

33. Elektronengasmodell organischer Farbstoffe Feldeffekt als Ursache von Intensitätsanomalien bei Absorptionsbanden

von **Hans Kuhn** und **Walter Huber**

Herrn Prof. Dr. WERNER KUHN zum 60. Geburtstag freundlich zugeeignet

(15. XII. 58)

1. Problemstellung

Der Ermittlung der Oszillatorenstärken f_0 der Absorptionsbanden von Farbstoffen wurde in vorangehenden Arbeiten¹⁾ die Beziehung (1) zugrunde gelegt.

$$f_0 = 2 \cdot \frac{8 m_e \pi^2}{3 h^2} \Delta E (X_0^2 + Y_0^2 + Z_0^2); \quad (1)$$

$$X_0 = \int \psi_A \psi_B x d\tau; \quad Y_0 = \int \psi_A \psi_B y d\tau; \quad Z_0 = \int \psi_A \psi_B z d\tau.$$

Darin ist m_e die Masse des Elektrons und h das PLANCK'sche Wirkungsquantum. Die Molekel denkt man sich in ein xyz-Koordinatensystem gelegt, und $\psi_A(x, y, z)$ ist die normierte Wellenfunktion des für den betrachteten Übergang massgebenden Elektrons vor dem Sprung, $\psi_B(x, y, z)$ die normierte Wellenfunktion nach dem Sprung. Das Symbol $d\tau$ stellt das Volumenelement $dx dy dz$ dar, und die Integrale sind über den gesamten Raum zu erstrecken. ΔE ist die Energiedifferenz zwischen den Zuständen A und B. X_0 bzw. Y_0 bzw. Z_0 sind die Komponenten des Übergangsmomentes der betrachteten Bande in der x- bzw. y- bzw. z-Richtung. In den erwähnten Arbeiten wurden die durch das eindimensionale Elektronengasmodell sich ergebenden Wellenfunktionen zugrunde gelegt, und die Integration war dann nur über *eine* Variable, die Variable s , welche sich entlang der Zickzackkette des Molekelgerüsts erstreckt, durchzuführen.

Die auf Grund dieser Beziehung ermittelten f_0 -Werte stehen in allen untersuchten Fällen, in welchen nur *eine* kräftige Bande durch π -Elektronensprung verursacht wird, in überraschend guter Übereinstimmung mit dem Experiment. In Fällen, wo mehrere Banden auftreten, wird dagegen allgemein beobachtet, dass bei zwei Banden mit gleich oder ähnlich gerichtetem Übergangsmoment die langwellige schwächer, die kurzwellige häufig stärker erscheint, als man auf Grund des in den erwähnten Arbeiten beschriebenen Verfahrens erwartet.

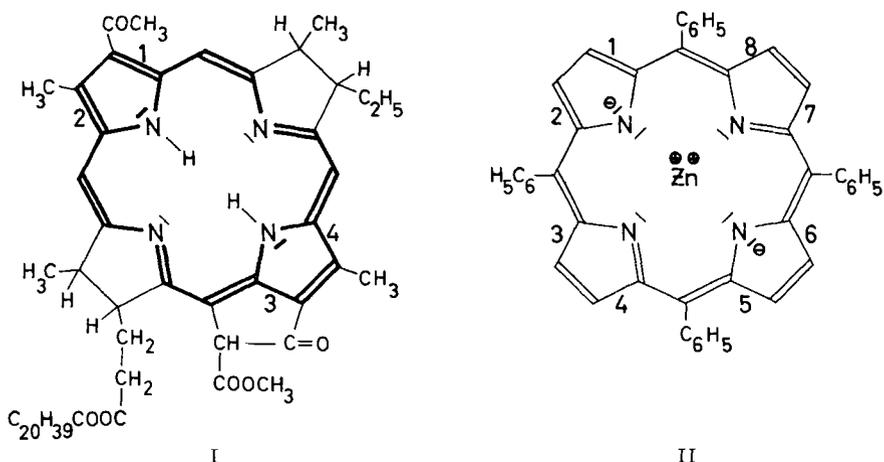
Dies sei hier am Beispiel von Bakteriophäophytin (I) und Porphin (II) veranschaulicht.

Im Fall von Bakteriophäophytin (I) ergeben sich auf Grund des verzweigten Elektronengasmodells die in Fig. 1 angedeuteten Ladungswolken und Energieniveaus der beiden höchsten besetzten und der beiden nächsthöheren Zustände²⁾³⁾ (s. Abschnitt 5). Man erwartet zwei Banden bei $\lambda_{a \rightarrow d} = 790 \text{ m}\mu$ bzw. bei $\lambda_{b \rightarrow c} =$

¹⁾ H. KUHN, J. chem. Phys. **17**, 1198 (1949); **29**, 958 (1958); Helv. **34**, 1308 (1951); WERNHARD HUBER, H. KUHN & WALTER HUBER, Helv. **36**, 1597 (1953); H. KUHN, WALTER HUBER & F. BÄR, Calcul des fonctions d'onde moléculaires, Edit. du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris 1958, S. 179.

²⁾ WALTER HUBER, WERNHARD HUBER, F. SCHÄFER, C. HARKORT und H. KUHN, unveröffentlicht.

³⁾ Der Zustand a hat die Symmetrie A_{1u} , der Zustand b bzw. c bzw. d die Symmetrie B_{1u} bzw. B_{2g} bzw. B_{3g} .



370 $m\mu$ (Übergänge $a \rightarrow d$ und $b \rightarrow c$ in Fig. 1), deren Übergangsmoment in der Längsrichtung des mesomeren Systems liegt (Längsbanden), und zwei Banden bei $\lambda_{b \rightarrow d} = 690 \text{ m}\mu$ bzw. $\lambda_{a \rightarrow c} = 400 \text{ m}\mu$ (Übergänge $b \rightarrow d$ und $a \rightarrow c$ in Fig. 1) mit senkrecht zu dieser Richtung stehendem Übergangsmoment (Querbanden). Die langwellige bzw. kurzwellige Längsbande sollte eine Oszillatorenstärke von $f_{a \rightarrow d} = 0,86$ bzw. $f_{b \rightarrow c} = 1,16$ haben, die langwellige bzw. kurzwellige Querbande eine Oszilla-

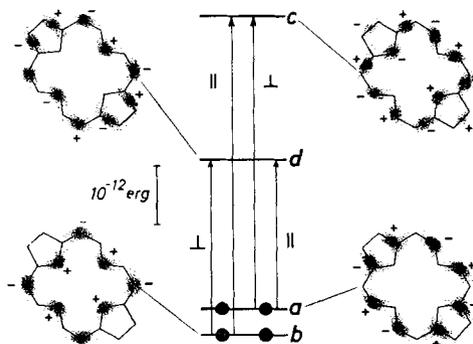


Fig. 1. Bakteriophäophytin (I). Elektronenwolken und Energieniveaus der höchsten besetzten und der nächsthöheren π -Elektronenzustände

Die vier beobachteten Absorptionsbanden der Molekel im Sichtbaren und im nahen Ultraviolett entsprechen den angedeuteten Übergängen. Die + - und - -Zeichen deuten das Vorzeichen der Wellenfunktionen in jedem Abschnitt des verzweigten Systems an. Im Falle der Übergänge $a \rightarrow d$ und $b \rightarrow c$ steht das Übergangsmoment parallel zur Längsachse des mesomeren Systems, im Falle der Übergänge $b \rightarrow d$ und $a \rightarrow c$ dazu senkrecht

⁴) J. H. C. SMITH & A. BENITEZ, Carnegie Institution of Washington, Year Book **53**, 168 (1953-54). Der Absorptionsverlauf im Bereich unterhalb von 350 $m\mu$ wurde der Arbeit von A. STERN & F. PRUCKNER, Z. physik. Chem. (A) **185**, 140 (1939), entnommen. Die angeführten empirischen Werte der Oszillatorenstärken ergaben sich unter Zugrundelegung von cit. ⁶) Gl. (4) aus dem gemessenen Absorptionsverlauf.

torenstärke von $f_{b \rightarrow d} = 0,74$ bzw. $f_{a \rightarrow c} = 0,57$. Tatsächlich findet man⁴⁾ (Fig. 2) vier Banden bei $\lambda_{a \rightarrow d} = 750 \text{ m}\mu$ (Oszillatorenstärke $f_{a \rightarrow d} = 0,4$), $\lambda_{b \rightarrow d} = 525 \text{ m}\mu$ ($f_{b \rightarrow d} = 0,2$), $\lambda_{a \rightarrow c} = 384 \text{ m}\mu$ ($f_{a \rightarrow c} = 0,6$), $\lambda_{b \rightarrow c} = 357 \text{ m}\mu$ ($f_{b \rightarrow c} = 1,0$) und

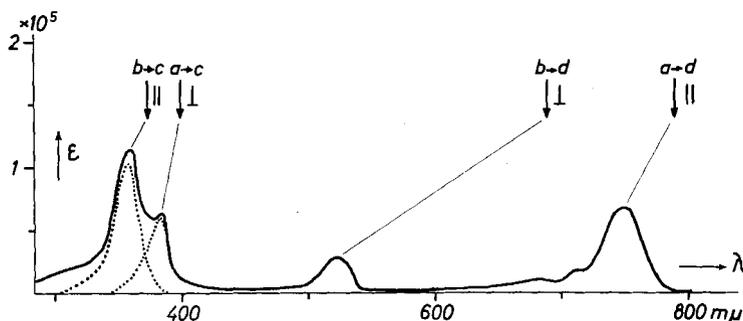


Fig. 2. Bakteriophäophytin (I). Beobachteter Absorptionsverlauf in Äther (ausgezogene Kurve). Theoretisch nach Abschnitt 5a berechnete Lagen der Absorptionsmaxima (Pfeile). Im Falle der Übergänge a \rightarrow c und b \rightarrow c wurden die punktierten Kurven bei der Ermittlung der empirischen Werte der Oszillatorenstärken zugrunde gelegt

kann auf Grund der Fluoreszenzpolarisation nach Messungen von GOEDHEER⁵⁾ schliessen, dass wie erwartet das Übergangsmoment der ersten und der letzten Bande in gleicher Richtung, die Übergangsmomente der beiden anderen Banden in dazu senkrechter Richtung stehen. Man erkennt, dass die beobachteten Banden in bezug auf Lage, nicht aber in bezug auf Intensität den theoretischen Erwartungen ungefähr entsprechen. Die Oszillatorenstärke der langwelligen Längsbande ist nur das 0,5fache, diejenige der langwelligen Querbande nur das 0,3fache des erwarteten Werts. Die Oszillatorenstärken der kurzwelligen Längs- bzw. Querbande sind das 0,9- bzw. 1,1fache des erwarteten Werts.

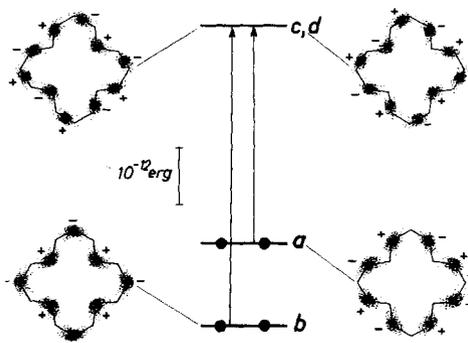


Fig. 3. Porphin (II). Elektronenwolken und Energieniveaus der höchsten besetzten und der nächsthöheren π -Elektronenzustände

Die zwei beobachteten Absorptionsbanden im Sichtbaren entsprechen den angedeuteten Übergängen

⁵⁾ J. C. GOEDHEER, Proefschrift, Nijmegen 1957, S. 27.

⁶⁾ H. KUHN, Helv. 34, 1308 (1951).

Im Falle des Porphins (II), wo im Gegensatz zu Bakteriophäophytin (I) bereits ein unverzweigtes Modell eine recht gute Beschreibung der tatsächlichen Verhältnisse liefert (s. Abschnitt 5), sind die entsprechenden Zustände für die Lichtabsorption massgebend, welche auch im Falle von Bakteriophäophytin zugrunde zu legen waren (Fig. 1, 3), doch sind die beiden Zustände c und d energiegleich, so dass je zwei Banden mit senkrecht aufeinanderstehenden Übergangsmomenten zusammenfallen⁷⁾. Man erwartet zwei Banden bei $\lambda_{a \rightarrow c, d} = 540 \text{ m}\mu$ ($f_{a \rightarrow c, d} = 1,76$) (Übergänge $a \rightarrow c$, $a \rightarrow d$) bzw. bei $\lambda_{b \rightarrow c, d} = 390 \text{ m}\mu$ ($f_{b \rightarrow c, d} = 2,64$) (Übergänge $b \rightarrow c$, $b \rightarrow d$).

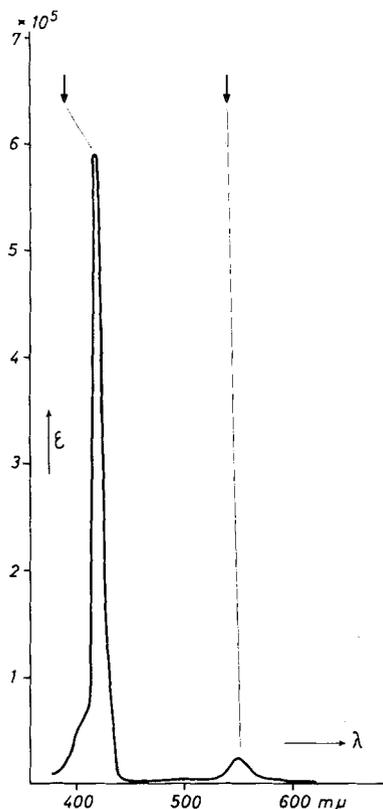


Fig. 4. Porphin (II). Beobachteter Absorptionsverlauf in Benzol (Kurve). Theoretisch nach Abschnitt 5b α berechnete Lagen der Absorptionsmaxima (Pfeile)

Tatsächlich findet man⁸⁾ (Fig. 4) zwei Banden mit $\lambda_{a \rightarrow c, d} = 550 \text{ m}\mu$ ($f_{a \rightarrow c, d} = 0,14$), $\lambda_{b \rightarrow c, d} = 423 \text{ m}\mu$ ($f_{b \rightarrow c, d} = 2,8$). Es ist also die Oszillatorenstärke der langwelligeren Bande 0,1mal so gross und diejenige der kurzwelligen Bande 1,1mal so gross wie theoretisch erwartet.

In vorangehenden Arbeiten hat sich keine befriedigende Deutung der Lichtabsorption der Porphine und Tetrahydro-porphine ergeben. Zunächst hatten wir im Fall der Porphine ein aus

⁷⁾ Der Zustand a hat die Symmetrie A_{1g} , der Zustand b die Symmetrie A_{2g} , die Zustände c, d die Symmetrie E_g .

⁸⁾ G. D. DOROUGH, J. R. MILLER & F. M. HUENNEKENS, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4315 (1951).

18 π -Elektronen bestehendes Elektronengas zugrunde gelegt, das sich dem in Formel II vorhandenen Ring konjugierter Doppelbindungen entlang erstreckt⁹⁾, und gelangten so zu einer qualitativen Deutung für die Farbigkeit der Substanz. Dieselbe Modellvorstellung liegt der späteren eingehenderen Betrachtung von SIMPSON¹⁰⁾ zugrunde. LONGUET-HIGGINS, RECTOR & PLATT¹¹⁾ führten anschliessend eine auf der Molecular-Orbital-Methode beruhende Betrachtung der Porphine durch, in welcher ein verzweigtes π -Elektronensystem zugrunde gelegt wurde. Es ergab sich in jener Arbeit die Auffassung, dass die langwellige Bande durch einen Übergang $A_{2u} \rightarrow E_g$, die kurzwellige durch einen Übergang $A_{1u} \rightarrow E_g$ verursacht wird, während nach der vorliegenden Arbeit umgekehrt die langwellige Bande einem Übergang $A_{1u} \rightarrow E_g$, die kurzwellige einem Übergang $A_{2u} \rightarrow E_g$ entspricht. NAKAJIMA & KON¹²⁾ und MATLOW¹³⁾ gelangten, ebenfalls auf Grund verzweigter Modelle, zu nahezu denselben Ergebnissen wie LONGUET-HIGGINS, RECTOR & PLATT. Den qualitativen Betrachtungen von PLATT¹⁴⁾ liegt die Annahme zugrunde, dass der Unterschied zwischen der Elektronegativität von C und N bei der Deutung des Absorptionsverlaufs vernachlässigt werden kann, während nach der vorliegenden Betrachtung dieser Unterschied ausschlaggebend ist.

Im Falle der Tetrahydro-porphine hatten wir zunächst wiederum einen aus 18 π -Elektronen bestehenden unverzweigten 18gliedrigen Elektronengasring zugrunde gelegt¹⁵⁾ und den Unterschied zwischen der Elektronegativität von C und N wie in anderen Arbeiten¹⁶⁾ berücksichtigt. Auf Grund dieses Modells ergaben sich für die beiden höchsten besetzten und die beiden nächsthöheren Zustände Wellenfunktionen, die den Funktionen a, b, c, d im jetzt betrachteten Modell genau entsprechen, und man erwartete Übergänge bei 800 $m\mu$ ($a \rightarrow d$), 600 $m\mu$ ($b \rightarrow d$), 600 $m\mu$ ($a \rightarrow c$) und 400 $m\mu$ ($b \rightarrow c$); das Modell lieferte also qualitativ entsprechende Ergebnisse wie das hier betrachtete verzweigte Modell und führte ebenfalls zu der Auffassung, dass die 750 $m\mu$ Bande und die 360 $m\mu$ Bande je einem Längsübergang und die 530 $m\mu$ Bande einem Querübergang entsprächen. Demgegenüber gelangten LONGUET-HIGGINS, RECTOR & PLATT¹¹⁾ zu der Auffassung, dass bei Fortschreiten in der Richtung von längeren nach kürzeren Wellen ein Querübergang $B_{1u} \rightarrow B_{3g}$ (entsprechend $b \rightarrow d$), ein Längsübergang $A_u \rightarrow B_{3g}$ (entsprechend $a \rightarrow d$), ein Querübergang $B_{1u} \rightarrow B_{3g}$ (entsprechend einem Übergang aus einem Zustand gleicher Symmetrie wie b, aber geringerer Energie nach Zustand d) ein Längsübergang $B_{1u} \rightarrow B_{2g}$ (entsprechend $b \rightarrow c$) und ein Querübergang $A_u \rightarrow B_{2g}$ (entsprechend $a \rightarrow c$) aufeinanderfolgen. Diese Auffassung steht im Widerspruch zu den erwähnten Ergebnissen der Fluoreszenzpolarisationsmessungen von GOEDHEER⁵⁾. NAKAJIMA & KON¹²⁾ gelangten auf Grund eines verzweigten Elektronengasmodells zu der Auffassung, dass bei Fortschreiten in Richtung von längeren nach kürzeren Wellen ein Querübergang $B_{1u} \rightarrow B_{3g}$, ein Längsübergang $A_u \rightarrow B_{3g}$, ein Längsübergang $B_{1u} \rightarrow B_{2g}$, ein Querübergang $A_u \rightarrow B_{2g}$ und ein Querübergang $B_{1u} \rightarrow B_{3g}$ aufeinanderfolgen. Der Unterschied dieses Ergebnisses gegenüber dem der vorliegenden und unserer früheren Arbeit beruht darauf, dass die Differenz zwischen den Elektronegativitäten von C und N von uns als massgebender betrachtet wird als von den genannten Autoren.

In den erwähnten Arbeiten¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾ wurden frei wählbare Parameter eingeführt, deren Wert willkürlich so festgelegt wurde, dass eine möglichst gute Übereinstimmung von berechneter und beobachteter Lage der Absorptionsmaxima erreicht wurde (Parameter zur Kennzeichnung des Unterschiedes zwischen der Elektronegativität von C und N, Überlappungsintegral β). Demgegenüber ist in der vorliegenden Arbeit kein solcher Parameter enthalten, und die gute Übereinstimmung von berechneter und beobachteter Lage der Absorptionsmaxima der Porphine und Tetrahydro-porphine sowie der Phtalocyanine¹⁷⁾ ist daher besonders hervorzuheben.

⁹⁾ H. KUHN, Z. Elektrochem. **53**, 165 (1949), insbes. S. 169.

¹⁰⁾ W. T. SIMPSON, J. chem. Phys. **17**, 1218 (1949).

¹¹⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS, C. W. RECTOR & J. R. PLATT, J. chem. Phys. **18**, 1174 (1950).

¹²⁾ T. NAKAJIMA & H. KON, J. chem. Phys. **20**, 750 (1952).

¹³⁾ S. L. MATLOW, J. chem. Phys. **23**, 673 (1955).

¹⁴⁾ J. R. PLATT, in A. HOLLAENDER, Radiation Biology, McGraw-Hill, New York 1956, Bd. 3, Kap. 2, S. 71.

¹⁵⁾ H. KUHN, Chimia **4**, 203 (1950), insbes. S. 215ff.

¹⁶⁾ H. KUHN, Helv. **34**, 2371 (1951).

¹⁷⁾ H. KUHN, Angewandte Chem., im Druck.

2. Qualitative Deutung der Intensitätsanomalie

Betrachten wir zunächst eine Molekel, beispielsweise Bakteriophäophytin, die sich im Vakuum befindet und die mit monochromatischem polarisiertem Licht bestrahlt werde, dessen Frequenz ν in den Bereich einer Absorptionsbande der Molekel fällt und dessen elektrischer Vektor die Richtung des Übergangsmoments dieser Bande (y -Richtung in Fig. 5) besitzt. Die Lichtabsorption ist damit verknüpft, dass das elektrische Feld der Lichtwelle an dem für die betrachtete Bande massgebenden Elektron angreift; in den erwähnten vorangehenden Arbeiten wurde wie üblich die

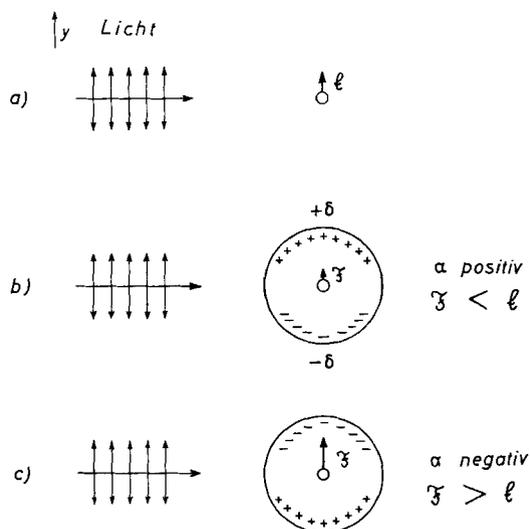


Fig. 5. a) Feldeffekt vernachlässigt. Am Elektron greift das elektrische Feld $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos 2\pi\nu t$ der Lichtwelle an. b)c) Feldeffekt berücksichtigt. Am Elektron greift das Feld \mathcal{F} an. \mathcal{F} setzt sich zusammen aus dem Feld \mathcal{E} und dem Feld, das von den freien Ladungen δ und $-\delta$ herrührt. Die Ladungen δ und $-\delta$ entstehen durch Polarisation des Restmediums im Feld \mathcal{E} . Ist $\alpha > 0$ (Fig. 5b), so wird \mathcal{E} durch die Ladungen δ und $-\delta$ abgeschwächt, es ist $\mathcal{F} < \mathcal{E}$. Ist $\alpha < 0$ (Fig. 5c), so wird \mathcal{E} durch die Ladungen δ und $-\delta$ verstärkt, es ist $\mathcal{F} > \mathcal{E}$.

Annahme zugrunde gelegt, dass das am Elektron angreifende Feld \mathcal{F} gleich dem Feld \mathcal{E} ist, das am Ort der Molekel herrschen würde, wenn die Molekel dort nicht vorhanden wäre (Fig. 5a). Im folgenden wird gezeigt, dass die in Abschnitt 1 erwähnte Diskrepanz verschwindet, wenn wir berücksichtigen, dass das am Elektron angreifende Feld \mathcal{F} von \mathcal{E} stark verschieden sein kann.

Im Feld der Lichtwelle tritt eine Verschiebungspolarisation der restlichen Molekel, in der das betrachtete Elektron eingebettet ist, auf, d. h. es treten die freien Ladungen δ und $-\delta$ auf (Fig. 5b). Das herausgegriffene, für die Lichtabsorption massgebende Elektron steht nicht nur unter der Wirkung des Feldes \mathcal{E} , sondern gleichzeitig unter der Wirkung der Ladungen δ und $-\delta$. Um die Grösse dieser freien Ladungen, die sich, auf zwei Punkte konzentriert, im Abstand $2a$ befinden sollen, abzuschätzen, überlegen wir uns, dass das induzierte Dipolmoment $\mu_{\text{ind}} = \delta \cdot 2a = \alpha \mathcal{E}$ entsteht, wobei α die Polarisierbarkeit in der y -Richtung darstellt, die wir der Restmolekel

zuschreiben müssen, in der das betrachtete, für die untersuchte Absorptionsbande massgebende Elektron eingebettet ist. Es ist also

$$\delta = \mu_{\text{ind}}/(2a). \quad (2)$$

Am interessierenden Elektron, das sich in der Mitte der Molekel (im Abstand a von den Ladungen δ und $-\delta$) befindet, erzeugen diese Ladungen das Feld

$$-2 \frac{\delta}{a^2} = -2 \frac{\mu_{\text{ind}}/(2a)}{a^2} = -\frac{\mu_{\text{ind}}}{a^3}, \quad (3)$$

(am Oszillator wirkendes Feld der Ladungen δ und $-\delta$)

und somit ist das wirksame Feld

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} - \frac{\mu_{\text{ind}}}{a^3} = \mathfrak{E} \left(1 - \frac{\alpha}{a^3}\right). \quad (4)$$

Denken wir uns die betrachtete Molekel durch eine Kugel vom Radius a approximiert, die aus homogen polarisierbarer Materie der Dielektrizitätskonstante D bestehen soll, so ist das Feld im Innern der Kugel in jedem Punkt gleich gross und besitzt den Wert¹⁸⁾

$$\mathfrak{F} = \frac{3}{D+2} \mathfrak{E}. \quad (5)$$

Andererseits ist die Polarisierbarkeit der Kugel gleich

$$\alpha = \frac{D-1}{D+2} a^3, \quad (6)$$

und es ist somit

$$D = \frac{1+2\alpha/a^3}{1-\alpha/a^3}. \quad (7)$$

Durch Einführen von (7) in (5) ergibt sich eine Beziehung, die mit der oben näherungsweise erhaltenen Gleichung (4) genau übereinstimmt.

Da die Energiedissipation proportional dem Quadrat der angreifenden Feldstärke ist, ist der Extinktionskoeffizient und damit auch die Oszillatorenstärke proportional $(\mathfrak{F}/\mathfrak{E})^2$. Es ist also

$$f = (\mathfrak{F}/\mathfrak{E})^2 f_0 = \left(1 - \frac{\alpha}{a^3}\right)^2 f_0. \quad (8)$$

(α = Polarisierbarkeit der Restmolekel)

Darin ist f die Oszillatorenstärke bei Berücksichtigung der betrachteten Korrektur, f_0 diejenige bei Vernachlässigung der Korrektur.

Weicht die Form der Molekel stark von der Kugelform ab, so ist das Feld \mathfrak{F} im Molekelinneren im allgemeinen nicht mehr konstant, sondern vom Ort abhängig. Wir untersuchen die dadurch gegebenen Effekte in einer anschliessenden Arbeit, indem wir das Feld \mathfrak{F} mit Hilfe eines Analogrechners ermitteln, der gestattet, die Grösse dieses Feldes bei beliebiger Molekelform anzugeben. Im Falle eines Rotationsellipsoids mit der Figurenachse a und der Querachse b ist

$$\mathfrak{F} = \frac{1}{(D-1)K+1} \mathfrak{E}, \quad (5a)$$

falls \mathfrak{E} parallel zur Figurenachse steht, und

$$\mathfrak{F} = \frac{1}{(D-1)K'+1} \mathfrak{E}, \quad (5b)$$

¹⁸⁾ H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, Oxford 1949, S. 165.

falls \mathfrak{E} senkrecht zur Figurenachse steht¹⁹⁾. Darin ist $K' = (1 - K)/2$; K ist eine Funktion des Achsenverhältnisses $p = a/b$. Es ist für $p = \infty$, $K = 0$; für $p = 10$, $K = 0,020$; für $p = 5$, $K = 0,054$; für $p = 3$, $K = 0,097$; für $p = 2$, $K = 0,174$; für $p = 1,5$, $K = 0,233$; für $p = 1$, $K = 1/3$; für $p = 0,8$, $K = 0,394$; für $p = 0,6$, $K = 0,464$; für $p = 0,4$, $K = 0,583$; für $p = 0,3$, $K = 0,660$; für $p = 0,2$, $K = 0,752$; für $p = 0$, $K = 1$.

Fällt die Lichtfrequenz ν in den Bereich der ersten (langwelligsten) Absorptionsbande mit Übergangsmoment in der y -Richtung, so verschieben sich die übrigen Elektronen der Molekel in Phase mit der erregenden Kraft; α ist positiv; das Feld der so erzeugten scheinbaren Ladungen δ und $-\delta$ am Ort des betrachteten Elektrons wirkt also gemäss Fig. 5b in entgegengesetzter Richtung wie das erregende Feld \mathfrak{E} , das am Elektron angreifende Feld \mathfrak{F} ist kleiner als \mathfrak{E} , die Absorptionsbande also schwächer, als man bei Vernachlässigung des Effekts erwartet.

Steht die Molekel unter der Einwirkung von Licht, dessen Frequenz in den Bereich der zweiten Absorptionsbande mit Übergangsmoment in der y -Richtung fällt, so verschieben sich die für die erste Bande massgebenden Elektronen in Gegenphase zur erregenden Kraft; diese Elektronen liefern also einen negativen Beitrag zur Polarisation und α wird negativ, falls die Elektronen, die an weiteren Banden beteiligt sind und sich daher in Phase mit der erregenden Kraft verschieben, keine wesentlichen Beiträge liefern. In diesem Fall verstärkt gemäss Fig. 5c das Feld der freien Ladungen δ und $-\delta$ das Feld \mathfrak{E} ; das Feld \mathfrak{F} , das an dem für die zweite Bande massgebenden Elektron wirkt, ist also grösser als \mathfrak{E} , die Oszillatorenstärke ist grösser, als man bei Vernachlässigung des Effektes erwartet.

Besitzt die Molekel nur *eine* kräftige Bande im Sichtbaren oder nahen Ultraviolett, so ist die Polarisation des Mediums, in dem das für die Bande massgebende Elektron eingebettet ist, gering; α ist nahezu null, und das am Elektron angreifende Feld \mathfrak{F} ist von \mathfrak{E} wenig verschieden. Es ist also verständlich, dass in diesem Fall die beschriebene Diskrepanz nicht auftritt.

Um die Grösse von α zahlenmässig abzuschätzen, gehen wir aus von der Überlegung, dass eine Molekel mit nur einer Absorptionsbande mit Übergangsmoment in der y -Richtung für Licht der Frequenz ν , dessen elektrischer Vektor in der y -Richtung schwingt, eine Polarisierbarkeit

$$\alpha = \frac{3}{4\pi^2} \frac{e_e^2}{m_e} \frac{f_0}{\nu_0^2 - \nu^2} \quad (9)$$

aufweist. Darin ist ν_0 die Frequenz des Maximums dieser Bande und f_0 deren Oszillatorenstärke; ferner sind $-e_e$ und m_e Ladung und Masse des Elektrons.

Betrachten wir eine Molekel mit zwei Banden mit Übergangsmoment in der y -Richtung im Feld einer Lichtwelle, deren Frequenz ν in den Bereich der einen Bande fällt, so können wir der Restmolekel, in der die für diese Bande massgebende Ladung eingebettet ist, offenbar eine Polarisierbarkeit α zuschreiben, die durch Gleichung (9) gegeben ist, wobei sich die Werte ν_0 und f_0 auf die andere der beiden Banden beziehen. Es ist also, falls die langwellige Bande durch die Werte ν_{10} und f_{10} , die kurzwellige Bande durch die Werte ν_{20} und f_{20} gekennzeichnet wird und falls α_2 die (durch die Bande 2 bestimmte) Polarisierbarkeit bei Einstrahlen in der Bande 1

¹⁹⁾ R. GANS, Ann. Physik, 1V. Folge 37, 881 (1912).

darstellt, sowie α_1 die (durch die Bande 1 bestimmte) Polarisierbarkeit für Licht in der Bande 2 bedeutet:

$$\alpha_2 = \frac{3}{4} \frac{e_e^2}{\pi^2 m_e} \frac{f_{20}}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2} \quad (10)$$

(bei Erregung mit Frequenz ν_{10} im Maximum der langwelligen Bande, Fig. 5b),

$$\alpha_1 = - \frac{f_{10}}{f_{20}} \alpha_2 \quad (11)$$

(bei Erregung mit Frequenz ν_{20} im Maximum der kurzwelligen Bande, Fig. 5c).

3. Begründung und Verfeinerung der Betrachtungsweise von Abschnitt 2 auf Grund der klassischen Theorie

Wir legen zunächst zur Beschreibung des Verhaltens der am Absorptionsprozess beteiligten Elektronen die Betrachtungsweise der klassischen Mechanik zugrunde, die von WERNER KUHN sehr erfolgreich zur Deutung der optischen Aktivität und zur Voraussage der absoluten Konfiguration²⁰⁾ sowie zur Deutung der Lichtabsorption der Polyene²¹⁾ verwendet worden ist.

a) *Behandlung der Restmolekel, in der der für die Absorption massgebende Oszillator eingebettet ist, als polarisierbare Kugel der Dielektrizitätskonstante D_0 .* Die herausgegriffene Absorptionsbande soll durch einen um den Nullpunkt des Koordinatensystems in der y-Richtung schwingenden linearen harmonischen Oszillator, bestehend aus einer Ladung $-e$ der Masse m , hervorgerufen werden. Die Restmolekel, in der sich der betrachtete Oszillator befindet, kennzeichnen wir vorerst allein durch ihre Polarisierbarkeit α_0 ; beschreiben wir diese Restmolekel wiederum als Kugel vom Radius a und von der Dielektrizitätskonstanten D_0 , so ist nach (6)

$$\alpha_0 = \frac{D_0 - 1}{D_0 + 2} a^3. \quad (12)$$

Ist $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi\nu t$ das elektrische Feld, das am Ort der Molekel herrschen würde, wenn die Molekel dort nicht vorhanden wäre, so ist nach (4) das an der Ladung $-e$ wirksame Feld gleich

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right) = \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi\nu t \cdot \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right), \quad (13)$$

und somit gilt

$$m \frac{d^2y}{dt^2} = -ky - b \frac{dy}{dt} - e \mathfrak{E}_0 \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right) \cos 2\pi\nu t. \quad (14)$$

Darin ist k die für die elastische Bindung charakteristische Konstante und b ein Reibungsfaktor. Bekanntlich ergibt sich als stationäre Lösung dieser Gleichung die Beziehung

$$y = y_0 (\cos 2\pi\nu t + \beta \sin 2\pi\nu t) \quad (15)$$

mit

$$y_0 = - \frac{e\mathfrak{E}_0}{4\pi^2 m} \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right) \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2}, \quad (16)$$

$$\beta = \frac{\nu\nu'}{\nu_0^2 - \nu^2}, \quad (17)$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (18)$$

$$\nu' = b/(2\pi m). \quad (19)$$

²⁰⁾ W. KUHN, in FREUDENBERG, Stereochemie, Leipzig und Wien 1933, S. 317 ff.; W. KUHN & K. FREUDENBERG, in EUCKEN-WOLF, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, Leipzig 1936, Bd. 8, III; W. KUHN, Annual Review of physical Chemistry 9, 417 (1958).

²¹⁾ W. KUHN, Helv. 31, 1780 (1948).

Für die im Mittel sekundlich in Wärme verwandelte mechanische Energie W folgt der Ausdruck

$$W = b \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 = \frac{b}{2} 4\pi^2 \nu^2 y_0^2 (1 + \beta^2). \quad (20)$$

Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ϵ der Substanz in statistischer Verteilung der Achsenrichtungen ist mit W durch die Beziehung

$$\epsilon = \frac{4\pi N_L}{2303c} \cdot \frac{2W}{\mathfrak{E}^2 n} \cdot \frac{1}{3} \quad (21)$$

verknüpft. Darin ist N_L die AVOGADRO'sche Zahl, c die Lichtgeschwindigkeit und n der Brechungsindex des Zwischenmediums. Im vorliegenden Fall von Molekeln, die sich im Vakuum befinden, ist $n = 1$ zu setzen. Für die Frequenz ν_{\max} , bei der ϵ zu einem Maximum wird, folgt, wie man durch Einführen von (16) und (17) in (20) und von (20) in (21) erkennt, der Wert

$$\nu_{\max} = \nu_0,$$

und für die Halbwertsbreite γ der Absorptionskurve folgt der Betrag $\gamma = \nu'$. Für die Grösse

$$f = \frac{2303 m_e c}{\pi N_L e_e^2} \int_{\text{Bande}} \epsilon d\nu = 14,4 \cdot 10^{-20} \int_{\text{Bande}} \epsilon d\nu \quad (22)$$

findet man den Wert:

$$f = \frac{1}{3} \frac{e^2/m}{e_e^2/m_e} \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right)^2 = f_0 \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right)^2. \quad (23)$$

Darin sind $-e_e$ und m_e Ladung und Masse des Elektrons. Die Grösse f ist die Oszillatorenstärke der Bande, und

$$f_0 = \frac{1}{3} \frac{e^2/m}{e_e^2/m_e} \quad (24)$$

ist der Wert, den man der Oszillatorenstärke im Falle $\alpha = 0$ zuschreiben würde, also dann, wenn der betrachtete Feldeffekt nicht vorhanden wäre. Gleichung (8) geht über in (23), wenn $\alpha_0 = \alpha$ gesetzt wird.

b) *Der für die betrachtete Absorptionsbande massgebende Oszillator sei mit dem für die benachbarte Bande mit gleichgerichtetem Übergangsmoment massgebenden Oszillator gekoppelt und befinde sich zusammen mit diesem Oszillator im Innern einer Kugel der Dielektrizitätskonstanten D_0 .* Das Medium der Restmolekel, in dem das betrachtete Elektron eingebettet ist, folgt dem erregenden hochfrequenten Feld nicht trägheitsfrei. Bei genauerer Betrachtung bildet daher die Restmolekel, in der sich der interessierende Oszillator befindet, ein System von Oszillatoren, die mit diesem Oszillator gekoppelt sind. Wir berücksichtigen hier die Kopplung des interessierenden Oszillators mit dem Oszillator, welcher massgebend ist für die der betrachteten Bande benachbarten Bande mit gleichgerichtetem Übergangsmoment. Bei Anregung im Bereich der interessierenden Bande werden die Oszillatoren, die den übrigen Banden entsprechen, nur unwesentlich angeregt. Daher berücksichtigen wir die übrigen Oszillatoren nicht im einzelnen, sondern nur in ihrer Gesamtheit, indem wir dem Restmedium, in dem die beiden herausgegriffenen Oszillatoren eingebettet sind, eine Dielektrizitätskonstante D_0 zuschreiben und wieder annehmen, dass sich die Restmolekel über eine Kugel vom Radius a erstreckt, die man sich um die beiden Oszillatoren gelegt denkt.

Die beiden Oszillatoren kennzeichnen wir durch die elastischen Konstanten k_1 bzw. k_2 , die Reibungsfaktoren b_1 bzw. b_2 , die Ladungen $-e_1$ bzw. $-e_2$ und die Massen m_1 bzw. m_2 . Befinden sich die Gleichgewichtslagen der beiden Oszillatoren auf der x-Achse im Abstand r und ist y_2 die Auslenkung der Ladung $-e_2$, so ist die Kraft in der y-Richtung, welche der Dipol $e_2 y_2$ auf die Ladung $-e_1$ ausübt, gleich $-e_1 e_2 y_2 / (D_0 r^3)$. Der Dipol $e_2 y_2$ induziert an der Oberfläche der dielektrischen Kugel freie Ladungen, die an der Ladung $-e_1$ zusätzlich wirksam sind. Legen wir die Modellvorstellung zugrunde, dass sich der Dipol $e_2 y_2$ im Mittelpunkt der Kugel befindet, so ist das von diesen freien Ladungen in einem beliebigen Punkt im Innern der Kugel erzeugte, in der y-Achse wirkende Feld gleich $2 e_2 y_2 / (D_0 a^3) \cdot \alpha_0 / a^3$ ¹⁸⁾. Somit ist die gesamte Kraft, welche durch das Vorhandensein des Dipols $e_2 y_2$ an der Ladung $-e_1$ wirksam ist, gleich

$$-\frac{e_1 e_2 y_2}{D_0 r^3} - 2 \frac{e_1 e_2 y_2 \alpha_0}{D_0 a^6}$$

oder gleich $-k_{12} y_2$, wobei

$$k_{12} = \frac{e_1 e_2}{D_0 r^3} \left[1 + 2 \frac{\alpha_0}{a^3} \left(\frac{r}{a} \right)^3 \right] \tag{25}$$

den Kopplungskoeffizienten darstellt.

Im allgemeinen ist die Polarisation des Restmediums so gering, dass das Feld der vom Dipol $e_2 y_2$ an der Oberfläche der Restmolekel erzeugten freien Ladung und damit der zweite Summand in der Klammer von Gleichung (25) vernachlässigbar ist. Es ergibt sich damit an Stelle von (25) die Beziehung

$$k_{12} = e_1 e_2 / (D_0 r^3). \tag{25 a}$$

Auf den Oszillator 1 wirkt daher bei Anregung mit Licht die Kraft

$$-e_1 \mathfrak{E}_0 (1 - \alpha_0 / a^3) \cos 2 \pi \nu t - k_{12} y_2,$$

und somit folgt als Bewegungsgleichung von m_1 die Beziehung

$$m_1 \frac{d^2 y_1}{dt^2} = -k_1 y_1 - b_1 \frac{dy_1}{dt} - e_1 \mathfrak{E}_0 \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right) \cos 2 \pi \nu t - k_{12} y_2. \tag{26}$$

Entsprechend gilt für den Oszillator 2 der Ausdruck

$$m_2 \frac{d^2 y_2}{dt^2} = -k_2 y_2 - b_2 \frac{dy_2}{dt} - e_2 \mathfrak{E}_0 \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right) \cos 2 \pi \nu t - k_{12} y_1. \tag{27}$$

Mit dem Ansatz

$$y_1 = y_{10} (\cos 2 \pi \nu t + \beta_1 \sin 2 \pi \nu t) \tag{28}$$

$$y_2 = y_{20} (\cos 2 \pi \nu t + \beta_2 \sin 2 \pi \nu t) \tag{29}$$

ergeben sich die folgenden Beziehungen:

$$4 \pi^2 m_2 (\nu_{20}^2 - \nu^2) y_{20} + 2 \pi b_2 \nu \beta_2 y_{20} + k_{12} y_{10} = -e_2 \mathfrak{E}_0 \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right) \tag{30}$$

$$4 \pi^2 m_1 (\nu_{10}^2 - \nu^2) y_{10} + 2 \pi b_1 \nu \beta_1 y_{10} + k_{12} y_{20} = -e_1 \mathfrak{E}_0 \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right) \tag{31}$$

$$4 \pi^2 m_2 (\nu_{20}^2 - \nu^2) y_{20} \beta_2 - 2 \pi b_2 \nu y_{20} + k_{12} y_{10} \beta_1 = 0 \tag{32}$$

$$4 \pi^2 m_1 (\nu_{10}^2 - \nu^2) y_{10} \beta_1 - 2 \pi b_1 \nu y_{10} + k_{12} y_{20} \beta_2 = 0. \tag{33}$$

Durch Auflösen nach y_{10} , y_{20} , β_1 , β_2 folgt

$$y_{10} = -\frac{e_1 \mathfrak{G}_0}{4\pi^2 m_1} \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3}\right) \frac{B\Gamma_1 + A\Delta_1}{A^2 + B^2} \quad (34)$$

$$y_{20} = -\frac{e_2 \mathfrak{G}_0}{4\pi^2 m_2} \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3}\right) \frac{B\Gamma_2 + A\Delta_2}{A^2 + B^2} \quad (35)$$

$$\beta_1 = \frac{A\Gamma_1 - B\Delta_1}{B\Gamma_1 + A\Delta_1} \quad (36)$$

$$\beta_2 = \frac{A\Gamma_2 - B\Delta_2}{B\Gamma_2 + A\Delta_2} \quad (37)$$

Darin ist:

$$A = [\nu_1'(\nu_{20}^2 - \nu^2) + \nu_2'(\nu_{10}^2 - \nu^2)] \nu \quad (38)$$

$$B = (\nu_{10}^2 - \nu^2)(\nu_{20}^2 - \nu^2) - \nu_1' \nu_2' \nu^2 - \frac{k_{12}^2}{16\pi^4 m_1 m_2} \quad (39)$$

$$\Gamma_1 = \nu_{20}^2 - \nu^2 - \frac{e_2}{e_1} \frac{k_{12}}{4\pi^2 m_2} \quad (40)$$

$$\Gamma_2 = \nu_{10}^2 - \nu^2 - \frac{e_1}{e_2} \frac{k_{12}}{4\pi^2 m_1}$$

$$\Delta_1 = \nu \nu_2'; \quad \Delta_2 = \nu \nu_1' \quad (41)$$

$$\nu_{10} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_1}{m_1}}; \quad \nu_{20} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_2}{m_2}}; \quad \nu_1' = \frac{b_1}{2\pi m_1}; \quad \nu_2' = \frac{b_2}{2\pi m_2}. \quad (42)$$

Für die Grösse W der im Mittel sekundlich in Wärme verwandelten mechanischen Energie folgt die Beziehung

$$W = \frac{b_1}{2} 4\pi^2 \nu^2 y_{10}^2 (1 + \beta_1^2) + \frac{b_2}{2} 4\pi^2 \nu^2 y_{20}^2 (1 + \beta_2^2). \quad (43)$$

Für den Extinktionskoeffizienten ε gilt wiederum die Beziehung (21) und für die Frequenz ν_1 bzw. ν_2 des Absorptionsmaximums der Bande 1 bzw. 2 folgt, falls ν_1'/ν_{10} und ν_2'/ν_{20} als klein gegen 1 zu betrachten ist:

$$\nu_1^2 = \frac{1}{2} (\nu_{10}^2 + \nu_{20}^2) - \frac{1}{2} (\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2) \sqrt{1 + \eta^2}, \quad (44)$$

$$\nu_2^2 = \frac{1}{2} (\nu_{10}^2 + \nu_{20}^2) + \frac{1}{2} (\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2) \sqrt{1 + \eta^2}. \quad (45)$$

Für die Oszillatorenstärken f_1 bzw. f_2 der Banden 1 bzw. 2 ergeben sich ebenfalls unter dieser Bedingung die Beziehungen

$$f_1 = \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3}\right)^2 \left(\sqrt{\frac{f_{10}}{2}} \sqrt{1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \eta^2}}} - \sqrt{\frac{f_{20}}{2}} \sqrt{1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \eta^2}}} \right)^2, \quad (46)$$

$$f_2 = \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3}\right)^2 \left(\sqrt{\frac{f_{20}}{2}} \sqrt{1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \eta^2}}} + \sqrt{\frac{f_{10}}{2}} \sqrt{1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \eta^2}}} \right)^2. \quad (47)$$

Darin sind

$$f_{10} = \frac{1}{3} \frac{e_1^2/m_1}{e_e^2/m_e} \text{ und } f_{20} = \frac{1}{3} \frac{e_2^2/m_2}{e_e^2/m_e} \quad (48)$$

die bei Vernachlässigung der Kopplung sich ergebenden Oszillatorenstärken der Banden 1 und 2. Wie erwähnt, ist $\nu_{20} \geq \nu_{10}$. Ferner ist

$$\eta = k_{12}/[2\pi^2 \sqrt{m_1 m_2} (\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2)]. \quad (49)$$

Die Beziehungen (46) und (47) sowie die im folgenden auftretenden Beziehungen (50), (51), (52), (53) gelten für den Fall $\eta \geq 0$. Im Falle $\eta \leq 0$ sind die fett gedruckten + und - Zeichen zu vertauschen.

Im Grenzfall $k_1 = k_2 = k$, $m_1 = m_2 = m$ ist $\nu_{10} = \nu_{20} = \nu_0$, und es wird, da in diesem Fall nach (49) $(\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2) \eta = k_{12}/(2 \pi^2 m)$ zu setzen ist,

$$\nu_1^2 = \nu_0^2 - k_{12}/(4 \pi^2 m) \tag{50}$$

$$\nu_2^2 = \nu_0^2 + k_{12}/(4 \pi^2 m) \tag{51}$$

$$f_1 = \left(\sqrt{\frac{f_{10}}{2}} - \sqrt{\frac{f_{20}}{2}} \right)^2 \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right)^2 \tag{52}$$

$$f_2 = \left(\sqrt{\frac{f_{20}}{2}} + \sqrt{\frac{f_{10}}{2}} \right)^2 \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right)^2. \tag{53}$$

Liegen die Banden 1 und 2 genügend weit auseinander und ist die Kopplung genügend schwach, so dass die Grösse η klein gegen 1 ist, so ergeben sich aus (44) bis (47) durch Reihenentwicklung nach η und Abbrechen beim ersten nicht verschwindenden Glied die Beziehungen

$$\nu_1^2 = \nu_{10}^2 - (\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2) \frac{\eta^2}{4}, \tag{54}$$

$$\nu_2^2 = \nu_{20}^2 + (\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2) \frac{\eta^2}{4}, \tag{55}$$

$$f_1 = f_{10} \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right)^2 \left(1 - \sqrt{\frac{f_{20}}{f_{10}}} \cdot \frac{\eta}{2} \right)^2, \tag{56}$$

$$f_2 = f_{20} \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right)^2 \left(1 + \sqrt{\frac{f_{10}}{f_{20}}} \cdot \frac{\eta}{2} \right)^2. \tag{57}$$

Darin ist, wie sich durch Einführen von (48), (10) bzw. (11) in (49) und auf Grund von (25a) ergibt,

$$\frac{\eta}{2} \sqrt{\frac{f_{20}}{f_{10}}} = \frac{k_{12}}{e_1 e_2} \cdot \frac{e_e^2}{m_e} \cdot \frac{3}{4\pi^2} \frac{f_{20}}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2} = \frac{k_{12}}{e_1 e_2} \alpha_2 = \frac{\alpha_2}{D_0 r^3}, \tag{58}$$

$$\frac{\eta}{2} \sqrt{\frac{f_{10}}{f_{20}}} = - \frac{k_{12}}{e_1 e_2} \alpha_1 = - \frac{\alpha_1}{D_0 r^3}. \tag{59}$$

Somit wird im Fall $|\eta| \ll 1$

$$f_1 = f_{10} \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right)^2 \left(1 - \frac{k_{12}}{e_1 e_2} \alpha_2 \right)^2 = f_{10} \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right)^2 \left(1 - \frac{\alpha_2}{D_0 r^3} \right)^2, \tag{60}$$

$$f_2 = f_{20} \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3} \right)^2 \left(1 + \frac{\alpha_1}{D_0 r^3} \right)^2. \tag{61}$$

Darin ist die durch (10) gegebene Grösse α_2 die Polarisierbarkeit, die man einem Oszillator der Eigenfrequenz ν_{20} bei fehlender Kopplung mit dem Restmedium und dem zweiten Oszillator zuzuschreiben hätte, falls er unter der Wirkung von Licht der Frequenz ν_{10} und der Feldstärke $\mathfrak{E}_0 \cos 2\pi\nu_{10}t$ steht. Entsprechendes gilt für α_1 .

Nehmen wir wie in Abschnitt 2 (Gleichung (8) und (10) bzw. (11)) an, dass bei Einstrahlen von Licht, dessen Frequenz in den Bereich der einen Bande fällt, die Polarisierbarkeit der Restmolekel allein durch den für die andere Bande verantwortlichen Oszillator bestimmt ist, setzen wir also $D_0 = 1$, und nehmen wir ferner an, dass der Abstand r zwischen den Ruhelagen der beiden Oszillatoren gleich dem Radius a sei, so gehen beide Beziehungen (60) und (61) in Glei-

chung (8) über, wenn darin α_1 bzw. α_2 gleich α (Polarisierbarkeit des Restmediums), f_1 bzw. f_2 gleich f (Oszillatorenstärke der interessierenden Bande bei Berücksichtigung des Feldeffektes) und f_{10} bzw. f_{20} gleich f_0 (Oszillatorenstärke der interessierenden Bande bei Vernachlässigung des Feldeffektes) gesetzt wird. Es ist damit die Betrachtungsweise von Abschnitt 2 näher begründet.

Die Beziehung (60)/(61) ergibt sich auch sofort auf Grund einer Betrachtung, die analog ist zu der Abschätzung, die in Abschnitt 2 durchgeführt wurde und zu Gleichung (8) führte. Wir gehen aus von der vorangehend zugrunde gelegten Modellvorstellung, dass die Ladungen $-e_1$ und $-e_2$ in einer Restmolekel der Polarisierbarkeit α_0 eingebettet seien. Die Frequenz des Lichts sei gleich der Frequenz im Maximum der langwelligen Bande 1. Die für diese Bande massgebende Ladung $-e_1$ steht unter der Wirkung der Kraft $-e_1 \mathfrak{E} (1 - \alpha_0/a^3) - k_{12}y_2$. Das induzierte Dipolmoment $-e_2y_2$, das durch Verschiebung der Ladung $-e_2$ im Feld $\mathfrak{E} (1 - \alpha_0/a^3)$ erzeugt wird, ergibt sich zu $\alpha_2 \mathfrak{E} (1 - \alpha_0/a^3)$, falls der Einfluss der Ladung $-e_1$ auf die Grösse von e_2y_2 vernachlässigt wird. [Die Vernachlässigung ist gerechtfertigt, da der Oszillator 1 gegenüber dem erregenden Feld der Lichtwelle um $\pi/2$ phasenverschoben schwingt; der durch das Feld des Dipols e_1y_1 erregte Anteil der Schwingung des Oszillators 2 ist somit ebenfalls gegen \mathfrak{E} um $\pi/2$ phasenverschoben; damit ist auch das von diesem Schwingungsanteil herrührende Feld am Oszillator 1 gegen \mathfrak{E} um $\pi/2$ phasenverschoben, d. h. das Feld der Lichtwelle wird durch dieses Zusatzfeld in der einen Halbperiode verstärkt und in der anderen Halbperiode gleich stark abgeschwächt, und das Zusatzfeld ist daher praktisch ohne Einfluss]. Somit ist $y_2 = -(\alpha_2/e_2) \mathfrak{E} (1 - \alpha_0/a^3)$, und es wird damit

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3}\right) \left(1 - k_{12} \frac{\alpha_2}{e_1 e_2}\right).$$

Da e proportional $(\mathfrak{F}/\mathfrak{E})^2$, f_1 also gleich $f_{10}(\mathfrak{F}/\mathfrak{E})^2$ ist, folgt sofort Gleichung (60). Entsprechend ergibt sich Gleichung (61).

Die im vorangehenden gegebenen Betrachtungen sind nur verwendbar, wenn die Restmolekel angenähert kugelförmig ist. Besitzt sie die Form eines Rotationsellipsoids, so ist nach (5a) (5b) in den Beziehungen (46) (47) (52) (53) (56) (57) (60) (61) der Faktor $(1 - \alpha_0/a^3)^2 = (3/[D_0 + 2])^2$ durch den Faktor $(1/[(D_0 - 1)K + 1])^2$ zu ersetzen, falls die y -Richtung mit der Richtung der Figurenachse zusammenfällt, und durch $(1/[(D_0 - 1)K' + 1])^2$, falls die y -Richtung senkrecht zur Figurenachse steht.

4. Verfeinerung der Betrachtungsweise auf Grund der Quantentheorie

Im folgenden wird zunächst eine Überlegung durchgeführt, die sich an die soeben gegebene einfache Betrachtung anschliesst. Wir betrachten eine Molekel mit zwei durch Elektronensprünge verursachten Absorptionsbanden mit Übergangsmoment in der y -Richtung. Die eine Bande sei durch den Sprung eines Elektrons vom Zustand ψ_{A_1} zum Zustand ψ_{B_1} verursacht, die andere Bande durch den Sprung eines Elektrons vom Zustand ψ_{A_2} zum Zustand ψ_{B_2} . Die Anregungsenergie des ersten bzw. zweiten der betrachteten Übergänge sei ΔE_1 bzw. ΔE_2 . Die Restmolekel, in der die betrachteten Elektronen eingebettet sind, betrachten wir wiederum als Kugel vom Radius a und der Polarisierbarkeit α_0 bzw. der Dielektrizitätskonstante D_0 . Die Molekel stehe im Vakuum unter der Einwirkung von Licht der Frequenz $\nu_{10} = \Delta E_1/h$, dessen elektrischer Vektor $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi\nu_{10}t$ in der y -Richtung schwinde. Die Wolke des Elektrons, das sich vor der Einwirkung von Licht im Zustand ψ_{A_2} befindet, dessen Ladungsdichte an der Stelle $x_2y_2z_2$ also gleich $\sigma_{20}(x_2, y_2, z_2) = -e\psi_{A_2}^2$ ist,

wird im Feld $\mathfrak{E} (1 - \alpha_0/a^3)$ der Lichtwelle und der freien Ladungen, die durch das Feld der Lichtwelle in der Restmolekel erzeugt werden, in ihrer Form verändert, so dass die Ladungsdichte $\sigma_2(x_2, y_2, z_2)$ durch die Beziehung²²⁾

$$\sigma_2 - \sigma_{20} = -\frac{2e_e^2}{h} \frac{\nu_{20} Y_{20}}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2} \psi_{A_2} \psi_{B_2} \mathfrak{E} \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3}\right) \quad (63)$$

gegeben ist. Darin ist $\nu_{20} = \Delta E_2/h$ und $Y_{20} = \int \psi_{A_2} \psi_{B_2} y_2 d\tau_2$ das Übergangsmoment der Bande 2. Es ist $d\tau_2 = dx_2 dy_2 dz_2$, und das Integral ist über den Raum zu erstrecken.

Auf das Elektron 1 wirkt also neben dem Feld \mathfrak{E} der Lichtwelle und dem Feld $-(\alpha_0/a^3)\mathfrak{E}$ der durch die polarisierbare Restmolekel erzeugten freien Ladungen das ebenfalls durch das Feld der Lichtwelle erzeugte COULOMB'sche Feld der Überschussladung 2 ($\sigma_2 - \sigma_{20}$). (Der Faktor 2 rührt daher, dass in organischen Farbstoffen zwei Elektronen im Zustand ψ_{A_2} vorhanden sind.) Der vom Feld der Lichtwelle abhängige Anteil der potentiellen Energie eines Elektrons an der Stelle $x_1 y_1 z_1$ ist damit gleich

$$V(x_1, y_1, z_1) = e_e \mathfrak{E} y_1 \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3}\right) + e_e \int \frac{2(\sigma_2 - \sigma_{20})}{D_0 r_{12}} d\tau_2. \quad (64)$$

Darin ist $r_{12} = [(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2]^{1/2}$. Somit ist

$$\frac{V(x_1, y_1, z_1)}{e_e \mathfrak{E}} = \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3}\right) \left(y_1 - \frac{4e_e^2}{D_0 h} \frac{\nu_{20} Y_{20}}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2} \int \frac{\psi_{A_2} \psi_{B_2}}{r_{12}} d\tau_2\right), \quad (65)$$

während bei Vernachlässigung des betrachteten Feldeffekts die Störungsenergie $V_0(x_1 y_1 z_1)$ des Elektrons 1 im Feld der Lichtwelle durch die Beziehung

$$V_0(x_1, y_1, z_1)/(e_e \mathfrak{E}) = y_1 \quad (66)$$

gegeben ist. Nach der quantenmechanischen Störungstheorie ergibt sich für die Oszillatorenstärke f_{10} im Falle der betrachteten y-Bande bei Vernachlässigung des Feldeffekts gemäss (1) die Beziehung²³⁾

$$f_{10} = 2 \frac{8m_e \pi^2}{3h^2} \Delta E_1 Y_{10}^2 \quad (67)$$

mit

$$Y_{10} = \int \frac{V_0}{e_e \mathfrak{E}} \psi_{A_1} \psi_{B_1} d\tau_1 = \int y_1 \psi_{A_1} \psi_{B_1} d\tau_1. \quad (68)$$

Es ist $d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1$, und das Integral ist über den Raum zu erstrecken. Bei Berücksichtigung des Feldeffekts ist Y_{10} durch Y_1 zu ersetzen, wobei Y_1 die zu (68) analoge Beziehung

$$Y_1 = \int \frac{V}{e_e \mathfrak{E}} \psi_{A_1} \psi_{B_1} d\tau_1 \quad (69)$$

darstellt. Durch Einführen von (65) in (69) folgt mit (68)

$$Y_1 = \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3}\right) \left(Y_{10} - \frac{4e_e^2}{D_0 h} \frac{\nu_{20} Y_{20}}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2} J\right) \quad (70)$$

mit

$$J = \int \psi_{A_1} \psi_{B_1} \left[\int \frac{\psi_{A_2} \psi_{B_2}}{r_{12}} d\tau_2 \right] d\tau_1 = \int \int \frac{\psi_{A_1} \psi_{B_1} \psi_{A_2} \psi_{B_2}}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2. \quad (71)$$

²²⁾ C. SCHAEFER, Einführung in die theoretische Physik, Bd. 3, II. Teil, Berlin und Leipzig 1937, S. 434.

²³⁾ L. PAULING & E. B. WILSON, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York 1935, S. 302ff.

Es ist also im Fall der betrachteten y-Bande

$$f_1 = f_{10} \frac{Y_1^2}{Y_{10}^2} = f_{10} \left(1 - \frac{\alpha_0}{a^3}\right)^2 \left(1 - \frac{4 e_e^2}{D_0 h} \frac{\nu_{20}}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2} \frac{Y_{20}}{Y_{10}} J\right)^2. \quad (72)$$

Entsprechende Ausdrücke ergeben sich im Fall einer Bande mit beliebig in bezug auf das betrachtete Koordinatensystem gerichtetem Übergangsmoment. Die erhaltene Beziehung stimmt mit Gleichung (56) genau überein, wenn an Stelle von $\sqrt{f_{20}/f_{10}}$ $\eta/2$ die Grösse

$$\frac{Y_{20}}{Y_{10}} \frac{4 e_e^2}{D_0 h} \frac{\nu_{20}}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2} J$$

eingeführt wird. Da wegen (1) im betrachteten Fall einer y-Bande

$$\sqrt{\frac{f_{20}}{f_{10}}} = \frac{Y_{20}}{Y_{10}} \sqrt{\frac{\nu_{20}}{\nu_{10}}}$$

zu setzen ist, folgt

$$\eta = \frac{8 e_e^2}{D_0 h} \frac{\sqrt{\nu_{10} \nu_{20}}}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2} J \quad (73)$$

oder wegen (49)

$$\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} = \frac{16 \pi^2 e_e^2}{D_0 h} \sqrt{\nu_{10} \nu_{20}} J. \quad (74)$$

Die hier gegebene Betrachtung bezieht sich auf den Fall schwacher Kopplung (η klein gegen 1); auf Grund einer quantenmechanischen Betrachtung ergibt sich, wie in einer späteren Arbeit gezeigt wird, dass auch bei grösserem Wert von η die auf Grund der klassischen Betrachtungsweise erhaltenen Beziehungen (die Gleichungen (44) bis (47)) zugrunde zu legen sind, falls η aus Gleichung (73) entnommen wird.

Ist die Voraussetzung, dass die Restmolekel, in der die für die betrachteten zwei Banden massgebenden Elektronen eingebettet sind, als Kugel vom Radius a und von der Polarisierbarkeit α_0 beschrieben werden kann, nicht mehr gegeben, so ist wiederum nach (5a) (5b) der Faktor $(1 - \alpha_0/a^3)^2$ in diesen Beziehungen durch den Faktor $(1/[(D_0 - 1)K + 1])^2$ bzw. den Faktor $(1/[(D_0 - 1)K' + 1])^2$ zu ersetzen, falls die Restmolekel als Rotationsellipsoid zu beschreiben ist und die Richtung des Übergangsmoments (die y-Richtung) parallel bzw. senkrecht zur Figurenache steht. Im Falle beliebiger Form der Restmolekel werden die Verhältnisse komplizierter und sollen in einer anschliessenden Arbeit untersucht werden.

5. Vergleich mit der Erfahrung

a) *Bakteriophäophytin (I).* - α) *Vernachlässigung des Feldeffektes.* Die π -Elektronen erstrecken sich entlang dem in Formel I kräftig dargestellten verzweigten Gerüst (Fig. 6). Wir nehmen an, dass alle Bindungen entlang dem mesomeren System die Länge $l = 1,39 \text{ \AA}$ haben, und legen das verzweigte Elektronengasmodell in der ursprünglichen einfachen Form zugrunde²⁴). Demnach sind die Zustände der π -Elektronen durch die stationären Transversalschwingungszustände einer dem mesomeren System entsprechend verzweigten Saite zu beschreiben. Für die hier besonders interessierenden Zustände von Fig. 1 ergeben sich die Wellenfunktionen²):

$$\begin{aligned} \psi_a &= \frac{0,3006}{\sqrt{1}} \sin \frac{2\pi s_\alpha}{A_a}, & -3 \leq s_\alpha \leq 3 \\ &= -\frac{0,3203}{\sqrt{1}} \sin \frac{2\pi s_\beta}{A_a}, & -1,5 \leq s_\beta \leq 1,5 \\ &= -\frac{0,2741}{\sqrt{1}} \sin \frac{2\pi s_\gamma}{A_a}, & -1 \leq s_\gamma \leq 1 \end{aligned} \quad A_a = 4,4191 \quad (75)$$

²⁴) H. KUHN, Helv. 32, 2247 (1949).

$$\begin{aligned} \psi_b &= \frac{0,3536}{\sqrt{1}} \cos \frac{2\pi s_\alpha}{A_b}, & -31 \leq s_\alpha \leq 31 \\ &= 0, & -1,51 \leq s_\beta \leq 1,51 \quad A_b = 4,0001 \quad (76) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{0,3536}{\sqrt{1}} \cos \frac{2\pi s_\gamma}{A_b}, & -1 \leq s_\gamma \leq 1 \\ \psi_c &= \frac{0,3481}{\sqrt{1}} \sin \frac{2\pi s_\alpha}{A_c}, & -31 \leq s_\alpha \leq 31 \\ &= \frac{0,1292}{\sqrt{1}} \cos \frac{2\pi s_\beta}{A_c}, & -1,51 \leq s_\beta \leq 1,51 \quad A_c = 3,1891 \quad (77) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{0,3265}{\sqrt{1}} \cos \frac{2\pi s_\gamma}{A_c}, & -1 \leq s_\gamma \leq 1 \\ \psi_d &= \frac{0,3321}{\sqrt{1}} \cos \frac{2\pi s_\alpha}{A_d}, & -31 \leq s_\alpha \leq 31 \\ &= \frac{0,3096}{\sqrt{1}} \sin \frac{2\pi s_\beta}{A_d}, & -1,51 \leq s_\beta \leq 1,51 \quad A_d = 3,6191 \quad (78) \\ &= \frac{0,1606}{\sqrt{1}} \sin \frac{2\pi s_\gamma}{A_d}, & -1 \leq s_\gamma \leq 1 \end{aligned}$$

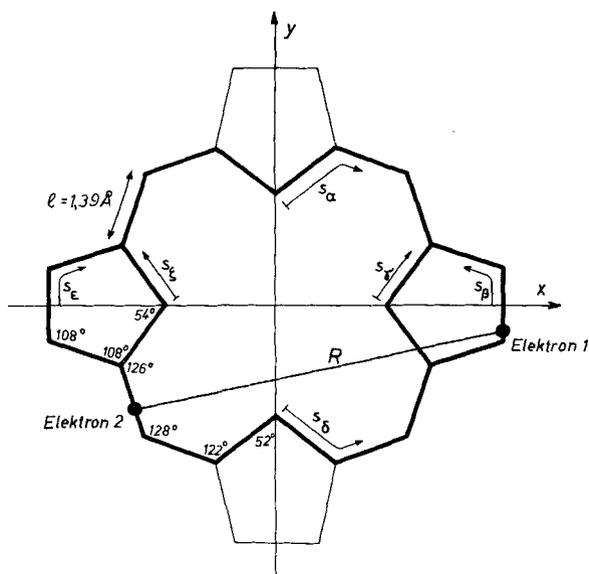


Fig. 6. *Bacteriophäophytin (I)*. Die elf π -Elektronenpaare der Molekel bilden ein verzweigtes Elektronengas, das sich dem kräftigen Linienzug entlang erstreckt. Der Figur können die der quantitativen Behandlung zugrunde gelegten Valenzwinkel und Bindungslängen entnommen werden.

Die Bedeutung von $s_\alpha, s_\beta, s_\gamma$ geht aus Fig. 6 hervor. Der Verlauf der betrachteten Funktionen im Bereich der übrigen Verzweigungen (Bereich der Variablen $s_\delta, s_\epsilon, s_\zeta$; Fig. 6) ergibt sich sofort auf Grund der Symmetrieeigenschaften dieser Funktionen.

Die Funktionen sind normiert, das heisst es ist beispielsweise $\sum \int \psi_a^2 ds_k = 1$, wobei hier und im folgenden das Zeichen \int die Integration über den Bereich des k-ten Zweiges, das Zeichen \sum die Summation über sämtliche Verzweigungen ($k = \alpha$ bis $k = \zeta$) symbolisieren.

Bei Vernachlässigung des Unterschiedes zwischen den Elektronegativitäten von C und N ist die vom Modell gelieferte Energie eines gegebenen Elektronenzustandes gleich $E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m(h/m\lambda)^2 = h^2/(2m\lambda^2)$ (v = Geschwindigkeit des Elektrons, λ = DE BROGLIE-Wellenlänge). Infolge der gegenüber C verschiedenen Elektronegativität von N tritt eine Verschiebung der einzelnen Energieniveaus auf. Diese Verschiebung setzt sich additiv aus den Anteilen jedes einzelnen Heteroatoms zusammen. Die durch ein Heteroatom hervorbrachte Verschiebung ist gleich $-A\psi^2$. Darin ist A eine für das Heteroatom charakteristische Konstante und ψ die normierte Wellenfunktion an der Stelle des betrachteten Heteroatoms. Im Fall von =N- ist $A = A_N = 3,9 \cdot 10^{-20}$ erg cm und im Fall von $\overset{\oplus}{\text{N}}$ folgt $A = A_{NH} = 6,0 \cdot 10^{-20}$ erg cm²⁵).

H

Damit folgt für die Energien der Zustände a, b, c, d:

$$E_a = \frac{h^2}{2m(4,419\text{ l})^2} = 6,385 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (79)$$

$$E_b = \frac{h^2}{2m(4,000\text{ l})^2} - 2(0,3536/\sqrt{1})^2 A_N - 2(0,3536/\sqrt{1})^2 A_{NH} = 6,014 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (80)$$

$$E_c = \frac{h^2}{2m(3,189\text{ l})^2} - 2(0,3265/\sqrt{1})^2 A_{NH} = 11,340 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (81)$$

$$E_d = \frac{h^2}{2m(3,619\text{ l})^2} - 2(0,3321/\sqrt{1})^2 A_N = 8,903 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (82)$$

Wie man aus der Strukturformel I erkennt, sind 11 π -Elektronenpaare vorhanden; diese Paare sind durch den zweiten Strich der Doppelbindungen und durch den kräftigen Strich an jeder NH-Gruppe symbolisiert. Im Grundzustand besetzen diese Elektronenpaare die 11 energieärmsten Zustände, und es zeigt sich, dass a bis d die beiden höchsten besetzten und die beiden nächsthöheren Zustände darstellen. Aus den Anregungsenergien $E_c - E_a$, $E_d - E_a$, $E_c - E_b$, $E_d - E_b$ ergeben sich die auf Seite 364 gegebenen Lagen der Absorptionsmaxima.

Zur Ermittlung der Oszillatorenstärke f_0 denkt man sich die Molekel gemäss Fig. 6 so in ein rechtwinkliges Koordinatensystem gelegt, dass Längs- und Querachse des mesomeren Systems mit x- und y-Achse des Koordinatensystems zusammenfallen. Es ist dann im Falle der Übergänge $b \rightarrow c$ und $a \rightarrow d$ $Y_0 = 0$, im Falle der Übergänge $b \rightarrow d$ und $a \rightarrow c$ $X_0 = 0$; ferner ist nach (1) beispielsweise im Fall $b \rightarrow c$ $X_0 = \sum \int \psi_b \psi_c x ds_k$, im Fall $b \rightarrow d$ $Y_0 = \sum \int \psi_b \psi_d y ds_k$. Die Werte von x und y ermittelte man graphisch in Abhängigkeit von s_k und führte die Integration auf numerischem Weg durch. Zur Kontrolle ermittelte man die Werte von f_0 mit Hilfe eines auf Wägung beruhenden Verfahrens⁶⁾. Es ergaben sich die Beträge $X_{0, b \rightarrow c} = 1,41 \text{ \AA}$; $X_{0, a \rightarrow d} = 1,77 \text{ \AA}$; $Y_{0, a \rightarrow c} = 1,03 \text{ \AA}$; $Y_{0, b \rightarrow d} = 1,53 \text{ \AA}$ und daraus nach Gleichung (1) die auf Seite 364 gegebenen Oszillatorenstärken.

²⁵⁾ H. KUHN, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. 16, S. 201, Springer, Wien 1958.

β) *Berücksichtigung des Feldeffekts.* Im folgenden bestimmen wir η gemäss Gleichung (73) und (71) und ermitteln die korrigierten Oszillatorenstärken der betrachteten Banden durch Einführen des so erhaltenen Wertes in Gleichung (46) und (47). Zur Auswertung von Gleichung (71) legen wir wie in einer vorangehenden Arbeit²⁶⁾, in welcher die Phosphoreszenz organischer Farbstoffe theoretisch untersucht wurde, die Modellvorstellung zugrunde, dass sich die beiden Elektronen 1 und 2 entlang dem Gerüst von Fig. 6 bewegen und dass sich das eine Elektron im Abstand d über der Papierebene von Fig. 6, das andere Elektron im selben Abstand d unter der Papierebene von Fig. 6 befindet. d ist der mittlere Abstand eines p_z -Elektrons von der xy -Ebene und besitzt den Wert $0,6 \text{ \AA}$, wie sich bei Zugrundelegung einer Wellenfunktion vom SLATER-Typus ergibt. Es ist also der Abstand r_{12} zwischen den beiden Elektronen gleich $\sqrt{R^2 + (2d)^2}$, wobei R gemäss Fig. 6 die Projektion von r_{12} auf die xy -Ebene darstellt. Zur Bestimmung von J kann nun in (71) die Integration durch eine Summation ersetzt werden, indem man sich die Verbindungslinie der Atommitten des mesomeren Systems in Intervalle gleicher Länge Δs unterteilt denkt (es wurde der Wert $\Delta s = 1/4 = 0,35 \text{ \AA}$ gewählt). Es kann dann bei genügend feiner Unterteilung $J = \sum_i \sum_j G_{ij}$ gesetzt werden, wobei G_{ij} durch die Beziehung

$$G_{ij} = \frac{\psi_{A_1(i)} \psi_{B_1(i)} \psi_{A_2(j)} \psi_{B_2(j)} (\Delta s)^2}{\sqrt{R_{ij}^2 + (2d)^2}}$$

gegeben ist. Das Symbol $\psi_{A_1(i)}$ bzw. $\psi_{A_2(j)}$ soll andeuten, dass der Wert, den die Funktion ψ_{A_1} bzw. ψ_{A_2} an der Stelle der Mitte des i -ten bzw. j -ten Intervalls hat, einzuführen ist. Entsprechendes gilt für $\psi_{B_1(i)}$ bzw. $\psi_{B_2(j)}$. R_{ij} ist der Abstand zwischen der Mitte des i -ten und des j -ten Intervalls.

Erfolgt die Anregung im Bereich der Bande $b \rightarrow d$, deren Übergangsmoment dieselbe Richtung hat wie das Übergangsmoment der Bande $a \rightarrow c$, so ist ψ_{A_1} durch ψ_a , ψ_{B_1} durch ψ_b , ψ_{A_2} durch ψ_a und ψ_{B_2} durch ψ_c zu ersetzen; die Werte von $\psi_a, \psi_b, \psi_c, \psi_d$ entnimmt man den Beziehungen (75) bis (78), R_{ij} ist leicht auf graphischem Wege zu ermitteln. Es ergibt sich dann beispielsweise im betrachteten Fall der Wert²⁷⁾ $J = 3,93 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$.

Der Dielektrizitätskonstanten D_0 der Restmolekel schreiben wir wie in der erwähnten Arbeit²⁶⁾ den Wert $D_0 = 2,5$ zu. Dieser Wert ergibt sich auf Grund der Überlegung, dass Stoffe wie etwa Hexan, bei welchen im wesentlichen σ -Elektronen zur Polarisierbarkeit beitragen, beim Siedepunkt den Brechungsindex 1,33, also die optische Dielektrizitätskonstante 1,8 besitzen. Der von einer Flüssigkeit beim Sieden eingenommene Raum ist um etwa $1/5$ grösser als der von den Molekeln bei dichtester Packung eingenommene Raum²⁸⁾, und der von der engeren Molekelsubstanz beanspruchte Raum ist bei dichtester Packung etwa $3/4$, beim Siedepunkt somit etwa $5/8$ des von der Flüssigkeit eingenommenen Raumes. Es ist also $(D_0 - 1)/(D_0 + 2)$ etwa gleich $(8/5)(1,8 - 1)/(1,8 + 2)$. Daraus ergibt sich der oben angeführte Wert $D_0 = 2,5$.

²⁶⁾ H. KUHN, *Chimia* **9**, 237 (1955).

²⁷⁾ Die Auswertung der Summen J erfolgte durch FrI. stud. phys. C. HARKORT.

²⁸⁾ W. KUHN, *Physikalische Chemie*, Quelle und Meyer, Leipzig 1942, 2. Aufl., S. 14.

Setzen wir ferner im betrachteten Fall gemäss (79) bis (82) $\nu_{10} = (E_d - E_b)/h = 2,889 \cdot 10^{-12} \text{erg/h} = 4,36 \cdot 10^{14} \text{sec}^{-1}$; $\nu_{20} = (E_c - E_a)/h = 4,955 \cdot 10^{-12} \text{erg/h} = 7,48 \cdot 10^{14} \text{sec}^{-1}$, so folgt durch Einführen der angegebenen Werte in (73) der Betrag $\eta = 0,68$. Mit diesen Werten von η , ν_{10} und ν_{20} , den in Abschnitt α erhaltenen Beträgen $f_{10} = 0,74$ (Übergang $b \rightarrow d$), $f_{20} = 0,57$ (Übergang $a \rightarrow c$) und dem Wert $(1 - \alpha_0/a^3)^2 = (3/[D_0 + 2])^2 = 0,44$ liefern die Beziehungen (44) bis (47) die Beträge

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 0,89 \cdot \nu_{10} = 3,90 \cdot 10^{14} \text{sec}^{-1}, & f_1 &= 0,21 \cdot f_{10} = 0,16 \text{ (Übergang } b \rightarrow d), \\ \nu_2 &= 1,03 \cdot \nu_{20} = 7,73 \cdot 10^{14} \text{sec}^{-1}, & f_2 &= 0,74 \cdot f_{20} = 0,42 \text{ (Übergang } a \rightarrow c). \end{aligned}$$

Entsprechend wird im Fall der beiden Banden, deren Übergangsmoment parallel zur Längsrichtung des mesomeren Systems steht, $J = 0,83 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$, $\eta = 0,10$,

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 0,995 \cdot \nu_{10} = 3,78 \cdot 10^{14} \text{sec}^{-1}, & f_1 &= 0,39 \cdot f_{10} = 0,34 \text{ (Übergang } a \rightarrow d), \\ \nu_2 &= 1,002 \cdot \nu_{20} = 8,05 \cdot 10^{14} \text{sec}^{-1}, & f_2 &= 0,48 \cdot f_{20} = 0,56 \text{ (Übergang } b \rightarrow c). \end{aligned}$$

Werden an Stelle der exakten Beziehungen (46) und (47) die Näherungsausdrücke (60) und (61) zugrunde gelegt, so folgen für die Oszillatorenstärken die Werte 0,16 (Übergang $b \rightarrow d$); 0,49 (Übergang $a \rightarrow c$); 0,34 (Übergang $a \rightarrow d$); 0,61 (Übergang $b \rightarrow c$), die von den auf Grund der exakten Beziehungen erhaltenen Werten um weniger als 20% abweichen.

Wird die Restmolekel nicht als Kugel, sondern in besserer Näherung als abgeplattetes Rotationsellipsoid vom Achsenverhältnis $p = 0,3$ approximiert, so ist in den Beziehungen (46) und (47) an Stelle des Faktors $(1 - \alpha_0/a^3)^2 = 0,44$ nach Seite 378 der Faktor $(1/[(D_0 - 1)K' + 1])^2 = 0,64$ einzuführen. Es ergeben sich dann für die Oszillatorenstärken die Werte

$$\begin{aligned} f_1 &= 0,31 \cdot f_{10} = 0,23 \text{ (Übergang } b \rightarrow d), \\ f_2 &= 1,06 \cdot f_{20} = 0,61 \text{ (Übergang } a \rightarrow c), \\ f_1 &= 0,56 \cdot f_{10} = 0,48 \text{ (Übergang } a \rightarrow d), \\ f_2 &= 0,69 \cdot f_{20} = 0,80 \text{ (Übergang } b \rightarrow c). \end{aligned}$$

Man erkennt, dass auf Grund des betrachteten Feldeffekts die Oszillatorenstärken der langwelligen Übergänge $b \rightarrow d$ und $a \rightarrow d$ stark reduziert werden, dass der Effekt aber eine nur geringfügige Verschiebung der Absorptionsbanden mit sich bringt. In Fig. 7 sind die Oszillatorenstärken, die sich bei Vernachlässigung bzw. Berücksichtigung des Feldeffekts ergeben (punktierte bzw. ausgezogene Pfeile) den experimentellen Beträgen (Striche) gegenübergestellt. Man erkennt, dass bei Berücksichtigung des Feldeffekts eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment erreicht wird.

b) *Porphin (II)*. - α *Vernachlässigung des Feldeffekts*. Im betrachteten Fall von Bakteriophäophytin kann neben der Grenzstruktur I eine zweite Grenzstruktur geschrieben werden, die aus I durch Vertauschen von Einfach- und Doppelbindungen entlang dem mesomeren Ring hervorgeht. Die Bindungen 1, 2, 3 und 4 (Formel I) sind somit ungefähr als Anderthalbbindungen zu beschreiben; die Voraussetzung, unter der das verzweigte Elektronengasmodell in der ursprünglichen einfachen Form zu verwenden ist, sind gegeben.

In den Porphyrinen sind neben Formel II drei weitere äquivalente Grenzstrukturen denkbar, in welchen die Bindungen 1 und 2 als Einfachbindungen erscheinen. Die Bindungen 1 bis 8 (Formel II) treten somit nur in je einer dieser Grenzstrukturen als Doppelbindung auf und stehen daher einer Einfachbindung viel näher als einer

Bakteriophäophytin I

Porphin II

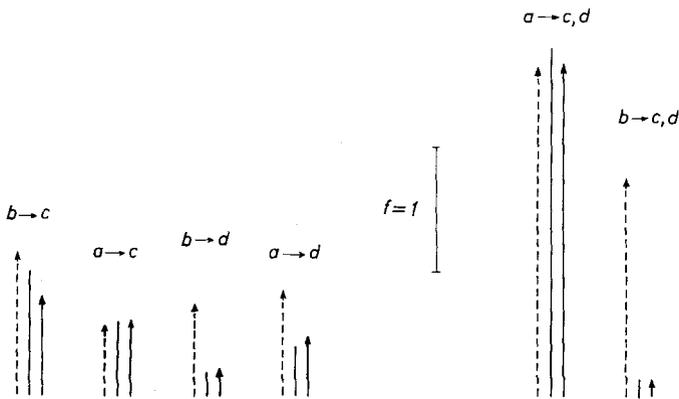


Fig. 7. Oszillatorenstärken der Banden von Bakteriophäophytin I und Porphin II. Striche: experimentell. Punktierter Pfeile: theoretisch, Feldeffekt vernachlässigt. Ausgezogene Pfeile: theoretisch, Feldeffekt berücksichtigt

Doppelbindung. Die Voraussetzungen, unter denen das verzweigte Elektronengasmodell in seiner einfachsten Form zu verwenden ist, sind somit hier nicht mehr gegeben; vielmehr ist die Molekel angenähert so zu beschreiben, als ob sie ein unverzweigtes Elektronengas enthalten würde, dessen Ladungswolke sich entlang dem in Fig. 8 und Formel III angedeuteten sechzehngliedrigen Ring erstreckt:

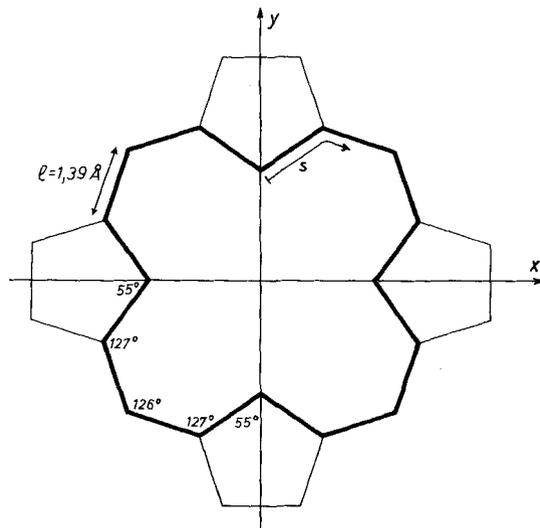
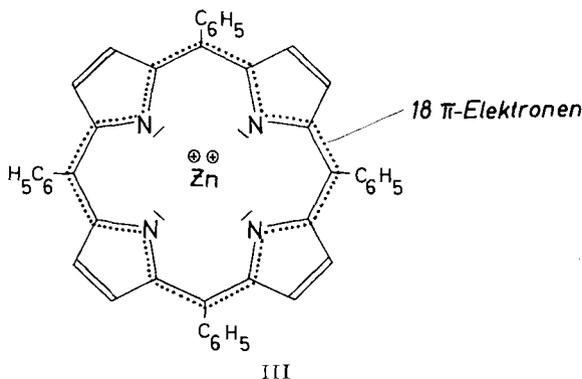


Fig. 8. Porphin II. Ringförmiges Elektronengas, das sich dem kräftigen Linienzug entlang erstreckt. Es sind insgesamt dreizehn π -Elektronenpaare (in Formel II durch Doppelbindungsstriche und durch die beiden mit \ominus -Zeichen versehenen Striche an zwei N-Atomen symbolisiert) vorhanden. $13 - 4 = 9$ π -Elektronenpaare bilden den Elektronengasring

Dieses Elektronengas besteht aus $13 - 4 = 9$ π -Elektronenpaaren. Wir nehmen an, dass alle Bindungen entlang diesem Ring die Länge $l = 1,39$ Å haben.



Im Grundzustand der Molekel besetzen die 9 π -Elektronenpaare die neun stabilsten Elektronenzustände. Die beiden obersten besetzten und die beiden nächsthöheren Zustände sind durch die Wellenfunktionen

$$\psi_a = \sqrt{\frac{2}{16l}} \sin \frac{2\pi}{A_a} s, \quad A_a = 4l; \quad (83)$$

$$\psi_b = \sqrt{\frac{2}{16l}} \cos \frac{2\pi}{A_b} s, \quad A_b = 4l; \quad (84)$$

$$\psi_c = \sqrt{\frac{2}{16l}} \sin \frac{2\pi}{A_c} s, \quad A_c = (16/5)l = 3,2l; \quad (85)$$

$$\psi_d = \sqrt{\frac{2}{16l}} \cos \frac{2\pi}{A_d} s, \quad A_d = 3,2l \quad (86)$$

zu beschreiben. In den beiden obersten besetzten Zuständen erstrecken sich vier ganze Wellenlängen über den Ringumfang; es ist also hier die Wellenlänge gleich $16 \frac{1}{4} = 4l$. Da jedoch im Zustand b die Elektronenwelle an allen vier N-Atomen einen Bauch, im Zustand a einen Knoten besitzt, liegt das Energieniveau des Zustandes b wesentlich tiefer als dasjenige des Zustandes a. Die beiden nächstenergie-reichen Zustände c und d erleiden eine gleich grosse Störung durch N-Atome, sie sind somit energiegleich. Wie man leicht erkennt, ist

$$E_a = \frac{h^2}{2m(4l)^2} = 7,794 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (87)$$

$$E_b = \frac{h^2}{2m(4l)^2} - 4 \left(\sqrt{\frac{2}{16l}} \right)^2 \cdot A_N = 6,392 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (88)$$

$$E_c = E_d = \frac{h^2}{2m(3,2l)^2} - 2 \left(\sqrt{\frac{2}{16l}} \right)^2 \cdot A_N = 11,478 \cdot 10^{-12} \text{ erg.} \quad (89)$$

Zur Ermittlung der Übergangsmomente und Oszillatorenstärken wurde in entsprechender Weise vorgegangen wie im Fall von Bakteriophäophytin, und man erhielt

die Beträge $X_{0,a \rightarrow d} = Y_{0,a \rightarrow c} = 1,48 \text{ \AA}$; $X_{0,b \rightarrow c} = Y_{0,b \rightarrow d} = 1,54 \text{ \AA}$; $Y_{0,a \rightarrow d} = X_{0,a \rightarrow c} = Y_{0,b \rightarrow c} = X_{0,b \rightarrow d} = 0$ und daraus nach (1) die auf Seite 366 gegebenen Werte der Oszillatorenstärken.

β) *Berücksichtigung des Feldeffekts.* Es wurde in entsprechender Weise vorgegangen wie im Falle von Bakteriophäophytin. Aus Symmetriegründen konnte man sich auf die Betrachtung zweier Übergänge mit gleichgerichtetem Übergangsmoment, etwa der Übergänge $b \rightarrow c$ und $a \rightarrow d$ beschränken. Es ergab sich der Wert $J = 5,17 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Mit den Beträgen $\nu_{10} = (E_d - E_a)/h = 5,56 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$, $\nu_{20} = (E_c - E_b)/h = 7,68 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ folgt durch Einführen in (73) der Wert $\eta = 1,34$, und auf Grund der Beziehungen (44) bis (47) ergeben sich mit $f_{10} = 0,88$; $f_{20} = 1,32$ und $(1 - \alpha_0/a^3)^2 = 0,44$ die Beträge

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 0,833 \cdot \nu_{10} = 4,63 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}, \quad f_1 = 0,053 \cdot f_{10} = 0,05 \text{ (Übergang } a \rightarrow d) \\ \nu_2 &= 1,077 \cdot \nu_{20} = 8,27 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}, \quad f_2 = 0,71 \cdot f_{20} = 0,93 \text{ (Übergang } b \rightarrow c). \end{aligned}$$

Wird die Restmolekel nicht als Kugel, sondern in besserer Näherung als abgeplattetes Rotationsellipsoid vom Achsenverhältnis 0,3 betrachtet, so ist in den Beziehungen (46) und (47) wiederum der Faktor $(1 - \alpha_0/a^3)^2 = 0,44$ durch den Faktor 0,64 zu ersetzen, und es ergeben sich die Werte $f_1 = 0,076 \cdot f_{10} = 0,07$; $f_2 = 1,01 \cdot f_{20} = 1,33$. Für die gesamte Oszillatorenstärke der langwelligen bzw. kurzwelligen Bande ergeben sich damit die Werte $2 \cdot 0,07 = 0,14$ bzw. $2 \cdot 1,33 = 2,66$. Aus Fig. 7 geht hervor, dass die so erhaltenen Oszillatorenstärken (ausgezogene Pfeile) mit den experimentellen Werten (Striche) gut übereinstimmen. Die starke Diskrepanz zwischen der experimentell erhaltenen und der bei Vernachlässigung des Feldeffekts berechneten Oszillatorenstärke der langwelligen Bande des Porphins II (punktierter Pfeil) ist damit verschwunden.

In der vorliegenden Untersuchung ist der Korrelation zwischen den beiden Elektronen, die für eine betrachtete Bande massgebend sind und die sich vor dem Übergang im selben Zustand befinden, noch nicht Rechnung getragen. Wie im Falle der Cyaninfarbstoffe²⁹⁾ kann der Effekt berücksichtigt werden, und es ist zu erwarten, dass sich dann eine verbesserte Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Lagen der Absorptionsmaxima der verschiedenen Banden ergibt. Ferner liegt der Betrachtung das Elektronengasmodell in der einfachsten Form (Annahme eines konstanten Potentialverlaufs entlang der mesomeren Kette) zugrunde; im Falle von Bakteriophäophytin (I) ist nicht berücksichtigt, dass die von den NH-Gruppen ausgehenden Bindungen Einfachbindungen näher stehen als Doppelbindungen, und im Falle von Porphin (II) sind die Verzweigungen des π -Elektronensystems vernachlässigt. Einer näheren Betrachtung ist das verfeinerte Elektronengasmodell¹⁷⁾²⁶⁾ (Berücksichtigung des gesamten Potentialverlaufs entlang aller Zweige des π -Elektronensystems) zugrunde zu legen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Deutschen Verband der Chemischen Industrie danken wir für Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Im Falle von Farbstoffen mit nur einer starken Absorptionsbande im Bereich des Sichtbaren und des nahen UV. findet man, dass die nach dem Elektronengasmodell ermittelten Werte der Oszillatorenstärke mit dem Experiment gut übereinstimmen. Dagegen erscheint im Falle von Farbstoffen mit mehreren starken Banden bei Herausgreifen zweier Banden mit gleichgerichtetem Übergangsmoment die lang-

²⁹⁾ H. KUHN, *Chimia* **9**, 237 (1955); unveröffentlichte Ergebnisse von H. MARTIN.

wellige schwächer, die kurzwellige sehr oft stärker, als man auf Grund des Elektronengasmodells erwartet. Beispielsweise ist die langwellige Bande eines Porphins über zehnmal schwächer, die kurzwellige um $1/10$ stärker als erwartet.

Diese Tatsache wird auf einen Feldeffekt zurückgeführt. Bei Anregung mit Licht, dessen Wellenlänge in den Bereich der langwelligen Bande fällt, wird die Restmolekel, in der die für diese Bande massgebenden Elektronen eingebettet sind, im elektrischen Feld \mathcal{E} der Lichtwelle polarisiert, und es ist die Polarisation der Restmolekel um so grösser, je kleiner der Wellenlängenunterschied zwischen der betrachteten Bande und der Nachbarbande ist. Dadurch stehen die für die Lichtabsorption im Bereich der langwelligen Bande massgebenden Elektronen gleichzeitig im Feld \mathcal{E} der Lichtwelle und im entgegengesetzt gerichteten Feld der an der Restmolekel induzierten freien Ladungen. Das wirksame Feld \mathcal{F} ist also kleiner als \mathcal{E} , der Effekt verringert somit die Oszillatorenstärke der Absorptionsbande. Die Tatsache, dass die kurzwellige Bande sehr oft stärker erscheint als erwartet, steht in Zusammenhang damit, dass bei Anregung mit Licht, dessen Wellenlänge in den Bereich dieser Bande fällt, die für die langwellige Bande massgebenden Elektronen in Gegenphase zur angreifenden Kraft schwingen und damit einen das Feld \mathcal{F} verstärkenden Anteil zum Feld \mathcal{F} liefern.

Die Molekel wird durch gekoppelte Oszillatoren ersetzt, und der Kopplungskoeffizient wird auf Grund einer quantenmechanischen Untersuchung bestimmt. Er ist abhängig von den Wellenfunktionen der für die betrachteten Banden massgebenden Elektronen vor bzw. nach dem Übergang. Diese Wellenfunktionen sind durch das Elektronengasmodell gegeben und damit können die Intensitäten der betrachteten Banden ermittelt werden.

Es werden Lage und Oszillatorenstärke der Absorptionsbanden eines Tetrahydroporphins und eines Porphins ermittelt, wobei das Tetrahydroporphin als verzweigtes Elektronengas, das Porphin als unverzweigter 16gliedriger Elektronengasring behandelt wird. Das Ergebnis wird an der Erfahrung bestätigt.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg,
Marburg/Lahn, Deutschland
