

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule Hannover

## Zur Lage, Intensität und Polarisation der Elektronenübergänge im Stilben

Von

**H.-H. PERKAMPUS**

Mit Hilfe des verzweigten Elektronengasmodells werden für Stilben die Elektronenübergänge, ihre Polarisation und die zugehörigen Oszillatorenstärken berechnet. Die Ergebnisse bestärken die Annahme, daß die langwellige Bande des Stilbenspektrums durch die Überlagerung zweier Banden unterschiedlicher Intensität zu erklären ist. Die berechneten Oszillatorenstärken stimmen mit den experimentellen Werten gut überein, was besonders für die trans- und cis-Konfiguration gilt. Die theoretisch gefolgerte Polarisation des Elektronenüberganges der langwelligen Bande in der Längsrichtung des Moleküls steht in Einklang mit experimentellen Befunden.

The electron transitions in the stilbene molecule, their polarizations and oscillator-strengths are calculated by means of the electron-gas model with ramification. The results confirm the supposition, that the first band of the stilbene-spectrum is a superposition of two bands of different intensity. The calculated oscillator-strengths agree well with the experimental values, especially for the trans- and cis-configuration. The theoretical polarization of the first electron transition in the long axis of the molecule agrees with the experimental results.

A l'aide du modèle du gaz électronique ramifié les transitions électroniques, leurs polarisations et leurs forces oscillatrices sont calculées pour le stilbène. Les résultats confirment la supposition, que la première bande d'absorption est à expliquer par une superposition de deux bandes à intensités différentes. Les forces oscillatrices calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, spécialement pour les configurations trans et cis. La polarisation théorique de la première bande d'absorption s'accorde bien avec les résultats expérimentaux.

### Einleitung

Im Zusammenhang mit der Photochemie des trans-Stilbens, die in jüngster Zeit von STEGEMEYER [22—25] und anderen Autoren [4, 19] erneut behandelt wurde, sind einige Fragen bezüglich des Absorptionsspektrums dieser Verbindung nicht völlig geklärt. Dies gilt für die Zuordnung, die Polarisation und die Intensität der Elektronenübergänge. Aus diesem Grunde werden einige Berechnungen mit Hilfe des verzweigten Elektronengasmodells mitgeteilt, die dazu beitragen sollen, diese Fragen zu diskutieren. Berechnungen nach diesem Modell liegen bereits von RÜDENBERG [16], SCHERR [18] und BAN [1] vor. Da jedoch in diesen Arbeiten keine Zuordnung vorgenommen wurde, und in der letztgenannten Arbeit beim Vergleich des berechneten langwelligsten Überganges mit dem experimentellen Wert offenbar ein Irrtum vorliegt, schien es notwendig, in Verbindung mit der Berechnung der Intensität und Polarisation der Elektronenübergänge das Absorptionsspektrum des Stilbens erneut zu diskutieren.

### 1. Das Absorptionsspektrum des Stilbens nach dem verzweigten Elektronengasmodell

Fig. 1a zeigt das den Berechnungen zugrunde gelegte Molekülmodell, in dem die trans- bzw. die cis-Konfiguration zunächst nicht berücksichtigt ist. Von H. KUHN [6] wurde für dieses Modell das Termschema des Stilben-di-natriums vor längerer Zeit berechnet. Fig. 2 zeigt dieses Termschema, das im Gegensatz zum Stilben-di-natrium nur mit den sieben  $\pi$ -Elektronenpaaren des Stilbens zu besetzen ist. Danach entspricht der langwelligste Übergang dem Übergang eines Elektrons vom höchsten besetzten Term  $\mu_{13}$  zum niedrigsten unbesetzten Term  $\mu_{23}$ . Mit

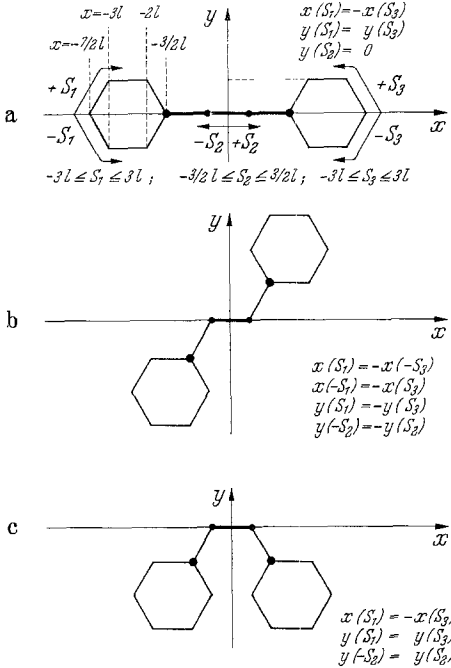


Fig. 1

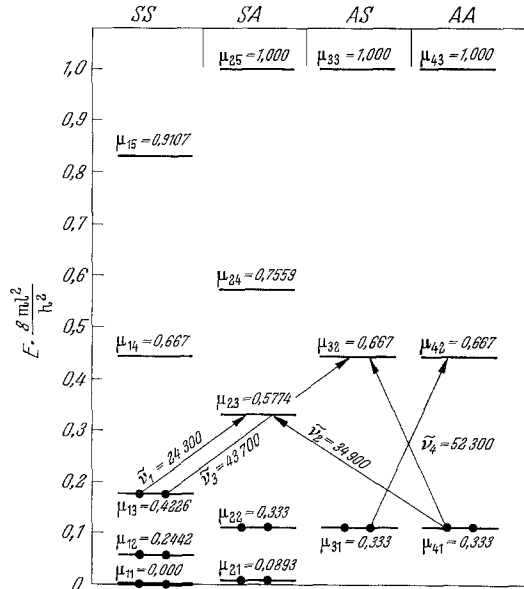


Fig. 2

Fig. 1. Molekülmodell des Stilbens. a gestrecktes Modell. Wege des Elektronengases und Koordinaten. b trans-Konfiguration und Beziehungen zwischen den Wegen des Elektronengases und den Koordinaten. c cis-Konfiguration und Beziehungen zwischen den Wegen des Elektronengases und den Koordinaten

Fig. 2. Termschema des Stilbenmoleküls nach Berechnungen von H. KUHN für das Stilben-di-natrium [6]. Angaben der Übergänge in  $\text{cm}^{-1}$

den zugehörigen, in Fig. 2 mit eingetragenen Zahlenwerten ergibt sich nach den bekannten Gesetzmäßigkeiten [6, 9]:

$$\lambda_1 = 4120 \text{ \AA}, \text{ entsprechend } \tilde{\nu}_1 = 24300 \text{ cm}^{-1}.$$

Der nächste Übergang erfolgt von  $\mu_{41}$  nach  $\mu_{23}$  und liefert den Wert:

$$\lambda_2 = 2865 \text{ \AA}, \text{ entsprechend } \tilde{\nu}_2 = 34900 \text{ cm}^{-1}.$$

Analog ergeben sich, wie aus Fig. 2 zu entnehmen ist:

$$\lambda_3 = 2385 \text{ \AA}, \text{ entsprechend } \tilde{\nu}_3 = 43700 \text{ cm}^{-1},$$

$$\lambda_4 = 1915 \text{ \AA}, \text{ entsprechend } \tilde{\nu}_4 = 52300 \text{ cm}^{-1}.$$

Aus dem Absorptionsspektrum des trans-Stilbens [21] ergibt sich der 0-0-Übergang der langwelligsten Absorptionsbande zu  $\tilde{\nu}_{0-0} = 31350 \text{ cm}^{-1}$  in n-Hexan. Obwohl

dieser Wert mit dem zweiten der berechneten Übergänge besser übereinstimmt, muß trotzdem der berechnete Wert für  $\tilde{\nu}_1$  mit  $24300 \text{ cm}^{-1}$  diesem experimentellen Wert zugeordnet werden, wie sich aus der Berechnung der Intensität und Polarisation zweifelsfrei ergibt. Ferner ist beim Vergleich einer nach diesem Modell sowie nach der *LCAO-MO*-Methode berechneten Anregungsenergie mit dem experimentellen Wert zu berücksichtigen, daß der berechnete Wert einen Mittelwert zwischen Singulett-Singulett und Singulett-Triplett-Anregungsenergie darstellt [17]. Mit den Werten für die Singulett-Triplett-Absorption des trans-Stilbens nach DYCK und McCLURE [5] sowie STEGEMEYER [22] ergibt sich dieser Mittelwert zu  $\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ , der mit dem berechneten Wert in guter Übereinstimmung steht.

Damit ergibt sich für das Stilben theoretisch ein Vierbandenspektrum. Das in Fig. 3 dargestellte Absorptionsspektrum in *n*-Hexan weist jedoch nur drei Banden auf. Man kann daher annehmen, daß sich die langwellige Bande aus zwei Banden zusammensetzt.

## 2. Polarisation und Oszillatorenstärke der Elektronenübergänge

Die gewonnenen Aussagen können dadurch gestützt werden, daß zu den Anregungsenergien die Polarisation und die Oszillatorenstärke der Elektronenübergänge berechnet werden. Mit Hilfe des verzweigten Elektronengasmodells ist eine derartige Berechnung ohne große Schwierigkeiten durchzuführen [7]. Da sich außerdem früher herausgestellt hatte, daß bei den Aromaten die so berechneten Oszillatorenstärken in guter Übereinstimmung mit dem Experiment stehen [10], schien es daher sinnvoll, analoge Berechnungen für das Stilben durchzuführen.

a) *Lineares Modell, Fig. 1a*. Für diese Berechnungen sind die expliziten Eigenfunktionen der entsprechenden Zustände erforderlich. Mit Hilfe der aus dem Termschema nach KUHN in Fig. 2 zu entnehmenden Energieparameter und den dem Modell zugehörigen, nach ihrer Symmetrie einzuteilenden vier Gruppen von Eigenfunktionen lassen sich mit der Normierungsbedingung für die drei Wege  $s_1$ ,  $s_2$  und  $s_3$  (vgl. Fig. 1a) die Konstanten der Eigenfunktionen berechnen.

Für die drei höchsten besetzten Zustände ergeben sich diese zu:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Term } \mu_{13} = 0,4226 & \text{Term } \mu_{31} = 0,333 \\
 \psi_{s_1} = \frac{0,343}{\sqrt{l}} \cdot \cos \mu_{13}\pi \frac{s_1}{l} & \psi_{s_1} = \frac{1}{\sqrt{6}l} \cdot \sin \mu_{31}\pi \frac{s_1}{l} \\
 \psi_{s_2} = \frac{0,560}{\sqrt{l}} \cdot \cos \mu_{13}\pi \frac{s_2}{l} & \psi_{s_2} = 0 \\
 \psi_{s_3} = \frac{0,343}{\sqrt{l}} \cdot \cos \mu_{13}\pi \frac{s_3}{l} & \psi_{s_3} = \frac{1}{\sqrt{6}l} \cdot \sin \mu_{31}\pi \frac{s_3}{l}
 \end{array} \quad (1) \qquad (2)$$

Term  $\mu_{41} = 0,333$

$$\begin{array}{l}
 \psi_{s_1} = \frac{1}{\sqrt{6}l} \cdot \sin \mu_{41}\pi \frac{s_1}{l} \\
 \psi_{s_2} = 0 \\
 \psi_{s_3} = -\frac{1}{\sqrt{6}l} \cdot \sin \mu_{41}\pi \frac{s_3}{l}
 \end{array} \quad (3)$$

Entsprechend lauten die Eigenfunktionen der niedrigsten unbesetzten Zustände:

$$\begin{aligned} \text{Term } \mu_{23} &= 0,5774 & \text{Term } \mu_{32} &= 0,666 \\ \psi_{s_1} &= \frac{0.316}{\sqrt{l}} \cdot \cos \mu_{23} \pi \frac{s_1}{l} & \psi_{s_1} &= \frac{1}{\sqrt{6}l} \cdot \sin \mu_{32} \pi \frac{s_1}{l} \\ \psi_{s_2} &= -\frac{0.516}{\sqrt{l}} \cdot \sin \mu_{23} \pi \frac{s_2}{l} & \psi_{s_2} &= 0 \\ \psi_{s_3} &= -\frac{0.316}{\sqrt{l}} \cdot \cos \mu_{23} \pi \frac{s_3}{l} & \psi_{s_3} &= \frac{1}{\sqrt{6}l} \cdot \sin \mu_{32} \pi \frac{s_3}{l} \end{aligned} \quad (4) \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{Term } \mu_{42} &= 0,666 \\ \psi_{s_1} &= \frac{1}{\sqrt{6}l} \cdot \sin \mu_{42} \pi \frac{s_1}{l} \\ \psi_{s_2} &= 0 \\ \psi_{s_3} &= -\frac{1}{\sqrt{6}l} \cdot \sin \mu_{42} \pi \frac{s_3}{l} \end{aligned} \quad (6)$$

Die Oszillatorenstärke für einen Übergang zwischen den Zuständen  $A$  und  $B$  ist gegeben zu [17]

$$f_{A \rightarrow B} = \frac{8m\pi^2}{3\hbar^2} \cdot \Delta E_{A \rightarrow B} \cdot Q^2 \quad (7)$$

mit

$$Q^2 = X^2 + Y^2 + Z^2. \quad (8)$$

Hierin wird das Übergangsmoment  $Q$  durch die Teilmomente in den Raumrichtungen ausgedrückt. Für diese Teilmomente gilt:

$$X_{A \rightarrow B} = \int_s \psi_A \cdot \psi_B \cdot x(s) ds \quad (9a)$$

und

$$Y_{A \rightarrow B} = \int_s \psi_A \cdot \psi_B \cdot y(s) ds. \quad (9b)$$

Hierbei ist das Koordinatensystem nach Fig. 1a festgelegt, so daß  $Z$  gleich Null ist.

Nach Einsetzen der Eigenfunktionen (1) und (4) in (9a) erhält man für das Teilmoment  $X$  des ersten Überganges:

$$\begin{aligned} X &= \frac{0.343}{\sqrt{l}} \cdot \frac{0.316}{\sqrt{l}} \cdot \int_{s_1} \left( \cos \mu_{13} \pi \frac{s_1}{l} \right) \cdot \left( \cos \mu_{23} \pi \frac{s_1}{l} \right) \cdot x(s_1) \cdot ds_1 \\ &\quad - \frac{0.560}{\sqrt{l}} \cdot \frac{0.516}{\sqrt{l}} \cdot \int_{s_2} \left( \cos \mu_{13} \pi \frac{s_2}{l} \right) \cdot \left( \cos \mu_{23} \pi \frac{s_2}{l} \right) \cdot x(s_2) \cdot ds_2 \\ &\quad - \frac{0.343}{\sqrt{l}} \cdot \frac{0.316}{\sqrt{l}} \cdot \int_{s_3} \left( \cos \mu_{13} \pi \frac{s_3}{l} \right) \cdot \left( \cos \mu_{23} \pi \frac{s_3}{l} \right) \cdot x(s_3) \cdot ds_3. \end{aligned} \quad (10)$$

Für das Teilmoment  $Y$  ergibt sich ein analoger Ausdruck, wenn  $x(s)$  gegen  $y(s)$  ersetzt wird. Aus Fig. 1a ist aber zu ersehen, daß  $x(s_1) = -x(s_3)$ , aber  $y(s_1) = y(s_3)$  und  $y(s_2) = 0$ .

Damit wird aber das Teilmoment  $Y$  Null, während für  $X$  ein von Null verschiedener Wert resultiert. Das bedeutet, daß der erste Übergang in der  $x$ -Richtung, also in der Längsrichtung des Stilbenmoleküls orientiert ist. Zur Ermittlung der Oszillatorenstärke ist der Wert der Integrale (10) zu bestimmen, was im

vorliegenden Falle auf graphischem Wege leicht ausgeführt werden kann. Danach ergibt sich für  $X$  der Zahlenwert:

$$X = 2.08 \cdot 10^{-8} \text{ in cm.}$$

Führt man in (7) die Wellenzahl für  $\Delta E$  ein, so erhält man nach Zusammenfassung aller Konstanten den Ausdruck:

$$f_{\text{theor.}} = 1,085 \cdot 10^{11} \cdot \bar{\nu} \cdot X^2. \quad (11)$$

Mit  $\bar{\nu}_1 = 24300 \text{ cm}^{-1}$  und dem obigen Wert für  $X$  ergibt sich

$$f_{1, \text{theor.}} = 1,14.$$

Die analoge Rechnung für  $\bar{\nu}_2 = 34900 \text{ cm}^{-1}$  liefert unter Berücksichtigung der Funktionen (3) und (4)  $X = 0$ , aber  $Y \neq 0$ . Der zweite Übergang ist damit in der  $y$ -Richtung polarisiert, also nach Fig. 1 a in der kurzen Achse des Moleküls.

Als Zahlenwerte findet man:

$$Y = 0,52 \cdot 10^{-8} \text{ und } f_{2, \text{theor.}} = 0,10.$$

In gleicher Weise läßt sich die Richtung der Übergangsmomente und die Oszillatorenstärke für die beiden verbleibenden Übergänge ermitteln. In Tab. 1 sind die berechneten Werte den experimentellen Werten gegenübergestellt. Dabei wurde der  $f$ -Wert für den vierten Übergang doppelt gerechnet, da der Übergang  $\mu_{41} \rightarrow \mu_{32}$  den gleichen Wert liefert.

b) *trans-Stilben*, Fig. 1b. Der Vergleich der berechneten Oszillatorenstärke für die langwelligste Absorptionsbande mit dem experimentellen Wert zeigt, daß dieser Wert zu hoch ausfällt. Dies liegt daran, daß die Streckung des Moleküls im linearen Modell nicht korrekt ist. Nach Fig. 1 b läßt sich jedoch die *trans*-Konfiguration mit Hilfe der entsprechenden Wegfunktionen ganz analog behandeln.

Tabelle 1. Lage, Intensität und Polarisation der Elektronenübergänge im Stilben. Vergleich der theoretischen und experimentellen Werte.

Zuordnung	$\bar{\nu}_{\text{max}}$ [cm <sup>-1</sup> ]		linear			trans		cis		Polarisation	
	theor.	exp.	$f_{\text{theor.}}$	$f_{\text{theor.}}$	$f_{\text{exp.}}$	$f_{\text{theor.}}$	$f_{\text{exp.}}$	$f_{\text{theor.}}$	$f_{\text{exp.}}$	theor.	exp.
<sup>3</sup> L <sub>a</sub>	24300	17300*	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<sup>1</sup> L <sub>a</sub>		31350	1,14	0,84	0,69	0,45	0,34	<i>x</i>	<i>x</i>		
<sup>1</sup> L <sub>b</sub>	34900	verd.	0,10	—	—	—	—	<i>y</i>	—		
<sup>1</sup> B <sub>b</sub>	43700	45000	0,15	—	0,29	—	0,43	<i>y</i>	—		
<sup>1</sup> B <sub>a</sub>	52300	49450	0,50	—	—	—	—	<i>x</i>	—		

\* Niedrigste Singulett-Triplett-Anregung nach ДУЧК und McCLEURE [5].

Da nach Fig. 1 b nun aber  $y(s_1) = -y(s_3)$ , treten für den ersten Elektronenübergang beide Teilmomente  $X$  und  $Y$  auf. Die Richtung des resultierenden Übergangsmomentes ergibt sich dann bezogen auf die  $x$ -Achse nach:

$$\text{tg } \gamma_x = \frac{Y}{X}. \quad (12)$$

Die graphische Integration der Integrale (10) unter Berücksichtigung der für die *trans*-Konfiguration gültigen Wegfunktionen  $x(s)$  und  $y(s)$  liefert für die beiden Momente die Werte:

$$X = 1,30 \cdot 10^{-8}$$

$$Y = 1,23 \cdot 10^{-8}.$$

Nach (12) ergibt sich damit die Richtung des Übergangsmomentes zu angenähert  $45^\circ$  gegen die  $x$ -Achse geneigt. Damit ist aber auch bei der trans-Konfiguration der erste Elektronenübergang in der Längsrichtung des Moleküls orientiert.

Mit  $Q^2 = X^2 + Y^2$  berechnet sich damit nach (11)

$$f_{1, \text{trans}} = 0,84.$$

Dieser Wert stimmt mit dem experimentellen Wert in Tab. 1 sehr gut überein.

c) *cis*-Stilben, Fig. 1c. Auf Grund dieser guten Übereinstimmung war zu überprüfen, ob dies Modell auch die Oszillatorenstärke für die *cis*-Konfiguration richtig wiedergibt. Da nach Fig. 1c hierbei wieder  $y(s_1) = y(s_3)$  und  $y(-s_2) = y(s_2)$ , ergibt sich das Teilmoment  $Y$  zu Null, während für  $X$  der Wert der trans-Konfiguration resultiert, wie die Integrale (10) wegen  $x(s_1) = -x(s_3)$  sofort erkennen lassen. Damit berechnet sich mit  $X_{\text{cis}} = 1,30 \cdot 10^{-8}$

$$f_{1, \text{cis}} = 0,45 \quad .$$

Auch dieser Wert zeigt mit dem experimentellen Wert in Tab. 1 eine gute Übereinstimmung.

### 3. Diskussion des Absorptionsspektrums des Stilbens

Die vorstehenden Berechnungen ergeben für Stilben ein Vierbandenspektrum. Fig. 3 zeigt jedoch, daß sowohl für die trans- als auch die *cis*-Form nur ein Drei-bandenspektrum resultiert. Wie die berechneten und experimentell ermittelten Oszillatorenstärken in Tab. 1 erkennen lassen, ist daher anzunehmen, daß der erste sehr intensive Übergang den nach der Berechnung zu erwartenden zweiten, schwächeren Übergang verdeckt. Auf Grund einer Analyse der Absorptionsspektren von Stilbenderivaten kamen BEALE und ROE [2] bereits früher zu dem Schluß, daß eine Bande mit geringerer Intensität in der kurzwelligen Flanke der intensiven langwelligen Bande verborgen ist. Eine deutliche Auftrennung der langwelligen Bande in zwei Teilbanden kann man jedoch bei den verschiedenen isomeren trans-1,2-(Di-pyridyl)-äthylenen beobachten, bei denen die Phenylringe durch Pyridinringe ersetzt sind [20].

Die Berechnungen zeigen ferner, daß der langwelligsten Absorptionsbande ein Elektronenübergang zuzuordnen ist, der in der Längsrichtung des Moleküls erfolgt. Das bedeutet, daß der erste Anregungszustand durch eine polare

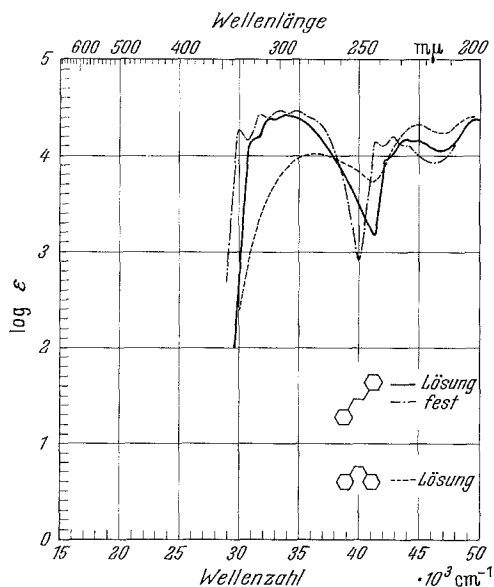
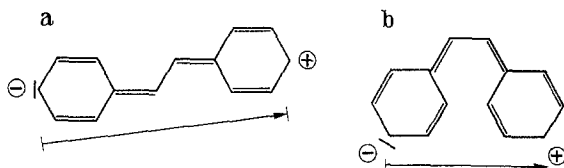


Fig. 3. — Absorptionsspektrum des trans-Stilbens in *n*-Hexan [22], Raumtemperatur, - - - Festkörperabsorptionsspektrum des trans-Stilbens  $T = 80^\circ \text{K}$ , Filmdicke: 400 Å, ..... Absorptionsspektrum des *cis*-Stilbens in *n*-Hexan [22], Raumtemperatur

Grenzstruktur gemäß (a) bzw. (b) dargestellt werden kann, wie auf Grund der hohen Intensität dieser Bande bereits früher formuliert wurde [13]:



Da diese polare Grenzstruktur in den einzelnen Ringen derjenigen entspricht, die der  ${}^1L_a$ -Bande des Benzols zukommt, kann man die langwellige Bande des Stilbens als  ${}^1L_a$ -Bande deuten. Die Rotverschiebung dieser intensiven Bande, die man bereits beim Styrol gegenüber dem Benzol beobachtet, nimmt bei der Konjugation mit einem zweiten Benzolkern weiter zu. Während aber beim Styrol noch die schwächere  ${}^1L_b$ -Bande der  ${}^1L_a$ -Bande vorgelagert zu beobachten ist [14], wird diese beim Stilben offensichtlich durch die  ${}^1L_a$ -Bande völlig verdeckt. Die nach der Berechnung zu erwartende entgegengesetzte Polarisation des Elektronenüberganges dieser verdeckten Bande weist sie in Analogie zum Benzol und anderen Aromaten als  ${}^1L_b$ -Bande aus. Der zweite berechnete Übergang kann daher nicht der langwelligen Bande zugeordnet werden, wie von BAN [7] vorgeschlagen wurde, da Intensität und Polarisation dem entgegenstehen.

Einen Hinweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefert das in Fig. 3 mit eingezeichnete Festkörperabsorptionsspektrum des trans-Stilbens bei etwa 80° K. Im Vergleich zum Lösungsspektrum ist die Feinstruktur der langwelligen Bande in diesem Spektrum besser ausgeprägt, so daß sich die Differenzen zwischen den einzelnen Schwingungsübergängen relativ sicher ermitteln lassen. Danach ergibt sich für den Festkörper ein mittlerer Wert des Schwingungsquants von 1625  $\text{cm}^{-1}$ , während sich sehr unsicher aus dem Lösungsspektrum bei Raumtemperatur ein Wert von etwa 1400  $\text{cm}^{-1}$  ergibt. Die zweite beobachtete Bande bei 45000  $\text{cm}^{-1}$ , die auf Grund ihrer Polarisation in der kurzen Achse des Moleküls, in Analogie zum Benzol, als  ${}^1B_b$ -Bande zu deuten ist, zeigt dagegen im Festkörperspektrum und Lösungsspektrum eine Feinstruktur mit einem Schwingungsquant von etwa 1300  $\text{cm}^{-1}$ , das allgemein bei Aromaten beobachtet wird. Das relativ hohe Schwingungsquant für die  ${}^1L_a$ -Bande entspricht mit 1625  $\text{cm}^{-1}$  der Schwingung einer Äthyldoppelbindung [3]. Da diese Bindung bei einer Polarisation des Elektronenüberganges in der Längsrichtung des Moleküls sehr stark beeinflußt wird, ist es durchaus verständlich, daß sich diese Schwingung auch in der Feinstruktur der  ${}^1L_a$ -Bande zu erkennen gibt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von DYCK und McCLURE [5] wurde die Polarisation des  ${}^1L_a$ -Überganges in der Längsrichtung des Moleküls durch Absorptionsmessungen mit polarisiertem Licht an einem Stilben/Dibenzyl-Mischeinkristall bei 20° K bestätigt. Die Autoren stellten ferner fest, daß das Schwingungsquant dieser Bande sich mit abnehmender Temperatur immer mehr dem der Äthyldoppelbindung annähert. Im erwähnten Mischkristall finden sie bei 20° K 1599  $\text{cm}^{-1}$  und in Lösung bei 77° K 1570  $\text{cm}^{-1}$ , jedoch bei Raumtemperatur 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Im reinen Festkörper bei 80° K erfolgt also eine noch weitere Annäherung an den zu erwartenden Wert von 1632  $\text{cm}^{-1}$  [5].

Die Größe des Schwingungsquants der  ${}^1B_b$ -Bande mit etwa  $1300\text{ cm}^{-1}$  kann daher auch als Stütze für die entgegengesetzte Polarisation in den beiden beobachtbaren Übergängen angesehen werden. Damit macht sich dieser Unterschied unmittelbar im Schwingungsquant der von der Elektronenanregung betroffenen Bindungen bemerkbar. Das Festkörperspektrum liefert aber noch einen weiteren Hinweis, daß die langwellige Bande als  ${}^1L_a$ -Bande zu deuten ist. Wie an einem größeren Material gezeigt werden konnte [11], ist die Rotverschiebung der  ${}^1L_b$ -Bande in festen aromatischen Kohlenwasserstoffen gegenüber ihrer Lage im Lösungsspektrum relativ unabhängig von der Größe des Ringsystems und liegt zwischen  $400$  und  $700\text{ cm}^{-1}$ . Die  ${}^1L_a$ -Bande weist dagegen eine größere und mit der Ringzahl anwachsende Rotverschiebung auf [11]. Der hier gefundene Betrag von  $1400\text{ cm}^{-1}$  entspricht daher erwartungsgemäß dem einer  ${}^1L_a$ -Bande.

Von DYCK und McCLURE wurden in der oben erwähnten Arbeit auch die Energieniveaus der  $\pi$ -Elektronen des Stilbens nach der *LCAO-MO*-Methode abgeleitet, indem sie das Molekül als aus zwei Toluol- und einem Äthylenbruchstück zusammengesetzt angenommen haben. Für die Symmetriegruppe  $D_{2h}$ , die dem linearen Modell (Fig. 1a) entspricht, haben sie die experimentell beobachteten Anregungsenergien den so abgeleiteten Zuständen zugeordnet. Danach ergeben sich für die beiden ersten beobachteten Banden  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$ -Übergänge, was aber bedeutet, daß sie gleiche Polarisation besitzen. Nach unseren Berechnungen sollten diese beiden Banden jedoch entgegengesetzt polarisiert sein, was mit den diskutierten experimentellen Befunden in guter Übereinstimmung steht. Zwischen den beiden  ${}^1B_{3u}$ -Zuständen ist aber noch ein  ${}^1B_{2u}$ -Zustand eingezeichnet, der dem nach unseren Berechnungen zu erwartenden  ${}^1L_b$ -Übergang entspricht und vom  ${}^1B_{2u}$ -Zustand des Benzols abgeleitet wurde. Damit würde sich aber auch nach der *LCAO-MO*-Methode für das Stilben ein Vierbandenspektrum ergeben.

#### 4. Bemerkungen zu den Oszillatorenstärken

Die Berechnungen mit Hilfe des verzweigten Elektronengasmodells zeigen, daß die hiermit gewonnenen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit dem Experiment stehen. Dies gilt besonders für die Oszillatorenstärken, die nach der *LCAO-MO*-Methode von MULLIKEN und RIEKE [8] sowie von RASCH [15] berechnet wurden. Von diesen Autoren werden auch experimentell ermittelte Oszillatorenstärken angegeben, die jedoch keine gute Übereinstimmung zeigen. Die in Tab. 1 angegebenen Werte der Oszillatorenstärken für alle drei Banden wurden daher nach Messungen in *n*-Hexan von STEGEMEYER [22] neu bestimmt. Die Werte für die  ${}^1L_a$ -Bande stimmen mit  $f_{\text{trans}} = 0,69$  und  $f_{\text{cis}} = 0,34$  wesentlich besser mit den von MULLIKEN und RIEKE angegebenen Werten ( $f_{\text{trans}} = 0,62$ ;  $f_{\text{cis}} = 0,39$ ) überein als mit den von RASCH angegebenen ( $f_{\text{trans}} = 0,79$ ;  $f_{\text{cis}} = 0,28$ ). Da der Fehler für die Ermittlung der Oszillatorenstärke durch graphische Integration in der Größenordnung von  $\pm 0,01$  liegt, kann diese Abweichung nur auf unterschiedliche Absolutwerte der Extinktionskoeffizienten zurückgeführt werden. Da im Zusammenhang mit den photochemischen Untersuchungen und der Bestimmung der Singulett-Triplett-Absorption bei STEGEMEYER [22] eine außerordentlich hohe Reinheit des trans- und cis-Stilbens zu fordern war, soll den in Tab. 1 angegebenen Werten der Vorzug gegeben werden. Sieht man daher die hier angeführten Werte als richtig an, so ergibt sich ein Verhältnis



$$f_{\text{cis}}:f_{\text{trans}} = 0,5,$$

während RASCH experimentell 0,35 findet. Mit den Werten von MULLIKEN und RIEKE steigt dieses Verhältnis auf 0,62 an. Nach dem Elektronengasmodell ergibt sich dieses Verhältnis zu 0,53. Diese Übereinstimmung kann als weiterer Hinweis gewertet werden, daß das hier benutzte Modell für die  ${}^1L_a$ -Bande auch die Intensitätsverhältnisse der trans- und cis-Form richtig wiedergibt. Es ist daher fraglich, ob das Verhältnis der experimentellen Oszillatorenstärken einen Anhalt für den aus sterischen Gründen zu fordernden Verdrehungswinkel im cis-Stilben gibt, wie theoretisch von RASCH abgeleitet wurde. Es sei jedoch bemerkt, daß diese Feststellung nur für die aus den Oszillatorenstärken gezogenen Schlußfolgerungen gilt.

Die hier diskutierten Absorptionsspektren des trans- und cis-Stilbens wurden freundlicherweise von Herrn Dr. H. STEGEMEYER zur Verfügung gestellt, dem auch für die Ermittlung der Oszillatorenstärken nach seinen eigenen Messungen herzlich gedankt sei. Das Festkörperspektrum wurde mit Hilfe einer früher beschriebenen Methode aufgenommen [12]. Für die Überlassung von trans-Stilben sei Herrn Dr. STEGEMEYER ebenfalls herzlich gedankt.

#### Literatur

- [1] BAN, M.: Acta chim. Hungar. **14**, 299 (1958).
- [2] BEALE, R. N., and E. M. F. ROE: J. Amer. chem. Soc. **74**, 2302 (1952).
- [3] BELLAMY, L. J.: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, S. 28f. Darmstadt: Steinkopff 1955.
- [4] BUCKLES, R. E.: J. Amer. chem. Soc. **77**, 1040 (1955).
- [5] DYCK, R. H., and D. S. McCLURE: J. chem. Physics **36**, 2326 (1962).
- [6] KUHN, H.: Helv. chim. Acta **32**, 2247 (1949).
- [7] — Helv. chim. Acta **34**, 1308 (1951).
- [8] MULLIKEN, R. S., and C. A. RIEKE: Rep. Progr. Physics **8**, 258 (1941).
- [9] PERKAMPUS, H.-H.: Z. Naturforschg. **7a**, 594 (1952).
- [10] — Z. physikal. Chem. Neue Folge **2**, 160 (1954).
- [11] — Z. physikal. Chem. Neue Folge **13**, 278 (1957).
- [12] — Z. physikal. Chem. Neue Folge **19**, 206 (1959).
- [13] PESTEMER., M., u. D. BRÜCK: in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 3/2 S. 720, Stuttgart: Georg Thieme 1955.
- [14] —, u. L. WILLIGUT: Monatsh. Chem. **66**, 119 (1935).
- [15] RASCH, G.: Z. physikal. Chem. **219**, 180 (1962).
- [16] RÜDENBERG, K., and C. W. SCHERR: J. chem. Physics **21**, 1565 (1953).
- [17] SANDORFY, C.: Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie, Weinheim: Verlag Chemie 1961.
- [18] SCHERR, W. C.: J. chem. Physics **21**, 1583 (1953).
- [19] SCHULTE-FROLINDE, D.: Liebigs Ann. Chemie **615**, 114 (1958).
- [20] SENGER, P.: Dissertation Hannover 1963.
- [21] SMAKULA, A., u. A. WASSERMANN: Z. physikal. Chem. (A) **155**, 353 (1931).
- [22] STEGEMEYER, H.: Dissertation Hannover 1961.
- [23] — Z. Naturforschg. **16a**, 634 (1961).
- [24] — Z. Naturforschg. **17b**, 153 (1962).
- [25] — J. physic. Chem. **66**, 2555 (1962).

(Eingegangen am 28. Januar 1963)