

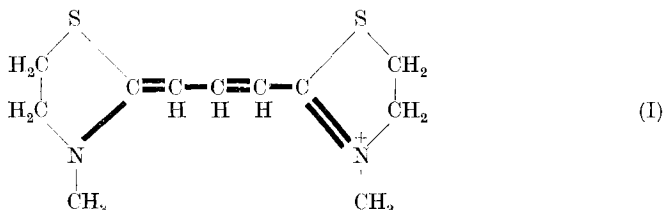
292. Quantenmechanische Behandlung von Farbstoffen mit verzweigtem Elektronengas

von Hans Kuhn.

(I. IX. 49.)

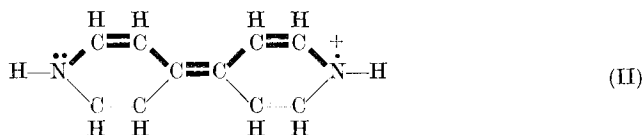
I. Einleitung.

In vorangehenden Arbeiten¹⁾ wurden Lage und Intensität der Absorptionsbanden einer Reihe von Farbstoffen ermittelt unter Zugrundelegung der vereinfachenden Annahme, wonach die locker gebundenen π -Elektronen das Verhalten eines eindimensionalen, über einen grossen Teil der Farbstoffmolekel sich erstreckenden Elektronengases zeigen. Beispielsweise wurde im Falle des Farbstoffkations



angenommen, dass sämtliche acht π -Elektronen, welche den mit kräftig dargestellten Bindungen verbundenen Atomen angehören, sich entlang diesen Atomen frei bewegen können.

Die genannte Modellbetrachtung wurde auch auf Verbindungen wie Dipyridylviolett (Chinhydron-artiges Reduktionsprodukt von γ,γ' -Dipyridyl) mit dem Kation



übertragen. Sämtliche π -Elektronen, welche den Atomen angehören, die in der Strukturformel mit kräftig dargestellten Bindungen verbunden sind, wurden zu einem entlang diesen Atomen sich erstreckenden eindimensionalen Elektronengas vereinigt gedacht. Die π -Elektronen, welche den schwach angedeuteten Doppelbindungen zuzuordnen sind, blieben unberücksichtigt.

Diese vereinfachende Annahme ist nicht selbstverständlich, denn man erkennt, dass sich im Falle des Farbstoffs II das π -Elektronengas

¹⁾ *H. Kuhn*, *Helv.* **31**, 1441 (1948); *J. chem. Phys.* **16**, 840 (1948); *Chim.* **2**, 11 (1948); *Z. El. Ch.* **53**, 165 (1949); *J. chem. Phys.* **17**, (1949) im Druck.

in gleicher Weise über jede Hälfte der beiden Pyridinkerne ausbreitet, und dass die π -Elektronen, welche den Doppelbindungen zuzuordnen sind, die im Formelbild schwach angedeutet wurden, diesem Elektronengas gleichfalls angehören.

Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, nehmen wir im folgenden an, dass sich sämtliche π -Elektronen (welche den in II sowohl schwach wie kräftig dargestellten Doppelbindungen angehören) entlang dem in Figur 1b dargestellten Linienzug ausbreiten können. Wie bisher soll die potentielle Energie entlang der gesamten Bahn als konstant betrachtet werden. Wir behandeln also die π -Elektronen wiederum als freie in einer Dimension sich ausbreitende Elektronen, welche sich (im Gegensatz zu den bisherigen Betrachtungen) in einer verzweigten Bahn befinden.

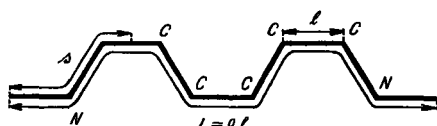


Fig. 1a.

Dipyridylviolett (Strukturformel II). Nicht verzweigtes Modell. Es wird angenommen, dass sich die neun π -Elektronen, welche den Atomen angehören, die in der Strukturformel II mit kräftigen Strichen verbunden sind, als eindimensionales Elektronengas entlang diesen Atomen ausbreiten.

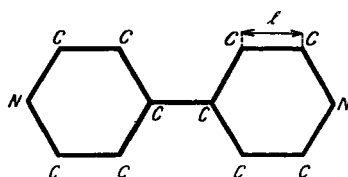
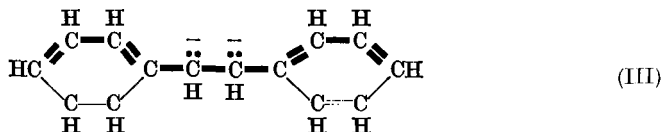


Fig. 1b.

Verzweigtes Modell. Sämtliche dreizehn π -Elektronen der Molekel breiten sich als eindimensionales Elektronengas entlang der angedeuteten verzweigten Bahn aus. Potentielle Energie entlang der gesamten Bahn konstant.

Es wird sich zeigen, dass im betrachteten Beispiel das in dieser Weise verbesserte Modell in der Tat zu einem nur wenig verschiedenen Ergebnis hinsichtlich der Wellenlänge des Absorptionsmaximums führen wird wie das bisher verwendete nicht verzweigte Modell.

Entsprechendes gilt für den Fall von Stilbendinatrium mit dem Anion¹⁾

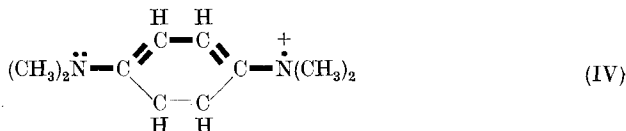


¹⁾ Die benützten Formelbilder sind nicht ganz befriedigend, indem sie nicht ein richtiges Bild über die Verteilung der Ladung in der Molekel geben. Die negativen Ladungszeichen, mit welchen beispielsweise in Formel III die C-Atome zwischen den Benzolkernen markiert wurden, haben rein formalen Charakter und sollen nicht etwa eine in Wirklichkeit nicht vorhandene besonders hohe Elektronendichte an diesen Atomen zur Darstellung bringen.

Wir verwenden diese Formelbilder deshalb, weil sie gestatten, in übersichtlicher Weise die Zahl der π -Elektronen, welche dem Elektronengas angehören, abzuzählen, und weil sie erlauben, zu überblicken, über welche Atome sich das Elektronengas erstreckt.

Dieses Anion, welches zur weiteren Begründung des verzweigten Elektronengasmodells hier ebenfalls behandelt werden soll, besitzt ein in ähnlicher Weise verzweigtes π -Elektronengas wie das Kation II.

Bei andern Molekeln, welche ebenfalls ein verzweigtes Elektronengas besitzen (wie z. B. Naphtalin, Azulen, Porphyrinkörper), hat das Vorhandensein von Verzweigungen im Elektronengas einen beträchtlichen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden. Wir werden dies am Beispiel des *Wurster'schen* Blaus zeigen, dessen Kation die Struktur



besitzt. Die Behandlung von Naphtalin, Azulen und Porphyrinkörpern soll in einer späteren Mitteilung erfolgen¹⁾.

II. Behandlung des Beispiels Diprydylviolett.

a) Nicht verzweigtes Modell.

Wir legen zunächst wie in vorangehenden Arbeiten die Modellvorstellung zugrunde, dass die neun π -Elektronen, welche den Atomen angehören, die in II mit kräftigen Strichen verbunden sind, ein eindimensionales, nicht verzweigtes Elektronengas bilden, welches gemäss Figur 1a über die Strecke

$$L = 9l \quad (1)$$

ausgedehnt ist²⁾. Darin stellt l den Bindungsabstand einer C—C Anderthalbbindung (C—C Bindung mit Bindungszahl 1,5) dar ($l = 1,39 \times 10^{-8}$ cm)³⁾.

Es sei s der Abstand (der Strecke L entlang gemessen) eines Punktes auf der Strecke L vom Anfangspunkt der Strecke (Fig. 1a). Die potentielle Energie eines Elektrons entlang der Strecke L wird

¹⁾ Teil III der Arbeit „Quantitative Deutung der Lichtabsorption von organischen Farbstoffen“ (Teil I: Helv. **31**, 1441 (1948)).

²⁾ Wie in bisherigen Arbeiten nehmen wir an, dass das π -Elektronengas um je einen Bindungsabstand l über die Mitten der beiden Stickstoffatome an jedem Ende der Kette hinaus sich erstreckt. In dieser Annahme ist eine gewisse Willkür enthalten. Es wäre ebenso plausibel modellmässig anzunehmen, dass sich das π -Elektronengas beispielsweise nur um $\frac{3}{4}$ eines Bindungsabstandes über die Mitten jedes der beiden Stickstoffatome hinaus erstreckt. Wir hätten dann der Länge L den Wert $L = 8,5l$ zuzuschreiben.

Es ist zu bemerken, dass im verzweigten Modell (Fig. 1b) ein entsprechender, innerhalb gewisser Grenzen anpassungsfähiger Parameter nicht auftritt.

³⁾ Der Abstand der C—N Anderthalbbindung ist praktisch genommen gleich gross wie derjenige der C—C Anderthalbbindung, nämlich gleich $1,37 \times 10^{-8}$ cm (siehe *V. Schomaker* und *L. Pauling*, Am. Soc. **61**, 1769 (1939)).

wie erwähnt als konstant betrachtet. Die *Schrödinger*-Gleichung für die Wellenfunktion ψ des Elektrons lautet dann:

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} + \kappa E \psi = 0 \quad (\text{für } 0 < s < L); \quad (2)$$

wobei

$$\kappa = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \quad (2a)$$

gesetzt ist. Darin ist h das *Planck*'sche Wirkungsquantum, m die Masse und E die Gesamtenergie des Elektrons.

Für das folgende genügt es, reelle Lösungen von (2) zu betrachten. Die allgemeine reelle Lösung dieser Gleichung lautet bekanntlich:

$$\psi = A \sin \sqrt{\kappa E} s + B \cos \sqrt{\kappa E} s; \quad (3)$$

wobei A und B reelle Konstanten darstellen. Diese Konstanten werden festgelegt durch die Randbedingungen

$$\psi = 0 \quad \text{für } s = 0 \quad (4)$$

$$\psi = 0 \quad \text{für } s = L \quad (5)$$

und die Normierungsbedingung

$$\int_0^L \psi^2 ds = 1. \quad (6)$$

Bekanntlich findet man, dass die Nebenbedingungen (4) und (5) nur für ganz bestimmte Werte von E erfüllt werden können, nämlich für die Werte

$$E = E_n = \frac{1}{\kappa} \frac{n^2 \pi^2}{L^2} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} = \frac{h^2 n^2}{8m(9l)^2} \quad (n = 1; 2; 3 \dots). \quad (7)$$

Die zum Energiewert E_n gehörende *Schrödinger*-Funktion lautet:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{lL}} \sin \frac{\pi n}{L} s \quad (8)$$

Im Normalzustand der Molekel werden die neun π -Elektronen, welche gemäss der hier zugrundegelegten Modellvorstellung dem Elektronengas angehören, die stabilsten fünf Energieniveaus besetzen; auf Grund des *Pauli*'schen Ausschliessungsprinzips werden 8 Elektronen zu je zweien die Zustände $n = 1, 2, 3$ und 4 annehmen, das neunte Elektron den Zustand $n = 5$ (Fig. 2a).

Die langwellige Absorptionsbande kommt dadurch zustande, dass ein Elektron aus dem höchsten vollbesetzten Niveau ($n = 4$) in das erst zur Hälfte besetzte Niveau ($n = 5$) springt. Für die Wellenlänge des Maximums dieser Bande folgt auf Grund der *Bohr*'schen Beziehung und Gleichung (7) der Ausdruck

$$\lambda_1 = \frac{hc}{E_{n=5} - E_{n=4}} = \frac{8mcL^2}{h \cdot 9} = \frac{8mc(9l)^2}{h \cdot 9}. \quad (9)$$

Darin sei c die Lichtgeschwindigkeit.

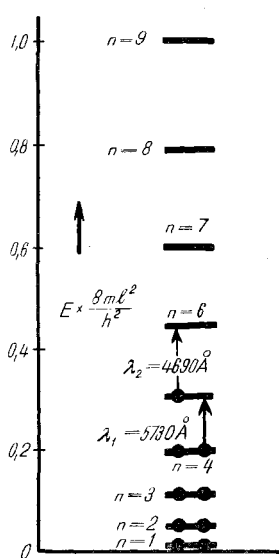


Fig. 2a.

Nicht verzweigtes Modell.

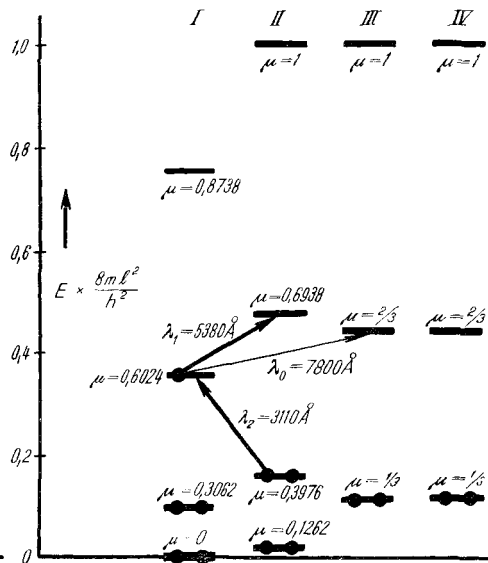


Fig. 2b.

Verzweigtes Modell.

Dipyridylviolett. Energieniveaus, in welchen sich ein π -Elektron des Elektronengases aufhalten kann.

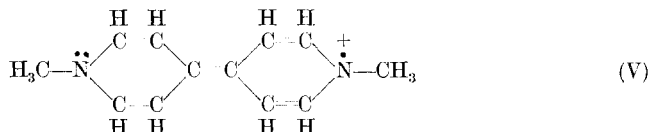
Nach Einführen der Zahlenwerte der Grössen m , c , h und l ergibt sich:

$$\lambda_1 = 5730 \text{ \AA} \text{ (theor.).} \tag{9a}$$

In guter Übereinstimmung mit diesem Wert findet man experimentell¹⁾

$$\lambda_1 = 5820 \text{ \AA} \text{ (exper.).} \tag{9b}$$

Das N,N'-Dimethylderivat der Verbindung II mit dem Kation



sollte nach den beschriebenen Modellvorstellungen an derselben Stelle des Spektrums wie II absorbieren. Tatsächlich findet man für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums dieser Substanz den Wert

$$\lambda_1 = 6020 \text{ \AA} \text{ (exper.),} \tag{9c}$$

welcher von (9b) nicht stark abweicht.

Neben der betrachteten langwelligen Absorptionsbande erwarten wir nach dem beschriebenen Modell eine zweite, ebenfalls intensive Bande, welche dadurch zustande

¹⁾ L. Michaelis, Am. Soc. **63**, 2446 (1941); siehe auch O. Dimroth und F. Frister, B. **55**, 3693 (1922).

kommt, dass das Elektron, welches sich im höchsten besetzten Zustand ($n = 5$) befindet, in das nächst höhere Niveau ($n = 6$) springt. Für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums ergibt sich:

$$\lambda_2 = \frac{hc}{E_{n=6} - E_{n=5}} = \frac{8mcL^2}{h \cdot 11} = \frac{8mc(9l)^2}{h \cdot 11} \quad (10)$$

oder, nach Einführen der Zahlenwerte der darin auftretenden Grössen:

$$\lambda_2 = 4690 \text{ \AA} \text{ (theor.)} \quad (10a)$$

Experimentell wurde keine diesem Werte entsprechende Bande im Sichtbaren beobachtet, sondern allein die oben erwähnte Bande mit dem Maximum (9b) bzw. (9c) festgestellt; wir werden sehen, dass das nun zu besprechende verzweigte Modell eine zweite Bande im Sichtbaren auch nicht erwarten lässt.

b) Verzweigtes Modell.

Im folgenden soll die Behandlung unter Mitberücksichtigung aller dreizehn π -Elektronen der Molekel durchgeführt werden. Es wird angenommen, dass sich diese Elektronen entlang der in Figur 1b und Figur 3 dargestellten verzweigten Strecke ausbreiten können und dass entlang dieser Strecke die potentielle Energie konstant sei.

α . Quantenmechanische Behandlung eines Elektrons, welches sich in der gemäss Figur 1b verzweigten Bahn befindet.

Es sei s_1 (bzw. $-s_1$) der Abstand eines Punktes der Teilstrecke P_1IP_2 (bzw. P_1IIP_2) vom Punkte P_1 (siehe Fig. 3). Ferner sei s_2 (bzw. $-s_2$) der Abstand eines Punktes der Teilstrecke OP_2' (bzw. OP_2) vom Punkte O . Schliesslich sei s_3 (bzw. $-s_3$) der Abstand eines Punktes der Teilstrecke $P_2'I'P_2'$ (bzw. $P_2'II'P_2'$) vom Punkte P_2' . Alle Abstände s_1 , s_2 und s_3 seien entlang der Zickzackbahn des Elektronengases gemessen, wie das in Figur 3 angedeutet ist. Man erkennt aus der Figur, dass für die besagten Abstände gilt: $-3l \leq s_1 \leq +3l$; $-l/2 \leq s_2 \leq +l/2$; $-3l \leq s_3 \leq +3l$.

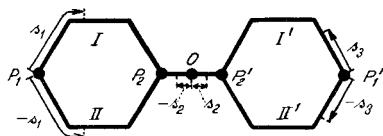


Fig. 3.

Die *Schrödinger*-Gleichung für die Wellenfunktion lautet analog zu (2) für die verschiedenen Teilstrecken:

$$\frac{d^2 \psi}{ds_1^2} + \kappa E \psi = 0 \quad (\text{Strecke } P_2 I I P_1 I P_2) \quad (11a)$$

$$\frac{d^2 \psi}{ds_2^2} + \kappa E \psi = 0 \quad (\text{Strecke } P_2 O P_2') \quad (11b)$$

$$\frac{d^2 \psi}{ds_3^2} + \kappa E \psi = 0 \quad (\text{Strecke } P_2' I I' P_1' I' P_2') \quad (11c)$$

Die allgemeine reelle Lösung lautet analog zu (3):

$$\psi = \psi_{s_1} = A_1 \sin \sqrt{\varkappa \bar{E}} s_1 + B_1 \cos \sqrt{\varkappa \bar{E}} s_1 \quad (\text{Strecke } P_2 \text{ II } P_1 \text{ I } P_2) \quad (12a)$$

$$\psi = \psi_{s_2} = A_2 \sin \sqrt{\varkappa \bar{E}} s_2 + B_2 \cos \sqrt{\varkappa \bar{E}} s_2 \quad (\text{Strecke } P_2 \text{ O } P_2') \quad (12b)$$

$$\psi = \psi_{s_3} = A_3 \sin \sqrt{\varkappa \bar{E}} s_3 + B_3 \cos \sqrt{\varkappa \bar{E}} s_3 \quad (\text{Strecke } P_2' \text{ II}' P_1' \text{ I}' P_2'). \quad (12c)$$

Die Konstanten $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$ lassen sich aus den folgenden Grenzbedingungen ermitteln, welche für erlaubte Wellenfunktionen gelten:

(1) ψ ist stetig; es gilt deshalb in den Verzweigungspunkten P_2 und P_2' :

$$\psi_{s_1}(s_1 = 3l) = \psi_{s_1}(s_1 = -3l) = \psi_{s_2}\left(s_2 = -\frac{1}{2}\right) \quad (\text{Punkt } P_2) \quad (13)$$

$$\psi_{s_3}(s_3 = 3l) = \psi_{s_3}(s_3 = -3l) = \psi_{s_2}\left(s_2 = \frac{1}{2}\right) \quad (\text{Punkt } P_2') \quad (14)$$

(2) In den Verzweigungspunkten P_2 und P_2' gelten die Kontinuitätsbedingungen:

$$\left(\frac{d\psi_{s_1}}{ds_1}\right)_{s_1=3l} - \left(\frac{d\psi_{s_1}}{ds_1}\right)_{s_1=-3l} - \left(\frac{d\psi_{s_2}}{ds_2}\right)_{s_2=-\frac{1}{2}} = 0 \quad (\text{Punkt } P_2) \quad (15)$$

$$\left(\frac{d\psi_{s_3}}{ds_3}\right)_{s_3=3l} - \left(\frac{d\psi_{s_3}}{ds_3}\right)_{s_3=-3l} + \left(\frac{d\psi_{s_2}}{ds_2}\right)_{s_2=\frac{1}{2}} = 0 \quad (\text{Punkt } P_2'). \quad (16)$$

(3) Für die Wellenfunktion ψ gilt die Normierungsbedingung:

$$\int_{-3l}^{+3l} \psi_{s_1}^2 ds_1 + \int_{-1/2}^{+1/2} \psi_{s_2}^2 ds_2 + \int_{-3l}^{+3l} \psi_{s_3}^2 ds_3 = 1 \quad (17)$$

Man findet leicht auf Grund dieser Nebenbedingungen, dass die Lösungen in symmetrisch und antisymmetrisch zu Längs- und Querachse der Molekel stehende Eigenfunktionen zerfallen. Es ergeben sich demgemäss die folgenden vier Gruppen von Lösungen:

(I) Wellenfunktion symmetrisch in bezug auf Längsachse, symmetrisch in bezug auf Querachse:

$$\psi_{s_1} = B_1 \cos \sqrt{\varkappa \bar{E}} s_1 \quad (18a)$$

$$\psi_{s_2} = B_2 \cos \sqrt{\varkappa \bar{E}} s_2 \quad (18b)$$

$$\psi_{s_3} = B_1 \cos \sqrt{\varkappa \bar{E}} s_3 \quad (18c)$$

(II) Wellenfunktion symmetrisch in bezug auf Längsachse, antisymmetrisch in bezug auf Querachse:

$$\psi_{s_1} = B_1 \cos \sqrt{\varkappa \bar{E}} s_1 \quad (19a)$$

$$\psi_{s_2} = A_2 \sin \sqrt{\varkappa \bar{E}} s_2 \quad (19b)$$

$$\psi_{s_3} = -B_1 \cos \sqrt{\varkappa \bar{E}} s_3 \quad (19c)$$

(III) Wellenfunktion antisymmetrisch in bezug auf Längsachse, symmetrisch in bezug auf Querachse:

$$\psi_{s_1} = A_1 \sin \sqrt{\varkappa E} s_1 \quad (20a)$$

$$\psi_{s_2} = B_2 \cos \sqrt{\varkappa E} s_2 \quad (20b)$$

$$\psi_{s_3} = A_1 \sin \sqrt{\varkappa E} s_3 \quad (20c)$$

(IV) Wellenfunktion antisymmetrisch in bezug auf Längsachse, antisymmetrisch in bezug auf Querachse:

$$\psi_{s_1} = A_1 \sin \sqrt{\varkappa E} s_1 \quad (21a)$$

$$\psi_{s_2} = A_2 \sin \sqrt{\varkappa E} s_2 \quad (21b)$$

$$\psi_{s_3} = -A_1 \sin \sqrt{\varkappa E} s_3 \quad (21c)$$

Im Falle (I) von symmetrisch in bezug auf Längs- und Querachse stehenden Funktionen ergeben sich durch Einführen von (18a, b, c) in (13) (oder 14)) und (15) (oder (16)) die folgenden Beziehungen:

$$B_1 \cos(\sqrt{\varkappa E} 3l) = B_2 \cos\left(\sqrt{\varkappa E} \frac{l}{2}\right) \quad (22)$$

$$2B_1 \sqrt{\varkappa E} \sin(\sqrt{\varkappa E} 3l) + B_2 \sqrt{\varkappa E} \sin\left(\sqrt{\varkappa E} \frac{l}{2}\right) = 0 \quad (23)$$

Diese Ausdrücke können nur für bestimmte Werte der Gesamtenergie E gleichzeitig bestehen; indem wir (22) nach B_1 auflösen und in (23) einführen, ergibt sich nämlich die Bedingungsgleichung:

$$2 \frac{\cos\left(\sqrt{\varkappa E} \frac{l}{2}\right)}{\cos(\sqrt{\varkappa E} 3l)} \sin(\sqrt{\varkappa E} 3l) + \sin\left(\sqrt{\varkappa E} \frac{l}{2}\right) = 0,$$

welche umgeformt lautet:

$$\operatorname{tg}(\sqrt{\varkappa E} 3l) = -\frac{1}{2} \operatorname{tg}\left(\sqrt{\varkappa E} \frac{l}{2}\right) \quad (24)$$

Auf numerischem Wege findet man, dass diese Beziehung die folgenden Lösungen besitzt:

$$\begin{aligned} \sqrt{\varkappa E} \frac{l}{2} = \pm \pi \nu; \pm \frac{\pi}{2} (2\nu+1) \pm 0,3469\pi; \pm \frac{\pi}{2} (2\nu+1) \pm 0,1988\pi; \\ \pm \frac{\pi}{2} (2\nu+1) \pm 0,0631\pi. \end{aligned} \quad (25)$$

Die Grösse ν kann die Werte 0, 1, 2, 3... annehmen. Indem wir (25) nach E auflösen, ergibt sich unter Berücksichtigung von (2a)

$$E = E_\mu = \frac{h^2}{8m l^2} \mu^2, \quad (26)$$

wobei gilt:

$$\mu = 2\nu; 2\nu+1 \pm 0,6938; 2\nu+1 \pm 0,3976; 2\nu+1 \pm 0,1262 \quad (27)$$

Für die acht kleinsten Werte, welche E annehmen kann, ergibt sich insbesondere:

$$\mu = 0; 0,3062; 0,6024; 0,8738; 1,1262; 1,3976; 1,6938; 2 \quad (27a)$$

(für Wellenfunktionen vom Typus I).

Die Konstanten B_1 und B_2 (Gleichung (18a, b, c)) der zu einem gegebenen Energiewert E_μ gehörenden Wellenfunktion können durch Einführen dieses Wertes in (22) (oder (23)) und (17) ermittelt werden.

Beispielsweise folgt aus Gleichung (22) für den Fall

$$\mu = 0,6024 \left(\text{bzw. } \sqrt{\varkappa E} \frac{1}{2} = \frac{\pi}{2} - 0,1988 \pi = 0,3012 \pi \right):$$

$$B_1 \cos(6 \cdot 0,3012 \pi) = B_2 \cos(0,3012 \pi).$$

Daraus ergibt sich:

$$B_1 = 0,711 B_2. \quad (28a)$$

Durch Einführen des gewählten Wertes von $\sqrt{\varkappa E}$ in (17) folgt:

$$\int_{-31}^{31} B_1^2 \cos^2 \left(0,3012 \cdot \frac{2\pi}{1} s_1 \right) ds_1 + \int_{-1/2}^{1/2} B_2^2 \cos^2 \left(0,3012 \frac{2\pi}{1} s_2 \right) ds_2$$

$$+ \int_{-31}^{31} B_1^2 \cos^2 \left(0,3012 \frac{2\pi}{1} s_3 \right) ds_3 = 1.$$

Nach Durchführung der Integration ergibt sich daraus:

$$5,505 B_1^2 + 0,751 B_2^2 = 1. \quad (28b)$$

Aus (28a) und (28b) folgen die Werte $B_1 = 0,379/\sqrt{1}$, $B_2 = 0,533/\sqrt{1}$. Die zum betrachteten Energiewert $E_{\mu=0,6024}$ gehörende *Schrödinger*-Funktion lautet somit:

$$\psi = \psi_{s_1} = \frac{0,379}{\sqrt{1}} \cos \left(0,6024 \frac{\pi s_1}{1} \right) \quad (\text{Strecke } P_2 \text{ II } P_1 \text{ I } P_2) \quad (29a)$$

$$\psi = \psi_{s_2} = \frac{0,533}{\sqrt{1}} \cos \left(0,6024 \frac{\pi s_2}{1} \right) \quad (\text{Strecke } P_2 \text{ O } P_2') \quad (29b)$$

$$\psi = \psi_{s_3} = \frac{0,379}{\sqrt{1}} \cos \left(0,6024 \frac{\pi s_3}{1} \right) \quad (\text{Strecke } P_2' \text{ II}' P_1' \text{ I}' P_2'). \quad (29c)$$

In Figur 4a sind für die Fälle $\mu = 0$, $\mu = 0,3062$ und $\mu = 0,6024$ die zugehörigen symmetrisch in bezug auf Längs- und Querachse stehenden Wellenfunktionen (wie sie sich in der am betrachteten Beispiel erläuterten Weise ergeben) dargestellt.

Im Falle (II) von symmetrisch in bezug auf die Längsachse, antisymmetrisch in bezug auf die Querachse stehenden Wellenfunktionen findet man nach Einführen von (19a, b, c) in die Nebenbedingungen (13) (oder (14)) und (15) (oder (16)) und Substitution einer der so erhaltenen Beziehungen in die andere:

$$\operatorname{tg} 6 \left(\sqrt{\varkappa E} \frac{1}{2} \right) \times \operatorname{tg} \left(\sqrt{\varkappa E} \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2}. \quad (30)$$

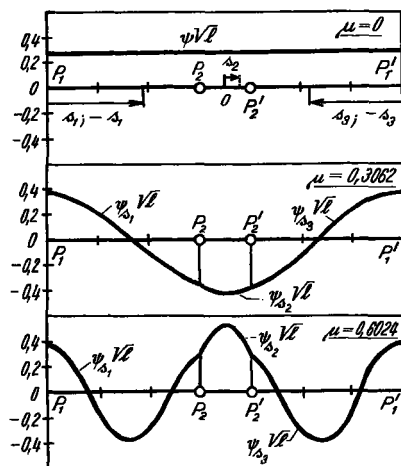


Fig. 4a.

Symmetrisch in bezug auf Längsachse und symmetrisch in bezug auf Querachse der Molekel stehende Funktionen (Typus I).

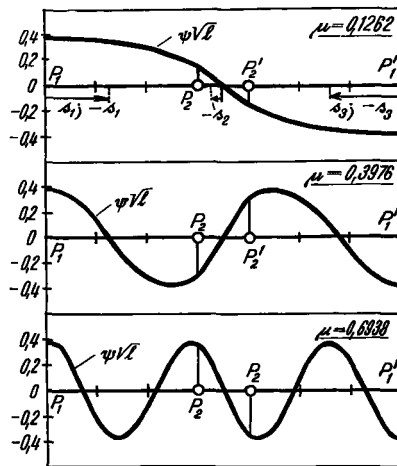


Fig. 4b.

Symmetrisch in bezug auf Längsachse, antisymmetrisch in bezug auf Querachse stehende Funktionen (Typus II).

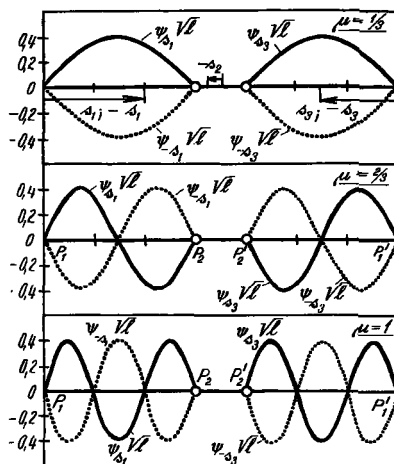


Fig. 4c.

Antisymmetrisch in bezug auf Längsachse, symmetrisch in bezug auf Querachse stehende Funktionen (Typus III).

Dipyridylviolett. Eigenfunktionen der zwölf stabilsten Zustände eines π -Elektrons.

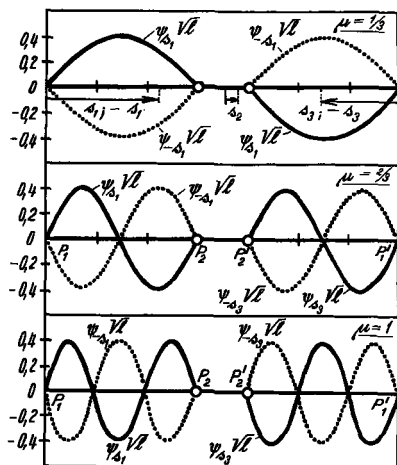


Fig. 4d.

Antisymmetrisch in bezug auf Längsachse, antisymmetrisch in bezug auf Querachse stehende Funktionen (Typus IV).

Durch Umformung ergibt sich daraus:

$$\operatorname{tg} 6 \left(\frac{\pi}{2} - \sqrt{\kappa E} \frac{1}{2} \right) = -\frac{1}{2} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{2} - \sqrt{\kappa E} \frac{1}{2} \right). \quad (30a)$$

Diese Beziehung unterscheidet sich von (24) nur darin, dass an Stelle des Argumentes $\sqrt{\kappa E} l/2$ das Argument $\pi/2 - \sqrt{\kappa E} l/2$ steht. Analog zu (25) folgt:

$$\sqrt{\kappa E} \frac{l}{2} = \pi \left(\pm v \pm \frac{1}{2} \right); \pi (\pm v \pm 0,3469); \pi (\pm v \pm 0,1988); \pi (\pm v \pm 0,0631). \quad (31)$$

Wenn wir diese Beziehung auf die Form (26) bringen, ergibt sich weiter:

$$\mu = 1 + 2v; 2v \pm 0,6938; 2v \pm 0,3976; 2v \pm 0,1262. \quad (32)$$

Die zu den sieben kleinsten Werten von E gehörenden Beträge von μ lauten:

$$\mu = 0,1262; 0,3976; 0,6938; 1; 1,3062; 1,6024; 1,8738 \quad (32a)$$

(für Wellenfunktionen vom Typus II)

Für jeden dieser Werte der Energie lassen sich die zugehörigen *Schrödinger*-Funktionen in der im Anschluss an Gleichung (27a) erläuterten Weise ermitteln. In Figur 4b sind für die Fälle $\mu = 0,1262$, $\mu = 0,3976$ und $\mu = 0,6938$ die in dieser Weise sich ergebenden Wellenfunktionen dargestellt.

In beiden Fällen (III) und (IV) von antisymmetrisch in bezug auf die Längsachse, symmetrisch bzw. antisymmetrisch in bezug auf die Querachse stehenden Wellenfunktionen ergibt sich an Stelle von (24) und (30) die Beziehung:

$$\sin(\sqrt{\kappa E} 3l) = 0; \quad (33)$$

sie besitzt Lösungen für:

$$\sqrt{\kappa E} 3l = v\pi \quad (v = 0; 1; 2; \dots) \quad (34)$$

Es zeigt sich, dass zum Wert $v = 0$ keine normierbare *Schrödinger*-Funktion von der betrachteten Symmetrie existiert. Für die übrigen Werte folgt durch Auflösen nach E und Überführen auf die Form (26):

$$\mu = \frac{1}{3}; \frac{2}{3}; \frac{3}{3}; \frac{4}{3}; \dots \text{ (für Wellenfunktionen vom Typus III oder IV).} \quad (35)$$

Für die zu einem bestimmten Wert von μ gehörende symmetrisch in bezug auf die Querachse stehende *Schrödinger*-Funktion (Typus III) ergibt sich:

$$\psi = \psi_{s_1} = \frac{1}{\sqrt{6l}} \sin\left(\frac{\pi\mu}{l} s_1\right) \quad (\text{Strecke } P_2 \text{ II } P_1 \text{ I } P_2) \quad (36a)$$

$$\psi = \psi_{s_2} = 0 \quad (\text{Strecke } P_2 \text{ O } P_2') \quad (36b)$$

$$\psi = \psi_{s_3} = \frac{1}{\sqrt{6l}} \sin\left(\frac{\pi\mu}{l} s_3\right) \quad (\text{Strecke } P_2' \text{ II}' P_1' \text{ I}' P_2'). \quad (36c)$$

Für die antisymmetrischen Funktionen (Typus IV) folgt:

$$\psi = \psi_{s_1} = \frac{1}{\sqrt{6l}} \sin\left(\frac{\pi\mu}{l} s_1\right) \quad (\text{Strecke } P_2 \text{ II } P_1 \text{ I } P_2) \quad (37a)$$

$$\psi = \psi_{s_2} = 0 \quad (\text{Strecke } P_2 \text{ O } P_2') \quad (37b)$$

$$\psi = \psi_{s_3} = -\frac{1}{\sqrt{6l}} \sin\left(\frac{\pi\mu}{l} s_3\right) \quad (\text{Strecke } P_2' \text{ II}' P_1' \text{ I}' P_2'). \quad (37c)$$

In Figur 4c und Figur 4d sind die zu den drei kleinsten Werten der Energie gehörenden Wellenfunktionen dieser beiden Symmetrietypen dargestellt, d. h. die den Werten $\mu = 1/3$, $\mu = 2/3$ und $\mu = 1$ entsprechenden Funktionen.

In Figur 2b sind die auf Grund von (26), (27a), (32a) und (35) sich ergebenden stabilsten Energieniveaus, in welchen sich ein herausgegriffenes Elektron aufhalten kann, angedeutet. Alle Niveaus von Zuständen von demselben Symmetrietypus sind übereinander angeordnet; von links nach rechts folgen sich die Energieniveaus von Zuständen der Typen I, II, III und IV.

β) Normalzustand und Anregungszustände des π -Elektronengases. Lage der Absorptionsbanden.

Im Normalzustand verteilen sich die dreizehn π -Elektronen der Molekel gemäss dem *Pauli*'schen Ausschliessungsprinzip auf die sieben stabilsten Niveaus. Zwölf Elektronen besetzen zu je zweien die sechs energieärmsten Zustände, nämlich die stabilsten und zweitstabilsten Zustände vom Typus I und II und die stabilsten vom Typus III und IV; das dreizehnte Elektron befindet sich im drittuntersten Niveau vom Typus I (Fig. 2b).

Das Auftreten der langwelligsten intensiven Absorptionsbande ist verknüpft mit einem Sprung eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Niveau mit dem Wert $\mu = 0,6024$ (und mit symmetrisch in bezug auf Längs- und Querachse stehender Wellenfunktion) in das Niveau mit dem Wert $\mu = 0,6938$ (und mit symmetrisch in bezug auf Längsachse, antisymmetrisch in bezug auf Querachse stehender Funktion). Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums dieser Bande ist auf Grund von (26) gegeben durch die Beziehung:

$$\lambda_1 = \frac{h c}{E_{\mu=0,6938} - E_{\mu=0,6024}} = \frac{8 m c}{h} \frac{l^2}{(0,6938)^2 - (0,6024)^2} = \frac{8 m c l^2}{0,1185 h}. \quad (38)$$

Nach Einführen der Zahlenwerte der Grössen m , c , h und l folgt:

$$\lambda_1 = 5380 \text{ \AA} \text{ (theor.)}. \quad (38a)$$

Der Vergleich mit (9a) zeigt, dass das betrachtete verzweigte Modell zu einem Ergebnis hinsichtlich der Wellenlänge λ_1 führt, welches sich um nur 6% vom Ergebnis unterscheidet, welches auf Grund des nicht verzweigten Modells erhalten wurde¹⁾. Der Wert steht in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung (siehe Gleichung (9b) und (9c)).

¹⁾ Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den beiden Modellen liegt aber insofern vor, als nach dem nicht verzweigten Modell die betrachtete Bande durch einen Sprung eines Elektrons aus dem höchsten vollbesetzten in das nächst höhere nur von einem ungepaarten Elektron besetzten Niveau zustande kommt; demgegenüber entspricht diese Bande im verzweigten Modell einem Sprung des ungepaarten Elektrons ins nächst höhere Niveau.

Eine weitere ebenfalls intensive Bande kommt offenbar dadurch zustande, dass ein Elektron aus dem höchsten vollbesetzten Zustand mit dem Wert $\mu = 0,3976$ in das nächst höhere erst zur Hälfte besetzte Niveau mit dem Wert $\mu = 0,6024$ springt.

Für die Wellenlänge des Maximums folgt:

$$\lambda_2 = \frac{h c}{E_{\mu = 0,6024} - E_{\mu = 0,3976}} = \frac{8 m c l^2}{0,2048 h} \quad (39)$$

oder:

$$\lambda_2 = 3110 \text{ \AA} \text{ (theor.)} \quad (39a)$$

Dieser Wert ist beträchtlich verschieden von dem Wert 4690 Å, welcher im Anschluss an (10) unter Zugrundelegung des nicht verzweigten Modells erhalten wurde.

Figur 2b lässt erkennen, dass nebst den betrachteten beiden Übergängen ein weiterer, gegenüber diesen noch weniger Energie erfordernder Elektronensprung möglich ist, nämlich ein Sprung vom höchsten besetzten Niveau mit dem Wert $\mu = 0,6024$ in einen Zustand mit dem Wert $\mu = 2/3$ (und mit antisymmetrisch in bezug auf die Längsachse, symmetrisch oder antisymmetrisch in bezug auf die Querachse stehender Wellenfunktion). Es wird sich im folgenden zeigen, dass ein solcher Elektronensprung fast verboten ist (für die Intensität der zugehörigen Absorptionsbande wird sich ein etwa 100mal kleinerer Wert ergeben als im Falle der beiden bisher besprochenen Banden). Für die Wellenlänge des Maximums dieser Bande folgt offenbar:

$$\lambda_0 = \frac{h c}{E_{\mu = 2/3} - E_{\mu = 0,6024}} = \frac{8 m c l^2}{0,0816 h} \quad (40)$$

oder:

$$\lambda_0 = 7800 \text{ \AA} \text{ (theor.)} \quad (40a)$$

Es wäre von Interesse zu untersuchen, ob die Banden mit den Maxima (39a) bzw. (40a) experimentell auch tatsächlich nachgewiesen werden können.

γ) Intensität der Absorptionsbanden.

Als Mass für die Intensität einer Absorptionsbande dient bekanntlich die Oszillatorenstärke f . Sie ist mit dem molekularen Absorptionskoeffizienten k_ν ¹⁾ verknüpft durch die Beziehung:

$$f = 14,4 \cdot 10^{-20} n_0 \left(\frac{3}{n_0^2 + 2} \right)^2 \int_{\text{Bande}} k_\nu d\nu, \quad (41)$$

darin ist n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels und ν die Lichtfrequenz in sec^{-1} . Für den Fall einer Bande, welche durch einen Sprung eines Elektrons der betrachteten Molekel, aus einem tieferen Zustand a mit der Wellenfunktion ψ_a in einen höheren Zustand b mit der Wellenfunktion ψ_b entsteht, ergibt sich die Oszillatorenstärke aus der Beziehung²⁾

$$f = \frac{8 m \pi^2}{3 h} \frac{c}{\lambda_{a \rightarrow b}} [X^2 + Y^2], \quad (42)$$

wobei gilt³⁾:

$$X = \int_{-31}^{+31} \psi_{a, s_1} \psi_{b, s_1} x d s_1 + \int_{-1/2}^{+1/2} \psi_{a, s_2} \psi_{b, s_2} x d s_2 + \int_{-31}^{+31} \psi_{a, s_3} \psi_{b, s_3} x d s_3 \quad (42a)$$

1) Definition von k_ν : Lichtschwächung $J/J_0 = 10^{-k_\nu C d}$. Darin ist d die Schichtdicke in cm, C die Konzentration in Mol pro Liter.

2) Siehe z. B. *W. Heitler, The Quantum Theory of Radiation*, Oxford University Press 1944.

3) Näheres hierüber siehe *H. Kuhn, J. chem. Phys.* **17**, (1949) im Druck.

$$Y = \int_{-3l}^{+3l} \psi_{a,s_1} \psi_{b,s_1} y \, ds_1 + \int_{-l/2}^{+l/2} \psi_{a,s_2} \psi_{b,s_2} y \, ds_2 + \int_{-3l}^{+3l} \psi_{a,s_3} \psi_{b,s_3} y \, ds_3. \quad (42b)$$

Darin ist $\lambda_{a \rightarrow b}$ die Wellenlänge des Absorptionsmaximums der Bande. Ferner sind x und y die Koordinaten eines Punktes auf der Zickzackbahn des Elektronengases in dem in Figur 5 angedeuteten xy -Koordinatensystem.

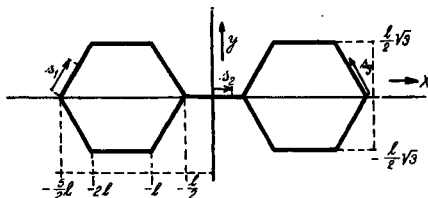


Fig. 5.

Die Beziehung lässt sich zur Berechnung der Oszillatorenstärken der drei in Abschnitt β betrachteten Banden benutzen. Es ergeben sich die Werte (44a), (46) und (48) (siehe unten).

Betrachten wir als Beispiel den Fall der langwelligsten Absorptionsbande mit dem Maximum (40a). Man erkennt, dass eine Absorption im Bereich dieser Bande kommen kann durch den Übergang eines Elektrons vom Zustand (29a, b, c) ($\mu = 0,6024$; Wellenfunktion vom Typus I) entweder nach dem Zustand (36a, b, c) ($\mu = 2/3$; Wellenfunktion vom Typus III) oder nach dem Zustand (37a, b, c) ($\mu = 2/3$; Wellenfunktion vom Typus IV).

Man erkennt aus Figur 5, dass die folgenden Beziehungen gelten

$$\left. \begin{aligned} x &= -\frac{5}{2}l + \frac{s_1}{2} \\ y &= \frac{s_1}{2}\sqrt{3} \end{aligned} \right\} \text{für } 0 \leq s_1 \leq l$$

$$\left. \begin{aligned} x &= -2l + \frac{s_1}{2} \\ y &= (3l - s_1)\frac{\sqrt{3}}{2} \end{aligned} \right\} \text{für } 2l \leq s_1 \leq 3l$$

$$\left. \begin{aligned} x &= -3l + s_1 \\ y &= \frac{1}{2}\sqrt{3} \end{aligned} \right\} \text{für } l \leq s_1 \leq 2l$$

$$\left. \begin{aligned} x &= s_2 \\ y &= 0 \end{aligned} \right\} \text{für } -\frac{1}{2} \leq s_2 \leq \frac{1}{2};$$

ferner gilt:

$$\begin{aligned} x(-s_1) &= x(s_1) \\ y(-s_1) &= -y(s_1) \\ y(s_3) &= y(s_1) \\ x(s_3) &= -x(s_1). \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung dieser Beziehungen ergibt sich für den zuerst erwähnten Übergang vom Zustand (29a, b, c) nach dem Zustand (36a, b, c) durch Einführen in (42a) und (42b) und nachheriger kurzer Umformung

$$X = 0 \quad (43a)$$

$$Y = 4 \int_0^1 \frac{0,379}{\sqrt{1}} \cos\left(0,6024 \frac{\pi s_1}{1}\right) \frac{1}{\sqrt{61}} \sin\left(\frac{2\pi}{31} s_1\right) \left(\frac{s_1}{2}\sqrt{3}\right) ds_1 +$$

$$4 \int_1^{21} \frac{0,379}{\sqrt{1}} \cos\left(0,6024 \frac{\pi s_1}{1}\right) \frac{1}{\sqrt{61}} \sin\left(\frac{2\pi}{31} s_1\right) \left(\frac{1}{2} \sqrt{3}\right) ds_1 +$$

$$4 \int_{21}^{31} \frac{0,379}{\sqrt{1}} \cos\left(0,6024 \frac{\pi s_1}{1}\right) \frac{1}{\sqrt{61}} \sin\left(\frac{2\pi}{31} s_1\right) \left((31 - s_1) \frac{\sqrt{3}}{2}\right) ds_1. \quad (43b)$$

Nach Auswertung der drei Integrale in (43b) folgt:

$$Y = 0,1671. \quad (43c)$$

Indem wir (43a), (43c) und (40) in (42) einführen, ergibt sich:

$$f = \frac{8 m \pi^2}{3 h} \frac{c h}{8 m c} \frac{0,0816}{l^2} (0,1671)^2 = \frac{\pi^2}{3} 0,0816 (0,167)^2 \quad (44)$$

und daraus:

$$f = 0,75 \times 10^{-2} \text{ (theor.)}. \text{ (Bande mit Maximum bei } 7800 \text{ \AA)}. \quad (44a)$$

Für den zweiten Übergang, welcher durch Absorption im Bereich der betrachteten Bande zustande kommen könnte (Übergang vom Zustand (29a, b, c) nach dem Zustand (37a, b, c)) ergibt sich: $X = 0$; $Y = 0$ und daher $f = 0$; der entsprechende Übergang ist also verboten. Gleichung (44), (44a) stellt somit die Oszillatorenstärke der gesamten Bande dar.

Die Oszillatorenstärken der übrigen in Abschnitt β betrachteten Banden lassen sich in ganz analoger Weise berechnen. Im Falle der Bande mit dem Maximum (38a) ergibt sich:

$$X = -1,251 \quad (45a)$$

$$Y = 0 \quad (45b)$$

$$f = 0,61 \text{ (theor.)}. \text{ (Bande mit Maximum bei } 5380 \text{ \AA)}. \quad (46)$$

Im Falle der Bande mit dem Maximum (39a) findet man:

$$X = -0,841 \quad (47a)$$

$$Y = 0. \quad (47b)$$

Die dem Sprung eines Elektrons zuzuordnende Oszillatorenstärke ergibt sich daraus und aus Gleichung (42) zu 0,48. Da sich gleichzeitig zwei Elektronen im Ausgangsniveau befinden, welche den besagten Übergang unabhängig voneinander ausführen können, ist die Oszillatorenstärke der gesamten Bande doppelt so gross wie der angegebene Wert, also gleich

$$f = 0,96 \text{ (theor.)}. \text{ (Bande mit Maximum bei } 3110 \text{ \AA)}. \quad (48)$$

Der durch (42) gegebene f -Wert bezieht sich auf den Fall einer verdünnten Lösung von Dipyridylviolett, in welcher die Richtungen der Achsen der einzelnen Molekeln eine statistische Verteilung aufweisen. Etwas andere Verhältnisse treffen wir an, wenn die Molekelachsen parallel zueinander orientiert sind, und wenn der elektrische Vektor des einfallenden Lichts beispielsweise parallel zur Längsachse der Molekeln schwingt. An Stelle von (42) ergibt sich dann für die Oszillatorenstärke der Ausdruck¹⁾:

$$f_x = \frac{8 m \pi^2}{h} \frac{c}{\lambda_{a \rightarrow b}} X^2. \quad (49a)$$

¹⁾ Siehe z. B. *W. Heitler*, l. c.

In entsprechender Weise folgt für den Fall, dass der elektrische Vektor des einfallenden Lichts parallel zur y-Richtung des in Figur 5 dargestellten Koordinatensystems schwingt, die Beziehung:

$$f_y = \frac{8 m \pi^2}{h} \frac{c}{\lambda_{a \rightarrow b}} Y^2. \quad (49b)$$

Aus diesen Beziehungen sowie aus den oben angegebenen Werten der Grössen X und Y folgt nacheinander:

$$\left. \begin{array}{l} f_x = 0 \\ f_y = 2,25 \times 10^{-2} \end{array} \right\} \text{(Bande mit Maximum bei 7800 \AA)} \quad (50)$$

$$\left. \begin{array}{l} f_x = 1,83 \\ f_y = 0 \end{array} \right\} \text{(Bande mit Maximum bei 5380 \AA)} \quad (51)$$

$$\left. \begin{array}{l} f_x = 2,88 \\ f_y = 0 \end{array} \right\} \text{(Bande mit Maximum bei 3110 \AA)}. \quad (52)$$

Die wenig intensive langwelligste Bande entspricht demgemäss in klassischer Ausdrucksweise einer Querschwingung, die beiden andern Banden Längsschwingungen in der Molekel.

III. Behandlung des Beispiels Stilbendinatrium.

a) Nicht verzweigtes Modell.

Wie im betrachteten Beispiel Dipyridylviolett nehmen wir vorerst an, dass die zwölf π -Elektronen, welche den Atomen angehören, die in III mit kräftigen Strichen verbunden sind, ein nicht verzweigtes eindimensionales Elektronengas bilden. Analog zu (1) gilt für die Länge L des Gases¹⁾:

$$L = 11 l. \quad (53)$$

Analog zu (9) ergibt sich die folgende Beziehung für das langwellige Absorptionsmaximum:

$$\lambda_1 = \frac{h c}{E_n = 7 - E_n = 6} = \frac{8 m c}{h} \frac{L^2}{13} = \frac{8 m c}{h} \frac{(11 l)^2}{13}. \quad (54)$$

Nach Einführen der Zahlenwerte der Konstanten m, c, h und l folgt:

$$\lambda_1 = 5930 \text{ \AA} \text{ (theor.)}. \quad (54a)$$

Die braunviolette Farbe²⁾ des Anions deutet darauf hin, dass das Absorptionsmaximum zwischen ca. 5600 und 5800 Å liegen wird.

b) Verzweigtes Modell.

Wir legen die Modellvorstellung zugrunde, dass sich alle sechzehn π -Elektronen der betrachteten Molekel entlang dem in Figur 6 angedeuteten Linienzug bewegen können. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Behandlung in vollständig analoger Weise durchführen wie im vorher betrachteten Fall von Dipyridylviolett. Ein Unterschied ist insofern vorhanden, als die Grösse s_2 (Fig. 6) Werte zwischen

¹⁾ Vgl. Anm. 2, Seite 2249.

²⁾ W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal, B. **47**, 473 (1914).

den Grenzen $-3\frac{1}{2}$ und $+3\frac{1}{2}$ annehmen kann (während im früher betrachteten Falle galt: $-1/2 \leq s_2 \leq +1/2$). In den Nebenbedingungen (13) bis (17) ist dementsprechend $s_2 = 3\frac{1}{2}$ an Stelle von $s_2 = 1/2$ und $s_2 = -3\frac{1}{2}$ an Stelle von $s_2 = -1/2$ zu setzen.

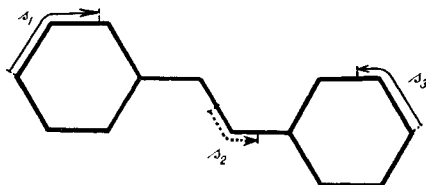


Fig. 6.

Anion von Stilbendinatrium (Strukturformel III). Die sechzehn π -Elektronen der Moleküle bilden ein verzweigtes Elektronengas.

Die Lösungen der *Schrödinger*-Gleichung können wiederum, ihrer Symmetrie entsprechend, in die vier im Anschluss an Gleichung (17) betrachteten Gruppen I, II, III und IV eingeteilt werden.

Für Wellenfunktionen der Typen I und II (Gleichungen (18a, b, c), (19a, b, c) ergeben sich an Stelle von (24) bzw. (30) die Beziehungen

$$\operatorname{tg}(\sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l) = -\frac{1}{2} \operatorname{tg}\left(\sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l\right) \quad (55)$$

$$\operatorname{tg}(\sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l) \times \operatorname{tg}\left(\sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l\right) = \frac{1}{2}. \quad (56)$$

Gleichung (55) gilt zunächst für die Werte:

$$\sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l = \pm \pi \nu \quad (\nu = 0; 1; 2; \dots). \quad (57a)$$

Für den Fall, dass (57a) nicht zutrifft, lässt sich (55) leicht auf die Form bringen:

$$\cos \sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l = \pm \frac{1}{\sqrt{6}}. \quad (57b)$$

Daraus folgt:

$$\sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l = \pm \frac{\pi}{2} (2\nu + 1) \pm 0,1339 \pi. \quad (57c)$$

Indem wir (57a) und (57c) nach E auflösen und auf die Form (26) bringen, ergibt sich für Wellenfunktionen vom Typus I:

$$E = E_\mu = \frac{h^2}{8 m l^2} \mu^2, \quad (58)$$

wobei gilt:

$$\mu = \frac{2}{3} \nu; \frac{1}{3} (2\nu + 1 \pm 0,2678). \quad (59)$$

Für die sieben kleinsten Werte, welche E annehmen kann, folgt:

$$\mu = 0; 0,2442; 0,4226; \frac{2}{3}; 0,9107; 1,0893; \frac{4}{3} \quad (59a)$$

(für Wellenfunktionen vom Typus I).

Aus Gleichung (56) ergibt sich analog zu (57a) und (57b):

$$\sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l = \pm \frac{\pi}{2} (2\nu + 1) \quad (60a)$$

$$\sin \sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l = \pm \frac{1}{\sqrt{6}}. \quad (60b)$$

Daraus folgt:

$$\sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l = \pm \frac{\pi}{2} (2\nu + 1); \quad \pm \nu \pi \pm 0,1339 \pi. \quad (60c)$$

Indem wir diese Beziehung auf die Form (58) bringen, ergibt sich analog zu (59) für Funktionen vom Typus II:

$$\mu = \frac{1}{3} (2\nu + 1); \quad \frac{1}{3} (2\nu \pm 0,2678). \quad (61)$$

Für die paar kleinsten Werte, welche E annehmen kann, folgt insbesondere:

$$\mu = 0,0893; 1/3; 0,5774; 0,7559; 1; 1,2441; 1,4226 \text{ (für Wellenfunktionen vom Typus II).} \quad (61a)$$

Für Wellenfunktionen der Typen III und IV (Gleichungen (20a, b, c) (21a, b, c) ergeben sich dieselben Beziehungen wie in dem früher betrachteten Beispiel Dipyridyl-volett. Es gilt daher:

$$\mu = \frac{1}{3}; \frac{2}{3}; \frac{3}{3}; \frac{4}{3}; \dots \text{ (für Wellenfunktionen vom Typus III oder IV).} \quad (62)$$

Die Energieniveaus der stabilsten Zustände, in welchen sich gemäss (58), (59a), (61a) und (62) ein Elektron aufhalten kann, sind in Figur 7 dargestellt.

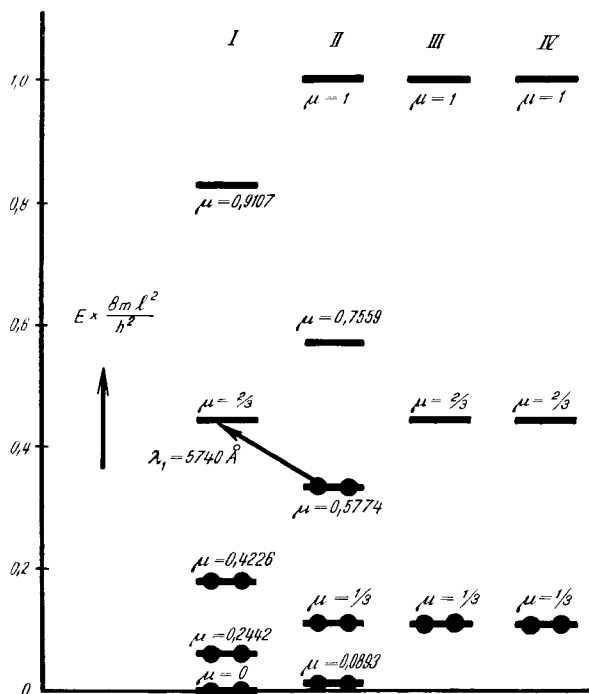


Fig. 7.

Anion von Stilbendinatrium. Verzweigtes Elektronengasmodell. Energieniveaus der stabilsten Zustände der π -Elektronen.

Die sechzehn π -Elektronen der Molekel verteilen sich in die acht stabilsten Niveaus, nämlich in die stabilsten, zweitstabilsten und drittstabilsten Zustände der Typen I und II und in die stabilsten der Typen III und IV.

Die langwelligste (praktisch allein bedeutungsvolle) Absorptionsbande kommt offenbar dadurch zustande, dass ein Elektron aus dem höchsten besetzten Zustand mit dem Wert $\mu = 0,5774$ (Wellenfunktion vom Typus II) in das nächst höhere Niveau mit dem Wert $\mu = 2/3$ (Wellenfunktion vom Typus I¹) springt. Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums dieser Bande ist gegeben durch die Beziehung:

$$\lambda_1 = \frac{h c}{E_{\mu = 2/3} - E_{\mu = 0,5774}} = \frac{8 m c}{h} \frac{l^2}{\left(\frac{2}{3}\right)^2 - (0,5774)^2} = \frac{8 m c l^2}{0,111 h}. \quad (63)$$

Nach Einführen der Zahlenwerte der darin auftretenden Grössen folgt:

$$\lambda_1 = 5740 \text{ \AA}. \quad (63a)$$

Dieser Wert unterscheidet sich nicht stark vom Wert 5930 Å, welcher auf Grund des nicht verzweigten Modells erhalten wurde (Gleichung (54a)). Er liegt innerhalb der Grenzen 5600 und 5800 Å, zwischen welchen auf Grund der beobachteten Farbe das Absorptionsmaximum erwartet wird.

Die Oszillatorenstärke dieser Bande lässt sich in der im Anschluss an Gleichung (41) erläuterten Weise ermitteln. Es ergibt sich der Wert:

$$f = 1,7. \quad (64)$$

Wie man aus Figur 7 erkennt, sind neben der betrachteten Bande weitere Banden zu erwarten. Eine wenig intensive Bande, welche einem Sprung eines Elektrons vom Zustand $\mu = 0,4226$ nach dem Zustande $\mu = 2/3$ entspricht, haben wir bei 2400 Å zu erwarten. Alle weiteren Banden liegen nach dem betrachteten Modell im fernen Ultraviolett, nämlich bei 1911 Å (Sprung vom Zustand $\mu = 1/3$ nach dem Zustande $\mu = 2/3$), bei 1620 Å (Sprung vom Zustand $\mu = 0,4226$ nach dem Zustande $\mu = 0,7559$) und bei 1280 Å (Sprung vom Zustand $\mu = 0,5774$ nach dem Zustande $\mu = 0,9107$). Für diese energiereichen Übergänge ist das verwendete Modell wohl nicht mehr zulässig.

IV. Behandlung des Beispiels *Wurster's Blau*.

a) Nicht verzweigtes Modell.

Fassen wir die sieben π -Elektronen, welche den Atomen angehören, die in Formel IV mit kräftigen Strichen verbunden sind, zu einem nicht verzweigten Elektronengas der Länge²⁾

$$L = 7 l \quad (65)$$

¹⁾ Man erkennt aus Figur 7, dass das Elektron nicht nur nach dem betrachteten Zustand vom Typus I, sondern ebensogut in einen energetisch gleichwertigen Zustand vom Typus III oder einen solchen vom Typus IV übergehen könnte; die entsprechenden Übergänge sind aber viel unwahrscheinlicher als der Übergang nach dem Zustand vom Typus I. Dies folgt aus der im Anschluss an Gleichung (42) für den Fall Dipyrindylviolett durchgeführten Betrachtung.

²⁾ Vgl. Anm. 2, Seite 2249.

zusammen (siehe Fig. 8a). Es ergibt sich dann für die Wellenlänge des Maximums der langwelligen Absorptionsbande die zu (9) analoge Beziehung:

$$\lambda_1 = \frac{hc}{E_{n=4} - E_{n=3}} = \frac{8mc}{h} \frac{L^2}{7} = \frac{8mc}{h} \frac{(7l)^2}{7} \quad (66)$$

Daraus folgt:

$$\lambda_1 = 4460 \text{ \AA} \text{ (theor.)} \quad (66a)$$

Experimentell findet man¹⁾ den beträchtlich abweichenden Wert:

$$\lambda_1 = 6240 \text{ \AA} \text{ (exper.)} \quad (66b)$$

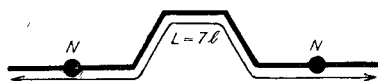


Fig. 8a.

Nicht verzweigtes Modell.

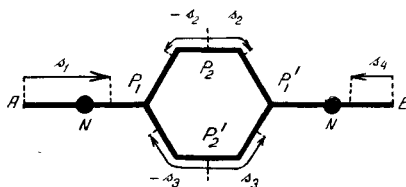


Fig. 8b.

Verzweigtes Modell.

Wurster's Blau (Strukturformel IV).

b) Verzweigtes Modell.

Es sei angenommen, dass sich die neun π -Elektronen der Molekel entlang der in Figur 8b dargestellten verzweigten Strecke ausbreiten können, und dass die potentielle Energie ähnlich wie in den bisher betrachteten Beispielen entlang dieser Strecke konstant sei.

Die Lage eines Elektrons kennzeichnen wir entlang der Teilstrecke AP_1 (bzw. EP_1') durch Angabe seines Abstandes s_1 (bzw. s_4) vom Punkte A (bzw. E) und entlang der Teilstrecke $P_1P_2P_1'$ (bzw. $P_1P_2'P_1'$) durch Angabe des Wertes von s_2 (bzw. s_3) (Fig. 8b).

Die Wellenfunktion, welche zunächst in der allgemeinen Form

$$\psi = \psi_{s_1} = A_1 \sin \sqrt{\kappa E} s_1 + B_1 \cos \sqrt{\kappa E} s_1 \text{ (Strecke } AP_1) \quad (67a)$$

$$\psi = \psi_{s_2} = A_2 \sin \sqrt{\kappa E} s_2 + B_2 \cos \sqrt{\kappa E} s_2 \text{ (Strecke } P_1P_2P_1') \quad (67b)$$

$$\psi = \psi_{s_3} = A_3 \sin \sqrt{\kappa E} s_3 + B_3 \cos \sqrt{\kappa E} s_3 \text{ (Strecke } P_1P_2'P_1') \quad (67c)$$

$$\psi = \psi_{s_4} = A_4 \sin \sqrt{\kappa E} s_4 + B_4 \cos \sqrt{\kappa E} s_4 \text{ (Strecke } P_1'E) \quad (67d)$$

geschrieben werden kann, wird festgelegt durch die Grenzbedingungen

$$\psi_{s_1} = 0 \text{ für } s_1 = 0 \quad (68)$$

$$\psi_{s_4} = 0 \text{ für } s_4 = 0 \quad (69)$$

¹⁾ G. N. Lewis und J. Bigeleisen, Am. Soc. **65**, 520 (1943). Die Bande besitzt drei Schwingungsgipfel; der höchste Gipfel liegt bei 6240 Å. Die Lage dieses höchsten Gipfels ist mit dem hier berechneten Wert in Beziehung zu setzen, indem unsere Betrachtung für den Fall gilt, dass die Abstände der Atomkerne der Molekel vor und nach dem Elektronensprung gleich gross sind. Ein solcher Sprung ohne Veränderung der Kernabstände erfolgt nach dem Franck-Condon Prinzip besonders häufig, entspricht also dem intensivsten Vibrationsgipfel einer Absorptionsbande, in unserem Fall dem Gipfel bei 6240 Å.

sowie durch die Bedingungen

$$\psi_{s_1}(s_1 = 2l) = \psi_{s_2}(s_2 = -\frac{3}{2}l) = \psi_{s_3}(s_3 = -\frac{3}{2}l) \quad (\text{Punkt } P_1) \quad (70)$$

$$\psi_{s_4}(s_4 = 2l) = \psi_{s_2}(s_2 = \frac{3}{2}l) = \psi_{s_3}(s_3 = \frac{3}{2}l) \quad (\text{Punkt } P_1') \quad (71)$$

$$\left(\frac{d\psi_{s_1}}{ds_1}\right)_{s_1=2l} - \left(\frac{d\psi_{s_2}}{ds_2}\right)_{s_2=-3l/2} - \left(\frac{d\psi_{s_3}}{ds_3}\right)_{s_3=-3l/2} = 0 \quad (\text{Punkt } P_1) \quad (72)$$

$$\left(\frac{d\psi_{s_2}}{ds_2}\right)_{s_2=3l/2} + \left(\frac{d\psi_{s_3}}{ds_3}\right)_{s_3=-3l/2} + \left(\frac{d\psi_{s_4}}{ds_4}\right)_{s_4=2l} = 0 \quad (\text{Punkt } P_1') \quad (73)$$

$$\int_0^{2l} \psi_{s_1}^2 ds_1 + \int_{-3l/2}^{+3l/2} \psi_{s_2}^2 ds_2 + \int_{-3l/2}^{+3l/2} \psi_{s_3}^2 ds_3 + \int_0^{2l} \psi_{s_4}^2 ds_4 = 1, \quad (74)$$

welche zu (13) bis (17) analog sind.

Es ist leicht zu erkennen, dass die Eigenfunktionen, wie im früher betrachteten Fall Dipyridylviolett in bezug auf Längs- und Querachse der Molekel entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sind und demgemäss in die vier Gruppen I', II', III' und IV' zerfallen:

(I') Wellenfunktion symmetrisch in bezug auf Längsachse, symmetrisch in bezug auf Querachse:

$$\psi_{s_1} = A_1 \sin \sqrt{\kappa \bar{E}} s_1 \quad (75a)$$

$$\psi_{s_2} = B_2 \cos \sqrt{\kappa \bar{E}} s_2 \quad (75b)$$

$$\psi_{s_3} = B_2 \cos \sqrt{\kappa \bar{E}} s_3 \quad (75c)$$

$$\psi_{s_4} = A_1 \sin \sqrt{\kappa \bar{E}} s_4. \quad (75d)$$

(II') Wellenfunktion symmetrisch in bezug auf Längsachse, antisymmetrisch in bezug auf Querachse:

$$\psi_{s_1} = A_1 \sin \sqrt{\kappa \bar{E}} s_1 \quad (76a)$$

$$\psi_{s_2} = A_2 \sin \sqrt{\kappa \bar{E}} s_2 \quad (76b)$$

$$\psi_{s_3} = A_2 \sin \sqrt{\kappa \bar{E}} s_3 \quad (76c)$$

$$\psi_{s_4} = -A_1 \sin \sqrt{\kappa \bar{E}} s_4. \quad (76d)$$

(III') Wellenfunktion antisymmetrisch in bezug auf Längsachse, symmetrisch in bezug auf Querachse:

$$\psi_{s_1} = 0 \quad (77a)$$

$$\psi_{s_2} = B_2 \cos \sqrt{\kappa \bar{E}} s_2 \quad (77b)$$

$$\psi_{s_3} = -B_2 \cos \sqrt{\kappa \bar{E}} s_3 \quad (77c)$$

$$\psi_{s_4} = 0. \quad (77d)$$

(IV') Wellenfunktion antisymmetrisch in bezug auf Längsachse, antisymmetrisch in bezug auf Querachse:

$$\psi_{s_1} = 0 \quad (78a)$$

$$\psi_{s_2} = A_2 \sin \sqrt{\kappa E} s_2 \quad (78b)$$

$$\psi_{s_3} = -A_2 \sin \sqrt{\kappa E} s_3 \quad (78c)$$

$$\psi_{s_1} = 0. \quad (78d)$$

Für Funktionen vom Typus I' und II' ergeben sich durch Einführen von (75a, b, c, d) beziehungsweise (76a, b, c, d) in die Nebenbedingungen (68) bis (73) die folgenden Beziehungen:

$$\operatorname{tg} 3 \left(\sqrt{\kappa E} \frac{1}{2} \right) \times \operatorname{tg} 4 \left(\sqrt{\kappa E} \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \quad (\text{für Wellenfunktionen vom Typus I}') \quad (79)$$

und

$$\operatorname{tg} 4 \left(\sqrt{\kappa E} \frac{1}{2} \right) = -\frac{1}{2} \operatorname{tg} 3 \left(\sqrt{\kappa E} \frac{1}{2} \right) \quad (\text{für Wellenfunktionen vom Typus II}'). \quad (80)$$

Gleichung (80) lautet umgeformt:

$$\operatorname{tg} 3 \left(\frac{\pi}{2} - \sqrt{\kappa E} \frac{1}{2} \right) \times \operatorname{tg} 4 \left(\frac{\pi}{2} - \sqrt{\kappa E} \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \quad (80a)$$

Die Beziehungen (79) bzw. (80a) besitzen Lösungen für

$$\begin{aligned} \sqrt{\kappa E} \frac{1}{2} = \pm \frac{\pi}{2} (2\nu + 1); \pm \frac{\pi}{2} (2\nu + 1) \pm 0,4438 \pi; \pm \frac{\pi}{2} (2\nu + 1) \pm 0,2741 \pi \\ \pm \frac{\pi}{2} (2\nu + 1) \pm 0,1498 \pi. \end{aligned} \quad (81)$$

bzw. für:

$$\sqrt{\kappa E} \frac{1}{2} = \pm \pi (\nu + 1); \pm \pi \nu \pm 0,4438 \pi; \pm \pi \nu \pm 0,2741 \pi; \pm \pi \nu \pm 0,1498 \pi. \quad (82)$$

(Ausserdem genügt (80) dem Wert $\sqrt{\kappa E} 1/2 = 0$; diesem Werte entspricht jedoch keine erlaubte Wellenfunktion.)

Aus den Beziehungen (81) und (82) ergibt sich:

$$E = E_\mu = \frac{h^2}{8ml^2} \mu^2, \quad (83)$$

wobei gilt:

$$\mu = 2\nu + 1; 2\nu + 1 \pm 0,8876; 2\nu + 1 \pm 0,5482; 2\nu + 1 \pm 0,2996 \quad (\text{für Wellenfunktionen vom Typus I}') \quad (84)$$

und

$$\mu = 2(\nu + 1); 2\nu \pm 0,8876; 2\nu \pm 0,5482; 2\nu \pm 0,2996 \quad (\text{für Wellenfunktionen vom Typus II}'). \quad (85)$$

Für die paar kleinsten Werte, welche E annehmen kann, folgt insbesondere:

$$\mu = 0,1124; 0,4518; 0,7004; 1; 1,2996; 1,5482; 1,8876 \quad (\text{für Wellenfunktionen vom Typus I}') \quad (84a)$$

und

$$\mu = 0,2996; 0,5482; 0,8876; 1,1124; 1,4518; 1,7004; 2 \quad (\text{für Wellenfunktionen vom Typus II}'). \quad (85a)$$

Für Wellenfunktionen der Typen III' und IV' ergibt sich leicht:

$$\mu = \frac{1}{3}; \frac{3}{3}; \frac{5}{3}; \frac{7}{3} \dots \quad (\text{für Wellenfunktionen vom Typus III}') \quad (86)$$

bzw.:

$$\mu = \frac{2}{3}; \frac{4}{3}; \frac{6}{3}; \frac{8}{3}; \dots \quad (\text{für Wellenfunktionen vom Typus IV}'). \quad (87)$$

Die stabilsten Energieniveaus, in welchen sich auf Grund von (84a) bis (87) ein Elektron aufhalten kann, sind in Figur 9 dargestellt.

Die neun π -Elektronen der Molekel verteilen sich auf die fünf stabilsten Zustände mit den Werten $\mu = 0,1124$, $\mu = 0,2996$, $\mu = 1/3$, $\mu = 0,4518$ und $\mu = 0,5482$.

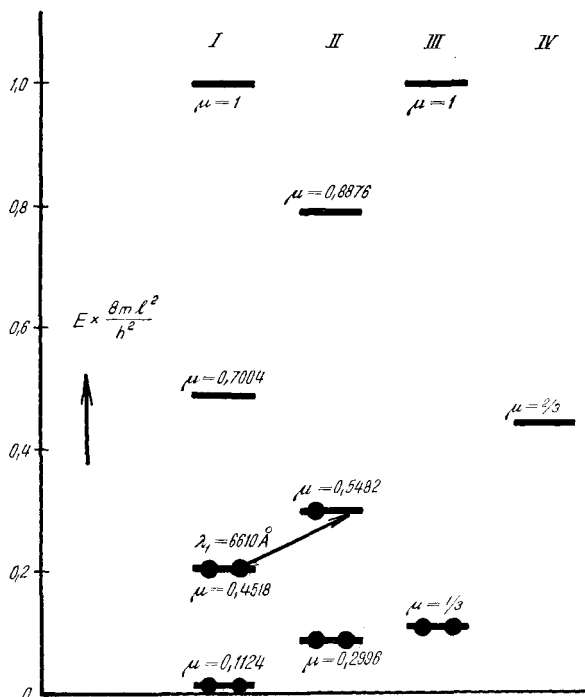


Fig. 9.

Wurster's Blau. Verzweigtes Elektronengasmodell. Energieniveaus der π -Elektronen.

Die langwellige Absorptionsbande entspricht dem Sprung eines Elektrons aus dem Zustand mit dem Wert $\mu = 0,4518$ nach dem Zustand mit dem Wert $\mu = 0,5482$. Für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums dieser Bande ergibt sich:

$$\lambda_1 = \frac{hc}{E_{\mu = 0,5482} - E_{\mu = 0,4518}} = \frac{8 m c l^2}{0,0964 h} \tag{88}$$

Daraus folgt:

$$\lambda_1 = 6610 \text{ \AA} \text{ (theor.)} \tag{88a}$$

Man erkennt, dass dieser Wert von dem Werte 4460 Å, welcher auf Grund des nicht verzweigten Modells erhalten wurde (siehe Gleichung (66a)), stark abweicht. Er unterscheidet sich vom experimentellen Wert 6240 Å (Gleichung (66b)) um nur 10 %.

Die Oszillatorenstärke dieser Bande lässt sich leicht auf Grund der im Anschluss an Gleichung (41) beschriebenen Betrachtung ermitteln. Man findet den Wert

$$f = 1,1 \tag{theor.} \tag{89}$$

Dieser Wert steht in grössenordnungsmässiger Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert

$$f = 0,43 \quad (\text{exper.}), \quad (89a)$$

welcher unter Benützung von Gleichung (41) aus der experimentell erhaltenen Absorptionskurve des Farbstoffes ermittelt wurde.

Eine weitere, wenig intensive Bande, welche mit einem Sprung vom Zustand $\mu = 0,5482$ nach dem Zustande $\mu = 2/3$ verknüpft ist, liegt nach dem betrachteten Modell bei 4430 Å; weitere Banden müssten unter Voraussetzung der Zulässigkeit des Modells bei 3350 Å (Sprung vom Zustand $\mu = 0,5482$ nach dem Zustande $\mu = 0,7004$), bei 1100 Å (Sprung vom Zustand $\mu = 0,4518$ nach dem Zustande $\mu = 0,8876$) und bei 910 Å (Sprung vom Zustand $\mu = 0,5482$ nach dem Zustande $\mu = 1$) anzutreffen sein.

Wir haben bei Behandlung des Falles von *Wurster's Blau* wie in bisherigen Arbeiten die Annahme zugrunde gelegt, dass das π -Elektronengas um je einen Bindungsabstand l über die Mitten der beiden Stickstoffatome der Molekel hinaus sich erstreckt (siehe Fig. 8b). Es ist anzunehmen, dass bei Derivaten von *Wurster's Blau*, bei welchen die mit den Stickstoffatomen verbundenen Methylgruppen teilweise oder ganz durch Wasserstoffatome ersetzt sind, wie etwa beim Kation



das Elektronengas weniger weit, vielleicht nur um $3/4$ eines Bindungsabstandes l über die Mitten der beiden Stickstoffatome hinaus erstreckt ist. Wir untersuchen im folgenden die Wirkung, welche eine solche Veränderung der Länge des Elektronengases auf die Lage der Absorptionsbanden ausübt, und betrachten den besonders einfach zu behandelnden Fall, dass sich das Elektronengas um die Strecke $l/2$ über die Mitte jedes der beiden Stickstoffatome hinaus erstreckt (Fig. 10).



Fig. 10.

Die Behandlung geht analog vor sich wie im betrachteten Fall von *Wurster's Blau*, nur ist in den Nebenbedingungen (70) bis (74) $s_1 = 3/2$ und $s_4 = 3/2$ anstatt $s_1 = 2/1$ und $s_4 = 2/1$ zu setzen. An Stelle der Nebenbedingungen (79) und (80) folgt dann:

$$\text{tg}^2 \left(\sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l \right) = \frac{1}{2} \quad (\text{für Wellenfunktionen vom Typus I}), \quad (90)$$

bzw.

$$\cos \sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l = 0 \quad \text{oder} \quad \sin \sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l = 0 \quad (\text{für Wellenfunktionen vom Typus II}). \quad (91)$$

Daraus ergibt sich:

$$\sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l = \pm \nu \pi \pm 0,1959 \pi, \quad (92)$$

bzw.

$$\sqrt{\kappa E} \frac{3}{2} l = \pm \frac{\pi}{2} (\nu + 1). \quad (93)$$

An Stelle von (84) und (85) folgt:

$$\mu = \frac{2}{3} \nu \pm 0,1306, \quad (94)$$

bzw.

$$\mu = \frac{1}{3} (2\nu + 1). \quad (95)$$

Für die paar kleinsten Werte, welche E annehmen kann, ergibt sich daraus:

$$\mu = 0,1306; 0,5361; 0,7973; 1,2027; 1,4639 \text{ (für Wellenfunktionen vom Typus I')} \quad (94a)$$

bzw.

$$\mu = \frac{1}{3}; \frac{2}{3}; 1; \frac{4}{3}; \frac{5}{3}; 2 \text{ (für Wellenfunktionen vom Typus II')} \quad (95a)$$

Für Wellenfunktionen vom Typus III' und IV' gelten wie bisher die Beziehungen (86) und (87).

Im Normalzustand der Molekel sind die Zustände mit den Werten $\mu = 0,1306$ (Typus I'), $\mu = 1/3$ (Typus II'), $\mu = 2/3$ (Typus III'), $\mu = 0,5361$ (Typus I') von zwei Elektronen, der Zustand $\mu = 2/3$ (Typus II' oder IV') von einem Elektron besetzt.

Die langwellige Absorptionsbande entspricht dem Sprung eines Elektrons vom Zustand mit dem Wert $\mu = 0,5361$ nach dem Zustande mit dem Wert $\mu = 2/3$. Für die Wellenlänge des Maximums dieser Bande folgt die Beziehung:

$$\lambda_1 = \frac{hc}{E_{\mu=2/3} - E_{\mu=0,5361}} = \frac{8mc^2}{0,157h}. \quad (96)$$

Daraus ergibt sich:

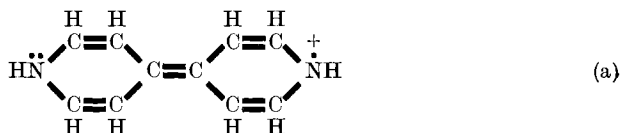
$$\lambda_1 = 4060 \text{ \AA}. \quad (96a)$$

Für die zweite Bande (Sprung vom Zustand $\mu = 2/3$ nach dem Zustande $\mu = 0,7973$ folgt: $\lambda_2 = 3340 \text{ \AA}$.

Der Vergleich von (88a) und (96a) lässt erkennen, dass die scheinbar geringfügige Veränderung am Modell zu einer beträchtlichen Erniedrigung des Wertes der Wellenlänge λ_1 geführt hat. Wir erwarten auf Grund dieser Feststellung, dass die Lage der langwelligen Absorptionsbande von Derivaten des *Wurster's*-Blaus in empfindlicher Weise durch die Natur der Substituenten, welche an den beiden Stickstoffatomen sitzen, beeinflusst wird, und dass insbesondere das Derivat VI bei beträchtlich kürzeren Wellenlängen absorbieren wird als *Wurster's* Blau. Durch die Untersuchungen von *Michaelis* und Mitarbeitern¹⁾ ist gezeigt worden, dass diese Erwartungen tatsächlich zutreffen. Es hat sich insbesondere ergeben, dass das Absorptionsmaximum des Kations VI bei 4900 Å liegt, also gegenüber dem Maximum von *Wurster's* Blau um mehr als 1000 Å nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben ist.

Zusammenfassung.

Zur Deutung der Lichtabsorption von farbigen Körpern wie beispielsweise von Dipyridylviolett mit dem Kation

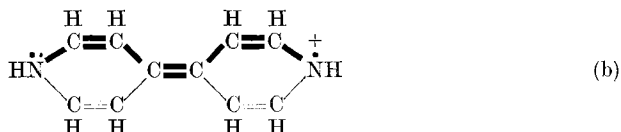


¹⁾ *L. Michaelis, M. P. Schubert und S. Granick, Am. Soc. 61, 1981 (1939).*

wird die Annahme zugrunde gelegt, dass sich sämtliche π -Elektronen der Molekel entlang der mit kräftigen Strichen verbundenen Atome ausbreiten können. Die potentielle Energie entlang dieser verzweigten Bahn wird als konstant betrachtet. (Verzweigtes eindimensionales Elektronengasmodell.)

Auf Grund dieser Modellvorstellung werden die Wellenfunktionen und Energiewerte der π -Elektronen und daraus Lage und Intensität der Absorptionsbanden ermittelt.

Das erwähnte Modell führt im betrachteten Fall zu einem ähnlichen Ergebnis hinsichtlich der Wellenlänge λ_1 des Absorptionsmaximums der langwelligen Bande wie das in vorangehenden Arbeiten verwendete nicht verzweigte Modell. In jener ersten Modellbetrachtung wurde angenommen, dass die π -Elektronen, welche den in (b)



mit kräftigen Strichen verbundenen Atomen angehören, ein eindimensionales, nicht verzweigtes Elektronengas bilden; die π -Elektronen, welche den in (b) schwach dargestellten Doppelbindungen angehören, blieben noch unberücksichtigt.

Auf Grund des nicht verzweigten Modells findet man im betrachteten Beispiel den Wert $\lambda_1 = 5730 \text{ \AA}$, während das verzweigte Modell den Wert $\lambda_1 = 5380 \text{ \AA}$ liefert. Der experimentelle Wert beträgt 5820 \AA .

In ähnlicher Weise wie das betrachtete Beispiel lässt sich Stilbendinatrium behandeln. Man findet in diesem Fall auf Grund des nicht verzweigten Modells den Wert $\lambda_1 = 5930 \text{ \AA}$; das verzweigte Modell liefert den Wert $\lambda_1 = 5740 \text{ \AA}$, während aus der beobachteten Farbe auf einen experimentellen λ_1 -Wert zwischen 5600 und 5800 \AA geschlossen werden muss.

In andern Fällen wirken sich die im nicht verzweigten Modell enthaltenen vereinfachenden Annahmen stärker auf die sich ergebenden Werte von λ_1 aus. So findet man im Falle von *Wurster's Blau* auf Grund des nicht verzweigten Modells den Wert $\lambda_1 = 4460 \text{ \AA}$, während das verzweigte Modell den beträchtlich davon abweichenden Wert $\lambda_1 = 6610 \text{ \AA}$ liefert. Der experimentelle Wert beträgt 6240 \AA .

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel.