

## 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  $\mu_M$  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  $\kappa_L$  der Übergangsmomente  $\mu_M$  und  $\mu_L$  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  $\kappa_L$ , das Winkelpaar  $(\theta, \phi)$  legt zusammen mit  $r_L$  die Lage einer Molekel L fest und  $(\alpha, \beta)$  ihre Orientierung (Fig. 1). Mit diesem Parameter  $\lambda$  lautet die vom Lösungsmittel verursachte Energieverschiebung

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

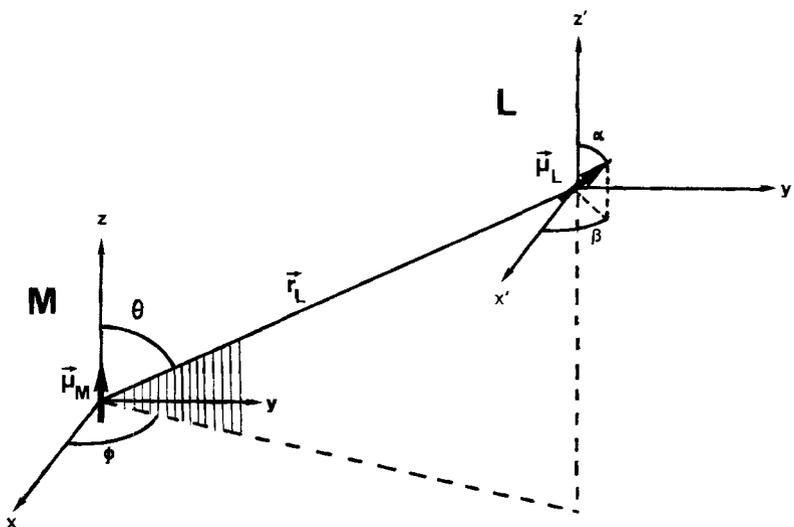


Fig. 1. Das Koordinatensystem ist im Zentrum von M gedacht. Die Grössen  $r_L$ ,  $\theta$  und  $\phi$  bestimmen die Lage von L,  $\alpha$  und  $\beta$  die Orientierung von  $\mu_L$ , bezüglich  $\mu_M$ .

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  $\lambda$  beschreibt auch die Störung des Übergangsmomentes  $\boldsymbol{\mu}_M$  und die damit verbundene Intensitätsveränderung  $\delta f_M$ .

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

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  $\lambda$  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  $\delta E_M$  und  $\delta f_M$

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

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

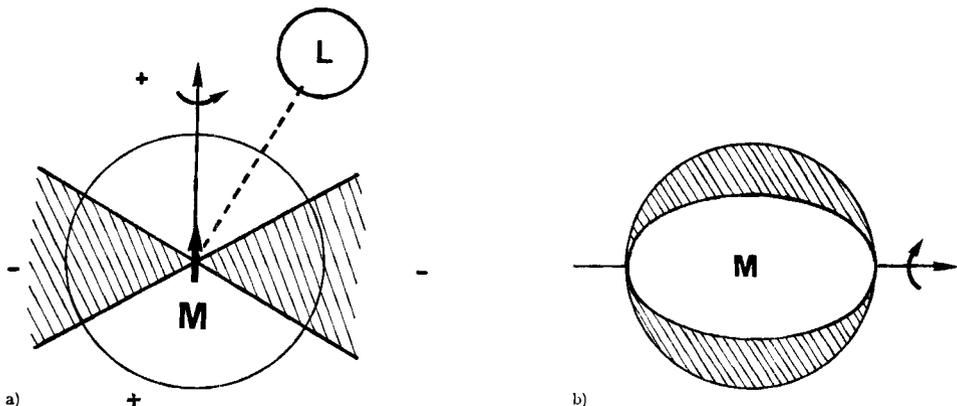


Fig. 2. a) Vorzeichenwechsel des Integranden von  $I_1$  in Funktion von  $\theta$  bei konstantem  $r_L$ .  
b) Nur das schraffierte Volumen trägt zu  $I_1$  bei [9].

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  $I_1$

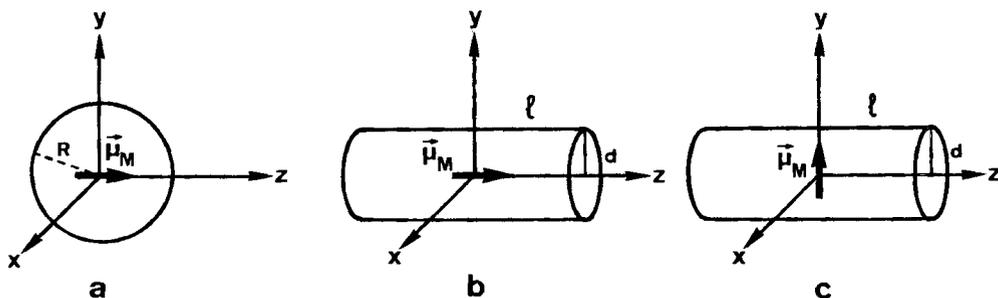


Fig. 3. Kugel- und Zylindermodell.

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* ( $\mu_M$  in der Zylinderachse). Mit  $l$  als halber Länge und  $d$  als Radius des Zylinders wird

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

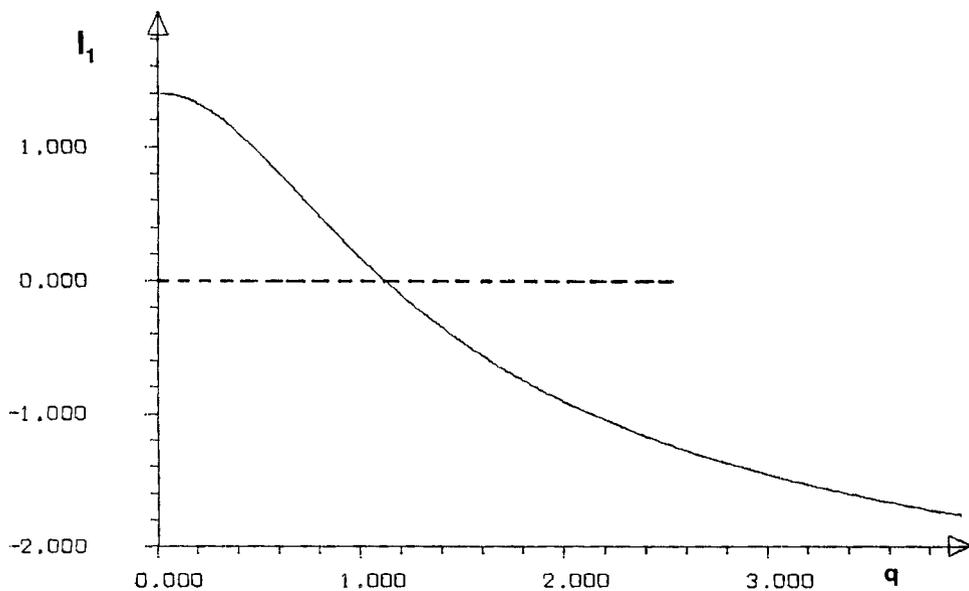
$$I_2 = \pi \left( \frac{1}{3l^3} + \frac{1}{4d^2(l^2 + d^2)} - \frac{1}{6(l^2 + d^2)^2} + \frac{1}{4d^3} \operatorname{arctg} \frac{1}{d} \right). \quad (2.4)$$

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

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

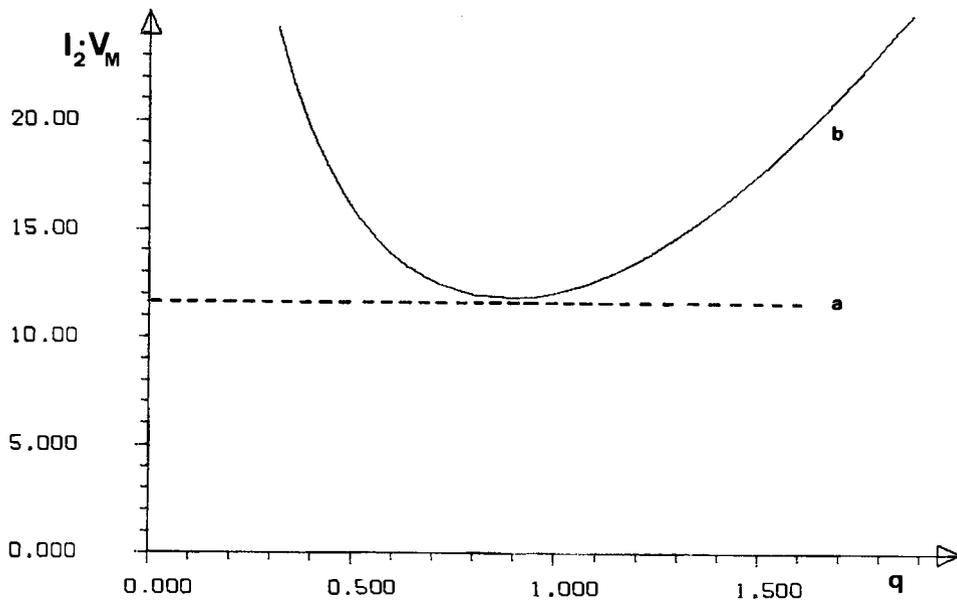
$$I_2 = \frac{2\pi^2}{V_M} \left( \frac{q^2}{3} + \frac{1}{4(1 + q^2)} - \frac{q^2}{6(1 + q^2)^2} + \frac{1}{4q} \operatorname{arctg} \frac{1}{q} \right). \quad (2.6)$$

Fig. 4a zeigt den Verlauf von  $I_1$  als Funktion von  $q$ . Für flache Zylinder (Scheiben mit senkrechtem  $\mu_M$ ) 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 normalerweise<sup>1)</sup> einen negativen Beitrag zur Intensität.

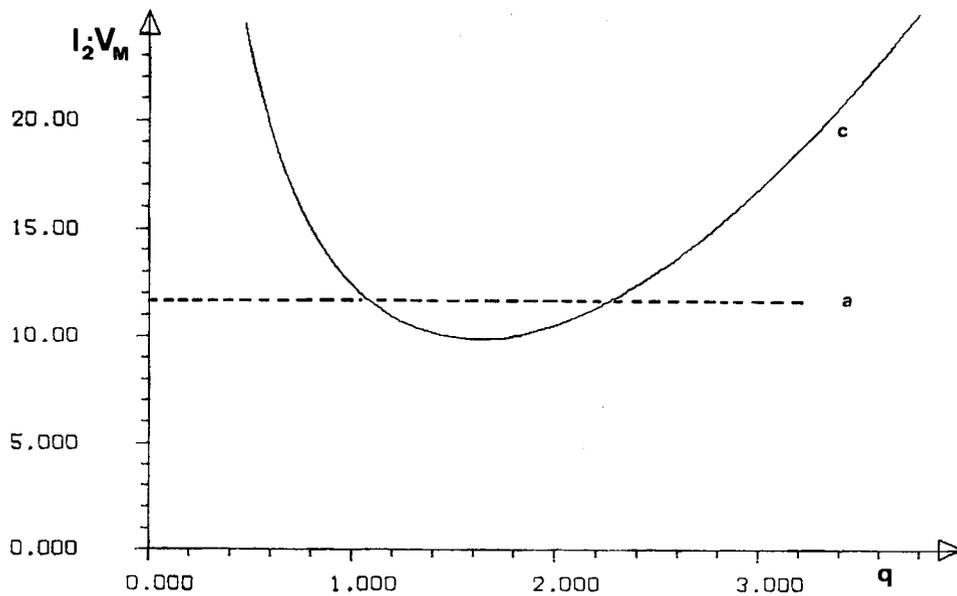


4a)

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



4b)



4c)

Fig. 4. a) Das Integral  $I_1$  im Zylindermodell mit  $\mu_M$  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* ( $\mu_M$  senkrecht zur Zylinderachse). Auch wenn  $\mu_M$  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<sub>2</sub>, 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  $\pi$ -Systeme.** – Das im Abschnitt 2b behandelte Zylindermodell eignet sich gut, um Lösungsmittelleffekte linearer  $\pi$ -Systeme qualitativ und quantitativ vorausszusagen, 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  $\delta E_M$  und  $\delta f_M$  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  $\delta E_M$  und  $\delta f_M$ , die beide mit wachsender Konzentration der stärker wirkenden Lösungsmittelkomponente (CS<sub>2</sub>) 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	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
I	100	0	25.10	0.77
	0	100	24.20	1.00
	20	80	23.60	0.94
	40	60	23.20	0.91
	60	40	22.90	0.88
II	80	20	22.60	0.86
	100	0	22.30	0.84
	0	100	22.20	1.00
	20	80	21.80	0.96
	40	60	21.50	0.92
III	60	40	21.20	0.87
	80	20	20.90	0.84
	100	0	20.70	0.80

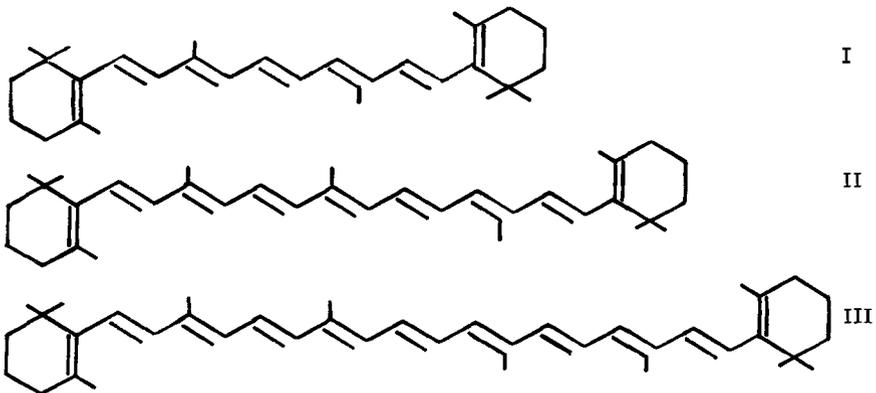


Fig. 5. Polyene mit  $m = 7, 9$  und  $11$  Doppelbindungen.

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 <sub>30</sub> H <sub>44</sub> )	-6.43	-23
II (C <sub>35</sub> H <sub>50</sub> )	-8.52	-16
III (C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> )	-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

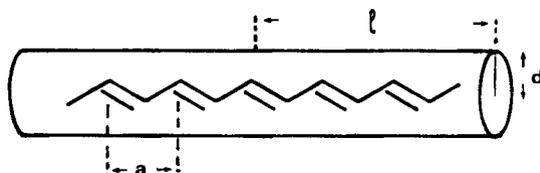


Fig. 6. Wahl der Zylindergeometrie

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  $\delta f_M$  dieses Polyens ausrechnen, und es ist anzunehmen, dass verschiedene Polyene mit demselben  $d$  beschrieben werden dürfen.

Diese Eichung wurde für die Testsubstanz I (C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>) ausgeführt (Tab. 4). Die

Tabelle 4. Nach 1.11 und 1.12 berechnete Energie- und Intensitätsabnahme für das C<sub>30</sub>-Polyen. Die Länge des Modellzylinders beträgt  $l = 11,5 \text{ \AA}$ , der Radius  $d$  wurde zur Eichung variiert.

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

Variation von  $d$  verändert vor allem  $\delta E_M$ , 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  $\mu_M$  beschrieben, welches in der Zylindermitte lag. Dieses  $\mu_M$  soll nun auf die  $m$  Doppelbindungen eines Polyens verteilt werden. Da ein einfacher Zusammenhang zwischen  $m$  und dem Gesamtmoment  $\mu_M$  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  $\mu_M$  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).

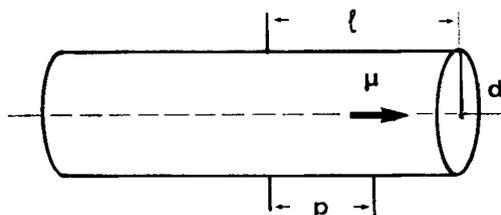


Fig. 7. Zylindermodell für einen verschobenen Dipol  $\mu$ .

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  $\mu$  mit  $I_1(l, d, p)$ , dann ist aus geometrischen Gründen die folgende Beziehung ersichtlich:

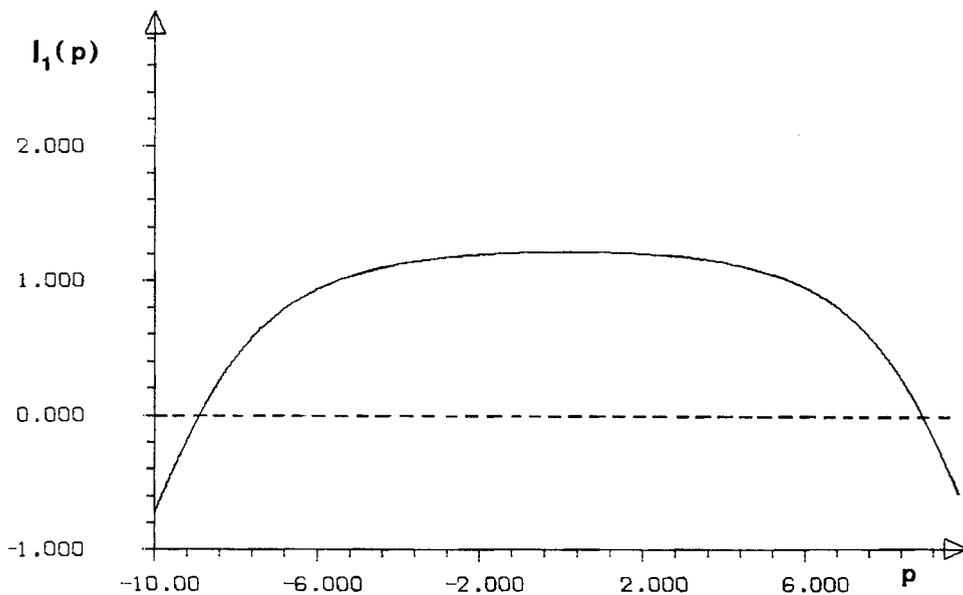
$$I_1(l, d, p) = \frac{I_1(l - p, d) + I_1(l + p, d)}{2} \quad (3.3)$$

und entsprechend für  $I_2$ .

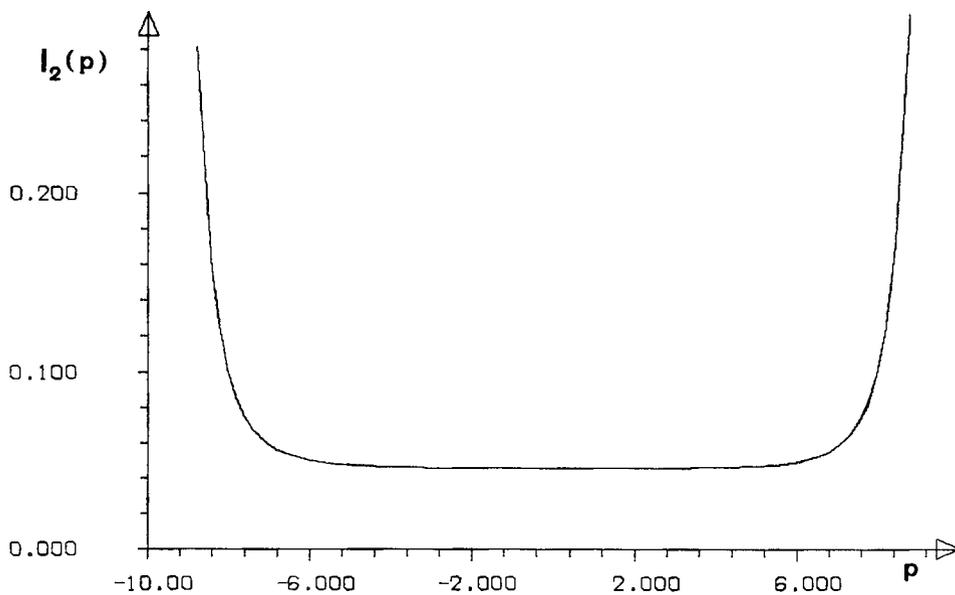
Fig. 8 zeigt, dass  $I_1(l, d, p)$  bei festem  $l$  und  $d$  gegen die Zylinderenden hin das Vorzeichen wechselt und auf einen konstanten Wert absinkt, während aber  $I_2(l, d, p)$  asymptotisch anwächst. Davon werden vor allem die an den Enden liegenden Doppelbindungen des Polyenmodells betroffen.

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,  $\mu_M$  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].  $\mu_M$  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]	$\mu_M$ [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  $\delta f_M$  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  $\delta E_M$  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  $\delta E_M$  und  $\delta f_M$  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  $\delta f_M$  und  $\delta E_M$  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).

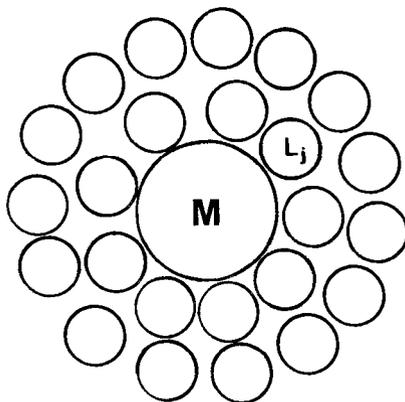


Fig. 9. Anordnung der Lösungsmittelmolekeln in Schalen um  $M$

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  $\mu_{L_j}$  zugeordnet, wobei jede Raumrichtung von  $\mu_{L_j}$  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  $\Phi_M$  und  $\Phi_{L_j}$  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  $\Phi_M$  und  $\Phi_{L_j}$  nicht über-

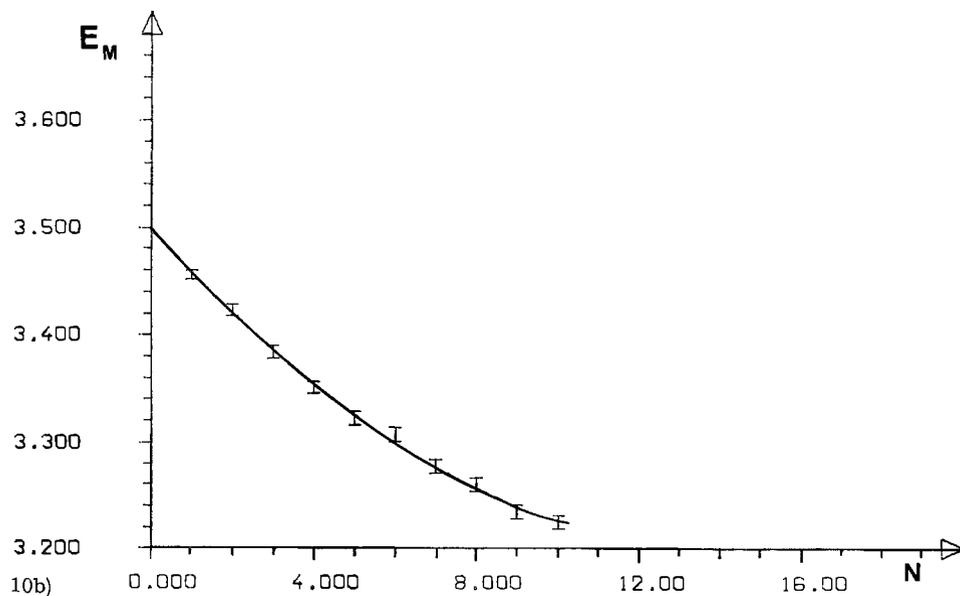
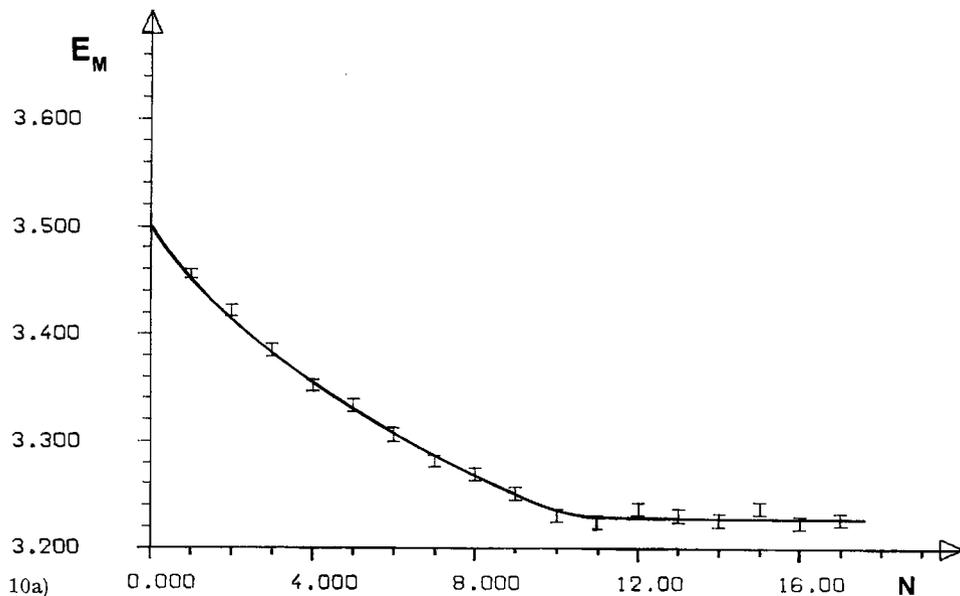


Fig. 10. a) Energieverschiebung, verursacht durch die Wechselwirkung einer gelösten Molekel mit  $N$  Lösungsmittelmolekeln der nächsten Umgebung. Die für das Simulationsprogramm im Kugelmodell verwendeten Parameter betragen:

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

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

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  $\Phi_{L_j}$  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  $\Psi_{\Gamma}$  werden nur einfach angeregte Konfigurationen  $\Psi_A$  und  $\Psi_{\lambda_j}$  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  $\sim \kappa^2 / (E_L + E_M)$  und fällt für die meisten Anregungsenergien  $E_L$  und  $E_M$  gegen  $\sim \kappa^2 / (E_L - E_M)$  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  $\Psi_{\Gamma}$  unverändert, und nur  $\Psi_A$  und  $\Psi_{\lambda_j}$  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  $\epsilon_{ex}$  und den dazugehörigen Eigenvektor ( $c_0, c_1, c_2 \dots c_N$ ) zu erhalten. Das Übergangsmoment  $\mu_{ex}$  und die Oszillatorstärke  $f_{ex}$  des Excitons kann daraus abgeleitet werden.

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

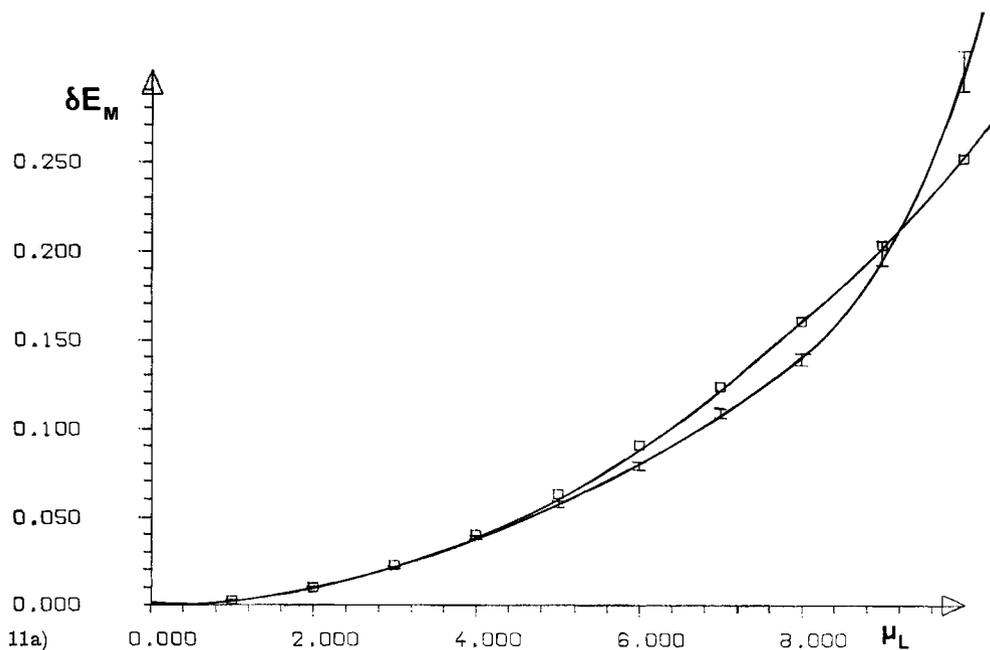
$$f_{\text{ex}} = \frac{2}{3} \varepsilon_{\text{ex}} |\mu_{\text{ex}}|^2 \quad (4.7)$$

Die Aufgabe des Computerprogramms besteht nun darin, die Werte von  $\varepsilon_{\text{ex}}$ ,  $\mu_{\text{ex}}$  und  $f_{\text{ex}}$  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  $\sim 100$ ) sind die einzelnen  $\varepsilon_{\text{ex}}^i$ ,  $\mu_{\text{ex}}^i$  und  $f_{\text{ex}}^i$  annähernd normal verteilt. Indem man daraus die Mittelwerte bestimmt, lassen sich die Abweichungen  $\delta E_{\text{M}}$ ,  $\delta \mu_{\text{M}}$  und  $\delta f_{\text{M}}$  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  $E_{\text{M}}$  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



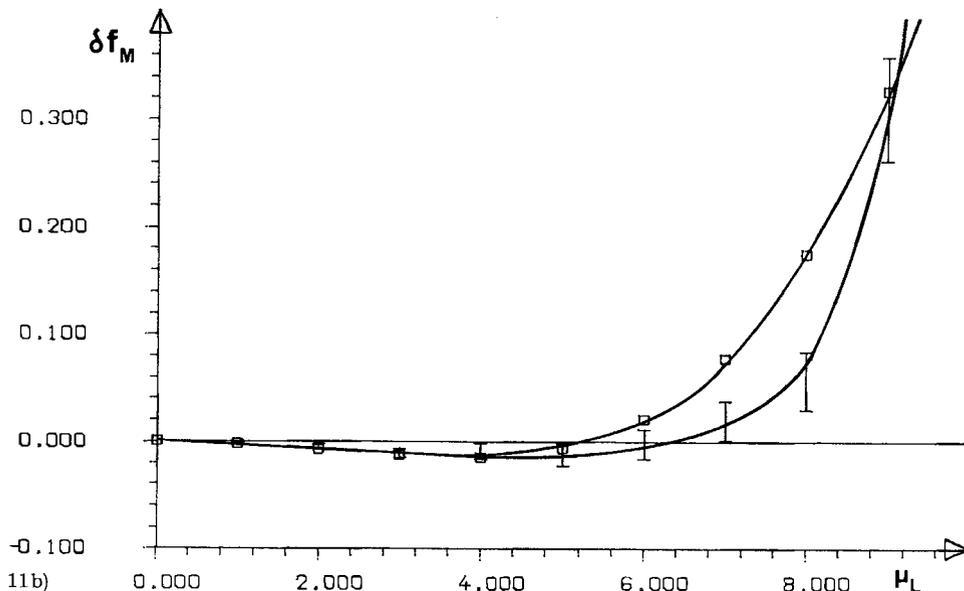


Fig. 11. a) Vergleich zwischen Störungsrechnung (□) und Simulationsprogramm (○) im Kugelmodell. Die Energieverschiebung  $\delta E_M$  ist mit beiden Methoden für die folgenden Parameter bestimmt worden:

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

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

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

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

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  $\mu_L$ , ausgehend vom Wert Null, sukzessive anwachsen, so können die Unterschiede der beiden Berechnungsarten verfolgt werden. In Fig. 11 ist  $\delta E_M$  resp.  $\delta f_M$  aus einer solchen Vergleichsserie dargestellt. Die beiden Diagramme zeigen deutlich, wie bei wachsendem  $\mu_L$  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  $\mu_L$  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  $\mu_L$  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).