

## Zur Analyse von Bandenspektren

Von

**G. Derflinger\*** und **H. Lischka**

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

*(Eingegangen am 4. April 1968)*

Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, Systeme von einander überlappenden Banden in ihre Bestandteile aufzulösen und so deren Lagen, Breiten und Oszillatorenstärken anzugeben. Ein entsprechendes Computerprogramm in FORTRAN IV wurde entwickelt. Mit Hilfe des zweiten Differentialquotienten der Absorptionskurve erkennt das Programm die Anzahl der Banden und berechnet Anfangswerte der Parameter, die durch das im Anschluß durchgeführte Iterationsverfahren nach der Methode der kleinsten Quadrate verbessert werden. Als Modell für die Banden kann hierbei die Gauß- oder Lorentzgestalt gewählt werden. Als Beispiel wird die Auflösung einiger UV-Spektren gezeigt.

A method allowing the resolution of systems of overlapping bands into their components is described, which permits determination of positions, widths and oscillator strengths. An appropriate FORTRAN IV computer program was developed. By means of the second derivative of the absorption curve the program detects the number of bands and computes initial values for the parameters, which are improved by an iterative least-squares procedure. Gaussian or Lorentzian shapes can be chosen as models for the bands. As an example, the resolution of some ultra-violet spectra is shown.

### Einleitung

Bei der Interpretation von Absorptionsspektren und insbesondere bei der Zuordnung von beobachteten Übergängen zu theoretisch berechneten treten infolge von Überlappungen der Banden oft größere Schwierigkeiten

---

\* Z. Z.: Statistisches Institut der Universität Wien.

auf. Es ist häufig nicht möglich, aus den Spektren die genaue Lage der Banden zu entnehmen; die Oszillatorenstärken können in vielen Fällen mit einfachen Mitteln auch nicht annähernd abgeschätzt werden. Da die uns aus der Literatur<sup>1-3</sup> bekannten Verfahren zur Bandenanalyse nicht als Grundlage für ein Rechenprogramm zur automatischen Auflösung von Spektren benutzt werden konnten, entwickelten wir eine hierfür geeignete Methode. Sie besteht im wesentlichen aus zwei Schritten: Zunächst werden mittels der zweiten Ableitungen die Anzahl der Banden sowie Näherungswerte ihrer Parameter (Bandenschwerpunkt  $\lambda_0$ , Halbwertsbreite  $w$  und Bandenhöhe  $\varepsilon_0$ ) berechnet. Anschließend werden diese in einem Iterationsverfahren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verbessert.

### Die Modelle für die Bandengestalt

Es ist — speziell, was die uns besonders interessierenden UV-Spektren von Lösungen betrifft — vielfach nicht möglich, die Gestalt der Banden auf Grund theoretischer Überlegungen vorherzusagen, denn zu viele Einflüsse, wie z. B. die Rotations- und Schwingungsübergänge, die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, aber auch das Auflösungsvermögen des Spektroskops, spielen hier eine Rolle. Die Erfahrung zeigte, daß Gaußkurven und Lorentzkurven der Bandengestalt am nächsten kommen<sup>4</sup>. Unser Programm gestattet die wahlweise Verwendung der vier Bandenmodelle:

#### 1. Gaußkurve in $\lambda$ (Wellenlänge)

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-(\lambda - \lambda_0)^2/b^2}, \quad (1)$$

#### 2. Lorentzkurve in $\lambda$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{1 + (\lambda - \lambda_0)^2/b^2} \quad (2)$$

#### 3. Gaußkurve in $\nu$ (Wellenzahl)

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-(\lambda_0/\lambda - 1)^2/b'^2} = \varepsilon_0 e^{-(\nu - \nu_0)^2/b^2}; \quad b = \frac{10^7 \cdot b'}{\lambda_0} \quad (3)$$

#### 4. Lorentzkurve in $\nu$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{1 + (\lambda_0/\lambda - 1)^2/b'^2} = \frac{\varepsilon_0}{1 + (\nu - \nu_0)^2/b^2}; \quad b = \frac{10^7 \cdot b'}{\lambda_0} \quad (4)$$

<sup>1</sup> C. D. Alway und E. C. Olson, *Anal. Chem.* **32**, 370 (1960).

<sup>2</sup> R. C. Smith, *Rev. Sci. Instr.* **34**, 296 (1963).

<sup>3</sup> J. S. Challice, *Spectrochim. Acta* **20**, 765 (1964).

<sup>4</sup> J. S. Challice und G. M. Clarke, *Spectrochim. Acta* **21**, 791 (1965).

Hierbei bezeichnet  $\lambda$  die Wellenlänge (gemessen in nm),  $\varepsilon$  den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten,  $\varepsilon_0$  seinen Wert an der Stelle des Maximums der isoliert gedachten Bande;  $\nu$  ist die Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu = 10^7/\lambda$ ). Der Parameter  $b$  hängt mit der Halbwertsbreite  $w$  in folgender Weise zusammen:

$$\text{bei Gaußkurve} \quad b = \frac{w}{2\sqrt{\ln 2}} = 0,601 w \quad (5a)$$

$$\text{bei Lorentzkurve} \quad b = \frac{w}{2} \quad (5b)$$

Die Werte  $b$  in den Gln. (1)–(4) sind also zahlenmäßig nicht vergleichbar. Bei Anwendung der Modellannahmen (3) und (4) verzichteten wir darauf, die zur Messung gewählten äquidistanten  $\lambda$ -Werte (Schrittweite  $h = 1$  bzw. 2 nm) in die Wellenzahlen  $\nu$  umzurechnen. Vielmehr legten wir unseren Untersuchungen die links in den Gln. (3) und (4) angegebenen Ausdrücke in  $\lambda$  für  $\varepsilon$  zugrunde.

#### Berechnung der Anzahl der Banden und Abschätzung der Parameter aus der zweiten Ableitung

Die Verwendung von Differentialquotienten bei der Interpretation von Spektren ist nicht neu. Bereits *Alway*<sup>1</sup>, *Smith*<sup>2</sup> sowie *Challice*<sup>3</sup> verwenden die erste bzw. zweite Ableitung, um die Banden genauer lokalisieren zu können. Hierbei scheint die zweite Ableitung vorteilhafter, weil dem Bandenmaximum als Punkt stärkster Krümmung hier wieder ein Extremwert (Minimum) zugeordnet ist, während ihm bei der ersten Ableitung ein Abschnitt größter Steilheit entspricht. Am Beispiel eines auf Grund des Gaußmodelles berechneten Systems aus zwei Banden sind diese Verhältnisse in Abb. 1 dargestellt.

Wie Abb. 1 zeigt, gestattet der zweite Differentialquotient eine bessere Auflösung als das Spektrum selbst (vgl. <sup>3</sup>). Der Schwerpunkt der ersten Bande (bei 250 nm angenommen) wird durch das Minimum der zweiten Ableitung (bei 249,6 nm) wesentlich besser lokalisiert als durch das entsprechende Maximum (bei 255 nm) im Spektrum selbst. Auch der Schwerpunkt der zweiten Bande (bei 290 nm angenommen), die nur als Schulter erkennbar ist, wird durch das entsprechende Minimum des zweiten Differentialquotienten (bei 296,4 nm) noch recht gut angegeben. Allerdings sind wir im Gegensatz zu *Challice* und *Clarke*<sup>5</sup> der Ansicht, daß eine visuelle Betrachtung der zweiten Ableitung hinsichtlich der Anzahl der Banden nicht wesentlich mehr Information bringt als eine Betrachtung

<sup>5</sup> *J. S. Challice* und *G. M. Clarke*, *Spectrochim. Acta* **22**, 63 (1966).

des Spektrums selbst. Wenn wir dennoch die zweite Ableitung verwenden, so deshalb, weil eine Bande, die — wie an Abb. 1 gezeigt — im Spektrum selbst bloß durch eine Inflexion erkennbar ist, im zweiten Differentialquotient ein Minimum verursacht. Damit wird das Erkennen einer Inflexion auf die Feststellung eines Extremwertes zurückgeführt, wofür

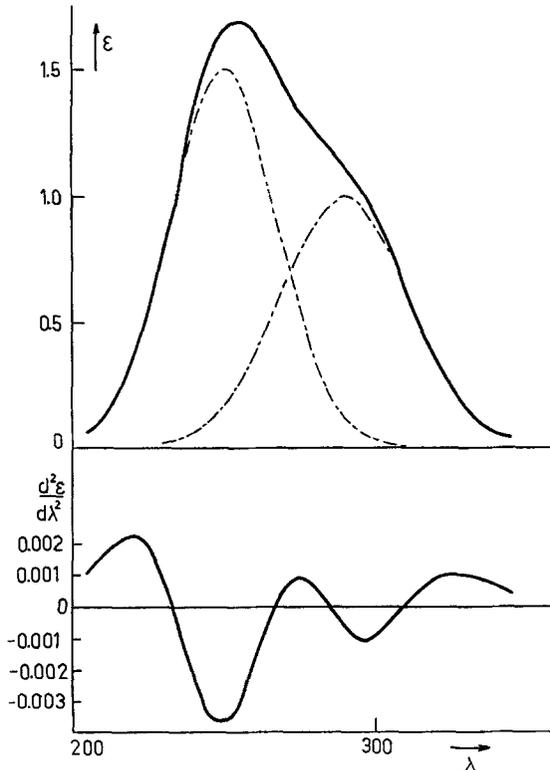


Abb. 1. Modell-Spektrum aus zwei überlappenden Gaußbanden und zweiter Differentialquotient

ein einfacherer Algorithmus formuliert werden kann. Dadurch wird auf einfache Weise ermöglicht, daß unser Programm von sich aus erkennen kann, wo sich eine Bande befindet.

Das Programm für die numerische Berechnung des zweiten Differentialquotienten ist so ausgelegt, daß die Extinktionskoeffizienten für äquidistante Werte  $\lambda_i$  ( $i = 1, 2 \dots n$ ),  $\lambda_{i+1} = \lambda_i + h$  der Wellenlänge\* verarbeitet werden. Den Wert der zweiten Ableitung  $(d^2 \varepsilon / d \lambda^2)_i \equiv \varepsilon''_i$  an

\* Es ist auch möglich, das Programm so zu justieren, daß  $\varepsilon$  in äquidistanten Schritten der Wellenzahl  $\nu$  angegeben werden kann.

einer Stelle  $\lambda_i$  berechnen wir, indem wir durch die  $2k + 1$ -Punkte des Spektrums

$$\lambda_{i-mk}, \dots, \lambda_{i-m}, \lambda_i, \lambda_{i+m}, \dots, \lambda_{i+mk}; \quad \begin{matrix} k = 1, 2, 3, \dots \\ m = 1, 2, 3, \dots \end{matrix}$$

ein Ausgleichspolynom  $r$ -ter Ordnung

$$\varepsilon_i = \sum_{\nu=0}^r a_\nu (\lambda - \lambda_i)^\nu, \quad 2 \leq r \leq 2k \tag{6}$$

legen. Für  $\varepsilon_i''$  kann man dann ganz allgemein anschreiben

$$\varepsilon_i'' = \frac{1}{B_{kr}(m\hbar)^2} \sum_{l=-k}^k A_{lkr} \varepsilon_{i+ml}. \tag{7}$$

Die nach der Methode der kleinsten Quadrate leicht berechenbaren Koeffizienten  $A_{lkr}$  und  $B_{kr}$  sind in Tab. 1 für einige  $k$  und  $r$  angegeben.

Tabelle 1. Die Koeffizienten  $A_{lkr}$  und  $B_{kr}$  zur Berechnung des zweiten Differentialquotienten nach Gl. (7).

Methode Nr	$k$	$r$	$A_{lkr}$								$B_{kr}$		
			$l = -4$	$-3$	$-2$	$-1$	$0$	$1$	$2$	$3$		$4$	
1	1	2,3				1	-2	1					1
2	2	2,3			2	-1	-2	-1	2				7
3	2	4,5			-1	16	-30	16	-1				12
4	3	2,3		5	0	-3	-4	-3	0	5			42
5	3	4,5		-13	67	-19	-70	-19	67	-13			132
6	4	2,3	28	7	-8	-17	-20	-17	-8	7	28		462
7	4	4,5	-1386	4081	1661	-2321	-4070	-2321	1661	4081	-1386		18876

Tab. 1 zeigt, daß eine Vergrößerung des Grades des Polynoms um Eins von Gerade auf Ungerade keine Änderung bringt. Verwendet man nur drei Punkte ( $k = 1$ ), so empfiehlt es sich,  $m > 1$  zu wählen, weil sonst die Ableseungenauigkeit zu stark ins Gewicht fällt. Es werden also dann nicht drei benachbarte Punkte  $\lambda_{i-1}, \lambda_i, \lambda_{i+1}$ , sondern die Stellen  $\lambda_{i-m}, \lambda_i, \lambda_{i+m}$  (mit  $m > 1$ ) herangezogen. Zweckmäßiger ist es jedoch, mit  $k \geq 2$  zu arbeiten. Bei den von uns untersuchten UV-Spektren ( $\hbar = 1$  bzw. 2 nm) fanden wir Methode 2 mit  $m = 2$  und Methode 6 mit  $m = 1$  am günstigsten. Zur Illustration seien die Ergebnisse der letzteren Methode für das UV-Spektrum des Benzylidenindan-1,3-dions<sup>6</sup>, welches eine deutliche Schwingungsaufspaltung zeigt, in Abb. 2 angegeben.

Das Aufsuchen der Minima der zweiten Ableitung, die den Maxima der Einzelbanden entsprechen, muß wegen der Meßfehler mit einiger Vor-

<sup>6</sup> P. Schuster, Dissertation, Univ. Wien 1966.

sicht durchgeführt werden. Hierbei spielen nur die zufälligen Fehler (insbesondere Ablesefehler), nicht jedoch die systematischen Meßfehler eine wesentliche Rolle, denn diese können innerhalb des kleinen Intervalls, das für die Berechnung eines  $\epsilon_i''$  herangezogen wird, als konstant voraus-

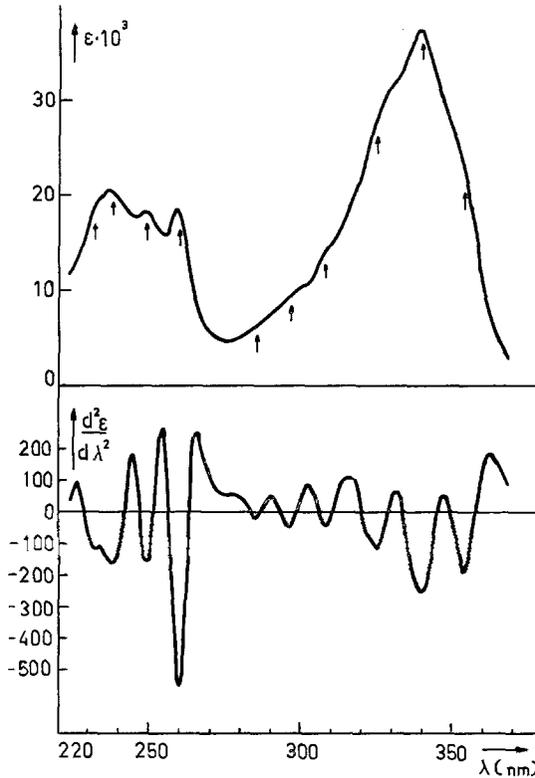


Abb. 2. UV-Spektrum des Benzyliden-1,3-indandions in Hexan und zweite Ableitung. Die durch die Minima der zweiten Ableitung lokalisierten Lagen der Übergänge sind mit einem Pfeil bezeichnet ( $h = 1$  nm,  $k = 4$ ,  $m = 1$ )

gesetzt werden. Zwei Minima  $\epsilon_i''$  und  $\epsilon_j''$  mit  $\epsilon_i'' \leq \epsilon_j''$  werden nur dann als zwei verschiedenen Banden zugeordnet angenommen, wenn zwischen ihnen ein Maximum  $\epsilon_i''$  liegt, derart, daß die Differenz  $d = \epsilon_i'' - \epsilon_j''$  eine vorgegebene Schranke  $u$  überschreitet

$$d = (\epsilon_i'' - \epsilon_j'') > u. \quad (8)$$

Die Größe der Schranke  $u$  wird auf Grund der folgenden statistischen Überlegung festgelegt: Ist  $\sigma(\epsilon_i)$  der mittlere Fehler (die Standardabweichung) eines Einzelwertes  $\epsilon_i$ , so erhält man für den nach Gl. (7) berechneten Wert  $\epsilon_i''$  die Standardabweichung  $\sigma(\epsilon_i'')$  zu

$$\sigma(\varepsilon_i'') = \frac{1}{B_{kr}(mh)^2} \sqrt{\sum_{l=-k}^k A_{lkr}^2 \sigma^2(\varepsilon_{i+ml}'')} \quad (9)$$

Da die mittleren Fehler der Einzelwerte als konstant  $\sigma(\varepsilon_i') = \sigma$  angenommen werden können, folgt aus Gl. (9)

$$\sigma(\varepsilon_i'') = \sigma(\varepsilon_j'') = \frac{\sigma}{B_{kr}(mh)^2} \sqrt{\sum_{l=-k}^k A_{lkr}^2} \quad (10)$$

Für die Standardabweichung  $\sigma(d)$  der Differenz  $d$  ergibt sich\*

$$\sigma(d) = \sqrt{\sigma^2(\varepsilon_i'') + \sigma^2(\varepsilon_j'')} = \sqrt{2} \sigma(\varepsilon_i'') \quad (11)$$

Da  $d$  eine Linearkombination einer größeren Zahl von Einzelwerten mit zufälligem Fehler ist, kann unabhängig von der Verteilung der Einzelwerte nach dem zentralen Grenzwertsatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung  $d$  als annähernd normalverteilt angenommen werden. Hieraus folgt, daß  $d$  dann als signifikant von Null verschieden — d. h. nicht auf Grund von zufälligen Fehlern entstanden — betrachtet werden kann, wenn

$$d > f \sigma(d) \quad (12)$$

ist. Der Faktor  $f$  hängt von der vorgegebenen Irrtumswahrscheinlichkeit  $\beta$  ab. Dies ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Ungleichung (12) durch Anhäufung der Meßfehler bei der Berechnung von  $d$  erfüllt wird, obwohl der wahre Wert dieser Differenz Null ist. Wir wählten  $\beta = 0,005$ , woraus aus der Normalverteilung  $f = 2,58$  folgt. Für die in (8) angeführte Schranke  $u$  ergibt sich dann im Hinblick auf die Gln. (10), (11) und die Ungleichung (12)

$$u = \frac{2,58 \sqrt{2} \sigma}{B_{kr}(mh)^2} \sqrt{\sum_{l=-k}^k A_{lkr}^2} \quad (13)$$

Für jede nach der oben beschriebenen Art und Weise festgestellte Bande  $k$  werden rohe Startwerte  $\hat{\lambda}_{0k}$  bzw.  $\hat{\nu}_{0k}$ ,  $\hat{\varepsilon}_{0k}$  und  $\hat{b}_k$  für deren Parameter  $\lambda_{0k}$  bzw.  $\nu_{0k}$ ,  $\varepsilon_{0k}$  und  $b_k$  erhalten, wie folgt: Die Lage des Bandenmaximums  $\hat{\lambda}_{0k}$  bzw.  $\hat{\nu}_{0k}$  ergibt sich direkt. Weiters setzen wir für  $\hat{\varepsilon}_{0k}$  den an der Stelle  $\hat{\lambda}_{0k}$  gemessenen Extinktionskoeffizienten,

$$\hat{\varepsilon}_{0k} = \hat{\varepsilon}(\hat{\lambda}_{0k}) \quad (14)$$

\* Exakt gilt dies nur, wenn zur Berechnung von  $\varepsilon_i''$  nicht Punkte herangezogen werden, die schon zur Berechnung von  $\varepsilon_j''$  verwendet wurden. Diese Forderung ist in der Praxis fast immer erfüllt, weil ja die Stellen  $\lambda_t$  und  $\lambda_j$  meist genügend weit auseinander liegen.

Wenn Überlappung mehrerer Banden vorliegt, ist dieser Wert sicher zu groß, er ist aber zum Start des weiter unten dargestellten Iterationsverfahrens im allgemeinen ausreichend. Auch bei der Vorgabe des Startwertes  $\hat{b}_k$  liegt wieder die Annahme zugrunde, daß an der Stelle  $\hat{\lambda}_{0k}$  der Einfluß der übrigen Banden gegenüber dem der  $k$ -ten Bande vernachlässigt werden kann. Dies ist praktisch nie der Fall (sonst wäre keine Bandenanalyse notwendig), doch erfüllen die so erhaltenen Anfangswerte ihren Zweck. Sowohl für eine isolierte Gaußkurve in  $\lambda$  [vgl. Gl. (1)] als auch für eine isolierte Lorentzkurve in  $\lambda$  [Gl. (2)] ergibt sich für die zweite Ableitung  $\varepsilon''_{0k}$  an der Stelle  $\lambda_{0k}$

$$\varepsilon''_{0k} = -\frac{2\varepsilon_{0k}}{b_k^2},$$

woraus

$$b_k = \sqrt{-\frac{2\varepsilon_{0k}}{\varepsilon''_{0k}}} \quad (15)$$

folgt. Auch für die beiden anderen in Gl. (3) bzw. (4) angegebenen Kurvenmodelle erhält man identische Resultate, nämlich

$$b'_k = \frac{1}{\lambda_{0k}} \sqrt{-\frac{2\varepsilon_{0k}}{\varepsilon''_{0k}}}. \quad (16)$$

#### Die Schätzung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate

Da die zu schätzenden Parameter  $\lambda_{0k}$ ,  $\varepsilon_{0k}$  und  $b_k$  ( $k = 1, 2 \dots n$ ) formal in gleicher Weise behandelt werden, wollen wir sie zwecks übersichtlicherer Darstellung des Verfahrens umbenennen in  $p_1, p_2 \dots p_l \dots \dots p_{3n}$ ;  $n$  ist die Anzahl der Banden.

Diese Parameter sind nun so zu wählen, daß die Fehlerquadratsumme

$$Q = \sum_{i=1}^M [\varepsilon_{\text{ber.}}(p_1, p_2 \dots p_{3n}; \lambda_i) - \varepsilon_i]^2 = \text{Min.}! \quad (17)$$

ein Minimum ist.  $M$  ist die Anzahl der Meßpunkte  $\lambda_i$  ( $i = 1, 2 \dots M$ ),  $\varepsilon_i$  ist der bei der Wellenlänge  $\lambda_i$  gemessene Extinktionskoeffizient. Mit  $\varepsilon_{\text{ber.}}(p_1, p_2 \dots p_{3n}; \lambda_i)$  ist der nach der angepaßten Funktion berechnete Extinktionskoeffizient an der Stelle  $\lambda_i$  bezeichnet, er ist eine Summe von  $n$  Ausdrücken, die den Einzelbanden entsprechen. Das Programm ist so gestaltet, daß für eine Analyse nur jeweils eines der vier in den Gln. (1) bis (4) angegebenen Bandenmodelle verwendet werden kann. Das nächst-

liegende wäre, die Parameter  $p_l$  durch Lösung des aus der Forderung (17) folgenden Systems von  $3n$  nicht linearen Gleichungen

$$\frac{\partial Q}{\partial p_l} = 0, \quad l = 1, 2 \dots 3n \quad (18)$$

zu berechnen. Da aber bei derartigen Problemen diese Methode meist versagt\*, wählten wir folgenden Weg, die Lösung iterativ zu bestimmen: In jedem Iterationsschritt wird die in (17) eingehende, bezüglich der Parameter  $p_l$  nichtlineare Funktion  $\varepsilon_{\text{ber}} = \varepsilon_{\text{ber}}(p_1, p_2 \dots p_{3n}; \lambda_i)$  wie folgt linearisiert:

$$\varepsilon_{\text{ber}} = \varepsilon_{\text{ber}}(p_1^{(r)}, p_2^{(r)} \dots p_{3n}^{(r)}; \lambda_i) + \sum_{i=1}^{3n} \left( \frac{\partial \varepsilon_{\text{ber}}}{\partial p_l} \right)_i^{(r)} \cdot (p_l - p_l^{(r)}). \quad (19)$$

Hier ist  $r$  der Iterationsindex, d. h.,  $p_l^{(r)}$  ( $l = 1, 2 \dots 3n$ ) ist der Wert des Parameters  $p_l$  im  $r$ -ten Iterationsschritt; mit  $(\partial \varepsilon / \partial p_l)_i^{(r)}$  ist der erste partielle Differentialquotient an der Stelle  $[p_1^{(r)}, p_2^{(r)} \dots p_{3n}^{(r)}; \lambda_i]$  gemeint.

Unter Verwendung der Abkürzungen

$$\varepsilon_{\text{ber}, i}^{(r)} = \varepsilon_{\text{ber}}(p_1^{(r)}, p_2^{(r)} \dots p_{3n}^{(r)}; \lambda_i) \quad (20)$$

und

$$\Delta p_l^{(r)} = p_l - p_l^{(r)} \quad (21)$$

können wir die Fehlerquadratsumme  $Q$  in Gl. (17) näherungsweise ersetzen durch

$$Q \cong \bar{Q} = \sum_{i=1}^M \left[ \left\{ \sum_{l=1}^{3n} \left( \frac{\partial \varepsilon_{\text{ber}}}{\partial p_l} \right)_i^{(r)} \Delta p_l^{(r)} \right\} + \varepsilon_{\text{ber}, i}^{(r)} - \varepsilon_i \right]^2. \quad (22)$$

Durch Verwendung von  $\bar{Q}$  an Stelle von  $Q$  im Gleichungssystem (18) erhalten wir, da  $\bar{Q}$  eine lineare Funktion der Parameter  $p_l$  ist, folgendes lineare Ausgleichproblem:

$$\frac{\partial \bar{Q}}{\partial p_k} = \frac{\partial \bar{Q}}{\partial \Delta p_k^{(r)}} = 0. \quad (23)$$

Hieraus folgt durch Einsetzen von (22) und Differenzierung nach allen  $\Delta p_k^{(r)}$  ( $k = 1, 2 \dots 3n$ ) das lineare Gleichungssystem

$$\frac{\partial Q}{\partial \Delta p_k^{(r)}} = \sum_{i=1}^M 2 \left[ \sum_{l=1}^{3n} \left( \frac{\partial \varepsilon_{\text{ber}}}{\partial p_l} \right)_i^{(r)} \Delta p_l^{(r)} + \varepsilon_{\text{ber}, i}^{(r)} - \varepsilon_i \right] \left( \frac{\partial \varepsilon_{\text{ber}}}{\partial p_k} \right)_i^{(r)} = 0. \quad (24)$$

$k = 1, 2 \dots 3n$

\* Vgl. hierzu auch die Arbeit von *J. Pitha* und *Jones*<sup>7</sup>, in der ein anderer Weg beschrieben wird, diese Schwierigkeit zu umgehen.

<sup>7</sup> *J. Pitha* und *R. N. Jones*, *Can. J. Chem.* **44**, 3031 (1966).

Eine kleine Umformung ergibt die gewohnte Form:

$$\sum_{i=1}^{3n} \sum_{k=1}^M \left( \frac{\partial \varepsilon_{\text{ber}}}{\partial p_i} \right)_i^{(r)} \left( \frac{\partial \varepsilon_{\text{ber}}}{\partial p_k} \right)_i^{(r)} \Delta p_i^{(r)} = \sum_{i=1}^M \left( \frac{\partial \varepsilon_{\text{ber}}}{\partial p_k} \right)_i^{(r)} (\varepsilon_{\text{ber}, i}^{(r)} - \varepsilon_i). \quad (25)$$

$k = 1, 2, \dots, 3n$

Wegen der Verwendung von  $\bar{Q}$  anstelle von  $Q$  liefert eine Auflösung des Gleichungssystems (25) nach  $\Delta p_i^{(r)}$  nicht die exakten Werte der Parameter, sondern nur bessere Näherungen entsprechend

$$p_i^{(r+1)} = p_i^{(r)} + \Delta p_i^{(r)}. \quad (26)$$

Mit den Werten  $p_i^{(r+1)}$  wird das Verfahren wiederholt. Dieser Cyclus wird abgebrochen, sobald Konvergenz erreicht ist.

Gelegentlich sind die durch einen Iterationsschritt erhaltenen neuen Parameter schlechter als die alten, was sich in einer Erhöhung der Fehlerquadratsumme  $Q$  zeigt. In diesem Fall werden die Korrekturen  $\Delta p_i^{(r)}$ , die zu diesen schlechten Parametern führten, solange halbiert, bis die neue Fehlerquadratsumme kleiner als die alte ist.

### Die Berechnung der Oszillatorenstärken

Die Bandenmaxima ergeben sich direkt aus dem Iterationsverfahren; die Oszillatorenstärken  $f$  müssen hingegen durch Auswertung des Integrals

$$f = 4,315 \cdot 10^{-9} \int_0^{\infty} \varepsilon(\nu) d\nu = 4,315 \cdot 10^{-2} \int_0^{\infty} \varepsilon(\lambda)/\lambda^2 d\lambda \quad (27)$$

berechnet werden. Für  $\varepsilon(\nu)$  wird die dem entsprechenden Modell [Gln. (1) bis (4)] zugrunde gelegte Funktion eingesetzt, deren Parameter durch das Iterationsverfahren abgeschätzt wurden.

Die Auswertung des Integrals (27) sei — für die einzelnen Modelle getrennt — im folgenden dargestellt.

#### Modell 1 (Gaußkurve in $\lambda$ )

Wenn wir, wie in Gl. (27) angegeben, als Integrationsgrenzen Null und Unendlich annehmen, wird dieses Integral wegen des Pols zweiter Ordnung von  $\varepsilon(\lambda)/\lambda^2$  bei Null unendlich.

Wie Abb. 3 deutlich zeigt, ist das dadurch begründet, daß diese Modellannahme nicht im gesamten Bereich vernünftig ist. Für unsere Zwecke genügt es jedoch, zwischen den Grenzen  $\lambda - t$  bis  $\lambda + t$  (vgl. Abb. 3) zu integrieren, wobei  $t$  noch nicht näher festgelegt ist. Zur Auswertung des Integrals

$$f = 4,315 \cdot 10^{-2} \varepsilon_0 \int_{\lambda_0-t}^{\lambda_0+t} (1/\lambda^2) e^{-(\lambda-\lambda_0)^2/b^2} d\lambda \tag{28}$$

führen wir dieses durch die Substitution

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{b}{\sqrt{2}} x \tag{29a}$$

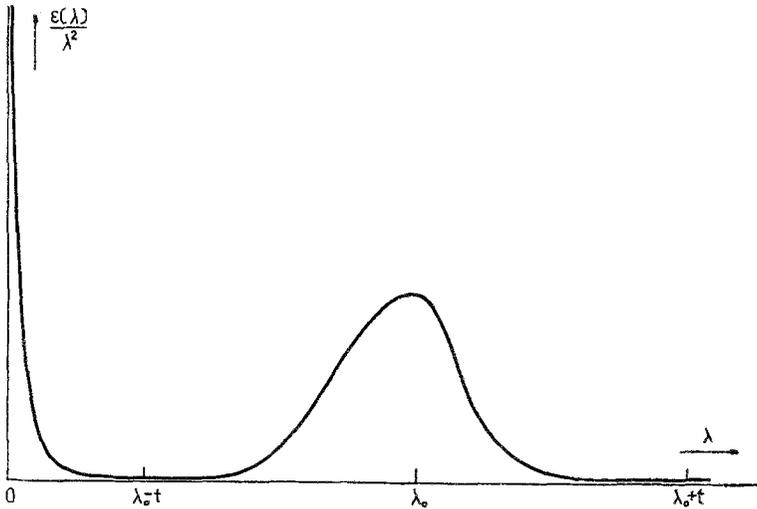


Abb. 3. Integrand  $\varepsilon(\lambda)/\lambda^2$  gegen  $\lambda$

bzw.

$$x = \sqrt{2} \frac{\lambda - \lambda_0}{b} \tag{29b}$$

über in

$$f = 4,315 \cdot 10^{-2} \frac{\varepsilon_0 b}{\lambda_0^2 \sqrt{2}} \int_{-q}^q \frac{1}{(1 + px)^2} e^{-x^2/2} dx, \tag{30}$$

wobei die Abkürzungen

$$p = \frac{b}{\lambda_0 \sqrt{2}}, \quad q = \frac{t \sqrt{2}}{b} \tag{31}$$

verwendet werden. Die im Integranden auftretende Funktion  $1/(1 + px)^2$  wird durch die *Taylorreihe*

$$\begin{aligned} \frac{1}{(1 + px)^2} &= \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j (j + 1) p^j x^j = \\ &= 1 - 2px + 3p^2x^2 - 4p^3x^3 + 5p^4x^4 - 6p^5x^5 \dots \end{aligned} \tag{32}$$

approximiert. Die ersten elf Glieder reichen vollständig für die Beschreibung der Funktion in dem uns interessierenden Bereich (von  $-q$  bis  $q$ ) aus. Durch den Abbruch der *Taylorreihe* verschwindet jedoch auch der Pol bei  $x = -1/p$  bzw.  $\lambda = 0$ . Wir können, wie die Durchrechnung von Beispielen zeigte, nun das Integral (30) über den Bereich von  $-\infty$  bis  $\infty$  erstrecken, ohne einen nennenswerten Fehler zu machen. Somit wird

$$f = 4,315 \cdot 10^{-2} \frac{\varepsilon_0 b}{\lambda_0^2 \sqrt{2}} \sum_{j=0}^{10} (-1)^j (j+1) p^j \int_{-\infty}^{\infty} x^j e^{-x^2/2} dx. \quad (33)$$

Die Integrale in (33)

$$A_j = \int_{-\infty}^{\infty} x^j e^{-x^2/2} dx$$

sind auf die  $\Gamma$ -Funktion zurückführbar.

Es gilt:

$$A_{2n+1} = 0$$

$$A_0 = \sqrt{2\pi}$$

$$A_{2n+2} = (2n+1) A_{2n} = \frac{(2n+2)!}{2^{n+1} (n+1)!} \sqrt{2\pi}$$

$$n = 0, 1, 2 \dots$$

Die endgültige Formel, nach der  $f$  berechnet wird, ist also

$$f = 4,315 \cdot 10^{-2} \frac{\varepsilon_0 b \sqrt{\pi}}{\lambda_0^2} (1 + 3p^2 + 5 \cdot 3p^4 + 7 \cdot 5 \cdot 3p^6 + 9 \cdot 7 \cdot 5 \cdot 3p^8 + \\ + 11 \cdot 9 \cdot 7 \cdot 5 \cdot 3p^{10}) \quad (34)$$

### Modell 2 (Lorentzkurve in $\lambda$ )

Auch hier wird das Integral (27) aus demselben Grund wie bei Modell 1 unendlich. Die Integration zwischen den Grenzen  $\lambda_0 - t$  und  $\lambda_0 + t$  ist — obwohl elementar durchführbar — nicht sinnvoll, da das Integral dann in jedem Bereich relativ stark von  $t$  abhängt. Der tiefere Grund hierfür ist, daß beim Lorentz-Modell bei Entfernung vom Bandenmittelpunkt der Extinktionswert nicht so stark gegen Null strebt wie beim Gauß-Modell. Das Modell 2 ist somit für die Abschätzung der Oszillatorenstärken nicht geeignet.

*Modell 3 (Gaußkurve in  $\nu$ )*

Hier kann praktisch ohne Fehler die untere Integrationsgrenze  $-\infty$  gesetzt werden, so daß

$$\begin{aligned} f &= 4,315 \cdot 10^{-9} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(\nu) d\nu = 4,315 \cdot 10^{-9} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\nu-\nu_0)^2/b^2} d\nu = \\ &= 4,315 \cdot 10^{-2} \frac{\varepsilon_0 b' \sqrt{\pi}}{\lambda_0}. \end{aligned} \quad (35)$$

*Modell 4 (Lorentzkurve in  $\nu$ )*

Hier ergibt sich

$$\begin{aligned} f &= 4,315 \cdot 10^{-9} \int_0^{\infty} \varepsilon(\nu) d\nu = 4,315 \cdot 10^{-9} \varepsilon_0 \int_0^{\infty} \frac{d\nu}{1 + (\nu - \nu_0)^2/b^2} = \\ &= 4,315 \cdot 10^{-2} \frac{\varepsilon_0 b'}{\lambda_0} (\pi/2 + \operatorname{arctg} 1/b'). \end{aligned} \quad (36)$$

Der Zusammenhang zwischen den in den Gln. (35) und (36) vorkommenden Parametern  $b'$  und  $b$  ist in (3) bzw. (4) angegeben.

## Anwendungsbeispiele

Abb. 4 und Tab. 2 zeigen die Analyse der UV-Spektren des 4-Amino-2-hydroxybenzoesäuremethylesters und des 2,4-Dihydropyrimidins<sup>8</sup>, die als typische Beispiele für die Fälle ausgewählt wurden, wo die Analyse vom Programm vollautomatisch ohne weiteres Eingreifen durchgeführt werden konnte. Außer den Extinktionskoeffizienten selbst sind hier keine weiteren Angaben notwendig.

Das Programm bietet jedoch auch die Möglichkeit, dem Iterationsverfahren zusätzlich Banden an beliebigen Stellen vorzugeben, die durch die Methode der zweiten Ableitung nicht erkannt werden.

Ein Vergleich der vier verwendeten Modelle zeigt, daß UV-Spektren — sofern für jeden Elektronenübergang nur eine Bande angesetzt wird — im allgemeinen mit Gaußkurven in  $\lambda$  am besten angepaßt werden können. Dies bedeutet, daß — in der  $\nu$ -Skala betrachtet — die Banden eine leichte Asymmetrie zeigen (stärkerer Abfall gegen kleine Werte der Wellenzahl  $\nu$ ), welche durch eine mäßige Bindungslockerung im angeregten

<sup>8</sup> L. Löng, Absorptionsspectra in the ultraviolet and visible region, Akademiai Kiado, Budapest 1959.

Zustand erklärt wird. Beim Übergang auf die  $\lambda$ -Skala wird diese Asymmetrie nun weitgehend kompensiert.

Bei Auftreten einer Schwingungsaufspaltung (wie etwa bei dem UV-Spektrum des Benzylidenindan-1,3-dions, Abb. 2), kann zwar die Lage

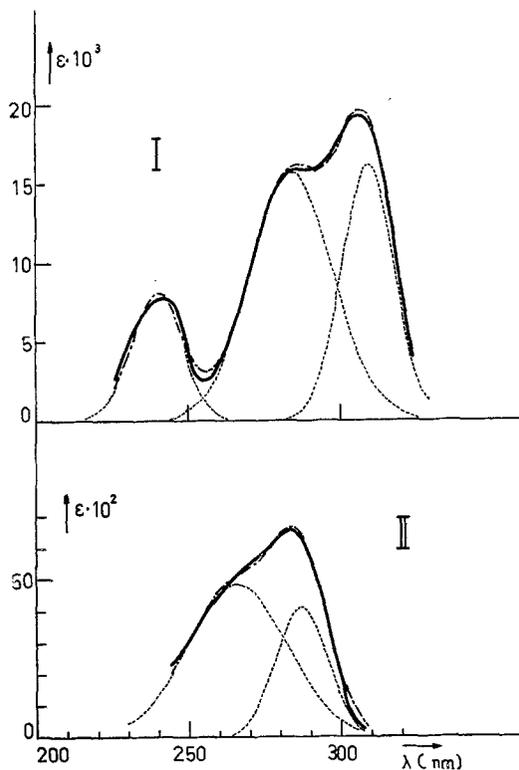


Abb. 4. Spektren des 4-Amino-2-hydroxybenzoesäuremethylesters (I) und des 2,4-Dihydropyrimidins (II) in Äthanol. — exper. Kurve; — — — — Anpassung nach Modell 1 [Gaußkurve in  $\lambda$ , Gl. (1)]; - - - - - berechnete Einzelbanden

der einzelnen Schwingungsbanden durch die Methode der zweiten Ableitung gut abgeschätzt werden; was jedoch die restlichen Parameter (Bandenbreite, Oszillatorenstärke) betrifft, so versagt das hier beschriebene Iterationsverfahren in vielen Fällen, weil einerseits wegen der im allgemeinen sehr starken Überlappung die Startwerte nicht genau genug angegeben werden können und andererseits allzuvielen Parameter abzuschätzen sind. Die Zahl dieser Parameter kann dadurch reduziert werden, daß man in das Modell die Äquidistanz der Schwingungsbanden, die einem Elektronenübergang zugehören, als einschränkende Nebenbedin-

Tabelle 2. Die auf Grund des Modells 1 erhaltenen Parameter und Oszillatorenstärken der Einzelbanden

Spektrum	Einzelbande	Bandenschwerpunkt	Extinktionskoeffizient im Bandenmaximum	Halbwertsbreite	Oszillatorenstärke
	$i$	$\lambda_{0i}$ (nm)	$\varepsilon_{0i}$ ( $\text{mol}^{-1} \text{l cm}^{-1}$ )	$w_i = 1,665 \cdot b_i$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$f_i$
4-Amino- 2-hydroxy benzoesäure- methylester	1	239,8	7968	20,20	0,129
	2	284,6	15765	32,24	0,290
	3	309,5	16339	20,86	0,164
2,4-Dihydroxy- pyrimidin	1	266,1	4904	39,04	0,126
	2	287,3	4193	20,06	0,0482

gung einführt. Ein Verfahren, welches dies berücksichtigt und welches außerdem eine adäquate Methode zum Abschätzen der Startparameter verwendet, wird zur Zeit erprobt.

Wir danken dem Vorstand des Institutes für Theoretische Chemie, Herrn Prof. Dr. *O. E. Polansky*, für die vielen anregenden Diskussionen und für die Durchsicht des Manuskriptes. Den Vorständen des Institutes für Statistik der Universität Wien und des Institutes für Numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien, den Herren Prof. Dr. *S. Sagoroff* und Prof. Dr. *H. Stetter* danken wir für die Bereitstellung von Rechenzeit auf den Rechenanlagen der Universität Wien (Burroughs 205) bzw. der Technischen Hochschule Wien (IBM 7040).