

55. Beeinflussung der Lichtabsorption organischer Farbstoffe durch äussere elektrische Felder

I. Theoretische Betrachtung

von **Heinrich Labhart**

(13. I. 61)

1. Einleitung. – Bei der Messung des durch elektrische Felder in Farbstofflösungen induzierten Dichroismus, welcher erstmals 1939 von W. KUHN, MARTIN & DÜHRKOP¹⁾ untersucht worden ist, wurde kürzlich unabhängig von J. CZEKALLA²⁾ und in unserem Laboratorium³⁾ festgestellt, dass zusätzlich zur Orientierung der Molekeln im Feld eine Beeinflussung der Absorptionskurve durch dasselbe beobachtbar wird. Dieser Effekt wurde schon vorher durch PLATT⁴⁾ theoretisch postuliert und ist auch im Zusammenhang mit Arbeiten von OOSHIKA⁵⁾, McRAE⁶⁾, LIPPERT⁷⁾ und DIMROTH⁸⁾, in welchen die Veränderung der Absorptionskurven organischer Molekeln in verschiedenen Lösungsmitteln auf den Einfluss des ONSAGER'schen Reaktionsfeldes⁹⁾ zurückgeführt wird, interessant.

LIPTAY & CZEKALLA¹⁰⁾ haben kürzlich, unter Annahme unpolarisierbarer Molekeln, die in einem äusseren elektrischen Feld beobachtete Verschiebung der Absorptionsbanden in ähnlicher Weise, wie es in den erwähnten Arbeiten über Solvatochromie geschehen ist, auf den Unterschied der Dipolmomente im angeregten Zustand und im Grundzustand zurückgeführt und gezeigt, wie man aus den elektrooptischen Messungen auf das Dipolmoment im angeregten Zustand schliessen kann. In unserer früheren Mitteilung³⁾ haben wir den Einfluss des elektrischen Feldes rein formal berücksichtigt und mit den optischen Beobachtungen an Lösungen, die unter der Wirkung eines elektrischen Feldes stehen, in Zusammenhang gebracht. In dieser Arbeit versuchen wir, jene formal eingeführte Feldabhängigkeit der Absorptionskurve auch bei dipollosen, aber polarisierbaren Molekeln zu deuten und ihre Grössenordnung durch Modellberechnungen abzuschätzen.

1) W. KUHN, H. DÜHRKOP & H. MARTIN, *Z. physikal. Chem.* **B45**, 121 (1939).

2) J. CZEKALLA, Vortrag, Symposium über Farbenchemie, Basel, Juli 1960, *Chimia* **15**, 26 (1961).

3) H. LABHART, Vortrag, Symposium über Farbenchemie, Basel, Juli 1960, *Chimia* **15**, 20 (1961).

4) J. R. PLATT, Bell Telephone Laboratories, Technical Memorandum, Murray Hill N. J., 1958 July 14; auch *J. chem. Physics* (im Druck).

5) Y. OOSHIKA, *J. physic. Soc. Japan* **9**, 594 (1954).

6) E. G. McRAE, *J. physic. Chemistry* **61**, 562 (1957).

7) E. LIPPERT, *Z. Electrochem.* **61**, 962 (1957).

8) K. DIMROTH, *Marburger Sitzungsber.* **76**, 3 (1953).

9) L. ONSAGER, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).

10) W. LIPTAY & J. CZEKALLA, *Z. Naturforsch.* (im Druck).

2. Allgemeine Zusammenhänge. – Wir werden unseren Abschätzungen den störungstheoretischen Ausdruck für die Änderung der Übergangsenergie von einem Grundzustand (Index g) zu einem angeregten Zustand (Index a)

$$\Delta E_a - \Delta E_g = H_{a,a} - H_{g,g} + \sum_{m' \neq a} \frac{H_{a,m'}^2}{E_a^0 - E_{m'}^0} - \sum_{m \neq g} \frac{H_{g,m}^2}{E_g^0 - E_m^0} \quad (1)$$

zugrunde legen. E_g^0 , E_a^0 , E_m^0 und $E_{m'}^0$ bedeuten dabei die Energien der ungestörten Molekelzustände. Wenn \mathbf{r}_j und \mathbf{Q}_k^0 die Ortsvektoren des j -ten Elektrons und des k -ten Kerns mit der Kernladung $-eZ_k$ sind, wobei e die Elektronenladung bedeutet, lässt sich die Störung durch ein Feld \mathbf{F} als

$$V_p = -\mathbf{F} \sum_j e \mathbf{r}_j + \mathbf{F} \sum_k e Z_k \mathbf{Q}_k^0 \quad (2)$$

schreiben. Damit wird in (1) das Matrixelement

$$H_{gm} = -\mathbf{F} \left[\int \psi_g^0 \left(\sum_j e \mathbf{r}_j \right) \psi_m^0 d\tau - \delta_{gm} \sum_k e Z_k \mathbf{Q}_k^0 \right]. \quad (3)$$

ψ_g^0 und ψ_m^0 sind die Eigenfunktionen der Zustände g und m der ungestörten Molekel ($\delta_{gg} = 1$; $\delta_{gm} = 0$, wenn $g \neq m$).

$$H_{gg} = -\mathbf{F} \left[\int \psi_g^0 \left(\sum_j e \mathbf{r}_j \right) \psi_g^0 d\tau - \sum_k e Z_k \mathbf{Q}_k^0 \right] \quad (4)$$

ist der quantenmechanische Ausdruck für die Energie $-\mathbf{F} \cdot \boldsymbol{\mu}_g^0$ des Dipols $\boldsymbol{\mu}_g^0$ des ungestörten Grundzustandes im äusseren Feld. Die Störungsglieder 2. Ordnung entsprechen der Polarisierungsenergie¹¹⁾ und können auch als

$$\frac{1}{2} \mathbf{F} (\alpha_{el})_a \mathbf{F} + \frac{1}{2} \mathbf{F} (\alpha_k)_a \mathbf{F} - \frac{1}{2} \mathbf{F} (\alpha_{el})_g \mathbf{F} - \frac{1}{2} \mathbf{F} (\alpha_k)_g \mathbf{F}$$

geschrieben werden, wobei der Polarisierbarkeitstensor in die Anteile (α_{el}) und (α_k) aufgeteilt wurde, von denen der erste den Beitrag der Elektronenverschiebungen und der zweite den Beitrag der Kernverschiebungen beschreibt. Da sich die Kerne während des Absorptionsprozesses nicht verschieben, wird die durch das Feld \mathbf{F} bedingte Veränderung der Übergangsenergie

$$\Delta E_a - \Delta E_g = -\mathbf{F} (\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g) + \frac{1}{2} \mathbf{F} [(\alpha_{el})_a - (\alpha_{el})_g] \mathbf{F}. \quad (5)$$

Dieser Zusammenhang mit dem quantenmechanischen Ausdruck (1) wurde schon von OSHIKA⁵⁾ und McRAE⁶⁾ verwendet, um störungstheoretische Ausdrücke durch beobachtbare Molekeleigenschaften zu ersetzen. Er besagt, dass die Auswertung von (1) mit der Berechnung der Dipolmomente und Polarisierbarkeiten im Grundzustand und im angeregten Zustand physikalisch gleichbedeutend ist. Für unpolarisierbare Molekeln geht (5) in die von LIPTAY & CZEKALLA¹⁰⁾ verwendete Formel über.

Ausserdem interessiert die Beeinflussung der Oszillatorstärke f_{ga}^0 durch das Feld. Sie ist proportional dem Quadrat des Übergangsmomentes $\boldsymbol{\mu}_{ga}$ und kann mit Hilfe von

$$\psi_x = \psi_x^0 + \sum_{m \neq x} \frac{H_{xm}}{E_x^0 - E_m^0} \psi_m^0 \quad x = a, g \quad (6)$$

¹¹⁾ Siehe z. B. W. WEIZEL, Lehrbuch der theoretischen Physik II, 2. Aufl., Berlin 1958, S. 976.

für die Eigenfunktionen der durch das Feld gestörten Molekel wie folgt berechnet werden:

$$\mu_{ga} = \int \psi_g \left(\sum_j e r_j \right) \psi_a d\tau \quad \left. \vphantom{\mu_{ga}} \right\} \quad (7)$$

$$= \mu_{ga}^0 + \sum_m \frac{H_{gm}}{E_g^0 - E_m^0} \mu_{am}^0 + \sum_{m'} \frac{H_{am'}}{E_a^0 - E_{m'}^0} \mu_{gm'}^0 ;$$

$$|\mu_{ga}|^2 = |\mu_{ga}^0|^2 + 2 \sum_m \frac{H_{gm}}{E_g^0 - E_m^0} \mu_{am}^0 \mu_{ga}^0 + \quad \left. \vphantom{|\mu_{ga}|^2} \right\} \quad (8)$$

$$+ 2 \sum_{m'} \frac{H_{am'}}{E_a^0 - E_{m'}^0} \mu_{gm'}^0 \mu_{ga}^0 .$$

Unter Berücksichtigung von $H_{ik} = -F \mu_{ik}^0$ kann man schreiben

$$f_{ga} = f_{ga}^0 \left\{ 1 - 2 \sum \frac{(F \mu_{gm}^0)}{E_g^0 - E_m^0} \cdot \frac{\mu_{am}^0 \mu_{ga}^0}{|\mu_{ga}^0|^2} - 2 \sum \frac{(F \mu_{am'}^0)}{E_a^0 - E_{m'}^0} \cdot \frac{\mu_{gm'}^0 \mu_{ga}^0}{|\mu_{ga}^0|^2} \right\} . \quad (9)$$

Für Molekeln, welche eine zu μ_{ga}^0 senkrecht stehende Symmetrieebene besitzen oder ein Symmetriezentrum aufweisen, liefert dieser Ausdruck immer $f_{ga} = f_{ga}^0$. Da nur Übergänge zwischen einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Eigenfunktion erlaubt sind, muss, wenn μ_{ga}^0 einem erlaubten Übergang entspricht, entweder μ_{gm}^0 oder μ_{am}^0 verschwinden, da ψ_m^0 entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein muss. Somit verschwinden in diesem Fall sämtliche Summanden unter den Summenzeichen der Gleichung (9). Um einen Ausdruck für die geringe Beeinflussung des f -Wertes symmetrischer Molekeln zu gewinnen, müsste die Störungsrechnung um eine Ordnung weiter getrieben werden.

3. Modellmässige Abschätzung des Feldeinflusses bei unpolaren Molekeln. –

a) *Wahl der Näherungsmethode:* Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, ist die Berechnung des Feldeinflusses auf die Absorption von konjugierten Systemen auf die Berechnung des Unterschiedes der Dipolmomente und Polarisierbarkeiten im angeregten Zustand und im Grundzustand zurückführbar. Für die Polarisierbarkeit im Grundzustand liegen schon einige Berechnungen vor, die auf Grund einfacher LCAO-MO-¹²⁾ oder FE-MO-Modelle¹³⁾ durchgeführt wurden. Die Resultate stimmen grössenordnungsmässig mit den gemessenen Werten überein. Eine Verfeinerung der Betrachtung durch REBANE¹⁴⁾, welcher die Wechselwirkung der Elektronen mitberücksichtigt, zeigt, dass dadurch im Falle von Äthylen und Benzol die Polarisierbarkeiten lediglich um einen Faktor 1,27 resp. 1,45 kleiner werden als bei entsprechender Berechnung ohne Elektronenwechselwirkung. Da somit die Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung keinen entscheidenden Einfluss hat, solange es um ein qualitatives Verständnis der Vorgänge geht, wird auf Grund einfacher MO-Methoden auch die Polarisierbarkeit im angeregten Zustand annähernd richtig herauskommen. Wir verwenden daher für unsere Abschätzungen der Polarisierbarkeiten die FE-MO-Methode unter Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung.

¹²⁾ P. L. DAVIES, Trans. Faraday Soc. 48, 789 (1952).

¹³⁾ M. N. ADAMOV & J. S. MILEVSKAYA, Doklady Akad. Nauk. SSSR. 109, 57 (1956); Y. N. ZHIVLIUK, Opt. i Spectr. 8, 220 (1960); H. C. BOLTON, Trans. Faraday Soc. 50, 1265 (1954).

¹⁴⁾ T. K. REBANE, Opt. i Spectr. 8, 242 (1960) (engl. Übersetzung).

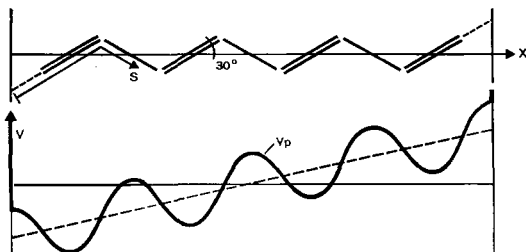
Die Berechnung des Unterschiedes der Dipolmomente im angeregten Zustand und im Grundzustand bereitet grössere Schwierigkeiten. Es ist bekannt, dass die Berechnung von Dipolmomenten auf Grund der einfachen MO-Methoden zu wesentlich zu grossen Werten führt. Dies wird verständlich, wenn man sich anhand einfacher Modelle überlegt, dass die Wechselwirkungsenergie der π -Elektronen im wesentlichen proportional dem Quadrat ihres Dipolmomentes wächst.

Man kann sich das Dipolmoment durch Polarisierung der Molekel in einem starken inneren Feld entstanden denken. Während in den relativ schwachen äusseren Feldern, für welche die Polarisierbarkeiten berechnet werden, die erreichten Dipolmomente so klein sind, dass die entsprechende Erhöhung der Elektronen-Wechselwirkungsenergie noch unerheblich ist, wird diese Grösse bei der zum permanenten Dipolmoment führenden Polarisierung im starken inneren Feld von ausschlaggebender Bedeutung. Da der oben erwähnte Proportionalitätsfaktor zwischen der Wechselwirkungsenergie und dem Quadrat des Dipolmomentes stark von der Elektronenkorrelation abhängt, welche im Grundzustand und im angeregten Zustand sehr verschieden ist, werden bei Berechnung auf Grund der einfachen MO-Methoden die theoretischen Dipolmomente im Grundzustand und im angeregten Zustand so unsicher, dass selbst das Vorzeichen ihrer Differenz in Frage steht. Tatsächlich würde man z. B. durch Übertragung der im nächsten Abschnitt enthaltenen einfachen MO-Betrachtung auf unsymmetrische langgestreckte konjugierte Systeme erwarten, dass im angeregten Zustand das Dipolmoment kleiner würde als im Grundzustand, da die Polarisierbarkeit im angeregten Zustand kleiner wird. Das Experiment^{7) 8)} liefert jedoch bei 4,4'-disubstituierten Stilbenderivaten das Gegenteil. Es wurde schon von LIPPERT⁷⁾ bemerkt, dass sich bei solchen Molekeln die Vergrösserung des Dipolmomentes bei der optischen Anregung qualitativ leicht auf Grund der VB-Näherung verstehen lässt, wenn man bedenkt, dass im angeregten Zustand die Eigenfunktion zu einem grösseren Teil als im Grundzustand die Eigenfunktionen der polaren Grenzstrukturen enthält. Auf Grund solcher Überlegungen lässt sich sehr leicht die beobachtete Vergrösserung des Dipolmomentes (ca. 15–20 D) grössenordnungsmässig abschätzen. Eine quantitative Berechnung würde jedoch die Berücksichtigung einer grösseren Anzahl polarer Grenzstrukturen erfordern. Wegen der genannten Schwierigkeiten bei der Berechnung der Dipolmomente beschränken wir uns in dieser Arbeit vorläufig auf die Abschätzung der Polarisierbarkeiten und behandeln dementsprechend dipollose, symmetrische Molekeln.

b) *Polyene*. Wir betrachten ein Polyen mit n konjugierten Doppelbindungen, benützen dazu das eindimensionale Elektronengasmodell¹⁵⁾ und vernachlässigen in der üblichen Weise die Elektronenwechselwirkung. Da das System $2n$ π -Elektronen besitzt, müssen zur Bestimmung des n -ten und $n + 1$ -ten Energieniveaus sowie das entsprechende Übergangsmoment betrachtet werden. Wir beschreiben den Ort im System durch eine entlang der Zickzackkette gemessene Koordinate s ; das äussere elektrische Feld F_0 liege in der Längsrichtung x der konjugierten Kette. Für $s = 0$ und $s = 2nl$ ($l =$ mittlere C–C-Bindungslänge = 1,40 Å) soll das Potential unendlich werden. Im Zwischengebiet beschreiben wir es durch

$$V_p = V_0 \cos \frac{\pi s}{l} + (e F s - e F n l),$$

wobei gemäss der Figur $F = F_0 \cdot \cos 30^\circ$ ist.



Das erste Glied trägt in der von H. KUHN¹⁵⁾ eingeführten Weise der Alternierung der Bindungslängen Rechnung. Die eingeklammerten Glieder berücksichtigen den Feldeinfluss.

Die normierten Eigenfunktionen 0-ter Näherung für konstantes Potential lauten:

$$\varphi_j^0 = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{j \pi s}{2 n l} \quad j = 1, 2, 3, \dots$$

Die entsprechenden Eigenwerte sind

$$E_j^0 = \frac{\hbar^2}{32 m l^2} \cdot \frac{j^2}{n^2}.$$

Betrachtet man V_p als Störung und berechnet

$$H_{ij} = \int_{s=0}^{2nl} \varphi_i^0 V_p \varphi_j^0 ds,$$

so erhält man mit der Abkürzung

$$h_{ij} = -\frac{4 n e F l}{\pi^2} \cdot \left(\frac{1}{(i-j)^2} - \frac{1}{(i+j)^2} \right)$$

die Matrix:

$i \backslash j$	1	2...	$n-1$	n	$n+1 \dots$	$2n-1$	$2n$	$2n+1$
1	0	h_{12}				$-V_0/2$	0	$+V_0/2$
2	h_{12}	0				$h_{2, 2n-1}$	0	$h_{2, 2n+1}$
⋮								
$n-1$			0	$h_{n, n-1}$	$-V_0/2$			
n			$h_{n, n-1}$	$-V_0/2$	$h_{n, n+1}$			
$n+1$			$-V_0/2$	$h_{n, n+1}$	0			
$n+2$			$h_{n-1, n+2}$	0	$h_{n+1, n+2}$			
⋮								
$2n-1$	$-V_0/2$	$h_{2, 2n-1}$						
$2n$	0	0						
$2n+1$	$+V_0/2$	$h_{2, 2n+1}$						

¹⁵⁾ H. KUHN, J. chem. Physics 17, 1198 (1949).

Dabei fällt auf, dass die h_{ij} , welche durch das Feld F bedingt sind, insbesondere dort verschwinden, wo die Störelemente $-V_0/2$, welche vom Alternieren der Bindungslängen herrühren, stehen. Die Feldstörung addiert sich daher unabhängig zu den durch die Alternierung der Bindungslängen gestörten Energieeigenwerten E'_n . Da die h_{ij} für $|i-j| > 1$ stark abfallen und gleichzeitig die im Nenner der Störglieder auftretenden Energiedifferenzen rasch grösser werden, genügt es, die durch die Nachbar-niveaus bedingten Störenergien zu berücksichtigen. Setzt man in guter Näherung

$$h_{n-1,n}^2 = h_{n,n+1}^2 = h_{n+1,n+2}^2 = h^2 = \frac{16 e^2 F^2 l^2 n^2}{\pi^4}$$

und entnimmt man unserer früheren Arbeit¹⁶⁾ die Werte

$$\begin{aligned} E'_{n-1} &= 2 E_n^0 \left(\frac{n^2+1}{2n^2} - \sqrt{\frac{1}{n^2} + \alpha^2} \right), \\ E'_n &= 2 E_n^0 \left(\frac{1}{2} - \alpha \right), \\ E'_{n+1} &= 2 E_n^0 \left(\frac{n^2+1}{2n^2} + \sqrt{\frac{1}{n^2} + \alpha^2} \right), \\ E'_{n+2} &= 2 E_n^0 \left(\frac{n^2+4}{2n^2} + \sqrt{\frac{4}{n^2} + \alpha^2} \right), \end{aligned}$$

wobei $\alpha = V_0/4E_n^0$ bedeutet, so erhält man für die Veränderung die Übergangsenergie durch Einsetzen in

$$\Delta E'_{n+1} - \Delta E'_n = h^2 \left(\frac{1}{E'_{n+1} - E'_n} + \frac{1}{E'_{n+1} - E'_{n+2}} - \frac{1}{E'_n - E'_{n-1}} - \frac{1}{E'_n - E'_{n+1}} \right)$$

schliesslich:

$$\begin{aligned} \Delta E'_{n+1} - \Delta E'_n &= \frac{8 e^2 F^2 l^2}{\pi^4 E_n^0} \left(\frac{2n^2}{\frac{1}{2n^2} + \sqrt{\frac{1}{n^2} + \alpha^2} + \alpha} - \frac{n^2}{\frac{-1}{2n^2} + \sqrt{\frac{1}{n^2} + \alpha^2} - \alpha} + \right. \\ &\quad \left. - \frac{n^2}{\frac{3}{2n^2} + \sqrt{\frac{4}{n^2} + \alpha^2} - \sqrt{\frac{1}{n^2} + \alpha^2}} \right). \end{aligned}$$

Für den Klammerausdruck $K_n(\alpha)$ erhält man mit einem nach¹⁶⁾ wahrscheinlichen mittleren Wert von $\alpha = 0,1$ die in Tabelle I enthaltenen Werte.

Tabelle I. $K_n(\alpha)$ -Werte

n	4	6	8	9	10	11	12
$K_n(0,1)$. . .	-84	-398	-1230	-1955	-2970	-4320	-6070
$K_n(0,04)$. . .						-1723	
$K_n(0)$						-19	

Die in Tabelle I zusätzlich eingetragenen $K_n(0,04)$ und $K_n(0)$ zeigen, dass die durch das äussere Längsfeld F_0 bedingte Änderung der Übergangsenergie

$$\Delta E'_{n+1} - \Delta E'_n = F_0^2 \frac{16 e^2 l^2}{3 \pi^4 E_n^0} K_n(\alpha) = F_{0(\text{V/cm})}^2 \cdot 2,23 \cdot 10^{-18} K_n(\alpha)_{(\text{eV})}$$

¹⁶⁾ H. LABHART, J. chem. Physics 27, 957 (1957).

bei Vernachlässigung des Einflusses der Alternierung der Bindungslängen fast verschwinden würde. Aus der vorangehenden Formel schliessen wir, dass insbesondere mit $\alpha = 0,1$ die Bandenverschiebung

$$\text{für } n = 9 \quad \frac{d^2\nu}{dF^2} = - 7,0 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^{-1}}{(\text{V/cm})^2}$$

und $\text{für } n = 11 \quad \frac{d^2\nu}{dF^2} = - 15,5 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^{-1}}{(\text{V/cm})^2},$

während die Intensität der Übergänge in der benützten Näherung nach Gleichung (9) konstant bleibt. Diese Aussagen werden im Teil II¹⁷⁾ experimentell überprüft.

c) *Symmetrische Cyanine*. Die symmetrischen Cyanine bilden Ketten von n konjugierten Doppelbindungen, welche auf einer Länge $L = (2n + 1)l$ im ganzen $2n + 2$ π -Elektronen enthalten. Die normierten Eigenfunktionen und die Eigenwerte nullter Ordnung für konstantes Potential lauten

$$\varphi_j^0 = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{j\pi s}{(2n+1)l} \quad j = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_j^0 = \frac{\hbar^2}{8m l^2} \cdot \frac{j^2}{(2n+1)^2} = E_{n+1/2}^0 \frac{j^2}{(n+1/2)^2},$$

mit $E_{n+1/2}^0 = \frac{\hbar^2}{32m l^2}.$

Die langwelligste Absorptionsbande wird nach der modellmässigen Vorstellung durch den Übergang eines Elektrons aus dem Niveau $n + 1$ in das Niveau $n + 2$ bedingt. Obschon bei diesen Molekeln mit grosser Wahrscheinlichkeit für $n < 30$ keine alternierenden Bindungslängen auftreten¹⁶⁾, führen wir im Störpotential

$$V_p = V_0 \cos \frac{\pi s}{l} + \left(e F s - e F \frac{2n+1}{2} \cdot l \right)$$

einen entsprechenden Term ein. Man kann auf diese Weise untersuchen, ob nicht unter Feldeinfluss eine Alternierung der Bindungslängen, welche ja die Lage der Absorptionsbande wesentlich mitbeeinflusst, induziert wird.

		Störmatrix							
$j \setminus i$		1	2 ...	$n-1$	n	$n+1$	$n+2 \dots$	$2n-1$	$2n$
1	0	h_{12}						0	$(-V_0/2 + h_{1,2n})$
2	h_{12}	0						$(-V_0/2 + h_{2,2n-1})$	0
$n-1$				0	$h_{n,n-1}$	0		$(-V_0/2 + h_{n-1,n+2})$	
n				$h_{n,n-1}$	0	$(-V_0/2 + h_{n,n+1})$	0		
$n+1$				0	$(-V_0/2 + h_{n,n+1})$	0	$h_{n+1,n+2}$		
$n+2$				$(-V_0/2 + h_{n-1,n+2})$	0	$h_{n+1,n+2}$	0		
$2n-1$	0		$(-V_0/2 + h_{2,2n-1})$						
$2n$	$(-V_0/2 + h_{1,2n})$	0							

¹⁷⁾ H. LABHART, Helv. 44, 457 (1961).

Tatsächlich zeigt die Störmatrix, dass in diesem Fall, im Gegensatz zu den Polymeren, die von $V_0 \cos(\pi s/l)$ herrührende Störung mit den durch das elektrische Feld bedingten Termen gekoppelt auftritt.

Die h_{ij} stehen hier für

$$h_{ij} = -\frac{2eF(2n+1)l}{\pi^2} \left(\frac{1}{(i-j)^2} - \frac{1}{(i+j)^2} \right),$$

was mit der Abkürzung

$$\alpha' = \frac{eF(2n+1)l}{E_{n+1/2}^0 \pi^2}$$

als

$$h_{ij} = -2E_{n+1/2} \alpha' \left(\frac{1}{(i-j)^2} - \frac{1}{(i+j)^2} \right)$$

geschrieben werden kann. Setzt man

$$\alpha = \frac{V_0}{4E_{n+1/2}^0},$$

so wird störungsmässig die Energieänderung des j -ten Zustandes

$$\begin{aligned} \Delta E_j &= \sum_i \frac{h_{ij}^2}{E_j^0 - E_i^0} - \frac{2h_{4j, 2n+1-j} \cdot (V_0/2)}{E_j^0 - E_{2n+1-j}^0} + \frac{V_0^2/4}{E_j^0 - E_{2n+1-j}^0} \\ &= 4(n+1/2)^2 E_{n+1/2}^0 \left\{ \sum_i \frac{\alpha'^2 \left(\frac{1}{(i-j)^2} - \frac{1}{(i+j)^2} \right)^2}{j^2 - i^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2\alpha\alpha' \left(\frac{1}{(2n+1-2j)^2} - \frac{1}{(2n+1)^2} \right)}{j^2 - (2n+1-j)^2} + \frac{\alpha^2}{j^2 - (2n+1-j)^2} \right\}, \end{aligned}$$

wobei i alle geraden Zahlen > 0 durchläuft, wenn j ungerade ist und alle ungeraden Zahlen > 0 durchläuft, wenn j gerade ist. Die totale Änderung der π -Elektronenenergie wird somit:

$$\begin{aligned} \Delta E_\pi &= 2 \sum_{j=1}^{n+1} \Delta E_j = 8(n+1/2)^2 E_{n+1/2}^0 \left\{ \alpha'^2 \sum_{j=1}^{n+1} \sum_i \frac{\left(\frac{1}{(i-j)^2} - \frac{1}{(i+j)^2} \right)^2}{j^2 - i^2} + \right. \\ &\quad \left. + 2\alpha\alpha' \sum_{j=1}^{n+1} \frac{\frac{1}{(2n+1-2j)^2} - \frac{1}{(2n+1)^2}}{j^2 - (2n+1-j)^2} + \alpha^2 \sum_{j=1}^{n+1} \frac{1}{j^2 - (2n+1-j)^2} \right\}. \end{aligned}$$

Nach ¹⁶⁾ ist aber mit der Vergrößerung von α eine Zunahme

$$\Delta E_{\text{str}} = 4E_{n+1/2}^0 \cdot 2n\gamma\alpha^2 \quad (\gamma = 0,28)$$

der Spannungsenergie des σ -Skelettes und eine Zunahme

$$\Delta E_{\text{int}} = 4E_{n+1/2}^0 \alpha^2 Bn \quad (B = 1,17)$$

der π -Elektronen-Wechselwirkungsenergie verbunden. Der Wert von α , welcher sich im elektrischen Feld einstellt, entspricht dem Minimum der Totalenergie und

ergibt sich aus

$$\frac{d(\Delta E_{\pi} + \Delta E_{\text{str}} + \Delta E_{\text{int}})}{d\alpha} = 0$$

zu

$$\alpha_e = - \frac{\alpha' \varepsilon_n}{\xi_n + \frac{2n\gamma + nB}{2(n+1/2)^2}},$$

wobei

$$\varepsilon_n = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{1}{(2n+1-2j)^2} - \frac{1}{(2n+1)^2}$$

und

$$\xi_n = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{1}{j^2 - (2n+1-j)^2}$$

zu setzen und aus Tabelle II zu entnehmen sind.

Tabelle II. Werte von ε_n und ξ_n

	n = 4	6	8	10
ε_n	-0,0044	-0,0034	-0,0028	-0,0022
ξ_n	-0,0750	-0,0675	-0,0601	-0,0540

Man findet z. B. bei $n = 10$ für $\alpha_e = F_{(\text{V/cm})} \cdot 5,4 \cdot 10^{-10}$, was bei $F = 10^6$ V/cm nach ¹⁶⁾ einem Unterschied von $5 \cdot 10^{-5}$ Å der Gleichgewichtslängen benachbarter Bindungen und $V_0 = 1,04 \cdot 10^{-3}$ eV entspricht.

Da sich während der optischen Anregung die Kernlagen nicht ändern, gilt dieses α_e auch für den angeregten Zustand, und man erhält für die Veränderung der Übergangsergie, wenn zur Abkürzung

$$\delta_j = \sum \left(\frac{1}{(i \cdot j)^2} - \frac{1}{(i+j)^2} \right)^2 = 16 j^2 \sum \frac{i^2}{(j^2 - i^2)^5}$$

$i = 2, 3, 6, \dots$ wenn j ungerade
 $i = 1, 4, 5, \dots$ wenn j gerade

eingeführt wird,

$$\Delta E_{n+2} - \Delta E_{n+1} = 4(n+1/2)^2 E_{n+1/2}^0 \left\{ \alpha'^2 (\delta_{n+2} - \delta_{n+1}) + 2\alpha_e \alpha' \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{(2n+1)^2} - \frac{1}{6n+3} - \frac{1}{2n+1} \right) + \alpha_e^2 \left(\frac{1}{6n+3} - \frac{1}{2n+1} \right) \right\}$$

Tabelle III enthält die Werte von δ_j .

Tabelle III. δ_j -Werte

j	5	6	7	8	9	10	11	12
$10^3 \cdot \delta_j$	19,12	13,47	10,08	7,79	6,14	5,00	4,14	3,49

Die letzte Gleichung liefert beispielsweise bei $n = 10$

$$\Delta E_{12} - \Delta E_{11} = - F_{(V/cm)}^2 \cdot 7,25 \cdot 10^{-16} \text{ (eV)}, \quad 18)$$

also eine rund 10mal kleinere Verschiebung als bei einem Polyen der entsprechenden Zahl von Doppelbindungen. Bei den symmetrischen Cyaninen geht allerdings mit abnehmendem n die Wellenlängenverschiebung weniger rasch zurück als bei den Polyenen. Bei $n = 6$ wird

$$\Delta E_8 - \Delta E_7 = - F_{(V/cm)}^2 \cdot 1,44 \cdot 10^{-16} \text{ (eV)},$$

was ca. 1/5 der Verschiebung bei dem entsprechenden Polyen ausmacht. Da die Cyaninfarbstoffe in Lösung als Ionen vorliegen, konnten diese theoretischen Aussagen mit unseren Apparaten noch nicht experimentell überprüft werden. Prinzipiell sollte aber die Messung möglich sein, wenn man durch Einlagern in ein festes Lösungsmittel (z. B. Färbung) die Ionenwanderung verhindert.

Herr Prof. J. R. PLATT, Chicago, hat uns freundlicherweise das Manuskript seiner Arbeit⁴⁾ vor dessen Veröffentlichung zugestellt. Er hat dadurch die Inangriffnahme der vorliegenden Untersuchung wesentlich stimuliert. Wir danken ihm an dieser Stelle bestens dafür.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Modellberechnungen zeigen, dass auch bei dipollosen langgestreckten konjugierten Systemen in einem äusseren elektrischen Feld eine dem Quadrat der Feldstärke proportionale Verschiebung der Absorptionsbanden nach grösseren Wellenlängen zu erwarten ist, welche bei Feldstärken, bei denen noch kein elektrischer Durchbruch entsteht, mit den heutigen experimentellen Mitteln nachweisbar sein sollte.

CIBA AG. und Universität Basel

¹⁸⁾ Der Term

$$2 \alpha_e \alpha' \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{(2n+1)^2} - \frac{1}{6n+3} - \frac{1}{2n+1} \right)$$

in der geschweiften Klammer gibt den Hauptbeitrag.