.B. wird für das Molekül im Grundzustand g das elektrische Dipolmoment μ_g^F im elektrischen Feld

$$\mu_g^F = \int \psi_g^{F*} \sum_i e_i r_i \psi_g^F d\tau \quad (10)$$

r_i sind die Ortskoordinaten der Kerne und Elektronen des Moleküls mit den Ladungen e_i , ψ_g^F ist die Wellenfunktion im elektrischen Feld. Das Integral ist über die Koordinaten aller Teilchen über den ganzen Raum zu erstrecken.

Analog wird das elektrische Dipolübergangsmoment μ_{ga}^F für einen Übergang zwischen dem Grundzustand g und einem Anregungszustand a im elektrischen Feld

$$\mu_{ga}^F = \int \psi_g^{F*} \sum_i e_i r_i \psi_a^F d\tau \quad (11)$$

Es ist also

$$\mu_g^F = \mu_{gg}^F \quad (12)$$

Zur Bestimmung von μ_g^F muß in Gl. (11) formal nur der Index a durch g ersetzt, d.h. anstelle der Wellenfunktion ψ_a^F des Elektronenanregungszustands die

Wellenfunktion ψ_g^F des Grundzustands eingesetzt werden.

Das Dipolmoment μ_g^F in einem elektrischen Feld kann auch unter Verwendung des Polarisierbarkeitstensors α_g dargestellt werden, nämlich durch Gl. (4). Eine völlig analoge Darstellung ist ebenso für das Übergangsmoment μ_{ga}^F im elektrischen Feld möglich:

$$\mu_{ga}^F = \mu_{ga} + \alpha_{ga} F_c \quad (13)$$

μ_{ga} ist das Übergangsmoment eines Moleküls ohne Einwirkung eines Feldes; es entspricht dem permanenten Dipolmoment und soll daher als permanentes Übergangsmoment bezeichnet werden. Der Tensor α_{ga} ist ein quantitatives Maß für die Beeinflussung des Übergangsmoments durch ein elektrisches Feld. Wegen der Analogie zur Polarisierbarkeit soll α_{ga} als Tensor der *Übergangspolarisierbarkeit* bezeichnet werden. Seine Komponenten $(\alpha_{ga})_{ij}$ sind nach einer quantenmechanischen Störungsrechnung durch folgende Beziehung gegeben [9]:

$$(\alpha_{ga})_{ij} = \sum_{r \neq g} \frac{(\mu_{ra})_i (\mu_{gr})_j}{E_r - E_g} + \sum_{r \neq a} \frac{(\mu_{gr})_i (\mu_{ra})_j}{E_r - E_a} \quad (14)$$

$(\mu_{gr})_i$ und $(\mu_{ra})_i$ sind die i -Komponenten der permanenten Übergangsmomente zwischen den Zuständen r und g bzw. r und a ; E_g , E_a und E_r sind die Energien der Zustände. Die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors α_g eines Moleküls können durch eine Gleichung analog zu Gl. (14) dargestellt werden, denn es ist

$$\alpha_g = \alpha_{gg} \quad (15)$$

d. h. zur Bestimmung der Komponenten $(\alpha_g)_{ij}$ der Polarisierbarkeit müssen in Gl. (14) formal nur die Indices a durch g ersetzt werden. Nach Gl. (14) und Gl. (15) ist der Polarisierbarkeitstensor symmetrisch: $(\alpha_g)_{ij} = (\alpha_g)_{ji}$. Für den Übergangspolarisierbarkeitstensor gilt im allgemeinen $(\alpha_{ga})_{ij} \neq (\alpha_{ga})_{ji}$, der Tensor ist nicht symmetrisch [9].

Die Intensität einer Absorptionsbande wird nach Gl. (1) durch das Übergangsmoment bestimmt. Das Übergangsmoment kann nach Gl. (13) durch ein elektrisches Feld beeinflusst werden, wodurch eine Feldabhängigkeit der Intensität einer Bande gegeben ist. Für Elektronenanregungen mit einem hinreichend großen permanenten Übergangsmoment μ_{ga} ist $|\mu_{ga}| \gg |\alpha_{ga} F_c|$, und der Übergangspolarisierbarkeitstensor in Gl. (13) kann vernachlässigt werden. Bei solchen Anregungen wird die Intensität der Absorptionsbande praktisch durch ein elektrisches Feld nicht beeinflusst – wie es auch häufig beobachtet wird, z. B. bei *p*-Nitranilin. Es sind aber auch Elektronenanregungen bekannt, für welche das permanente Übergangsmoment mindestens näherungsweise Null ist, obwohl die Anregung nicht symmetrie-verboden ist, z. B. in Fluorenol [10]. In sol-

chen Fällen ist die Beeinflussung der Absorption durch ein elektrisches Feld leicht festzustellen, auch wenn die Tensorkomponenten von α_{ga} nur sehr klein sind. Schließlich wurden in einigen Farbstoffen Elektronenanregungen gefunden, für welche die Tensorkomponenten von α_{ga} so groß sind, daß trotz eines großen Wertes des permanenten Übergangsmoments μ_{ga} eine starke Feldabhängigkeit der Intensität resultiert [9, 11].

Zur Berechnung der relativen Änderung des Extinktionskoeffizienten durch die direkte Feldabhängigkeit des Übergangsmoments muß von den Gleichungen (3) und (13) ausgegangen und über alle Orientierungen gemittelt werden; so erhält man (bei Vernachlässigung einer Dipolmomentänderung beim Anregungsprozeß):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\epsilon_F - \epsilon_{L\ddot{o}s}}{\epsilon_{L\ddot{o}s}} \right)_{FU} = & \frac{F_c^2}{3|\mu_{ga}^{L\ddot{o}s}|^2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left\{ \left\{ \frac{2}{kT} (\alpha_{ag})_{ji} (\mu_g)_i (\mu_{ga}^{L\ddot{o}s})_j \right. \right. \\ & + (\alpha_{ga})_{ij} (\alpha_{ag})_{ij} - \frac{(3 \cos^2 \chi - 1)}{10} \left[\frac{2}{kT} \left\{ 2 (\alpha_{ag})_{ji} (\mu_g)_i (\mu_{ga}^{L\ddot{o}s})_j \right. \right. \\ & - 3 (\alpha_{ag})_{ij} (\mu_g)_i (\mu_{ga}^{L\ddot{o}s})_j - 3 (\alpha_{ag})_{jj} (\mu_{ga}^{L\ddot{o}s})_i (\mu_g)_i \left. \right\} + 2 (\alpha_{ga})_{ij} (\alpha_{ag})_{ij} \\ & \left. \left. - 3 (\alpha_{ga})_{ii} (\alpha_{ag})_{jj} - 3 (\alpha_{ga})_{ij} (\alpha_{ag})_{ji} \right] \right\} \right\} \quad (16) \end{aligned}$$

Die relative Änderung der Extinktion hängt also ebenfalls vom Quadrat der Feldstärke, vom Winkel χ , vom Dipolmoment μ_g und weiterhin vom Übergangsmoment $\mu_{ga}^{L\ddot{o}s}$ des gelösten Moleküls sowie vom Tensor α_{ga} der Übergangspolarisierbarkeit ab. Bei allen bisher untersuchten Molekülen sind die Glieder vom Typ $(\alpha_{ga})_{ij} (\alpha_{ag})_{kl}$ vernachlässigbar klein gegenüber den anderen Gliedern.

Die durch die Feldabhängigkeit des Übergangsmoments verursachte relative Änderung des Extinktionskoeffizienten kann von gleicher Größenordnung werden wie die Änderung durch den Orientierungseffekt und den Bandenverschiebungseffekt.

2.4. Elektrooptische Absorptionsmessungen

Die meßbare Extinktionsänderung im Absorptionsspektrum eines Moleküls in einem äußeren elektrischen Feld kommt durch Überlagerung dreier Effekte – des Orientierungseffekts, des Bandenverschiebungseffekts und der direkten Beeinflussung des Übergangsmoments durch ein elektrisches Feld – zustande. Eine vollständige theoretische Behandlung führt zu Beziehungen, die eine Auswertung experimenteller Daten ermöglichen [12–15]. Um solche Beziehungen zu erhal-

[9] W. Liptay, B. Dumbacher u. H. Weisenberger, Z. Naturforsch. 23a, 1601 (1968).

[10] W. Liptay, H. Weisenberger, F. Tiemann, W. Eberlein u. G. Konopka, Z. Naturforsch. 23a, 377 (1968).

[11] W. Liptay, H.-J. Schlosser, B. Dumbacher u. S. Hünig, Z. Naturforsch. 23a, 1613 (1968).

[12] W. Liptay u. J. Czekalla, Z. Naturforsch. 15a, 1072 (1960).

[13] W. Liptay u. J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 721 (1961).

[14] W. Liptay, Z. Naturforsch. 20a, 272 (1965).

[15] W. Liptay: Modern Quantum Chemistry. Academic Press, New York 1965, Bd. 3, S. 45.

ten, ist es notwendig, das effektive elektrische Feld F_e am Ort des gelösten Moleküls unter Verwendung des äußeren elektrischen Feldes F_a zu berechnen, das im Fall von parallelen Elektroden aus der angelegten Spannung U und dem Elektrodenabstand d nach $F_a = U/d$ bestimmt werden kann. Das effektive Feld F_e in Gl. (5) und Gl. (6) läßt sich als Summe eines Hohlraumfeldes F_h und eines Reaktionsfeldes F_{Rg} darstellen [16, 17]:

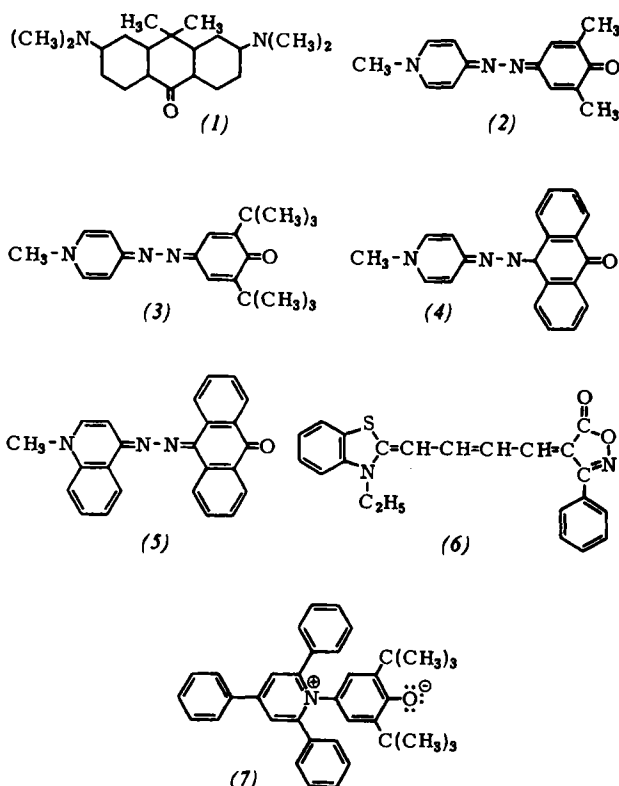
$$F_e = F_h + F_{Rg} \quad (17)$$

F_h und F_{Rg} können über Näherungen in Abhängigkeit von F_a wiedergegeben werden. In den verwendeten Näherungen wird das Lösungsmittel als homogenes dielektrisches Kontinuum betrachtet, worin sich in einem Hohlraum das gelöste Molekül befinden soll. In der einfachsten Näherung wird der Hohlraum als Kugel aufgefaßt [14, 15]; allerdings zeigte ein Vergleich elektrooptischer Absorptionsmessungen mit dielektrischen Messungen, daß bei Molekülen mit stärkerer Abweichung von der Kugelform diese Näherung nicht ausreicht und mit ellipsoidförmigen Hohlräumen gerechnet werden muß [9, 10]. Bei der Berechnung des effektiven Feldes F_e in Gl. (7) und in den folgenden Gleichungen ist zu berücksichtigen, daß mit einer Änderung des Dipolmoments beim Anregungsprozeß eine Änderung des Reaktionsfeldes gekoppelt ist, daß also das Reaktionsfeld eines Moleküls im Elektronenanregungszustand von dem im Grundzustand verschieden sein kann. Bei einem Elektronenanregungsprozeß ändert sich nach dem Franck-Condon-Prinzip nur die Elektronenwellenfunktion, die Lage der Kerne ist im Franck-Condon-Anregungszustand dagegen in guter Näherung die gleiche wie im Grundzustand. Für die Berechnung des Reaktionsfeldes muß deshalb die gesamte Polarisierung des Lösungsmittels in Elektronenverschiebungspolarisation und in Atom- und Orientierungspolarisation aufgeteilt werden, wobei nur erstere im Franck-Condon-Anregungszustand gegenüber dem Grundzustand verschieden ist. Schließlich kann noch die anisotrope Polarisierbarkeit der gelösten Moleküle einbezogen werden und deren Änderung beim Anregungsprozeß. Die detaillierte Rechnung ergibt, daß die Änderung des relativen Extinktionskoeffizienten in einem äußeren Feld für eine isolierte Absorptionsbande, die nicht durch eine andere Elektronenbande überlagert ist, in folgender Form dargestellt werden kann [10, 14, 15]:

$$\frac{\epsilon_F - \epsilon_{L\delta s}}{\epsilon_{L\delta s}} = L'_\chi(\bar{\nu}_a) F_a^2 \quad (18)$$

Die Größe L'_χ , die in früheren Veröffentlichungen explizit angegeben ist [10, 14, 15], hängt ab von der Absorptionswellenzahl $\bar{\nu}_a$, vom Winkel χ zwischen der Polarisationsrichtung des Lichts und der äußeren Feldrichtung, vom Dipolmoment μ_g und der Dipol-

momentänderung $\mu_a - \mu_g$, vom Übergangsmoment μ_{ga} und vom Übergangspolarisierbarkeitstensor α_{ga} . Eine häufig untergeordnete Rolle spielen der Polarisierbarkeitstensor des gelösten Moleküls und dessen Änderung beim Anregungsprozeß. Die Wellenzahl- und Winkelabhängigkeit der Werte $L'_\chi(\bar{\nu}_a)$ gestatten bei geeigneten Molekülen – besonders bei Molekülen, die (näherungsweise) die Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} haben – eine Auswertung der Daten elektrooptischer Absorptionsmessungen und eine Bestimmung der Übergangsmomentrichtung der Absorptionsbande, der Dipolmomente μ_g und μ_a sowie von bestimmten Komponenten des Tensors α_{ga} . Das Dipolmoment im Grundzustand kann natürlich auch aus dielektrischen Messungen erhalten werden; der Vergleich der Ergebnisse beider Methoden erlaubt eine Überprüfung besonders der elektrooptischen Absorptionsmessungen und der zugrundeliegenden Modelle (vgl. Tabelle 1).



Bisher wurde die Beeinflussung der optischen Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld besprochen. In analoger Weise kann auch die Beeinflussung der Emission durch ein äußeres elektrisches Feld behandelt werden [27], nur ist in diesem Fall zusätzlich die endliche Lebensdauer eines Moleküls im Anregungszustand zu berücksichtigen, so daß der Anregungszustand nicht mit dem Gleichgewichtszustand identisch sein muß.

In Tabelle 1 sind die Dipolmomente und die Richtungen der Übergangsmomente zusammengestellt, die bisher aus elektrooptischen Absorptions- und Emissionsmessungen bestimmt worden sind. Die Dipolmomente μ_g , die Dipolmomentänderungen $\mu_a - \mu_g$ beim Elektronenanregungsprozeß und die Komponenten $(\alpha_{ga})_{zz}$ bzw. $(\alpha_{ga})_{yz}$ und $(\alpha_{ga})_{zy}$ der Übergangs-

[16] L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 (1936).

[17] C. J. F. Böttcher: Theory of Electric Polarisation. Elsevier, Amsterdam 1952.

Tabelle 1. Dipolmomente und Übergangsmomentrichtungen aus elektrooptischen Absorptions- und Fluoreszenzmessungen.

Verbindung	Lösungs- mittel	$\tilde{\nu}_a \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	γ ($^\circ$)	μ_g (D)		μ_a (D)		$(\alpha_{ga})_{zz}$ bzw. $(\alpha_{ga})_{yz};$ $(\alpha_{ga})_{zy}$ $\cdot 10^{24}$	Lit.
	[a]	[b]	[c]	[d]	[e]	[f]	[g]		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{--NO}_2$	C	26	0	3,6	3,5	3,5		≈ 0	[19]
	H	36	≈ 90	4,2		9			[18]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{--NO}$	H	31	$\approx 60\text{--}90$	3,1		12,2			[18]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{--CHO}$	H	35	≈ 90	2,8		7,1			[18]
	H	42	≈ 40	2,8		6,3			[18]
$p\text{--}(\text{CH}_3)_2\text{N--C}_6\text{H}_4\text{CN}$	D	23	≈ 0	6,6			13		[20]
$p\text{--H}_2\text{N--C}_6\text{H}_4\text{--NO}_2$	B	29	≈ 0	6,3		14			[21]
	B	29	0	5,8	5,0	14		≈ 0	[22]
	D	28	0	6,2	6,1	15		≈ 0	[7]
	DME	27	0		5,7	12		≈ 0	[22]
$p\text{--}(\text{CH}_3)_2\text{N--C}_6\text{H}_4\text{--NO}_2$	B	26	≈ 0	6,9		15			[18, 21, 23]
	H	44	≈ 90	6,9		12			[18, 23]
	B	26	0		5,1	13		≈ 0	[22]
	DME	26	0		5,0	12		≈ 0	[22]
$p\text{--}(\text{CH}_3)_2\text{N--C}_6\text{H}_4\text{--NO}$	B	25	≈ 0	6,9		13			[18, 21, 23]
	H	36	≈ 90	6,5		13			[18, 23]
$p\text{--}(\text{CH}_3)_2\text{N--C}_6\text{H}_4\text{--CHO}$	H	36	≈ 0	5,6		13			[18]
$1,3\text{--}(\text{NH}_2)_2\text{--5--NO}_2\text{--C}_6\text{H}_3$	D	25	90	5,8	5,0	12		≈ 0	[7]
	D	30	0	5,8	5,2	16		≈ 0	[7]
$1,3\text{--}(\text{NO}_2)_2\text{--5--NH}_2\text{--C}_6\text{H}_3$	D	25	90	6,1	5,8	12		≈ 0	[7]
$p\text{--}(\text{CH}_3)_2\text{N--C}_6\text{H}_4\text{--CH=CH--CN}$	H	28	≈ 0	6,9		14			[21]
$p\text{--}(\text{CH}_3)_2\text{N--C}_6\text{H}_4\text{--CH=CH--NO}_2$	B	24	≈ 0	7,7		18			[21]
	B	19	≈ 0	7,7			18		[20]
4-Amino-4'-cyanbiphenyl	B	31	≈ 0	6,0		16			[24]
	B	25	≈ 0	6,0			14		[20]
4-Amino-4'-nitrobiphenyl	B	25	≈ 0	6,0		23			[21]
	B	18	≈ 0	6,0			22		[20]
4-Dimethylamino-4'-nitrobiphenyl	B	24	≈ 0	6,6		24			[21]
	B	19	≈ 0	6,6			22		[20]
4-Dimethylamino-4'-cyanstilben	D	25	≈ 0	7,1		20			[21]
	D	21	≈ 0	7,1			21		[20]
4-Amino-4'-nitrostilben	B	24	≈ 0	6,5		22			[21]
	B	18	≈ 0	6,5			23		[20]
4-Dimethylamino-4'-nitrostilben	B	23	≈ 0	7,1		26			[21]
	B	18	≈ 0	7,1			25		[20]
4-Dimethylamino-4'-nitroazobenzol	B	28	≈ 0	8,0		25			[24]
<i>N</i> -(4-Dimethylaminobenzyliden)-4-nitroanilin	B	24	≈ 0	8,2		23			[24]
<i>N</i> -(4-Nitrobenzyliden)-4-dimethylaminoanilin	B	22	≈ 0	6,6		23			[24]
2-Amino-7-nitrofluoren	B	25	klein	5,8		23			[21]
	B	20	klein				19		[20]
9 <i>H</i> -Carbazol	D	29	0	1,7	1,9	3,1		≈ 0	[7]
	D	34	90	1,7		3,1		≈ 0	[7]
3,6-Dinitro-9 <i>H</i> -carbazol	D	28	90		6,6	14		≈ 0	[7]
9-Fluorenol	D	23	90	3,3		5,5		≈ 0	[10]
	D	31	90	3,3		4,5		3,0; 6,6	[10, 11]
	Hp	31	90	3,1		4,4		3,7; 6,2	[10, 11]
	C	31	90	3,1		4,5		3,5; 7,2	[10, 11]
	C	39	90	3,1		3,7		≈ 0	[10]
1-Indanon	D	34	≈ 10	3,6		4,4		≈ 0	[25]
Xanthon	D	29	0	3,8	3,0	5		≈ 0	[26]
(1)	D	27	90	7,3		8		≈ 0	[26]
	D	28	90	7,3		6		≈ 0	[26]
	D	31	0	7,3		9		≈ 0	[26]
(2)	D	19	0	12,1	11,5	20		41	[9]
(3)	D	19	0	11,5	11,0	20		37	[9]
(4)	D	20	0	11,2	10,7	21		38	[9]
(5)	D	19	≈ 20	8,9		16		28	[9]
(6)	D	17	0	13,0	12,7	16		120	[9]
	D	18	0	13,0	12,7	17		≈ 0	[9]
(7)	D	12	≈ 30	14,8		6		-25	[9]

[a] H = Hexan, Hp = Heptan, B = Benzol, C = Cyclohexan, D = 1,4-Dioxan, DME = Dimethoxyäthan. — [b] Mittlerer Wert im ausgewerteten Wellenzahlbereich. — [c] Winkel zwischen dem Dipolmoment im Grundzustand und dem Übergangsmoment. — [d] Dipolmoment im Grundzustand aus dielektrischen Messungen. — [e] Dipolmoment im Grundzustand aus elektrooptischen Absorptionsmessungen. — [f] Dipolmoment im Anregungszustand aus elektrooptischen Absorptionsmessungen. — [g] Dipolmoment im Anregungszustand aus elektrooptischen Fluoreszenzmessungen.

polarisierbarkeit sind für die starke Solvatochromie polarer Moleküle maßgebend (s. Abschnitt 3.). Diese Größen lassen eine quantitative Behandlung des Problems zu.

- [18] H. Labhart u. G. Wagnière, *Helv. chim. Acta* **46**, 1314 (1963).
 [19] W. Liptay u. B. Dumbacher, unveröffentlicht.
 [20] J. Czekalla, W. Liptay u. K.-O. Meyer, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **67**, 465 (1963).

- [21] J. Czekalla u. G. Wick, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **65**, 727 (1961).
 [22] W. Liptay u. H. Weidenberg, unveröffentlicht.
 [23] H. Labhart, *Helv. chim. Acta* **44**, 457 (1961).
 [24] J. Czekalla u. G. Wick, unveröffentlicht.
 [25] W. Liptay u. W. Eberlein, unveröffentlicht.
 [26] W. Liptay u. H. Weisenberger, unveröffentlicht.
 [27] W. Liptay, *Z. Naturforsch.* **18a**, 705 (1963).

3. Solvatochromie

Aus Abschnitt 2. geht hervor, daß die Lage und die Intensität einer Elektronenbande durch ein elektrisches Feld beeinflusst werden kann. Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment befinden sich in jeder Lösung in einem elektrischen Feld, dem Reaktionsfeld des gelösten Moleküls, wie in Abbildung 4 veran-

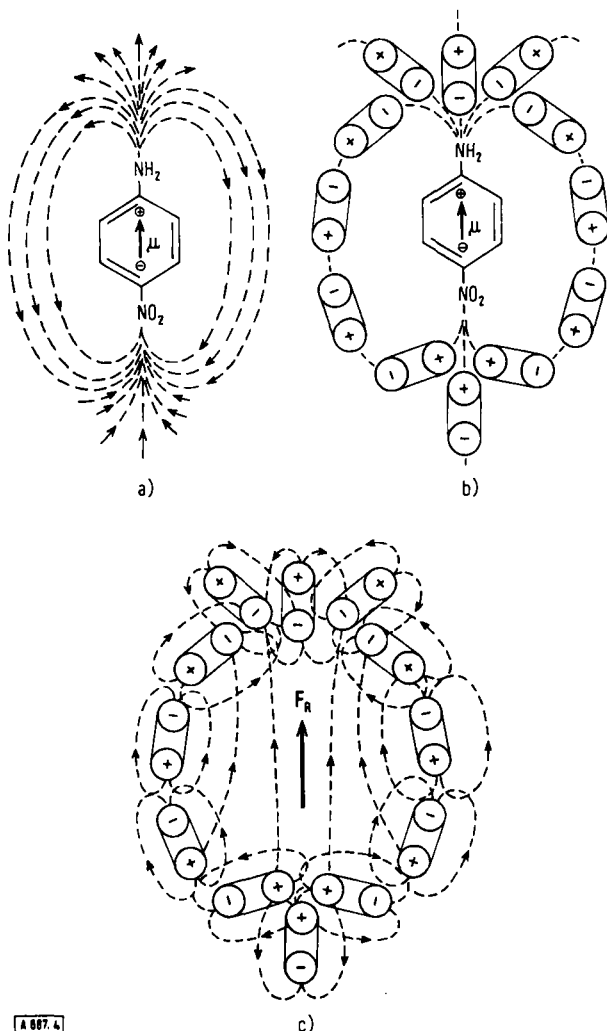


Abb. 4. Reaktionsfeld eines gelösten Moleküls:

a) Ein Molekül im Gaszustand mit einem Dipolmoment μ , z. B. *p*-Nitranilin, verursacht in seiner Umgebung ein elektrisches Dipolfeld, dessen Feldlinien gestrichelt eingezeichnet sind.

b) In Lösung unterliegen die umgebenden Lösungsmittelmoleküle diesem Dipolfeld. Haben die Lösungsmittelmoleküle ein permanentes Dipolmoment, dann orientieren sie sich so, daß ihr Dipolmoment möglichst parallel zu den Feldlinien ist. Der Orientierung entgegen wirkt die Temperaturbewegung, so daß immer nur ein Anteil der Lösungsmittelmoleküle ideal orientiert ist. Haben die Lösungsmittelmoleküle kein permanentes Dipolmoment, dann wird im Dipolfeld des gelösten Moleküls ein Dipolmoment induziert. Bei Lösungsmittelmolekülen mit permanentem Dipolmoment ist der Polarisierbarkeitseffekt dem Orientierungseffekt überlagert.

c) Stellt man sich die Elektronen- und Kernkonfiguration aller Lösungsmittelmoleküle eingefroren vor und abstrahiert dann das gelöste Molekül, so bleibt ein von polarisierten Molekülen umgebener Hohlraum zurück. Jedes dieser Lösungsmittelmoleküle hat ein Dipolmoment, das sich aus dem permanenten und dem induzierten Moment zusammensetzt. Jedes der Dipolmomente der Lösungsmittelmoleküle bewirkt ein Dipolfeld in seiner Umgebung, dessen Feldlinien wiederum gestrichelt eingezeichnet sind. Im Hohlraum, am Ort des gelösten Moleküls, überlagern sich die Dipolfelder der Lösungsmittelmoleküle und erzeugen ein Feld, das die gleiche Richtung hat wie das Dipolmoment des ursprünglichen gelösten Moleküls und das als Reaktionsfeld F_R bezeichnet wird. Denkt man sich das gelöste Molekül wieder in den Hohlraum zurück, wird ersichtlich, daß es in einem elektrischen Feld vorliegt.

schaulich ist. Das Reaktionsfeld wirkt auf ein gelöstes Molekül wie ein äußeres elektrisches Feld, ist also imstande, eine Bandenverschiebung sowie eine Änderung des Übergangsmomentes und damit der Intensität der Bande hervorzurufen.

In Abbildung 4 ist zu erkennen, daß das Reaktionsfeld von der Art und jeweiligen Anordnung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle abhängig ist. Eine exakte Bestimmung des (mittleren) Reaktionsfeldes – prinzipiell durch Mittelungsverfahren möglich – stößt auf bisher unüberwindliche Schwierigkeiten. Es sind aber brauchbare Näherungen entwickelt worden. Die einfachste Näherung faßt das Lösungsmittel als ein homogenes isotropes dielektrisches Kontinuum mit einer Dielektrizitätskonstante ϵ_{DK} auf. In diesem Kontinuum sollen sich die gelösten Moleküle in einem kugelförmigen Hohlraum (oder bei einer verfeinerten Betrachtung in einem ellipsoidförmigen Hohlraum^[9]) mit dem Radius a aufhalten. Weiterhin wird das Dipolmoment durch einen Punktdipol, lokalisiert im Zentrum der Hohlkugel, approximiert. In derartiger Näherung wird das Reaktionsfeld F_R eines gelösten Moleküls im Elektronengrundzustand^[16, 17] durch

$$F_R = \frac{2(\epsilon_{DK} - 1)}{a^3(2\epsilon_{DK} + 1)} \mu'_g \quad (19)$$

beschrieben; μ'_g ist das gesamte Dipolmoment (permanentes plus induziertes Moment) des gelösten Moleküls.

Für die Beeinflussung der Lage und Intensität einer Elektronenbande spielt nicht nur das Reaktionsfeld im Grundzustand nach Gl. (19), sondern auch das Reaktionsfeld im Elektronenanregungszustand eine Rolle. Bei Berücksichtigung des Franck-Condon-Prinzips für optische Elektronenanregungsprozesse treten in den Ausdrücken für das Reaktionsfeld im Anregungszustand neben Gliedern ähnlich dem in Gl. (19) noch weitere ähnliche Glieder auf, die vom Brechungsindex n der Lösung abhängig sind. Daher wird die Feldwirkung auf die Lage und Intensität von Elektronenbanden in der betrachteten Näherung durch die Dielektrizitätskonstante und den Brechungsindex der Lösung bestimmt. Der Effekt des Reaktionsfeldes ist die wesentliche Ursache für eine starke Solvatochromie, die besonders bei Molekülen mit großem Dipolmoment, also mit großem Reaktionsfeld, beobachtet werden kann. Die Beeinflussung der Elektronenbanden durch das Reaktionsfeld führt aus zwei Gründen zu viel stärkeren Effekten als es ein äußeres elektrisches Feld vermag: 1. ist die Feldstärke des Reaktionsfeldes wesentlich größer. Ein Molekül mit einem Wechselwirkungsradius $a = 4 \cdot 10^{-8}$ cm und einem kleinen Dipolmoment von nur $\mu'_g = 1$ D hat in einem nichtpolaren Lösungsmittel mit $\epsilon_{DK} = 2$ das Reaktionsfeld $F_R \approx 2 \cdot 10^6$ V/cm; in einem polaren Lösungsmittel mit $\epsilon_{DK} = 30$ wird $F_R \approx 4,5 \cdot 10^6$ V/cm. Dagegen ist die maximal erreichbare äußere Feldstärke nicht wesentlich größer als 10^5 V/cm.

2. ist das Reaktionsfeld (im Mittel) immer parallel zum Dipolmoment des gelösten Moleküls gerichtet.

Im äußeren Feld dagegen verteilen sich die Moleküle über alle möglichen Orientierungen relativ zum Feld; selbst bei maximal möglicher äußerer Feldstärke ist die isotrope Orientierungsverteilung nur wenig gestört, d. h. es gibt nur relativ wenig mehr Moleküle mit dem Dipolmoment parallel zum Feld als senkrecht oder antiparallel dazu. Die Beiträge der individuellen Moleküle zur Veränderung der Bandenlage und -intensität durch das äußere elektrische Feld heben sich bei der Mittelwertbildung zum großen Teil wieder auf, so daß die beobachtbaren Effekte klein sind.

3.1. Lösungsmittelabhängigkeit der Lage von Elektronenbanden

In einer früheren Arbeit wurde die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage von Elektronenbanden detailliert behandelt^[28]. Für ein Molekül mit einem permanenten Dipolmoment $|\mu_g| = \mu_{gz}$ im Elektronengrundzustand (in z-Richtung) und einem dazu parallelen Moment $|\mu_a| = \mu_{az}$ im Anregungszustand wird die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a^{L\delta s}$ des Maximums der Absorptionsbande durch folgende Beziehung in guter Näherung dargestellt:

$$\tilde{\nu}_a^{L\delta s} = \tilde{\nu}_a^0 - \frac{(\mu_{az} - \mu_{gz})(F_{RM})_z}{hc} - \frac{2(n^2 - 1)}{a^3(2n^2 + 1)} D \quad (20)$$

$\tilde{\nu}_a^0$ ist die Wellenzahl des Absorptionsmaximums im freien Molekül (Gaszustand). Gl. (20) entspricht vollkommen Gl. (8), nur tritt ein zusätzliches, von einer Größe D abhängiges Glied auf. Dieses Glied beschreibt die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage der Absorptionsbande, die auf die Dispersionswechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen zurückzuführen ist. Für die niedrigen Elektronenanregungen ist $D > 0$, so daß durch die Dispersionswechselwirkungen immer eine Rotverschiebung mit zunehmendem Brechungsindex der Lösung bewirkt wird. Über höhere Anregungen sind noch keine gesicherten Aussagen möglich. Das effektive elektrische Feld F_{RM} in Gl. (20) ist der Mittelwert des Reaktionsfeldes des gelösten Moleküls im Grund- und im Franck-Condon-Anregungszustand^[28], also dem Primärzustand nach dem Anregungsprozeß. Für den speziellen Fall wird die z-Komponente von F_{RM} :

$$(F_{RM})_z = \frac{1}{a^3} \left[\frac{\epsilon_{DK}^{-1}}{2\epsilon_{DK} + 1} \left(1 - \frac{2\alpha_{gz}(\epsilon_{DK} - 1)}{a^3(2\epsilon_{DK} + 1)} \right)^{-1} 2\mu_{gz} + \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \left(1 - \frac{2\alpha_{gz}(n^2 - 1)}{a^3(2n^2 + 1)} \right)^{-1} (\mu_{az} - \mu_{gz}) \right] \quad (21)$$

ϵ_{DK} ist die Dielektrizitätskonstante und n der Brechungsindex der Lösung. α_{gz} ist die z-Komponente des auf Hauptachsen transformierten Polarisierbarkeitstensors α_g des Moleküls im Grundzustand; eine Veränderung der Polarisierbarkeit beim Anregungsprozeß wird vernachlässigt. Beziehungen für den Fall, daß μ_g nicht parallel zu μ_a ist und mit Berücksichti-

gung der Polarisierbarkeitsänderung beim Anregungsprozeß sind in^[28] angegeben.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage von Elektronenbanden kann nach Gl. (20) unter Einbeziehung von Gl. (21) durch eine Funktion dargestellt werden, die von Eigenschaften des gelösten Moleküls (μ_{gz} , μ_{az} , α_{gz} , a, D) und von der Dielektrizitätskonstante und dem Brechungsindex des Lösungsmittels abhängig ist. Da es für polare Lösungsmittel keine Korrelation zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem Brechungsindex gibt, müssen also zur allgemeinen Beschreibung der Lösungsmittelabhängigkeit von Elektronenbanden mindestens zwei Parameter, welche vom Lösungsmittel abhängig sind, verwendet werden. Eine allgemeine Darstellung mit nur einem lösungsmittelabhängigen Parameter, wie sie mehrmals versucht wurde^[4], ist prinzipiell nicht möglich. Nur im Fall nichtpolarer Moleküle verschwindet F_{RM} , und es bleibt allein das vom Brechungsindex n abhängige Glied in Gl. (20) stehen, so daß die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl durch einen Parameter (z. B. durch n) dargestellt werden kann. Bei Molekülen mit größerem Dipolmoment im Grundzustand und größeren Momentänderungen wird die durch die von n abhängigen Glieder verursachte Lösungsmittelabhängigkeit klein, so daß der Lösungsmiteleinfluß auf die Wellenzahl näherungsweise nur noch mit ϵ_{DK} variiert.

Die Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand lassen sich an geeigneten Molekülen aus elektrooptischen Absorptions- und dielektrischen Messungen bestimmen. Die Polarisierbarkeit α_{gz} kann unabhängig bestimmt oder abgeschätzt werden, die Größe D abgeschätzt^[28] oder durch Anpassung der Meßdaten erhalten werden. Dann kann bei Verwendung eines abgeschätzten Wertes a sowie der Werte ϵ_{DK} und n der Wert von $[a^3(F_{RM})_z(\mu_{az} - \mu_{gz}) + 2hcD(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)]$ über Gl. (21) für verschiedene Lösungsmittel ausgerechnet werden. Eine Darstellung von $\tilde{\nu}_a^{L\delta s}$ als Funktion dieses Ausdrucks sollte eine Gerade ergeben, aus der $\tilde{\nu}_a^0$ und a entnommen werden können. Mit diesem Wert von a ist die Auswertung zu wiederholen, bis der zur Berechnung des Klammerausdrucks in Gl. (21) verwendete Wert von a mit dem als Ergebnis erhaltenen Wert von a innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Entsprechende experimentelle Untersuchungen wurden an *trans*-4-Dimethylamino-4'-nitrostilben^[28], Fluoren^[10] und an einigen Farbstoffen^[11] unternommen; die Ergebnisse genügten der linearen Beziehung mit ausreichender Genauigkeit und bestätigten die vorhergenannten Modellvorstellungen. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl der Absorptionsmaxima der Elektronenbanden kann sowohl bei einer Zunahme als auch bei einer Abnahme des Dipolmoments beim Anregungsprozeß durch Gl. (20) unter Verwendung von Gl. (21) wiedergegeben werden. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage der Absorptionsbanden wird wesentlich durch das Dipolmoment des gelösten Moleküls im Grundzustand und durch

[28] W. Liptay, Z. Naturforsch. 20a, 1441 (1965).

die Dipolmomentänderung beim Anregungsprozeß bestimmt. Eine Zunahme des Dipolmoments bei der Elektronenanregung hat eine Rotverschiebung, eine Abnahme des Dipolmoments eine Blauverschiebung der Bande mit zunehmender Dielektrizitätskonstante der Lösungen zur Folge. Dieser Verschiebung der Lage, die von der Dielektrizitätskonstante abhängig ist, überlagert sich eine vom Brechungsindex abhängige Verschiebung. Letztere beruht auf den Dispersionswechselwirkungen und auf der Veränderung des Dipolmoments beim Anregungsprozeß und führt mindestens bei niedrigen Elektronenanregungen immer zu einer Rotverschiebung mit zunehmendem Brechungsindex der Lösungen. Bei unpolaren Molekülen mit $\mu_g = \mu_a = 0$ wird das Reaktionsfeld $F_{RM} = 0$, und das zweite Glied in Gl. (20) verschwindet. Die Lösungsmittelabhängigkeit wird dann im wesentlichen nur noch durch die Dispersionswechselwirkungen verursacht. Diese Wechselwirkungen können eine stärkere Rotverschiebung der Absorptionsbanden beim Übergang vom Molekül im Gaszustand zu einem gelösten Molekül hervorrufen, aber wegen der kleineren Variationsbreite der Brechungsindizes der Lösungsmittel wird im allgemeinen nur eine schwächere Rotverschiebung mit zunehmendem Brechungsindex der Lösungsmittel – z.B. bei aromatischen Kohlenwasserstoffen^[28] – beobachtet. Bei Molekülen mit einem nur kleinen Dipolmoment im Grundzustand und einer großen Dipolmomentänderung beim Anregungsprozeß kann das Reaktionsfeld F_{RM} nach Gl. (21) wesentlich durch das vom Brechungsindex abhängige Glied bestimmt werden. Das wird ebenfalls eine stärkere Rotverschiebung der Absorptionsbande beim Übergang vom Gaszustand zum gelösten Molekül bedingen und eine schwächere Rotverschiebung mit zunehmendem Brechungsindex der Lösungsmittel, wie z.B. bei Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexen festgestellt werden kann.

3.2. Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von Elektronenbanden

Bei vielen Molekülen hängt zwar der Extinktionskoeffizient vom Lösungsmittel ab, gleichzeitig verschmälert oder verbreitert sich aber die Absorptionsbande, so daß sich die gesamte Intensität nur wenig mit dem Lösungsmittel ändert^[29,30]. Bei elektrooptischen Absorptionsmessungen wurde an einigen Beispielen^[9,10] eine beträchtliche Feldabhängigkeit des Übergangsmoments beobachtet. Aufgrund der Lösungsmittelabhängigkeit des Reaktionsfeldes war in diesen Fällen eine solche der Intensität der Absorptionsbanden zu erwarten, was experimentell bestätigt werden konnte^[10,11]. Eine detaillierte Behandlung des Problems^[31] zeigte, daß sich die Intensität einer optischen Absorptionsbande mit Hilfe der integralen Absorption (s. Gl. (1)) beschreiben läßt; die Lösungs-

mittelabhängigkeit der integralen Absorption wird durch die Lösungsmittelabhängigkeit des Übergangsmoments verursacht:

$$\mu_{ga}^{L\ddot{o}s} = \mu_{ga} + \alpha_{ga} F_{RM} + \frac{2(n^2-1)}{a^3(2n^2+1)} W_{ga} \quad (22)$$

μ_{ga} und $\mu_{ga}^{L\ddot{o}s}$ sind die Übergangsmomente im freien Molekül (permanentes Übergangsmoment) bzw. im gelösten Molekül; α_{ga} ist der Übergangspolarisierbarkeitstensor, dessen Komponenten durch Gl. (14) gegeben sind. Gl. (22) entspricht weitgehend Gl. (13), nur tritt zusätzlich ein Vektor W_{ga} auf, der als Einfluß der Dispersionswechselwirkung auf das Übergangsmoment interpretiert werden kann. Das effektive elektrische Feld F_{RM} ist wieder der Mittelwert des Reaktionsfeldes im Grund- und im Franck-Condon-Anregungszustand. Für den speziellen Fall μ_g parallel zu μ_a (in z-Richtung) wird $|F_{RM}| = (F_{RM})_z$ durch Gl. (21) gegeben. Der Vektor W_{ga} dürfte im allgemeinen sehr klein sein, so daß bei Molekülen mit einem größeren Reaktionsfeld F_{RM} , also bei Molekülen mit einem größeren Dipolmoment, das letzte Glied in Gl. (22) vernachlässigt werden kann; bei Molekülen ohne Dipolmoment oder mit einem kleinen Dipolmoment ist nur eine kleine Lösungsmittelabhängigkeit von $\mu_{ga}^{L\ddot{o}s}$ und damit der integralen Absorption zu erwarten^[29,30]. Bei Molekülen mit einem Dipolmoment wird die integrale Absorption vom Reaktionsfeld abhängig, das unter Verwendung der aus elektrooptischen und dielektrischen Messungen erhaltenen Daten für verschiedene Lösungsmittel berechnet werden kann (vgl. Abschnitt 3.1.). Entsprechende Darstellungen ermöglichten eine experimentelle Überprüfung und Bestätigung der theoretischen Modelle^[10,11]. Es zeigte sich, daß bei einigen Molekülen eine Zunahme, bei anderen eine Abnahme der integralen Absorption mit steigender Feldstärke – und damit mit zunehmendem Reaktionsfeld – beobachtet werden kann^[11]. Die Größe der Zunahme oder der Abnahme der integralen Absorption wird nach Gl. (22) durch den Tensor α_{ga} der Übergangspolarisierbarkeit bestimmt. Eine Vorhersage über das Verhalten einer bestimmten Elektronenbande aus anderen einfachen Molekülgrößen ist im allgemeinen nicht möglich. Nur bei Elektronenanregungen, mit welchen eine sehr große Zunahme des Dipolmoments gekoppelt ist, kann eine Zunahme der integralen Absorption und bei Anregungen, mit welchen eine sehr große Abnahme des Dipolmoments einhergeht, eine Abnahme der integralen Absorption mit zunehmender Feldstärke erwartet werden. Jedoch ist auch diese einzige Regel nicht allgemein gültig^[11].

Für die Möglichkeit einer einfachen Beobachtung der Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption einer Elektronenbande ist nicht nur die Übergangspolarisierbarkeit α_{ga} , genauer das Produkt $\alpha_{ga} F_{RM}$ in Gl. (22), maßgebend, sondern auch das permanente Übergangsmoment μ_{ga} . Wenn μ_{ga} groß ist, kann die Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption nur bei hinreichend großen Komponenten des Tensors α_{ga} beobachtet werden. Ist μ_{ga} dagegen sehr klein oder

[29] R. S. Mulliken u. C. A. Rieke, Rep. Progr. Physics 8, 231 (1941).

[30] L. E. Jacobs u. J. R. Platt, J. chem. Physics 16, 1137 (1948).

[31] W. Liptay, Z. Naturforsch. 21a, 1605 (1966).

Null, dann tritt auch schon bei kleinen Werten der Komponenten von α_{ga} die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität der Absorptionsbande sehr augenfällig in Erscheinung.

Besonders interessante Verhältnisse liegen beim Fluorenon vor^[10]. Die Richtung des Dipolmoments soll als z-Achse bezeichnet werden. In Lösungen dieses Moleküls erscheint eine Absorptionsbande bei etwa 31000 cm⁻¹ mit einer Übergangsmomentrichtung in der Molekülebene parallel zur y-Achse. Der maximale Extinktionskoeffizient ϵ_{\max} und die integrale Absorption dieser Bande sind stark lösungsmittelabhängig [Dimethylformamid ($\epsilon_{DK} = 36,7$): $\epsilon_{\max} = 1320$; Äther ($\epsilon_{DK} = 4,4$): $\epsilon_{\max} = 685$; Heptan ($\epsilon_{DK} = 1,97$): $\epsilon_{\max} = 410$]. Im Gaszustand kann die Absorptionsbande nicht mehr beobachtet werden, ϵ_{\max} ist sicher kleiner als 50. Fluorenon hat also eine Absorptionsbande, deren Intensität im freien Molekül nahezu Null ist. Die in Lösungen registrierte Intensität wird nur durch die Störung des Moleküls durch sein Reaktionsfeld verursacht. Das permanente Übergangsmoment – und damit die integrale Absorption der Absorptionsbande im freien Molekül – ist nicht aus Symmetriegründen Null, sondern verschwindet nur zufällig. Das Auftreten einer feldinduzierten Absorptionsbande mit einem Übergangsmoment in y-Richtung, hervorgerufen durch ein Reaktionsfeld in z-Richtung, soll noch etwas ausführlicher erläutert werden.

Im Molekülorbital(MO)-Schema kann die interessierende Absorptionsbande aufgrund der experimentellen Übergangsmomentrichtungen und nach SCF-MO-Näherungsrechnungen als Anregung $\varphi_5 \rightarrow \varphi_8$ eines Elektrons vom fünften (gefüllten) π -MO φ_5 in das achte (leere) π -MO φ_8 gedeutet werden. φ_5 gehört zur irreduziblen Darstellung A₂ der Punktgruppe C_{2v}, φ_8 zur Darstellung B₁; die Atomorbitalkoeffizienten c_{5p} und c_{8p} der MOs in LCAO-Näherung sind in den Abbildungen 5a und 5b veranschaulicht. In einfacher MO-Näherung wird das interessierende Übergangsmoment $\mu_{ga} = e\sqrt{2} \int \varphi_5 \varphi_8 \mathbf{r} d\tau$. In LCAO-MO-Näherung vereinfacht sich die Gleichung weiter, und das Integral reduziert sich auf eine Summe:

$$\mu_{ga} = e\sqrt{2} \sum_{p=1}^{14} c_{5p}c_{8p}\mathbf{r}_p \text{ mit } \mathbf{r}_p, \text{ den Ortsvektoren der Atome } p.$$

Um das Übergangsmoment μ_{ga} zu erhalten, ist es notwendig, die Produkte $c_{5p}c_{8p}\mathbf{r}_p$ zu bilden und über alle Atome ($p = 1$ bis 14) zu summieren. Die Komponenten des Übergangsmoments $(\mu_{ga})_x$, $(\mu_{ga})_y$ und $(\mu_{ga})_z$ in den drei Koordinatenrichtungen resultieren analog, wenn die Ortsvektoren \mathbf{r}_p durch ihre Komponenten x_p , y_p bzw. z_p ersetzt werden.

In Abbildung 5c sind die Produkte $c_{5p}c_{8p}z_p$ dargestellt. Da die xz-Ebene des Moleküls eine Symmetrieebene ist, müssen die Beträge der Koeffizienten c_{5p} und c_{8p} an äquivalenten Atomen – z. B. an den Atomen 1 und 12 oder 4 und 9 – gleich groß sein, und damit auch die Beträge der Produkte $c_{5p}c_{8p}z_p$. Das Vorzeichen der Produkte $c_{5p}c_{8p}z_p$ ist für äquivalente Atome immer entgegengesetzt, also z. B. $c_{54}c_{84}z_4 = -c_{59}c_{89}z_9$. Demnach wird die Summe und damit die z-Komponente des Übergangsmoments Null: Die z-Komponente des Übergangs $\varphi_5 \rightarrow \varphi_8$ ist aufgrund der Symmetrie des Moleküls und der irreduziblen Darstellungen der beteiligten MOs in elektrischer Dipolnäherung verboten. Analog kann gezeigt werden, daß auch die x-Komponente des permanenten Übergangsmoments Null ist.

Abbildung 5d gibt die Produkte $c_{5p}c_{8p}y_p$ wieder. Die y-Komponente des Übergangsmoments ist proportional der Summe der Flächen und wird im allgemeinen endlich sein. Die optische Elektronenanregung $\varphi_5 \rightarrow \varphi_8$ ist also allgemein mit einer Übergangsmomentrichtung parallel zur y-Achse erlaubt. Nur wenn die Koeffizienten c_{5p} und c_{8p} gerade so groß sind, daß die Summe der negativen Glieder (Summe der negativen Flächen in Abb. 5d; Atome 2 bis 11) gleich der Summe der positiven Glieder (Summe der positiven Flächen in Abb. 5d; Atome 1 und 12) wird, ist auch die y-Komponente des Übergangsmoments Null. Die optische Elektronenanregung $\varphi_5 \rightarrow \varphi_8$ ist dann verboten, aber nicht aufgrund von Symmetriebeziehungen, sondern nur zufällig. Dies trifft

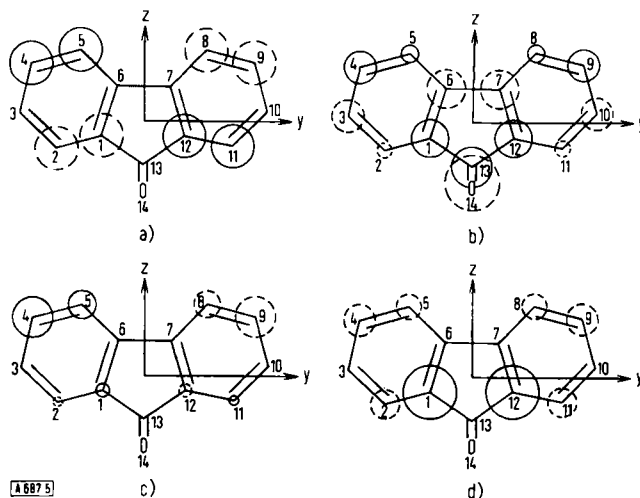


Abb. 5. Darstellung der π -Molekülorbitale φ_5 und φ_8 und der Komponenten $(\mu_{ga})_z$ und $(\mu_{ga})_y$ des Übergangsmoments von Fluorenon (die Bezeichnung der Gerüstatome weicht aus praktischen Gründen von der sonst üblichen ab):

- a) Atomorbitalkoeffizienten c_{5p} des fünften π -MO φ_5 (Darstellung A₂).
- b) Atomorbitalkoeffizienten c_{8p} des achten π -MO φ_8 (Darstellung B₁).
- c) Produkte $c_{5p}c_{8p}z_p$ (Darstellung B₂).
- d) Produkte $c_{5p}c_{8p}y_p$ (Darstellung A₁).

Die Flächen der Kreise sind proportional dem Betrag der Orbitalkoeffizienten (c_{5p} , c_{8p}) bzw. dem Betrag der Produkte ($c_{5p}c_{8p}z_p$, $c_{5p}c_{8p}y_p$) am jeweiligen Atom p . Ausgezogene Kreise bedeuten negative Vorzeichen, gestrichelte Kreise bedeuten positive Vorzeichen.

nach den experimentellen Untersuchungen im Falle der betrachteten Absorptionsbande des Fluorenons im freien ungestörten Molekül mindestens in guter Näherung zu.

Durch ein äußeres elektrisches Feld oder durch das Reaktionsfeld des gelösten Moleküls werden die Elektronen im Molekül verschoben. Bei Orientierung des Moleküls mit dem Dipolmoment parallel zum elektrischen Feld werden sich die Atomorbitalkoeffizienten der Atome 1, 2, 11, 12, 13 und 14 vergrößern, die der Atome 4, 5, 6, 7, 8 und 9 verkleinern. Als Folge verändern sich die entsprechenden Beiträge zum Integral $(\mu_{ga})_y$, also die Flächen bei den entsprechenden Atomen (Abb. 5d), und zwar wird die Summe der positiven Flächen größer und die Summe der negativen Flächen kleiner, so daß in einem elektrischen Feld mit z-Richtung ein endliches Übergangsmoment in y-Richtung resultiert.

Ähnlich starke Beeinflussungen des Übergangsmoments und damit der integralen Absorption von Elektronenbanden wurden nicht nur an Fluorenon, sondern auch an einigen Farbstoffmolekülen beobachtet^[11].

3.3. Eine Beziehung zwischen der Lösungsmittelabhängigkeit der Lage und der Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption von Elektronenbanden

Eine Darstellung der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}}$ des Absorptionsmaximums einer Elektronenbande eines gelösten Moleküls in Abhängigkeit von $[a^3(\text{FRM})_z(\mu_{az} - \mu_{gz}) + 2hcD(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)]$ nach Gl. (20) und Gl. (21) sollte linear sein. Tatsächlich weichen die Meßpunkte für die verschiedenen Lösungsmittel mehr oder weniger stark von der Geraden ab, bei einigen Lösungsmitteln, z. B. Dioxan und Benzol, fallen sie in allen Experimenten mit polaren Molekülen völlig heraus. Die Ursache der starken Streuungen ist die nur grobe Approximation des Reaktionsfeldes auf der Basis des Kontinuum-Modells, die insbesondere bei Dioxan und Benzol versagt^[10]. Bei geeigneten Darstellungen der integralen Absorption in Abhängigkeit vom Feld

F_{RM} nach den Gleichungen (1), (21) und (22) sind daher die gleichen Abweichungen zu erwarten, was auch im Experiment gefunden worden ist. Die Beziehungen (20) mit (21) und (1) mit (21) und (22) können nur bei Verwendung einer großen Anzahl von Lösungsmitteln überprüft werden, so daß sich einzelne Abweichungen im „Mittel“ kompensieren.

Nach Gl. (20) und den Gleichungen (1) und (22) ist sowohl die Lage der Absorptionsbande als auch die integrale Absorption vom Mittelwert des Reaktionsfeldes F_{RM} abhängig. Durch eine Kombination der Gleichungen (1), (22) und (20) kann das Reaktionsfeld eliminiert werden. In einer Darstellung von $\bar{\nu}_a^{L\alpha s}$ in Abhängigkeit von einer Funktion der integralen Absorption, die in verschiedenen Fällen möglich ist, sollten die durch die schlechte Approximation des Reaktionsfeldes bedingten Abweichungen beseitigt sein, wie experimentell bestätigt werden konnte [10, 11].

Der Vergleich der Ergebnisse elektrooptischer Absorptionsmessungen, elektrooptischer Fluoreszenzmessungen [16, 20] und dielektrischer Messungen [9, 10] läßt eine Überprüfung der Theorie der Beeinflussung von Elektronenbanden durch ein äußeres elektrisches Feld zu und bestätigt sie. Mit diesen Methoden können bei geeigneten Molekülen die Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand und bestimmte Komponenten des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit ermittelt werden. Diese Größen sind für die starke

Solvatochromie polarer Moleküle maßgebend und ermöglichen eine quantitative Beschreibung der Lösungsmittelabhängigkeit sowohl der Lage als auch der Intensität von Absorptionsbanden. Eine unabhängige Kontrolle der Modelle bieten schließlich noch verschiedene Darstellungen der Absorptionswellenzahl in Abhängigkeit von Funktionen der integralen Absorption.

Als eine weitere mögliche Ursache für eine starke Abhängigkeit der integralen Absorption von einem äußeren Feld wie auch vom Solvens käme ein Gleichgewicht von Isomeren mit hinreichend verschiedenen Dipolmomenten, z. B. von *cis-trans*-Isomeren, in Frage. In einem solchen Fall könnte der relative Anteil der Isomeren stark feld- und damit auch lösungsmittelabhängig sein. Durch die bei Isomeren gewöhnlich unterschiedlichen Absorptionsbanden resultierte dann eine feld- und lösungsmittelabhängige Extinktion der Lösung. Untersuchungen an einigen Farbstoffen, die einen extrem starken Lösungsmiteleinfluß zeigen, haben bisher diese Möglichkeit zwar sehr unwahrscheinlich gemacht, aber noch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen [11].

Unser Dank für die Unterstützung der experimentellen und theoretischen Untersuchungen gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk.

Eingegangen am 27. Mai 1968 [A 687]

Teilschritte von Fällungsreaktionen

Von K. H. Lieser[*]

Die kombinierte Anwendung verschiedener Untersuchungsmethoden (z. B. Nephelometrie, Leitfähigkeitsmessung, Elektronenmikroskopie, Isotopenaustausch, BET-Oberflächenbestimmung, Papierchromatographie, Mitfällung) führt zu einem verfeinerten Einblick in den Ablauf von Fällungsreaktionen. Bei der Entstehung einer neuen, festen Phase in einer Lösung lassen sich im Falle von Ionenkristallen formal die Teilschritte Keimbildung, Wachstum, Reifung und Rekristallisation (Alterung) unterscheiden, die sich zeitlich überlagern. Die Hydroxidfällung ist ein komplizierterer Vorgang, da zusätzlich chemische Umwandlungen (Hydrolyse, Kondensationsreaktionen) wirksam werden.

1. Einleitung

Die Fällung ist eine Grundoperation der Chemie zur Trennung und Reindarstellung von Stoffen. Es ist bekannt, daß bei Fällungen sehr oft nur die genaue Beachtung überlieferter Arbeitsvorschriften zum erwünschten Resultat führt. Der Hintergrund für solche aus der Erfahrung abgeleiteten Arbeitsvorschriften ist jedoch in vielen Fällen noch recht unklar.

Der wichtigste Vorgang bei einer Fällungsreaktion ist die Bildung einer neuen, festen Phase aus einer Lösung. Man unterscheidet zweckmäßig die Teilschritte: Keimbildung, Wachstum, Reifung und Rekristallisation (Alterung). Diese bewährte Unterscheidung hat allerdings einen formalen Charakter, da sich die einzelnen Teilschritte zeitlich überlagern.

Im folgenden wird bevorzugt die Fällung von Salzen (insbesondere von schwerlöslichen Salzen) betrachtet. Die Fällung von Hydroxiden ist ein komplizierterer Vorgang, weil innerhalb der entstehenden festen Phase als Funktion von pH-Wert und Zeit auch chemi-

[*] Prof. Dr. K. H. Lieser
Lehrstuhl für Kernchemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4