

72. Über den Einfluss nichtpolarer Lösungsmittel auf Lage und Intensität von Absorptionsbanden in den Elektronenspektren apolarer Molekeln: I. Modell

von Heinz Christen und Peter A. Straub

Institut für physikalische Chemie der Universität Basel
Klingelbergstr. 80, 4000 Basel

(18. XII. 72)

Summary. Based on the assumption that the influence of the solvent on the wavelength and intensity of the absorption spectrum of non-polar molecules is due to *Coulombic* interaction of the electronic transition moments, three models are presented to calculate the wavelength and intensity changes using perturbation theory. In addition a computer program which allows to calculate solvent effects by simulation of the molecular solvent shell is developed. Using known data from solution spectra of polyenes, the experimental wavelength and intensity changes are compared with the calculated values.

Einleitung. – Die Vielfalt der Lösungsmiteleinflüsse auf die Elektronenspektren gelöster Substanzen bietet reichlich Anlass für theoretische und experimentelle Untersuchungen. Das Hauptgewicht der früheren Arbeiten auf diesem Gebiet liegt in einer Deutung der Energieverschiebung, welche die Banden der Elektronenspektren gelöster Molekeln auf Grund des Lösungsmiteleinflusses erfahren. Eine quantenmechanische Berechnung dieses Effektes führte erstmals *Ooshika* [1] durch, später auch *Longuet-Higgins & Pople* [2] sowie *McRae* [3]. Unter Ausschluss von starken, spezifischen Wechselwirkungen wie sie bei Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen oder bei Wasserstoffbrückenassoziaten auftreten, wurde von diesen Autoren die *Coulomb'sche* Energie der Wechselwirkung zwischen der gelösten Molekel und den Lösungsmittelmolekeln mit einer Störungsrechnung zweiter Ordnung behandelt.

Die verschiedenen räumlichen Anordnungen, in welchen sich Lösungsmittelmolekeln um eine gelöste Molekel gruppieren können, sind von *Basu* [4] und von *Liptay* [5] durch eine formale Mittelung berücksichtigt worden. Beide Autoren verwendeten die Dielektrizitätskonstante und den Brechungsindex des Lösungsmittels als makroskopische Parameter, welche sie durch einen Vergleich der störungstheoretisch gefundenen Energieverschiebung mit dem klassischen *Onsager*-Modell [6] einführten. Der Versuch, die Energien aller möglichen Konfigurationen in der Solvathülle explizit zu berechnen, wurde von *Liptay* [5] in seiner umfassenden und kritischen Arbeit über Lösungsmittelleffekte als aussichtslos bezeichnet.

In der vorliegenden Arbeit soll ein Weg gezeigt werden, der es erlaubt, für bestimmte Modelle der Solvathülle sowohl die Energieverschiebungen als auch die Intensitätsveränderungen im Absorptionsspektrum gelöster Verbindungen explizit zu berechnen. Starke Wechselwirkungen der erwähnten Art sind dabei wiederum ausgeschlossen. Beschränkt man sich zusätzlich auf apolare Lösungsmittel und apolare gelöste Molekeln, so sind nur Dispersionskräfte für den Lösungsmittelleffekt verantwortlich. Unter diesen Voraussetzungen werden die Lösungsmittelmolekeln um die gelöste Molekel isotrop verteilt sein, das heisst, ihre Übergangsmomente besitzen relativ zu dieser Molekel keine Vorzugsorientierung. Damit wird es möglich, die Summation über die ganze Solvathülle durchzuführen und über alle Lagen und Orientierungen der Lösungsmittelmolekeln zu mitteln. Allerdings sind dazu Angaben über die Form der gelösten Molekeln erforderlich, wodurch eine Parametrisie-

rung eingeführt wird, die derjenigen der klassischen Berechnungsmethoden entspricht.

Es zeigt sich, dass die Intensitätsveränderung gewisser Banden stark von der Wahl dieser geometrischen Parameter abhängt. Zwei Modellsysteme werden im folgenden eingehend behandelt, ein System für kugelförmige gelöste Molekeln und ein weiteres für Molekeln mit Zylindergestalt. Qualitativ richtige Abschätzungen des Lösungsmittelleffektes wurden mittels eines ähnlichen Modells für Polyene [7] bereits früher erhalten und gaben Anlass zu den vorliegenden Untersuchungen.

1. Das Störungstheoretische Modell. – Die Absorptionsbande eines elektronischen Übergangs in einer Molekel M kann durch die Anregungsenergie E_M , das Übergangsmoment μ_M und die integrale Bandenintensität f_M beschrieben werden. Die Änderung dieser Grössen durch die Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekeln L lässt sich mit Hilfe einer Störungsrechnung zweiter Ordnung erklären. Unter der Annahme, dass die Molekeln M resp. L nur je einen elektronischen Übergang (E_M resp. E_L) besitzen, und die Wechselwirkung einzig durch die *Coulomb'sche* Energie κ_L der Übergangsmomente μ_M und μ_L gegeben ist, kann man einen Störparameter

$$\lambda = \frac{-\kappa_L}{E_L - E_M} = -\frac{\mu_L \mu_M}{\Delta E r_L^3} g(\theta, \phi, \alpha, \beta) \quad (1.1)$$

bestimmen, nach dessen Potenzen sich die Störungsrechnung entwickeln lässt (*Simpsons independent system approach* [8]). Die Funktion $g(\theta, \phi, \alpha, \beta)$ beschreibt die Winkelabhängigkeit von κ_L , das Winkelpaar (θ, ϕ) legt zusammen mit r_L die Lage einer Molekel L fest und (α, β) ihre Orientierung (Fig. 1). Mit diesem Parameter λ lautet die vom Lösungsmittel verursachte Energieverschiebung

$$\delta E_M = -\sum_L \lambda^2 \Delta E. \quad (1.2)$$

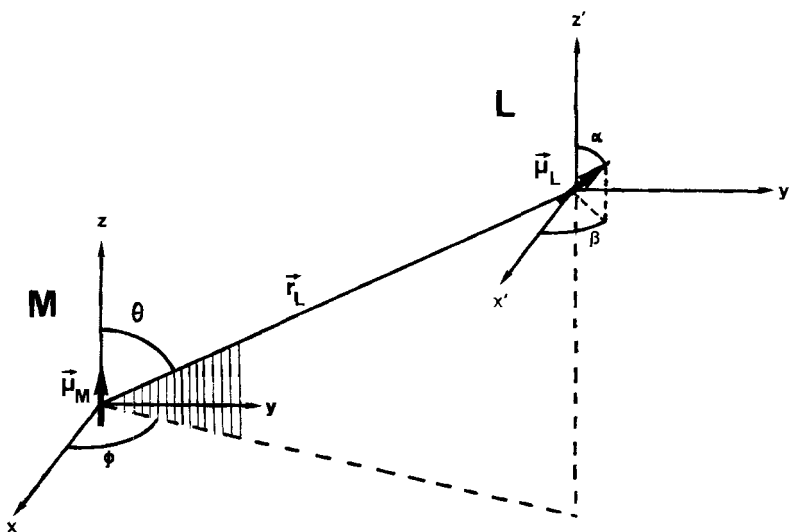


Fig. 1. Das Koordinatensystem ist im Zentrum von M gedacht. Die Grössen r_L , θ und ϕ bestimmen die Lage von L, α und β die Orientierung von μ_L , bezüglich μ_M .

Der Doppelstrich in 1.2 soll andeuten, dass nach der Summation eine zweifache Mittelung zu vollziehen ist, einerseits über alle Lagen \mathbf{r}_L der Molekeln L, andererseits über alle Orientierungen ihrer Übergangsmomente $\boldsymbol{\mu}_L$. Damit wird der Tatsache Rechnung getragen, dass sich die Solvathüllen einzelner gelöster Molekeln durchaus im Aufbau unterscheiden können, ihre gemittelte Struktur aber darf an einem einzigen Modellsystem betrachtet werden.

Derselbe Parameter λ beschreibt auch die Störung des Übergangsmomentes $\boldsymbol{\mu}_M$ und die damit verbundene Intensitätsveränderung δf_M .

$$\delta \boldsymbol{\mu}_M = \overline{\overline{\sum_L}} \left(\lambda \boldsymbol{\mu}_L - \frac{\lambda^2}{2} \boldsymbol{\mu}_M \right). \quad (1.3)$$

Die Intensität f_M ist in atomaren Einheiten durch die Beziehung $f_M = 2/3 E_M \mu_M^2$ gegeben, man findet daher unter Verwendung von 1.2, 1.3

$$\delta f_M = \frac{2}{3} \overline{\overline{\sum_L}} (2\lambda (\boldsymbol{\mu}_M \cdot \boldsymbol{\mu}_L) E_M + \lambda^2 (E_M \mu_L^2 - E_L \mu_M^2)). \quad (1.4)$$

Bei isotroper Richtungsverteilung aller $\boldsymbol{\mu}_L$ ist die Orientierungsmittelung leicht auszuführen. Im Koordinatensystem von Fig. 1 lautet die in λ enthaltene Winkelfunktion

$$g(\theta, \phi, \alpha, \beta) = \cos \alpha - 3 \cos \theta (\cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \alpha \cos(\phi - \beta)) \quad (1.5)$$

mit welcher man die folgenden in 1.2 und 1.4 benötigten Integrale erhält:

$$\overline{g(\theta, \phi, \alpha, \beta) \cos \alpha} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} g(\theta, \phi, \alpha, \beta) \cos \alpha \, d\Omega = \frac{1}{3} - \cos^2 \theta \quad (1.6)$$

$$\overline{g^2(\theta, \phi, \alpha, \beta)} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} g^2(\theta, \phi, \alpha, \beta) \, d\Omega = \frac{1}{3} + \cos^2 \theta.$$

Dadurch ist die lösungsmittelbedingte Energieverschiebung sowie die Änderung der Intensität bis auf die Mittelung über alle Lagen bestimmt:

$$\delta E_M = - \frac{\mu_L^2 \mu_M^2}{\Delta E} I_2' \quad (1.7)$$

$$\delta f_M = - \frac{\mu_L^2 \mu_M^2}{\Delta E} \frac{2}{3} \left(2 I_1' E_M + I_2' \frac{E_M \mu_L^2 - E_L \mu_M^2}{\Delta E} \right) \quad (1.8)$$

mit

$$I_1' = \overline{\overline{\sum_L}} \frac{\frac{1}{3} - \cos^2 \theta}{r_L^3}, \quad I_2' = \overline{\overline{\sum_L}} \frac{\frac{1}{3} + \cos^2 \theta}{r_L^6}.$$

Die noch auszuführende Lagenmittelung kann näherungsweise durch Integration über den Raum \bar{V}_M ausserhalb einer Molekel M berechnet werden. Das Lösungsmittel

wird dazu als Kontinuum der Dichte $\rho = N s_L / M_L$ angenommen ($N = \text{Avogadro'sche Zahl}$, $s_L = \text{spez. Gewicht}$, $M_L = \text{Molekulargewicht}$).

$$I_1 \cong \rho \cdot \int_{\bar{V}_M} \frac{1}{r_L^3} \left(\frac{1}{3} - \cos^2 \theta \right) dV = \rho \cdot I_1 \quad (1.9)$$

$$I_2 \cong \rho \cdot \int_{\bar{V}_M} \frac{1}{r_L^3} \left(\frac{1}{3} + \cos^2 \theta \right) dV = \rho \cdot I_2. \quad (1.10)$$

Die Raumintegrale sind durch die Symbole I_1 und I_2 abgekürzt. Sie enthalten implizit Parameter, welche die Form eines Modellkörpers für die gelöste Molekel M festlegen. Man beachte, dass in dieser Schreibweise I_1 dimensionslos ist, während I_2 die Dimension eines reziproken Volumens besitzt. Mit diesen Vereinfachungen ergibt sich für δE_M und δf_M

$$\delta E_M = - \frac{N s_L}{M_L} \frac{\mu_L^2 \mu_M^2}{\Delta E} \cdot I_2 \quad (1.11)$$

und
$$\delta f_M = - \frac{N s_L}{M_L} \frac{\mu_L^2 \mu_M^2}{\Delta E} \frac{2}{3} \left(2 I_1 \mu_L + I_2 \frac{E_M \mu_L^2 - E_L \mu_M^2}{\Delta E} \right). \quad (1.12)$$

Bei der Berechnung der Integrale I_1 und I_2 ist über den von den Lösungsmittelmolekeln besetzten Raum \bar{V}_M zu integrieren. In Polarkoordinaten lässt sich dieser Raum in konzentrische Kugelschalen aufteilen, über welche einzeln integriert werden kann. Dabei zeigt es sich, dass von diesen Schalen, die die gelöste Molekel M völlig umschliessen, kein Beitrag zu I_1 erfolgt (Fig. 2a). Um I_1 zu berechnen, benötigt man daher nur den Raumteil, welcher innerhalb einer M umschliessenden Kugel, aber noch ausserhalb des Raumes V_M liegt (Fig. 2b). Für geometrisch ähnliche Modelle hängt I_1 nicht vom Volumen der Molekel M ab (resp. von V_M), sondern nur von der Abweichung des Modells von einer idealen Kugelform. Beispielsweise kann gezeigt

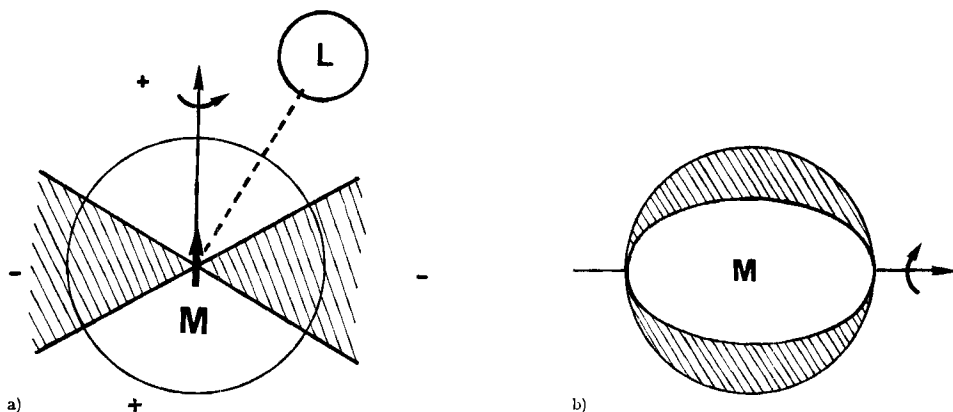


Fig. 2. a) Vorzeichenwechsel des Integranden von I_1 in Funktion von θ bei konstantem r_L .
 b) Nur das schraffierte Volumen trägt zu I_1 bei [9].

werden, dass I_1 für zylinderförmige Molekeln nur vom Verhältnis des Zylinderradius d und der Zylinderlänge l abhängt. Im Gegensatz dazu wird das Integral I_2 stark von der Molekelgrösse beeinflusst, da der Integrand den Faktor r_L^{-6} enthält.

Die im verwendeten Modell enthaltenen Näherungen und Vereinfachungen lassen es nicht zu, komplizierte Molekelgeometrien in ein solches Verfahren einzubeziehen. Die explizite Berechnung der Integrale I_1 und I_2 wird im folgenden für kugel- und zylinderförmige Molekeln M durchgeführt.

2. Spezialfälle. – Mit zwei idealisierten Modellgeometrien der gelösten Molekel können die Lösungsmittelleffekte für viele Verbindungsklassen berechnet werden: Das mathematisch leicht zu fassende Kugelmodell (Fig. 3a) genügt in manchen Fällen, zumindest um die Grössenordnung abzuschätzen. Das Zylindermodell ist nicht nur für lange lineare Systeme geeignet, sondern auch für ebene organische Verbindungen (Scheibenform). Wahlweise kann das Übergangsmoment $\vec{\mu}_M$ entweder in die Zylinderachse oder senkrecht zu ihr gelegt werden (Fig. 3b und 3c). Die Integrale I_1

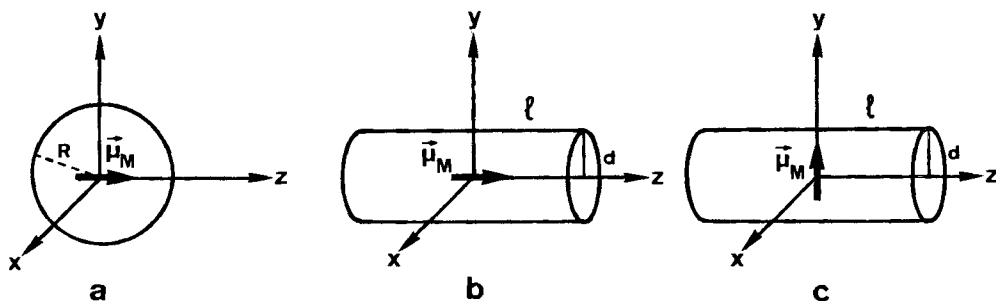


Fig. 3. Kugel- und Zylindermodell.

und I_2 (1.9 und 1.10) werden im folgenden für die drei Spezialfälle a, b und c zusammengestellt.

a) *Kugelmodell.* Das Integral I_1 ist Null aufgrund der Winkelfunktion im Integranden

$$I_1 = \lim_{R' \rightarrow \infty} \int_R^{R'} dr \int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{r^3} \left(\frac{1}{3} - \cos^2 \vartheta \right) \sin \vartheta.$$

Es ist zu beachten, dass die Grenzwertbildung $R' \rightarrow \infty$ nach der Integration über die Winkel durchgeführt wird, da der radiale Teil für $R' \rightarrow \infty$ divergiert.

$$I_1 = 0 \quad (2.1)$$

$$I_2 = \frac{8\pi}{9} \frac{1}{R^3} = \frac{32}{27} \pi^2 \frac{1}{V_M} \quad (2.2)$$

V_M ist das Volumen des Hohlraumes, R ist sein Radius.

b) *Zylindermodell* (μ_M in der Zylinderachse). Mit l als halber Länge und d als Radius des Zylinders wird

$$I_1 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{1}{\sqrt{l^2 + d^2}} - \frac{2}{3} \right) \quad (2.3)$$

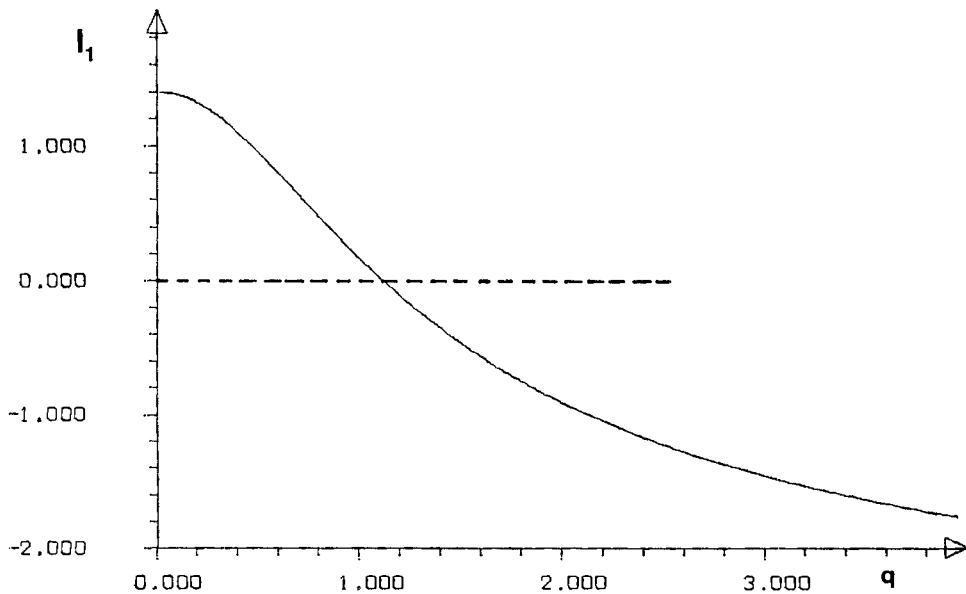
$$I_2 = \pi \left(\frac{1}{3l^3} + \frac{1}{4d^2(l^2 + d^2)} - \frac{1}{6(l^2 + d^2)^2} + \frac{1}{4d^3} \operatorname{arctg} \frac{1}{d} \right). \quad (2.4)$$

Diese Integrale lassen sich auch durch die Grösse $q = d/l$ und das Zylindervolumen V_M ausdrücken.

$$I_1 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + q^2}} - \frac{2}{3} \right) \quad (2.5)$$

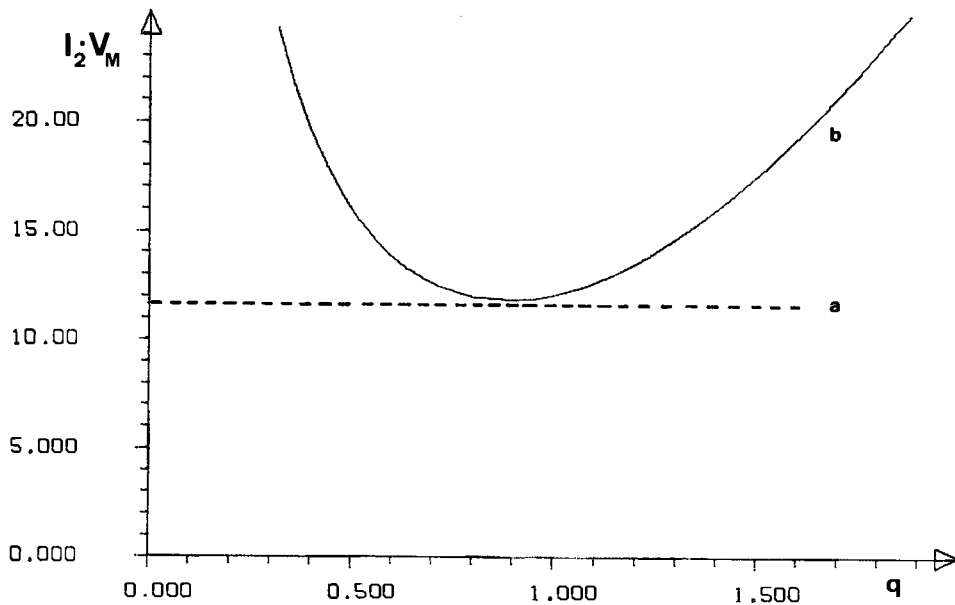
$$I_2 = \frac{2\pi^2}{V_M} \left(\frac{q^2}{3} + \frac{1}{4(1 + q^2)} - \frac{q^2}{6(1 + q^2)^2} + \frac{1}{4q} \operatorname{arctg} \frac{1}{q} \right). \quad (2.6)$$

Fig. 4a zeigt den Verlauf von I_1 als Funktion von q . Für flache Zylinder (Scheiben mit senkrechtem μ_M) ist I_1 negativ und wirkt nach 1.12 intensitätsvergrößernd, falls $E_L > E_M$ ist. Bei $d \approx 1,1 l$ verschwindet I_1 wie im Kugelmodell, und für lange dünne Zylinder ($l \gg d$) liefert es normalerweise¹⁾ einen negativen Beitrag zur Intensität.

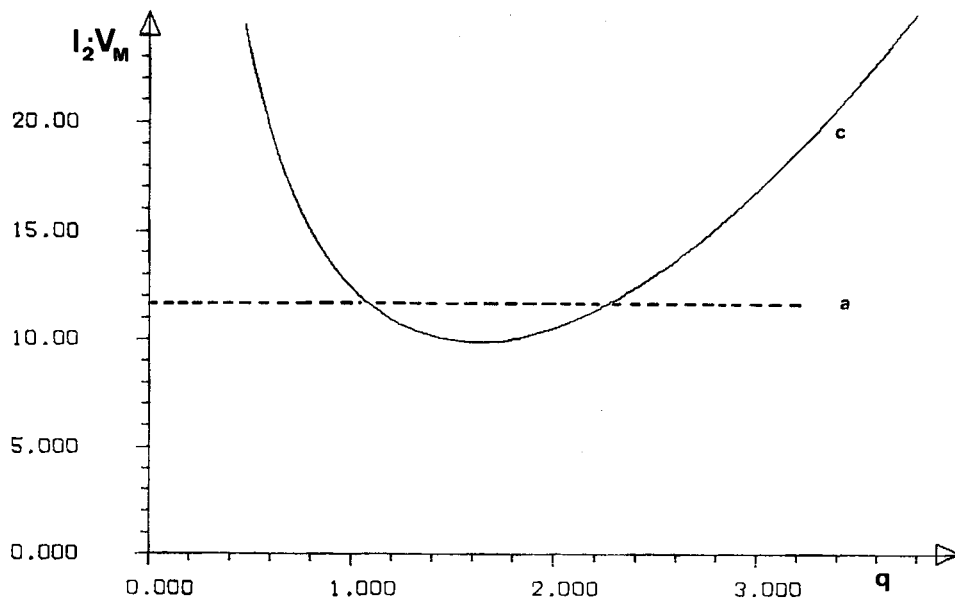


4a)

¹⁾ Für $E_L > E_M$ und $\mu_M > \mu_L$.



4b)



4c)

Fig. 4. a) Das Integral I_1 im Zylindermodell mit μ_M in der z-Achse als Funktion des Parameters $q = d/l$.

b) und c) Das Integral I_2 (Fall b resp. c) bei konstantem Volumen V_M (a zeigt den Wert des Kugelmodells).

In Fig. 4 b ist die Funktion $f(q) = I_2 V_M$ wiedergegeben. Sie sinkt im Minimum bei $d = 1,6 l$ praktisch auf den Wert ab, welchen das Kugelmodell bei gleichem Volumen V_M liefert. Im Normalfall führt I_2 zu einer Energie- und Intensitätsabnahme.

c) *Zylindermodell* (μ_M senkrecht zur Zylinderachse). Auch wenn μ_M senkrecht zur Zylinderachse steht, lassen sich die Integrale auf analoge Weise bestimmen. Mit $q = d/l$ und $V_M = 2 \pi l d^2$ lauten sie:

$$I_1 = -\frac{2 \pi}{3} \left(\frac{1}{\sqrt{1+q^2}} - \frac{2}{3} \right) \quad (2.7)$$

$$I_2 = \frac{\pi^2}{2 V_M} \left(\frac{q^2}{3} + \frac{3}{2(1+q^2)} + \frac{q^2}{6(1+q^2)^2} + \frac{3}{2q} \arctg \frac{1}{q} \right). \quad (2.8)$$

I_1 ist betragsmässig halb so gross wie im Fall b und sein Vorzeichen ist entgegengesetzt. Es wird daher in flachen Molekeln, deren Übergangsmoment in der Molekelebene liegt, die Intensität verkleinern. I_2 ist ähnlich wie in b, der Minimalwert bei $d = 1,6 l$ liegt aber etwas unter dem entsprechenden Wert des Kugelmodells (Fig. 4 c).

Im Spezialfall, wenn $d = 1,1 l$ ist und I_1 somit verschwindet, können die Werte von I_2 aus b und c mit I_2 aus a verglichen werden.

$$\begin{aligned} I_2(a) &= 11,68 \frac{1}{V_M} \\ I_2(b) &= 12,83 \frac{1}{V_M} \\ I_2(c) &= 11,97 \frac{1}{V_M}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Wie zu erwarten ist, liefern alle drei Modelle dieselbe Abhängigkeit, allerdings nur solange die Geometrien einigermassen vergleichbar sind.

Für die asymptotischen Grenzfälle $l \gg d$ oder $d \gg l$ zeigen sich starke Unterschiede.

$$l \gg d \quad I_2(b) = \frac{\pi^2}{8 d^3}, \quad I_2(c) = \frac{3 \pi^2}{16 d^3} \quad (2.10)$$

$$d \gg l \quad I_2(b) = \frac{\pi}{3 l^3}, \quad I_2(c) = \frac{\pi}{12 l^3}. \quad (2.11)$$

Alle diese Werte unterscheiden sich wesentlich von demjenigen des Kugelmodells: $I_2(a) = 8 \pi/9 1/R^3$. Zur Intensität trägt zusätzlich noch I_1 bei,

$$l \gg d \quad I_1(b) = \frac{4 \pi}{9}, \quad I_1(c) = -\frac{2 \pi}{9} \quad (2.12)$$

$$d \gg l \quad I_1(b) = -\frac{8 \pi}{9}, \quad I_1(c) = \frac{4 \pi}{9} \quad (2.13)$$

was vor allem dann ins Gewicht fällt, wenn I_2 wegen seiner Volumenabhängigkeit klein wird.

Einige Zahlenbeispiele sind in Tab. 1 zusammengestellt und sollen einen Einblick in das Zusammenspiel der verschiedenen Terme in 1.12 gewähren. Als Lösungsmittel

Tabelle 1. Nach 1.11, 1.12, 2.3 und 2.4 berechnete Beispiele der Energie- und Intensitätsveränderung im Zylinder- und Kugelmodell

| Zylindermodell (b) | | | |
|--|----------------|----------------------|----------------------|
| Länge l [Å] | Radius d [Å] | $\delta E_M/E_M$ (%) | $\delta f_M/f_M$ (%) |
| 6 | 3 | -3.9 | -24.5 |
| 3 | 6 | -3.4 | + 7.4 |
| Kugelmodell | | | |
| | Radius R [Å] | $\delta E_M/E_M$ | $\delta f_M/f_M$ |
| | 3 | -8.5 | -19.3 |
| | 6 | -1.1 | - 2.4 |
| verwendete Parameter: $E_M = 4\text{eV}$, $\mu_M = 8\text{D}$ $E_L = 5.9\text{eV}$, $\mu_L = 5\text{D}$ | | | |

dient CS_2 , dessen Hauptbande bei 5,9 eV ein Übergangsmoment von 5 Debye besitzt ($s_L = 1,26$, $M_L = 76$). Die gelösten Molekeln entsprechen fiktiven Modellen, ihre Übergangsenergie wurde 4 eV gesetzt und ihr Übergangsmoment 8 Debye.

3. Zylindermodell für lineare π -Systeme. – Das im Abschnitt 2b behandelte Zylindermodell eignet sich gut, um Lösungsmittelleffekte linearer π -Systeme qualitativ und quantitativ vorauszusagen, wie sie beispielsweise an Polyenen beobachtet werden, deren ${}^1A \rightarrow {}^1B^0$ [13] Bande des Elektronenspektrums stark lösungsmittelabhängig ist.

In einer früheren Arbeit [7] wurde die Dispersionswechselwirkung von Polyenen mit nichtpolaren Lösungsmitteln bereits theoretisch untersucht. An einem reichhaltigen experimentellen Material, das aus Messungen der Absorptionsspektren von Polyenen in verschiedenen Lösungsmitteln gewonnen wurde, konnten mehrere vorausberechnete Eigenschaften von δE_M und δf_M geprüft und bestätigt werden. Speziell sind in der erwähnten Arbeit Messungen an gelösten Carotinoiden mit 5 bis 15 Doppelbindungen in binären Gemischen von Hexan und Schwefelkohlenstoff durchgeführt worden. Die entsprechenden Resultate ergaben negative Werte für δE_M und δf_M , die beide mit wachsender Konzentration der stärker wirkenden Lösungsmittelkomponente (CS_2) linear zunehmen. Ausserdem sind die Werte nahezu unabhängig von der Länge der Polyenc (Anzahl m der Doppelbindungen).

Dieses experimentelle Material soll im folgenden mit Aussagen verglichen werden, welche an Hand des Zylindermodells (Gleichungen 1.11, 1.12 und 2.3, 2.4) gegeben werden können. In Tab. 2 sind die Messergebnisse für drei verschieden lange Polyene mit $m = 7, 9$ und 11 Doppelbindungen zusammengestellt (aus [7], Fig. 5).

Tabelle 2. Messwerte aus [7] für die Energie und Intensität der ${}^1A \rightarrow {}^1B^0$ -Bande der Polyene I, II und III in verschiedenen CS_2/C_6H_{14} -Gemischen. f'_M/f_M ist die auf den Wert in reinem C_6H_{14} bezogene Bandenintensität.

| Substanz | Vol. % CS_2 | Vol. % C_6H_{14} | E_M [kK] | f'_M/f_M (%) |
|-------------------------|---------------|--------------------|------------|----------------|
| C_{30} -Polyen I | 0 | 100 | 26.80 | 1.00 |
| | 20 | 80 | 26.40 | 0,96 |
| | 40 | 60 | 26.10 | 0,91 |
| | 60 | 40 | 25.70 | 0,86 |
| | 80 | 20 | 25.40 | 0.81 |
| | 100 | 0 | 25.10 | 0.77 |
| C_{35} -Polyen II | 0 | 100 | 24.20 | 1.00 |
| | 20 | 80 | 23.60 | 0.94 |
| | 40 | 60 | 23.20 | 0.91 |
| | 60 | 40 | 22.90 | 0.88 |
| | 80 | 20 | 22.60 | 0.86 |
| | 100 | 0 | 22.30 | 0.84 |
| C_{40} -Polyen III | 0 | 100 | 22.20 | 1.00 |
| | 20 | 80 | 21.80 | 0.96 |
| | 40 | 60 | 21.50 | 0.92 |
| | 60 | 40 | 21.20 | 0.87 |
| | 80 | 20 | 20.90 | 0.84 |
| | 100 | 0 | 20.70 | 0.80 |

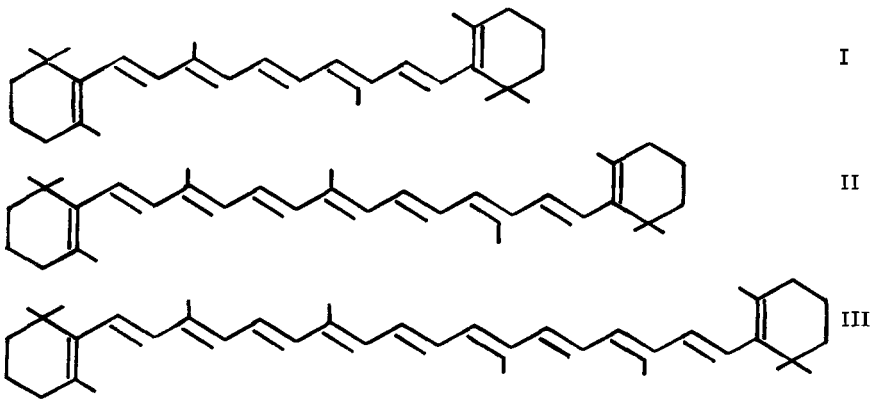


Fig. 5. Polyene mit $m = 7, 9$ und 11 Doppelbindungen.

Die Energie E_M und die auf den Wert bei 0% CS_2 bezogene Intensität f'_M/f_M nimmt proportional zur CS_2 -Konzentration für alle drei Testsubstanzen ab. Die relativen Veränderungen

$$\frac{\delta E_M}{E_M} = \frac{E_M(CS_2) - E_M(C_6H_{14})}{E_M(C_6H_{14})}$$

und

$$\frac{\delta f_M}{f_M} = \frac{f_M(CS_2) - f_M(C_6H_{14})}{f_M(C_6H_{14})}$$

welche in reinem Schwefelkohlenstoff gegenüber reinem Hexan auftreten, sind in Tab. 3 angegeben. Will man nun testen, welche Werte die Gleichungen 1.11 und 1.12

Tabelle 3. Gemessene relative Energie- und Intensitätsveränderung der Polyene I bis III beim Wechsel von Hexan auf Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel

| Substanz | $\delta E_M/E_M$ (%) | $\delta f_M/f_M$ (%) |
|--|----------------------|----------------------|
| I (C ₃₀ H ₄₄) | -6.43 | -23 |
| II (C ₃₅ H ₅₀) | -8.52 | -16 |
| III (C ₄₀ H ₅₆) | -7.24 | -20 |

voraussagen, so müssen zuerst geeignete Parameter l und d gefunden werden, mit denen man einen das zu untersuchende Polyen umschliessenden Zylinder konstruieren kann (Fig. 6). Darin besteht eine gewisse Willkür, vor allem für den Radius d eines

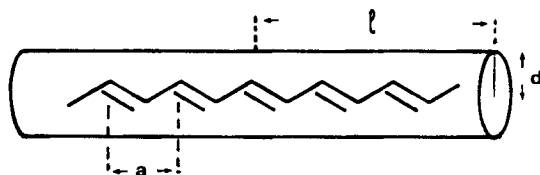


Fig. 6. Wahl der Zylindergeometrie

solchen Modellsystems. Die Länge l ist nach 2.10 und 2.12 nicht sehr kritisch und kann durch den Ansatz

$$2l = (m + 1) \cdot a \quad (3.1)$$

mit a als Länge einer Doppel- plus einer Einfachbindung ($a = 2,86 \text{ \AA}$) gut abgeschätzt werden. Leider besteht für eine entsprechende Abschätzung der Zylinderdicke praktisch kein Anhaltspunkt. Aus diesem Grunde ist es besser, den Radius aus einem Messwert in Tab. 3 zu eichen, indem man beispielsweise $\delta E_M/E_M$ für ein spezielles Polyen in Gleichung 1.11 einsetzt. Nachträglich lässt sich mit dem bekannten d die Intensitätsabnahme δf_M dieses Polyens ausrechnen, und es ist anzunehmen, dass verschiedene Polyene mit demselben d beschrieben werden dürfen.

Diese Eichung wurde für die Testsubstanz I (C₃₀H₄₄) ausgeführt (Tab. 4). Die

Tabelle 4. Nach 1.11 und 1.12 berechnete Energie- und Intensitätsabnahme für das C₃₀-Polyen. Die Länge des Modellzylinders beträgt $l = 11,5 \text{ \AA}$, der Radius d wurde zur Eichung variiert.

| Radius [\AA] | $\delta E_M/E_M$ (%) | $\delta f_M/f_M$ (%) |
|-------------------------|----------------------|----------------------|
| $d = 2.3$ | -7.9 | -30.1 |
| $d = 2.6$ | -5.5 | -25.5 |
| $d = 2.9$ | -3.9 | -22.4 |

Variation von d verändert vor allem δE_M , die Intensität wird davon weniger stark betroffen. Der Wert $d = 2,6 \text{ \AA}$ entspricht der gemessenen Energieverschiebung (6,3%) und der Intensitätsabnahme (23%) am besten.

Obwohl die Resultate in Tab. 4 schon sehr ermutigend sind, ist es angebracht, das bisher verwendete Zylindermodell noch zu verfeinern und besser auf Polyene zuzuschneiden. Bisher wurde die Anregung mit einem einzigen Übergangsmoment μ_M beschrieben, welches in der Zylindermitte lag. Dieses μ_M soll nun auf die m Doppelbindungen eines Polyens verteilt werden. Da ein einfacher Zusammenhang zwischen m und dem Gesamtmoment μ_M in Form der Gleichung

$$\mu_M = \eta \cdot \sqrt{m} \quad \eta = 3,13 \text{ Debye} \quad (3.2)$$

besteht [14], besitzt jede Doppelbindung das Moment $\mu_M = \eta/\sqrt{m}$ für alle Polyene. Um diese Verteilung von μ_M in die Rechnung einzubeziehen, sind für alle m Doppelbindungen die Beiträge gemäss 1.11 resp. 1.12 zu summieren. Dazu werden aber Integrale I_1 und I_2 (1.9, 1.10) benötigt, in denen die Auslenkung p bezüglich der Zylindermitte berücksichtigt ist (Fig. 7).

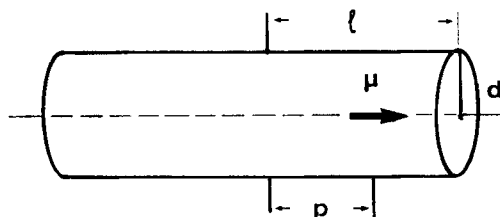


Fig. 7. Zylindermodell für einen verschobenen Dipol μ .

Man kann diese berechnen, ohne erneut integrieren zu müssen. Bezeichnet man nämlich mit $I_1(l, d)$ das Integral (2.3) als Funktion von l und d und das entsprechende Integral bei verschobenem μ mit $I_1(l, d, p)$, dann ist aus geometrischen Gründen die folgende Beziehung ersichtlich:

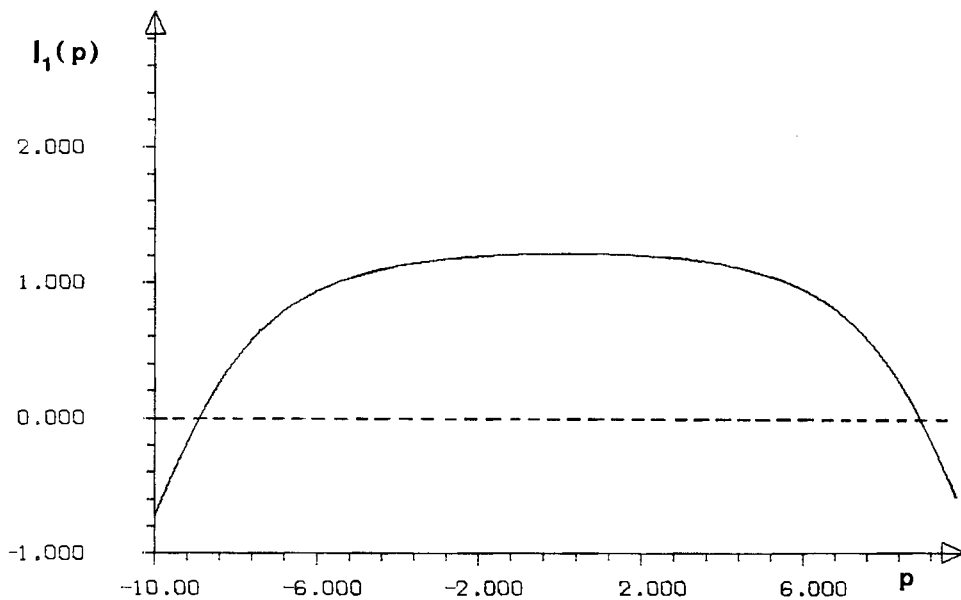
$$I_1(l, d, p) = \frac{I_1(l - p, d) + I_1(l + p, d)}{2} \quad (3.3)$$

und entsprechend für I_2 .

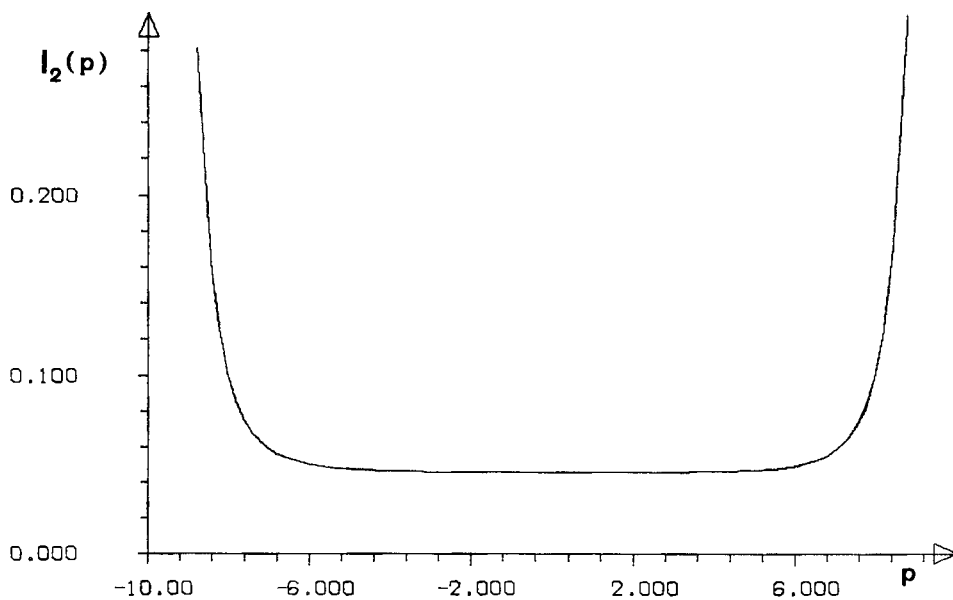
Fig. 8 zeigt, dass $I_1(l, d, p)$ bei festem l und d gegen die Zylinderenden hin das Vorzeichen wechselt und auf einen konstanten Wert absinkt, während aber $I_2(l, d, p)$ asymptotisch anwächst. Davon werden vor allem die an den Enden liegenden Doppelbindungen des Polyenmodells betroffen.

Mit dem auf diese Weise erweiterten Zylindermodell wurden für vier Polyene ($m = 5, 7, 9$ und 11) die Energieverschiebung $\delta E_M/E_M$ und die Intensitätsabnahme $\delta f_M/f_M$ berechnet, welche in CS_2 als Lösungsmittel gegenüber der Gasphase auftreten (Tab. 5). Die verwendeten Parameter E_M sind der Tab. 2 entnommen, μ_M ist aus Gleichung 3.2 und l nach Gleichung 3.1 bestimmt. Die Ergebnisse darf man direkt mit den Messwerten aus Tab. 3 vergleichen, obwohl dort die Veränderung von E_M und f_M der in CS_2 gelösten Polyene angegeben ist, die gegenüber Hexan auftreten. Korrekterweise sollte man auch in der Rechnung die Differenz

$$\delta E_M = \delta E_M(\text{Gasphase}/CS_2) - \delta E_M(\text{Gasphase}/C_6H_{14})$$



8a)



8b)

Fig. 8. a) Verlauf des Integrals $I_1(l, d, p)$ nach 4.3 für $l = 10, d = 3$ in Funktion der Auslenkung p
 b) Abhängigkeit des Integrals $I_2(l, d, p)$ nach 4.3 von dem Parameter p mit $l = 10$ und $d = 3$

Tabelle 5. Berechnete relative Energie- und Intensitätsveränderung der Elektronenbande von vier Polyenen mit $m = 5, 7, 9$ und 11 Doppelbindungen. Die Energien E_M sind aus [14]. μ_M ist nach 3.2 berechnet, l nach 3.1. Die beiden letzten Spalten geben die prozentualen Anteile an $\delta f_M/f_M$ wieder, welche von I_1 resp. I_2 abhängen.

| Substanz | m | E_M [eV] | μ_M [D] | l [Å] | $\delta E_M/E_M$ | $\delta f_M/f_M$ | I_1 | I_2 |
|----------|-----|------------|-------------|---------|------------------|------------------|-------|-------|
| – | 5 | 3.8 | 7.0 | 8.6 | –4.1% | –23% | 66 | 34 |
| I | 7 | 3.3 | 8.3 | 11.5 | –5.2% | –23% | 58 | 42 |
| II | 9 | 3.0 | 9.4 | 14.3 | –6.5% | –24% | 52 | 48 |
| III | 11 | 2.8 | 10.4 | 17.2 | –7.9% | –25% | 48 | 52 |

und entsprechend für δf_M eine Differenz angeben, der Effekt in Hexan ist aber vermutlich klein. Dies ist schon auf Grund der Energiedifferenz $\Delta E = E_L - E_M$ anzunehmen, welche für Hexan wesentlich grösser ist.

Die in Tab. 5 zusammengestellten Resultate sind für das einfache Modell zufriedenstellend. Neben der richtigen Grössenordnung werden auch gewisse qualitative Eigenschaften wiedergegeben. So ist $\delta f_M/f_M$ praktisch für alle Polyene gleich und daher unabhängig von m , $\delta E_M/E_M$ wächst mit steigendem m schwach an (allerdings nimmt E_M selbst ab, so dass δE_M etwa konstant bleibt). Die entsprechenden Messwerte streuen zwar stark, weitere Messungen in [7] bestätigen aber diese Eigenschaften. Zusätzlich geht aus den Gleichungen 1.11 und 1.12 hervor, dass δE_M und δf_M proportional der Anzahl Lösungsmittelmolekeln pro Volumeneinheit ist, deshalb wird bei Lösungsmittelgemischen die Konzentration der stärker wirkenden Komponente als Proportionalitätsfaktor eingehen. Dieses Verhalten steht mit Tab. 2 in guter Übereinstimmung.

Beachtenswert an $\delta f_M/f_M$ ist, dass die Anteile von I_1 und I_2 , welche die Beiträge aus erster und zweiter Ordnung beschreiben (vgl. 1.12), in allen vier Fällen etwa gleich gross sind.

Als Erweiterung zu früheren Arbeiten geben die Gleichungen 1.11 und 1.12 im Zylindermodell nicht nur das qualitative Verhalten der Lösungsmiteleinflüsse (Vorzeichen, Unabhängigkeit von m , Linearität in der Konzentration) richtig wieder, sondern auch die Grösse von δf_M und δE_M wird innerhalb vertretbarer Grenzen vorausgesagt.

4. Programmgesteuerte Berechnung der Lösungsmittelleffekte. – Es ist schwierig, im Rahmen des bis anhin beschriebenen Modells zu beurteilen, wo die Grenzen des Anwendungsbereiches zu setzen sind. Dazu sollte die Frage beantwortet werden, wie stark die Näherungen, welche die im Kapitel 1 entwickelte Theorie enthält, die Resultate 1.11 und 1.12 verfälschen können. Vor allem sollte man abschätzen können, in welcher Weise die in 1.9 verwendete Dichtefunktion, mit der die Summation und Lagenmittelung über alle Lösungsmittelmolekeln umgangen wurde, die Ergebnisse beeinflusst. Ebenso weiss man nicht, wie stark die Vernachlässigung der intermolekularen Wechselwirkung zwischen den einzelnen Lösungsmittelmolekeln ins Gewicht fällt.

Diese Fragen konnten zum Teil abgeklärt werden mit Hilfe eines Computerprogramms, welches die Lösungsmittelleffekte durch Simulation der Solvathülle um

eine gelöste Molekel berechnet und somit zum Testen und Vergleich der behandelten Theorie dient [10] [11]. Das Simulationsprogramm erzeugt die Koordinaten der Lösungsmittelmolekeln L_j um eine Molekel M zufällig (der Index j ist zur Unterscheidung der einzelnen Lösungsmittelmolekeln eingeführt). Unter Beachtung der Geometrien von M und L bestimmt ein Zufallszahlengenerator die Lagen. Für ein kugelsymmetrisches Modell geschieht dies in der Art, dass die einzelnen Molekeln L_j in konzentrischen Schalen um M angeordnet werden, wobei ihre Anzahl proportional dem Schalenvolumen gesetzt wird (Fig. 9).

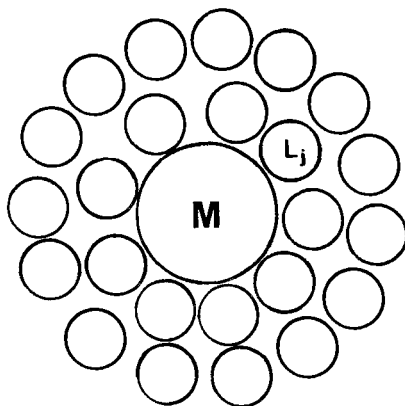


Fig. 9. Anordnung der Lösungsmittelmolekeln in Schalen um M

Aus computertechnischen Gründen kann nur mit einer beschränkten Anzahl N von Lösungsmittelmolekeln gearbeitet werden. Die numerischen Experimente zeigen jedoch, dass bereits eine oder zwei Schalen genügen, um quantitativ richtige Resultate zu bekommen (siehe Fig. 10).

Nachdem nun die Zentren r_{L_j} der Molekeln L_j festgelegt sind, werden ihnen Übergangsmomente μ_{L_j} zugeordnet, wobei jede Raumrichtung von μ_{L_j} als gleichwahrscheinlich betrachtet wird. Diese Annahme ist für apolare Lösungsmittel mit annähernd kugelförmigen Molekeln sicher erfüllt.

In der Art und Weise einer CI-Rechnung kann die Energie des Gesamtsystems (M , + N verschiedene L_j) minimalisiert werden, was auf ein Eigenwertproblem führt. Die Konfigurationen sind aus den Eigenfunktionen Φ_M und Φ_{L_j} der isolierten Molekeln M und L_j ($j = 1$ bis N) aufgebaut, wobei sowohl für M als auch für L_j neben einem Grundzustand nur ein angeregter Zustand eingeführt wird. Die entsprechenden Schrödingergleichungen der isolierten Systeme lauten

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_M \Phi_M &= \varepsilon_M \Phi_M & \mathcal{H}_{L_j} \Phi_{L_j} &= \varepsilon_L \Phi_{L_j} \\
 \mathcal{H}_M \Phi_M^* &= \varepsilon_M^* \Phi_M^* & \mathcal{H}_{L_j} \Phi_{L_j}^* &= \varepsilon_L^* \Phi_{L_j}^* .
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Die Differenzen $\varepsilon_M^* - \varepsilon_M$ resp. $\varepsilon_L^* - \varepsilon_L$ sind die Anregungsenergien E_M und E_L aus 1.1. Unter der Voraussetzung, dass sich die Wellenfunktionen Φ_M und Φ_{L_j} nicht über-

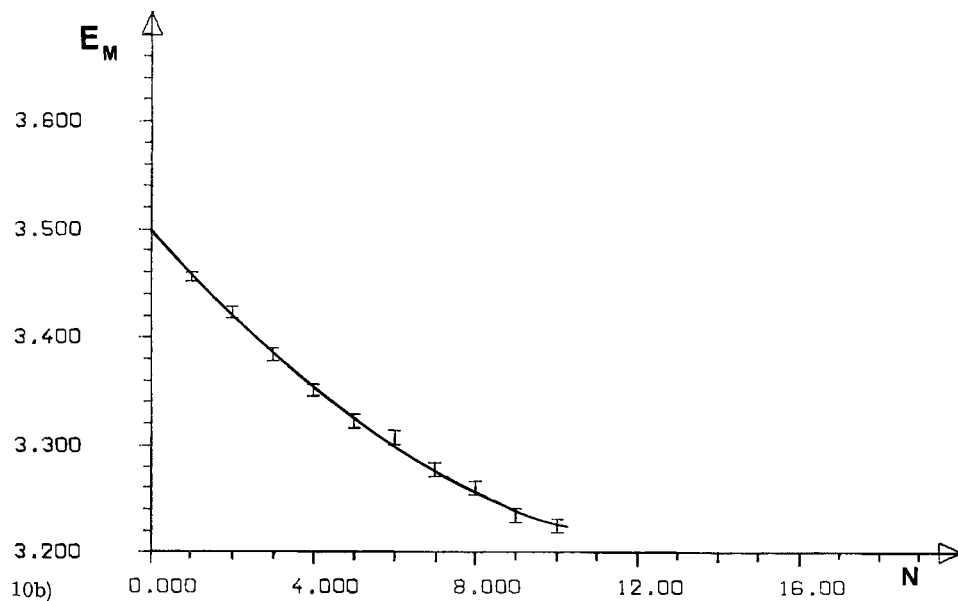
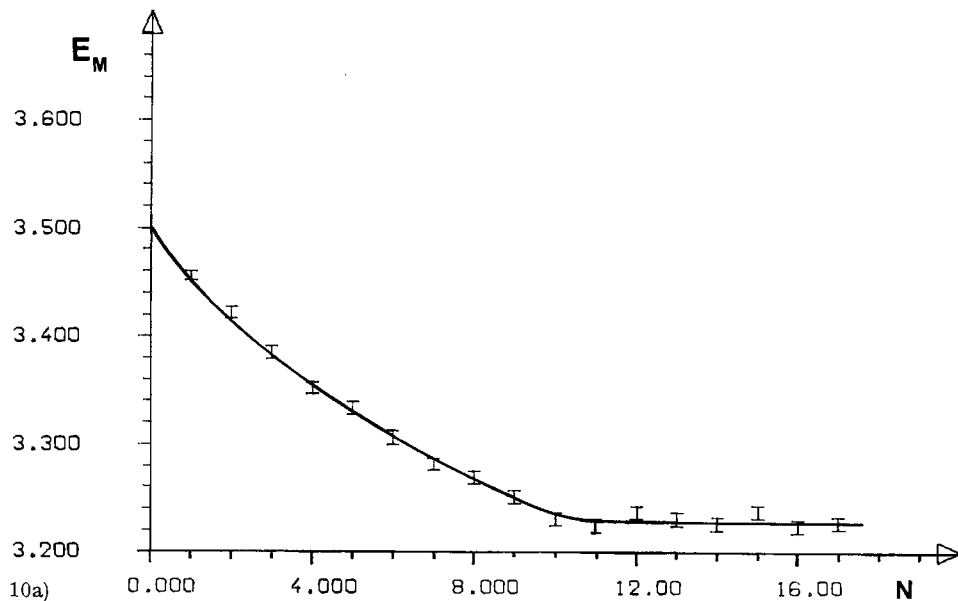


Fig. 10. a) *Energieverschiebung, verursacht durch die Wechselwirkung einer gelösten Molekel mit N Lösungsmittelmolekeln der nächsten Umgebung.* Die für das Simulationsprogramm im Kugelmodell verwendeten Parameter betragen:

$$E_M = 3,5\text{eV} \qquad E_L = 3,8\text{eV}$$

$$\mu_M = 9,6\text{D} \qquad \mu_L = 2,4\text{D}$$

Die Modellradien sind $R_M = 3\text{\AA}$ und $R_L = 1,5\text{\AA}$ gesetzt.

b) *Energieverschiebung analog zu a), jedoch ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung unter den Lösungsmittelmolekeln*

lappen, ebensowenig wie die Φ_{L_j} untereinander, können die Basiskonfigurationen für die CI-Rechnung als Produkte angesetzt werden:

$$\begin{aligned}\Psi_{\Gamma} &= \Phi_M \cdot \Phi_{L_1} \cdots \cdots \Phi_{L_N} \\ \Psi_A &= \Phi_M^* \cdot \Phi_{L_1} \cdots \cdots \Phi_{L_N} \\ \Psi_{\lambda_j} &= \Phi_M \cdot \Phi_{L_1} \cdots \Phi_{L_j}^* \cdots \Phi_{L_N}\end{aligned}\quad (4.2)$$

Neben der Grundkonfiguration Ψ_{Γ} werden nur einfach angeregte Konfigurationen Ψ_A und Ψ_{λ_j} verwendet, in welchen entweder nur M angeregt ist oder nur die j-te Lösungsmolekel.

Der Beitrag von doppelt angeregten Konfigurationen der Art $\Phi_M^* \cdot \Phi_{L_1} \cdots \Phi_{L_j}^* \cdots \Phi_L$ wird oft allein für Dispersionserscheinungen verantwortlich gemacht. In einer störungstheoretischen Abschätzung beträgt er für ein einzelnes L_j in Analogie zu 1.1 $-\kappa^2/(E_L + E_M)$ und fällt für die meisten Anregungsenergien E_L und E_M gegen $-\kappa^2/(E_L - E_M)$ nicht ins Gewicht.

Wenn keine permanenten Dipolmomente vorhanden sind, also

$$\begin{aligned}\langle \Phi_M | \mathcal{M} | \Phi_M \rangle &= \langle \Phi_M^* | \mathcal{M} | \Phi_M^* \rangle = 0 \\ \langle \Phi_L | \mathcal{M} | \Phi_L \rangle &= \langle \Phi_L^* | \mathcal{M} | \Phi_L^* \rangle = 0\end{aligned}\quad (4.3)$$

gilt, dann bleibt Ψ_{Γ} unverändert, und nur Ψ_A und Ψ_{λ_j} mischen untereinander. Wird ausserdem der *Simpson'sche* Ansatz 1.1 für die zwischenmolekularen Wechselwirkungen beibehalten, so erhält die Wechselwirkungsmatrix W des Gesamtsystems die folgende Gestalt:

$$W = \begin{pmatrix} E_M & K_{ML_1} & K_{ML_2} & \cdots & K_{ML_N} \\ K_{ML_1} & E_L & K_{L_1L_2} & \cdots & K_{L_1L_N} \\ K_{ML_2} & K_{L_1L_2} & E_L & \cdots & K_{L_2L_N} \\ \vdots & & & & \\ K_{ML_N} & K_{L_1L_N} & K_{L_2L_N} & \cdots & E_L \end{pmatrix}\quad (4.4)$$

Die Matrixelemente beschreiben die *Coulombenergie* zwischen den Übergangsmomenten der beteiligten Molekeln.

$$\begin{aligned}K_{ML_j} &= \frac{\{\mu_M \cdot \mu_{L_j}\} |\mathbf{r}_{L_j}|^2 - 3 \{\mu_M \cdot \mathbf{r}_{L_j}\} \{\mu_{L_j} \cdot \mathbf{r}_{L_j}\}}{|\mathbf{r}_{L_j}|^5} \\ K_{L_iL_j} &= \frac{\{\mu_{L_i} \cdot \mu_{L_j}\} |\mathbf{r}_{L_i} - \mathbf{r}_{L_j}|^2 - 3 \{\mu_{L_j} (\mathbf{r}_{L_j} - \mathbf{r}_{L_i})\} \{\mu_{L_i} (\mathbf{r}_{L_i} - \mathbf{r}_{L_j})\}}{|\mathbf{r}_{L_i} - \mathbf{r}_{L_j}|^5}\end{aligned}\quad (4.5)$$

Die Matrix W aus 4.4 braucht nicht vollständig diagonalisiert zu werden, eine schnell konvergierende Vektoriteration [12] genügt, um ihren untersten Eigenwert ϵ_{ex} und den dazugehörigen Eigenvektor ($c_0, c_1, c_2 \dots c_N$) zu erhalten. Das Übergangsmoment μ_{ex} und die Oszillatorstärke f_{ex} des Excitons kann daraus abgeleitet werden.

$$\mu_{\text{ex}} = c_0 \mu_{\text{M}} + \sum_{j=1}^n c_j \mu_{\text{L}} \quad (4.6)$$

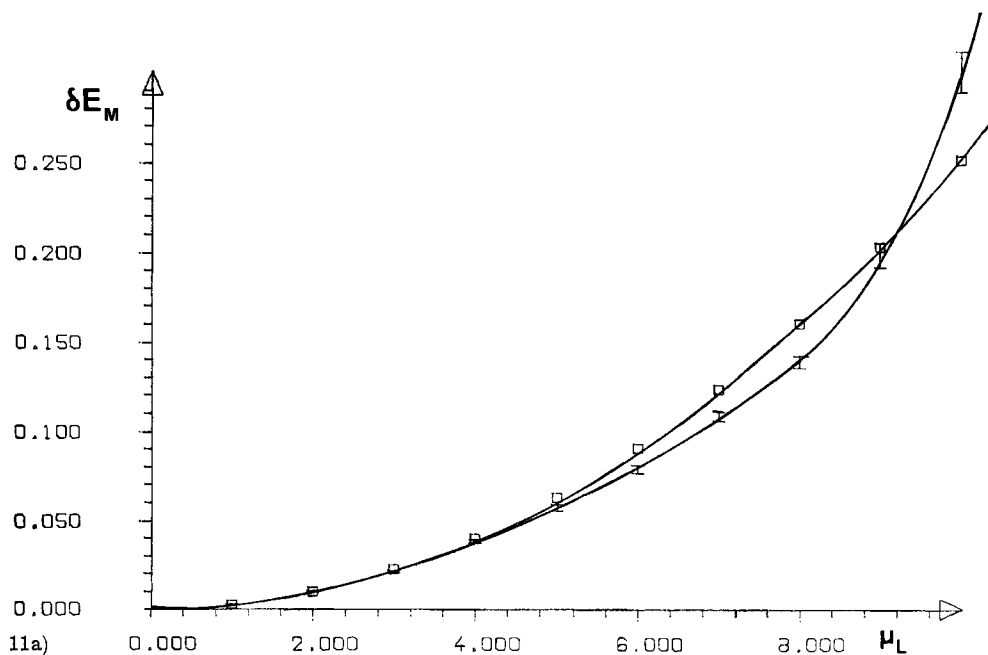
$$f_{\text{ex}} = \frac{2}{3} \varepsilon_{\text{ex}} |\mu_{\text{ex}}|^2 \quad (4.7)$$

Die Aufgabe des Computerprogramms besteht nun darin, die Werte von ε_{ex} , μ_{ex} und f_{ex} für verschiedene, zufällig generierte Solvathüllen zu bestimmen. Die Mittelung über alle Lagen und Orientierungen der Lösungsmittelmolekeln wird auf statistische Weise ausgeführt. Innerhalb einer grösseren Stichprobe verschiedener Anordnungen (Anzahl ~ 100) sind die einzelnen $\varepsilon_{\text{ex}}^i$, μ_{ex}^i und f_{ex}^i annähernd normal verteilt. Indem man daraus die Mittelwerte bestimmt, lassen sich die Abweichungen δE_{M} , $\delta \mu_{\text{M}}$ und δf_{M} gegenüber der Gasphase gewinnen.

Mit dem entwickelten Computerprogramm kann unter anderem auch untersucht werden, wie stark die Anzahl N der berücksichtigten Lösungsmittelmolekeln die Resultate beeinflusst.

Fig. 10a zeigt am Beispiel des Kugelmodells, wie sich E_{M} mit zunehmendem N rasch einem konstanten Wert nähert. Die Vermutung bestätigt sich also, dass nur die nächste Umgebung einer gelösten Molekel M an den Lösungsmittelleffekten beteiligt ist. Normalerweise genügt bereits die erste Schale der an M anstossenden Molekeln.

Diskussion. – Das im letzten Abschnitt beschriebene Simulationsprogramm ermöglicht es, die störungstheoretisch gefundenen Ergebnisse 1.11 und 1.12 zu prüfen. Die Frage, ob man die Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelmolekeln vernachlässigen darf, wie dies in Kapitel 1 geschehen ist, kann mit dem Programm rasch



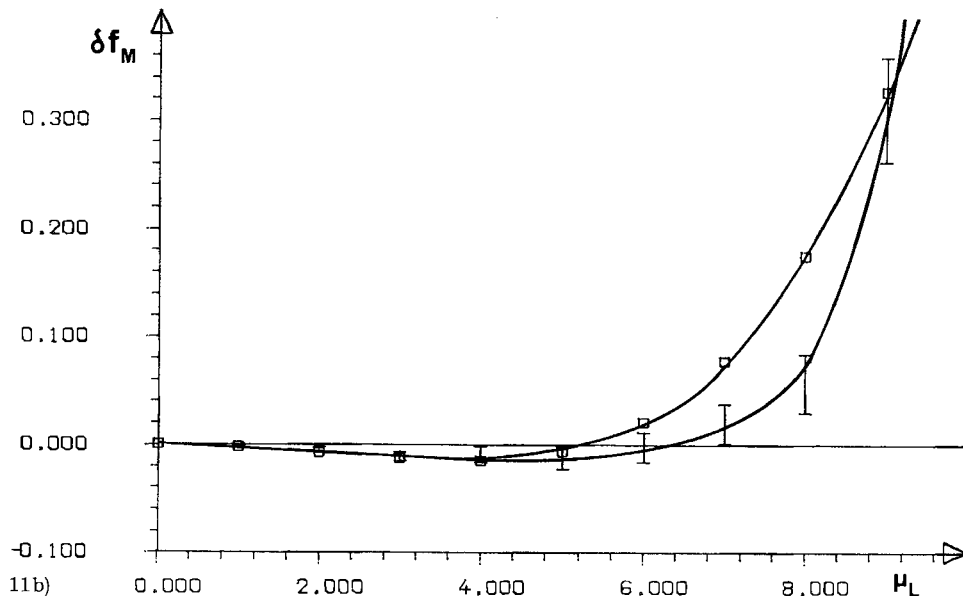


Fig. 11. a) Vergleich zwischen Störungsrechnung (□) und Simulationsprogramm (○) im Kugelmodell. Die Energieverschiebung δE_M ist mit beiden Methoden für die folgenden Parameter bestimmt worden:

$$E_M = 4\text{eV}$$

$$E_L = 4.5\text{eV}$$

$$\mu_M = 5\text{D}$$

$$\mu_L = \text{zwischen } 0 \text{ und } 10\text{D}$$

Im Simulationsprogramm wurden die Radien $R_M = 3,6 \text{ \AA}$ und $R_L = 2,4 \text{ \AA}$ verwendet und in der Störungsrechnung (Gl. 1.11, 1.12 und 2.2) $R = R_M + R_L = 6 \text{ \AA}$, ferner $s_L = 1,26$ und $M_L = 76(\text{CS}_2)$

b) Vergleich der Intensitätsveränderung in Störungsrechnung (□) mit dem Simulationsprogramm (○). Die Parameter sind dieselben, wie in Fig. 8.

beantwortet werden, indem man in der Matrix W die entsprechenden Elemente $K_{L_i L_j} = 0$ setzt. Für dieselben Parameter, wie in Fig. 10a ist in Fig. 10b E_M als Funktion von N ohne Lösungsmittelwechselwirkung aufgetragen, und es zeigt sich kein wesentlicher Unterschied. Natürlich kann ein solches Verhalten nur erwartet werden, solange $\mu_L < \mu_M$ ist und die Übergangsdipole der Molekeln L_j sich nicht zu nahe kommen können.

Ein direkter Vergleich der Störungsrechnung mit dem Programm an Hand einer Serie von Testbeispielen bringt Aufschluss über den Bereich der Parameterwerte, für welche die beiden Methoden miteinander übereinstimmen. Lässt man beispielsweise μ_L , ausgehend vom Wert Null, sukzessive anwachsen, so können die Unterschiede der beiden Berechnungsarten verfolgt werden. In Fig. 11 ist δE_M resp. δf_M aus einer solchen Vergleichsserie dargestellt. Die beiden Diagramme zeigen deutlich, wie bei wachsendem μ_L die anfänglich gute Übereinstimmung wegfällt. Erwartungsgemäss überschätzt die Störungsrechnung den Effekt, aber nur in einem mittleren Bereich bei $\mu_L \approx \mu_M$. Für grössere Werte von μ_L beginnt sich die Wechselwirkung unter den Lösungsmittelmolekeln bemerkbar zu machen, so dass schliesslich die vom Programm errechneten Werte sehr rasch ansteigen.

Der Verlauf der Intensitätsveränderung in Fig. 11 zeigt für beide Fälle zuerst eine Abnahme ($\delta f_M < 0$), bei grösseren Werten von μ_L aber eine starke Zunahme. Dieses Verhalten geht schon aus Gleichung 1.12 hervor; solange nämlich $I_1 = 0$ ist, wird nur der zweite Term in 1.12 die Gestalt der Kurve bestimmen. Das Vorzeichen ist dann durch den Ausdruck $E_L \mu_M^2 - E_M \mu_L^2$ gegeben.

Das störungstheoretische Modell genügt, wie sich gezeigt hat, in den meisten Fällen, um Lösungsmittelleffekte zu berechnen. Wenn $\mu_L < \mu_M$ und $E_M < E_L$ ist, liefert das Simulationsprogramm keine wesentliche Verbesserung. Zudem sind die Gleichungen 1.11 und 1.12 der Rechnung leicht zugänglich im Vergleich mit der zeitaufwendigen, programmgesteuerten statistischen Methode. Ein echter Vorteil der Monte-Carlo-Methode könnte sich zeigen, wenn die eingangs erwähnten, zum Teil stark einschränkenden Vereinfachungen des Modells, welche die Störungsrechnung so durchsichtig zu gestalten erlauben, fallen gelassen werden. Die statistische Methode weist einen Weg, auch bei anisotroper Orientierung der Lösungsmittelmolekeln oder sogar bei polaren Molekeln die Lösungsmittelleinflüsse zu berechnen.

Herrn Prof. *W. Liptay*, Universität Mainz, danken wir für wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Der Firma *Ciba-Geigy A.G.* danken wir für finanzielle Unterstützung.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projektes SR. 2.477.71 des *Schweizerischen Nationalfonds*.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Y. Ooshika*, J. Phys. Soc. Japan 9, 594 (1954).
- [2] *H. C. Longuet-Higgins & J. A. Pople*, J. chem. Physics 20, 233 (1957).
- [3] *E. G. McRae*, J. phys. Chemistry 61, 562 (1957).
- [4] *S. Basu*, «The Theory of Solvent Effects on Molecular Electronic Spectra» in: «Advances in Quantum Chemistry» (Edited by P.-O. Löwdin) p. 145 Academic Press, New York (1964).
- [5] *W. Liptay*, Z. Naturforschung 20a, 1441 (1965); 21a, 1605 (1966). Siehe auch: «Die Lösungs-mittelabhängigkeit der Wellenzahl von Elektronenbanden und die chemisch-physikalischen Grundlagen», in: «Optische Anregung organischer Systeme», p. 263; Verlag Chemie, Weinheim (1966).
- [6] *L. Onsager*, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 (1936).
- [7] *F. Feichtmayr, E. Heilbronner, A. Nürrenbach, H. Pommer & J. Schlag*, Tetrahedron 25, 5383 (1969).
- [8] *W. T. Simpson*, «Theories of Electrons in Molecules» p. 141; Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1962).
- [9] *W. Liptay*, Private Mitteilung.
- [10] *E. P. Cashwell & C. J. Everett*, «A Practical Manual on the Monte Carlo-Method for random walk problems», Pergamon Press, Oxford (1959).
- [11] *Yu. A. Shreider*, «Method of Statistical Testing» (Monte Carlo-Method), Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1964).
- [12] *H. R. Schwarz, H. Rutishauser & E. Stiefel*, Numerik symmetrischer Matrizen; B. G. Teubner, Stuttgart (1968).
- [13] *J. R. Platt*, Systematics of the Electronic Spectra of Conjugated Molecules; Wiley, New York (1964).
- [14] *J. H. Merz, P. A. Straub & E. Heilbronner*, Chimia 5, 302 (1965).