

# Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur Behandlung der Korrelation von $\pi$ -Elektronen (I)

Von W. HUBER, G. SIMON und H. KUHN

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg  
(Z. Naturforsch. 17 a, 99–114 [1962]; eingegangen am 10. November 1961)

Um das Verhalten eines Moleküls bei Lichteinwirkung zu behandeln, wird die Annahme zugrunde gelegt, daß jedes  $\pi$ -Elektron im Feld der Lichtwelle, im Feld des Molekülumpfs und im zeitlich veränderlichen gemittelten Feld aller übrigen  $\pi$ -Elektronen des Moleküls steht. Das sich so mit der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung ergebende Gleichungssystem ist analog zu dem System der Gleichungen, die das Verhalten einer Gesamtheit untereinander gekoppelter linearer klassischer Oszillatoren beschreibt, welche unter der Wirkung einer periodisch veränderlichen äußeren Kraft stehen. Das Gleichungssystem kann mit einem geeigneten Analogrechner leicht gelöst werden und das Verfahren ist daher auch im Fall komplizierter  $\pi$ -Elektronensysteme leicht durchführbar. Es zeigt sich, daß das Verfahren zu einer Näherung führt, wie sie in der Methode der Konfigurationswechselwirkung bei Mitherrücksichtigung der zweifach angeregten Konfigurationen erreicht wird. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Größe des an den Elektronen wirksamen Feldes der Lichtwelle wird untersucht.

Die bekannten Methoden<sup>1</sup> zur Ermittlung der Lichtabsorption von Molekülen unter Berücksichtigung der Korrelation von Elektronen beruhen darauf, daß man Näherungen für die Eigenfunktionen und Eigenwerte der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung für den Grundzustand und die interessierenden Anregungszustände sucht. Daraus werden die Lagen und Oszillatorenstärken der Absorptionsbanden ermittelt. Ein anderer Weg zur Behandlung der Korrelation von Elektronen besteht darin, auf eine Lösung der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung zu verzichten und dafür direkt das Verhalten des Moleküls im Feld der Lichtwelle zu untersuchen, d. h. von der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung auszugehen. Dieser Weg hat den Vorteil besonderer Anschaulichkeit, da er die Analogie zwischen der wellenmechanischen Beschreibung und der klassischen Beschreibung durch das Modell gekoppelter Oszillatoren deutlich werden läßt. Er führt auf übersichtliche mathematische Ausdrücke, die sich durch Ausnutzung der erwähnten Analogie mit ent-

sprechenden Analogrechnern leicht behandeln lassen.

Es zeigt sich, daß bei Vernachlässigung der Effekte, die durch den Elektronenaustausch bedingt sind und die in einer nachfolgenden Arbeit untersucht werden, die Frage nach dem Verhalten eines Moleküls bei der Lichteinwirkung zunächst zurückgeführt werden kann auf die Frage nach dem Verhalten eines Einzelelektrons (des Leuchtelektrons) im Feld der Lichtwelle und im gemittelten Feld der übrigen Elektronen, die ihrerseits im Feld der Lichtwelle in bestimmter Weise verschoben werden. Von diesem Bild, das in der vorliegenden und einer nachfolgenden Arbeit verfeinert und näher begründet wird, wurde in einer vorangehenden Arbeit<sup>2</sup> ausgegangen und es wurde die Lichtabsorption von Porphyrinen untersucht, wo der Feldeffekt, welchen die restlichen  $\pi$ -Elektronen auf das für eine gegebene Bande maßgebende Elektron ausüben, besonders deutlich in Erscheinung tritt.

<sup>1</sup> M. GOEPPERT-MAYER u. A. L. SKLAR, J. Chem. Phys. 6, 645 [1938]. — W. MOFFITT, J. Chem. Phys. 22, 1820 [1954]. — D. P. CRAIG, Proc. Roy. Soc., Lond. A 200, 474 [1950]. — M. J. S. DEWAR u. H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Phys. Soc., Lond. A 67, 795 [1954]. — R. PARISER u. R. G. PARR, J. Chem. Phys. 21, 466, 767 [1953]. — R. PARISER, J. Chem. Phys. 24, 250 [1956]. — J. R. PLATT, J. Chem. Phys. 18, 1168 [1950]. — N. S. HAM u. K. RUEDENBERG, J. Chem. Phys. 25, 1, 13 [1956].

<sup>2</sup> H. KUHN u. W. HUBER, Helv. Chim. Acta 42, 363 [1959]. In jener Arbeit wurde nicht klar hervorgehoben, daß die Voraussetzung zugrunde gelegt ist, daß  $e_1$  und  $e_2$  positive

Größen sind und daß dementsprechend im wellenmechanischen Fall die Vorzeichen der Normierungsfaktoren von  $\psi_{A1}$ ,  $\psi_{A2}$ ,  $\psi_{B1}$ ,  $\psi_{B2}$  so festgelegt werden müssen, daß die Größen  $Y_{10}$  und  $Y_{20}$  positiv sind. Durch diese Festlegung ist das Vorzeichen, das in jedem vorgegebenen Fall dem Parameter  $J$  und damit der Größe  $\eta$  zuzuschreiben ist, bestimmt. — Herr J. R. PLATT, Chicago, hat uns darauf aufmerksam gemacht, daß Zusammenhänge zwischen dem in jener Arbeit verwendeten Verfahren und der Methode der Konfigurationswechselwirkung<sup>1</sup> bestehen. Diese Zusammenhänge werden im folgenden in Abschn. 5 näher betrachtet.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

## 1. Molekül im Grundzustand vor Einwirkung von Licht

Wir nehmen an, daß sich  $N$  Elektronen eines Moleküls (beispielsweise die  $\pi$ -Elektronen eines Farbstoffmoleküls) in einem durch das Restmolekül (Molekülrumpf) gegebenen Potentialfeld befinden. Die potentielle Energie  $V$  des Systems dieser Elektronen ist gegeben durch die Beziehung

$$V = \sum_k U_k + \sum_k \sum_{l > k} g(k, l). \quad (1)$$

Darin ist  $U_k$  die potentielle Energie des  $k$ -ten Elektrons im Feld des Molekülrumpfs und  $g(k, l)$  die COULOMBSche Energie des Elektrons  $k$  im Feld des Elektrons  $l$ .  $U_k$  ist eine Funktion der Koordinaten  $x_k, y_k, z_k$  des  $k$ -ten Elektrons,  $g(k, l)$  eine Funktion der Koordinaten  $x_k y_k z_k, x_l y_l z_l$  des  $k$ -ten und  $l$ -ten Elektrons. Wäre der Molekülrumpf als nicht polarisierbar zu betrachten, so wäre  $g(k, l) = e^2/r_{kl}$  ( $e$  = Elementarladung,  $r_{kl}$  Abstand zwischen Elektron  $k$  und Elektron  $l$ ); diese Voraussetzung ist aber i. allg. nicht gegeben.

Für den betrachteten Fall eines Farbstoffmoleküls, bei welchem nur die  $\pi$ -Elektronen zur Gesamtheit der  $N$  Elektronen zusammengefaßt werden, sind die  $\sigma$ -Elektronen, die stärker gebunden sind als die  $\pi$ -Elektronen und sich daher klassisch schneller bewegen als diese, nicht als fixierte Ladungen zu behandeln. Vielmehr werden sich die  $\sigma$ -Elektronen wie ein polarisierbares Medium verhalten und man wird diesem Medium des Molekülrumpfs eine bestimmte Dielektrizitätskonstante zuschreiben können. [Über die Ermittlung der Funktionen  $g(k, l)$  in praktischen Fällen siehe Abschn. 6 c und Teil VI.]

Dem betrachteten System ist eine in bezug auf Austausch von Elektronenkoordinaten antisymmetrische Wellenfunktion zuzuschreiben. Von einer solchen Funktion wird in Teil VII ausgegangen. Im vorliegenden Teil I werden den Elektronen vereinfachend Einzelwellenfunktionen zugeschrieben. Es wird angenommen, daß sich ein herausgegriffenes Elektron  $k$  nach HARTREE<sup>3</sup> im Feld des Molekülrumpfs (potentielle Energie  $U_k$ ) und im gemittelten Feld der übrigen Elektronen der betrachteten Gesamtheit befindet (potentielle Energie  $\sum_{l \neq k} \int g(k, l) \varphi_{Al}^2 d\tau_l$ ;

$\varphi_{Al}$  ist die normierte Wellenfunktion des Elektrons  $l$  [eine Funktion der Ortskoordinaten  $x_l, y_l, z_l$ ] und  $d\tau_l$  ist das Volumenelement  $dx_l dy_l dz_l$ ;  $\varphi_{Al}^2 d\tau_l$  ist

somit die Wahrscheinlichkeit, das Elektron  $l$  in diesem Volumenelement anzutreffen. Das Integral soll sich über den gesamten Raum erstrecken und die Summe über alle Elektronen mit Ausnahme des Elektrons  $k$ ). Die Wellenfunktion  $\varphi_{Ak}$  des Elektrons  $k$  erfüllt dann die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H_k^0 \varphi_{Ak} = E_{Ak} \varphi_{Ak}. \quad (2)$$

Darin ist

$$H_k^0 = T_k + U_k + \sum_{l \neq k} \int g(k, l) \varphi_{Al}^2 d\tau_l, \quad (3)$$

wobei

$$T_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad (4)$$

den Operator für die kinetische Energie des Elektrons  $k$  darstellt. Ferner ist  $\hbar = h/2\pi$  und  $h$  das PLANCKsche Wirkungsquantum. Der beste Satz von Funktionen  $\varphi_{Ak}$  kann nach HARTREE gefunden werden, indem man von einem Satz möglichst guter Funktionen ausgeht (im betrachteten Fall eines Farbstoffmoleküls etwa von den Funktionen, die man den einzelnen  $\pi$ -Elektronen zuzuschreiben hat, wenn man sie paarweise in die stabilsten Zustände gebracht denkt, die ein Elektron besetzt, das sich in einem geeigneten vorgegebenen Potentialfeld befindet [verfeinertes Elektronengasmodell]); diese Funktionen werden in das Gleichungssystem (2) eingeführt und durch Auffindung der maßgebenden Eigenfunktionen der SCHRÖDINGER-Gleichung (2) wird ein Satz verbesserter Funktionen erhalten; dieses Verfahren wird bis zur Selbstkonsistenz weitergeführt..

Die Energie, die man dann dem betrachteten System von Elektronen zuzuschreiben hat, ist gleich<sup>4</sup>

$$E_A = \sum_k E_{Ak} - \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \int \varphi_{Ak}^2 g(k, l) \varphi_{Al}^2 d\tau_k d\tau_l. \quad (5)$$

Die zweite Summe rührt daher, daß die COULOMBSche Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Elektronen  $k$  und  $l$  sowohl bei der Bildung von  $E_{Ak}$  wie bei der Bildung von  $E_{Al}$  berücksichtigt wurde, daß sie aber in Wirklichkeit im Ausdruck für die Gesamtenergie nur einmal auftritt.

## 2. Molekül im Feld der Lichtwelle

Zur Zeit  $t=0$  beginne Licht der Kreisfrequenz  $\omega$  auf das Molekül, das sich im Grundzustand befindet, einzuwirken. In einem Bereich, der nicht durch das

<sup>3</sup> D. R. HARTREE, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 11, 89 [1928].

<sup>4</sup> F. SEITZ, The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York 1940, Chap. VI, Sec. 49, p. 236. — P. GOMBÁS,

Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Birkhäuser, Basel 1950, p. 225.

Molekül gestört ist, besitze die Feldstärke die Amplitude  $\mathfrak{E}_0$  und sie schwinde in der  $y$ -Richtung des betrachteten mit dem Molekül festen Koordinaten-Systems. Die Lichtwellenlänge sei groß gegen die Moleküldimensionen. Die Wirkung durch den magnetischen Vektor des Lichts ist daher vernachlässigbar und der elektrischen Feldstärke kann im Bereich des Moleküls ein quasi-statisches Potential zugeordnet werden.  $V_{yk} \sin \omega t$  sei der vom elektrischen Feld des Lichts hervorgerufene Anteil der potentiellen Energie des Elektrons  $k$ . Bei Vernachlässigung des Einflusses des Molekülrumpfes auf den Feldverlauf ist  $V_{yk} = e \mathfrak{E}_0 y_k$ .

Im allgemeinen ist jedoch die Größe

$$v_{yk} = V_{yk}/e \mathfrak{E}_0, \quad (6)$$

welche im betrachteten Fall der Größe  $y_k$  gleichzusetzen ist, eine von  $y_k$  verschiedene Funktion der Ortskoordinaten  $x_k, y_k, z_k$  (über die Ermittlung der Größe  $v_{yk}$  und der entsprechend definierten Größen  $v_{xk}$  und  $v_{zk}$  in praktischen Fällen siehe Abschn. 6 a).

Dem betrachteten System ist eine in bezug auf Austausch von Elektronenkoordinaten antisymmetrische zeitabhängige Wellenfunktion  $\Psi$  zuzuschreiben. Von einer solchen Funktion wird in einer anschließenden Arbeit (Teil VII) ausgegangen. Im folgenden werden wie in Abschnitt 1 vereinfachend Einelektronwellenfunktionen zugrunde gelegt. Es wird angenommen, das Elektron  $k$  befinde sich zur Zeit  $t$  im Feld des Molekülrumpfes (potentielle Energie  $U_k$ ), im Feld der Lichtwelle (potentielle Energie  $V_{yk} \sin \omega t$ ) und im gemittelten Feld der übrigen Elektronen (potentielle Energie  $\sum_{l \neq k} \int g(k, l) \Phi_l \Phi_l^* d\tau_l$ ;

darin ist  $\Phi_l$  die normierte Wellenfunktion des Elektrons  $l$  zur Zeit  $t$ ; mit Stern sind hier und im folgenden konjugiert komplexe Größen bezeichnet;  $\Phi_l \Phi_l^* d\tau_l$  ist somit die Wahrscheinlichkeit, das Elektron  $l$  im Volumenelement  $dx_l dy_l dz_l$  anzutreffen). Die Wellenfunktion  $\Phi_k$  des Elektrons  $k$  ist dann gegeben durch die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H_k \Phi_k = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi_k}{\partial t} - V_{yk}(\sin \omega t) \Phi_k \quad (7)$$

$$\text{mit } H_k = U_k + T_k + \sum_{l \neq k} \int g(k, l) \Phi_l \Phi_l^* d\tau_l. \quad (8)$$

Wegen (3) gilt auch

$$H_k = H_k^0 + \sum_{l \neq k} \int g(k, l) (\Phi_l \Phi_l^* - \varphi_{Al}^2) d\tau_l. \quad (9)$$

Die Summe in (9) gibt den Unterschied an zwischen der COULOMBSchen Energie des Elektrons  $k$  im ge-

mittelten Feld der übrigen Elektronen zur Zeit  $t$  und der entsprechenden Energie zur Zeit 0.

Die Wellenfunktion  $\Phi_k$  denkt man sich nun als eine Summe orthogonaler Funktionen dargestellt

$$\Phi_k = \lambda_k (\varphi_{Ak} + B_k \varphi_{Bk} + C_k \varphi_{Ck} + D_k \varphi_{Dk} + \dots), \quad (10)$$

wobei  $\lambda_k, B_k, C_k, D_k, \dots$  zeitabhängige Koeffizienten sind. Als Satz orthogonaler Funktionen  $\varphi_{Ak}, \varphi_{Bk}, \varphi_{Ck}$  wählt man die Eigenfunktionen des Operators (3);  $\varphi_{Ak}$  ist die Wellenfunktion, die dem Elektron  $k$  vor Einwirken von Licht zugeschrieben wurde, und für die Funktionen  $\varphi_{Bk}, \varphi_{Ck}, \varphi_{Dk}$  soll analog zu (2) gelten

$$H_k^0 \varphi_{Bk} = E_{Bk} \varphi_{Bk}; \quad H_k^0 \varphi_{Ck} = E_{Ck} \varphi_{Ck}; \dots$$

Zunächst sei vorausgesetzt, daß die Koeffizienten  $C_k, D_k, \dots$  neben  $B_k$  zu vernachlässigen seien; d. h. es sei zunächst angenommen, daß bei der Einwirkung von Licht jedes Elektron aus dem Ausgangszustand in nur einen stationären Anregungszustand übergehen kann; die Möglichkeit der Anregung weiterer stationärer Zustände wird in Abschn. 4 a berücksichtigt.

Es kann dann

$$\Phi_k = \lambda_k (\varphi_{Ak} + B_k \varphi_{Bk}) \quad (11)$$

gesetzt werden. Führt man diesen Ansatz in Gl. (7) ein und berücksichtigt, daß bei hinreichend schwacher Lichtanregung die Größen  $B_k, B_k^*$  und  $\lambda_k \lambda_k^* - 1$  als klein gegen 1 zu betrachten sind, so ergibt sich, wie in Anhang I näher gezeigt wird, das folgende Gleichungssystem für die Realteile  $b_k$  der Koeffizienten  $B_k$

$$\frac{d^2 b_k}{dt^2} + \omega_k^2 b_k + \sum_{l \neq k} 2 \frac{\omega_k}{\hbar} J_{kl} \cdot b_l = -\frac{\omega_k}{\hbar} (\sin \omega t) Y_k e \mathfrak{E}_0 \quad (12)$$

$$\text{mit } J_{kl} = \int \varphi_{Ak} \varphi_{Bk} g(k, l) \varphi_{Al} \varphi_{Bl} d\tau_k d\tau_l, \quad (13)$$

$$Y_k = \int \varphi_{Ak} v_{yk} \varphi_{Bk} d\tau_k, \quad (14)$$

$$\omega_k = (E_{Bk} - E_{Ak})/\hbar = \Delta E_k/\hbar. \quad (15)$$

Mit Hilfe dieses Gleichungssystems können die Koeffizienten  $b_k$  in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt werden.

Es läßt sich daraus der Erwartungswert  $dE/dt$  für die vom Licht an das Molekül abgegebene Leistung angeben, welche, wie in Anhang II gezeigt wird, mit  $b_k$  durch die Beziehung

$$\frac{dE}{dt} = -e \mathfrak{E}_0 (\sin \omega t) \sum_k 2 Y_k \frac{db_k}{dt} \quad (16)$$

verknüpft ist. Die Gln. (12) und (16) gelten wie erwähnt für den Fall, daß  $\mathfrak{E}_0$  in der  $y$ -Richtung des betrachteten mit dem Molekül festen Koordinatensystems schwingt. Entsprechende Beziehungen ergeben sich, falls  $\mathfrak{E}_0$  die Richtung der  $x$ - oder  $z$ -Achse hat. In diesem Fall ist in (12) und (16)  $Y_k$  durch  $X_k$  oder  $Z_k$  zu ersetzen.  $X_k$  bzw.  $Z_k$  ergibt sich an Stelle von  $Y_k$  aus Gl. (14) und (6), indem man darin den Index  $y$  durch  $x$  bzw.  $z$  ersetzt.

### 3. Beschreibung des Moleküls durch das Modell gekoppelter klassischer Oszillatoren

Um das Verhalten des Elektronensystems eines Moleküls bei der Lichtabsorption zu beschreiben, werde das System durch ein System von klassischen linearen harmonischen Oszillatoren ersetzt, die untereinander gekoppelt sind. Jedem Oszillator sei dieselbe Masse  $\mu$  zugeschrieben. Auf jeden Oszillator wirke eine periodisch mit der Kreisfrequenz  $\omega$  sich verändernde Kraft. Besitzt  $\mathfrak{E}_0$  im zugeordneten Molekül die Richtung der  $y$ -Achse, so sei die am  $k$ -ten Oszillator angreifende Kraft gleich  $\mathfrak{E}_0 e \alpha_{yk} \sin \omega t$ , wobei  $\mathfrak{E}_0 e \alpha_{yk}$  die Amplitude der Kraft darstellt, und die Auslenkung des Oszillators aus seiner Gleichgewichtslage sei gleich  $\xi_k$ . Ist  $\alpha_k$  die Kraftkonstante,  $q_k$  die Reibungskonstante des  $k$ -ten Oszillators und ist ferner  $\alpha_{kl}$  der Kopplungskoeffizient zwischen dem  $k$ -ten und dem  $l$ -ten Oszillator, so folgt auf Grund der klassischen Mechanik

$$\mu \frac{d^2 \xi_k}{dt^2} + q_k \frac{d\xi_k}{dt} + \alpha_k \xi_k + \sum_{l \neq k} \alpha_{kl} \xi_l = \mathfrak{E}_0 e \alpha_{yk} \sin \omega t. \quad (17)$$

Für die vom Strahlungsfeld an das System abgegebene Leistung ergibt sich

$$\frac{dE}{dt} = \mathfrak{E}_0 e (\sin \omega t) \sum_k \alpha_{yk} \frac{d\xi_k}{dt}. \quad (18)$$

Um zu erreichen, daß das betrachtete System klassischer Ersatzoszillatoren dem in Abschn. 2 betrachteten quantenmechanischen System entspricht, d. h. daß beide Systeme sekundlich dieselbe Energie aufnehmen, wird  $q_k = 0$  und

$$\alpha_{yk} \xi_k = -2 Y_k b_k, \quad (19)$$

$$\mu \xi_k = \beta_k b_k, \quad (20)$$

$$\alpha_k \xi_k = \beta_k \omega_k^2 b_k, \quad (21)$$

$$\alpha_{kl} \xi_l = \beta_k (2 \omega_k / \hbar) J_{kl} b_l, \quad (22)$$

$$\alpha_{yk} = -\beta_k (\omega_k / \hbar) Y_k \quad (23)$$

gesetzt. Es geht dann (18) in (16) und (17) in

(12) über. Für die zunächst als beliebig angenommene Konstante  $\beta_k$  folgt nach (19), (20) und (23)

$$\beta_k^2 = 2 \hbar \mu / \omega_k, \quad (24)$$

und damit ergeben sich aus den Beziehungen (19) bis (22), falls  $\beta_k$  als positiv betrachtet wird, die Ausdrücke

$$\alpha_{yk} / \sqrt{\mu} = -\sqrt{(2 \omega_k / \hbar)} Y_k, \quad (25)$$

$$\alpha_k / \mu = \omega_k^2, \quad (26)$$

$$\alpha_{kl} / \mu = (2 \sqrt{\omega_k \omega_l / \hbar}) J_{kl}. \quad (27)$$

Der Masse  $\mu$  kann ein beliebiger Wert zugeschrieben werden, beispielsweise der Wert der Elektronenmasse  $m$ . Nach Festlegung dieses Wertes sind die Konstanten  $\alpha_{yk}$ ,  $\alpha_k$  und  $\alpha_{kl}$ , die im Falle eines gegebenen wellenmechanischen Systems dem analogen klassischen Modell zuzuschreiben sind, durch (25) bis (27) bestimmt. Aus der Elongation  $\xi_k$  des klassischen Oszillators  $k$  ergibt sich dann nach (20) und (24) der Wert

$$b_k = \sqrt{(\mu \omega_k / 2 \hbar)} \cdot \xi_k \quad (28)$$

für den Realteil von  $B_k$  im quantenmechanischen System. Schwingt der elektrische Vektor des Erregerlichts in der  $x$ - oder  $z$ -Richtung, so ergeben sich entsprechende Beziehungen; an Stelle von  $\alpha_{yk}$  steht die analog definierte Größe  $\alpha_{xk}$  bzw.  $\alpha_{zk}$  und an Stelle von  $Y_k$  steht  $X_k$  bzw.  $Z_k$ .

Im vorangehenden wurde angenommen, daß die vom Strahlungsfeld an das System abgegebene Energie zur Erhöhung der kinetischen und potentiellen Energie der herausgegriffenen Elektronen verwendet wird. In Wirklichkeit wird diese Energie vom Molekül wieder abgegeben; im klassischen Analogon ist das Reibungsglied  $q_k (d\xi_k/dt)$  in Gl. (17) zu berücksichtigen; es ist davon auszugehen, daß im stationären Zustand die vom Strahlungsfeld an das System pro Zeiteinheit, gemittelt über eine Periode, abgegebene Energie gleich ist der pro Zeiteinheit im Mittel in Reibungswärme umgewandelten Energie

$$W = \sum_k q_k (\overline{d\xi_k/dt})^2. \quad (29)$$

Aus der stationären Lösung des Gleichungssystems (17) ergibt sich  $\xi_k$  und damit nach (29) die Größe  $W$ .

Der molare dekadische Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  der Substanz in Lösung ist, falls eine statistische Verteilung der Richtungen der Molekülachsen herrscht, gleich

$$\varepsilon = \frac{4 \pi N_L}{2,303 c} \frac{2}{\mathfrak{E}_0^2 n} \frac{W_x + W_y + W_z}{3}, \quad (30)$$

wobei  $W_x$  bzw.  $W_y$  bzw.  $W_z$  die Größe von  $W$  darstellen soll für den Fall, daß  $\mathfrak{E}_0$  die Richtung der  $x$ - bzw.  $y$ - bzw.  $z$ -Achse hat und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $N_L$  die LOSCHMIDTSche Konstante und  $n$  der Brechungsindex des Lösungsmittels ist. Nach (29) und (30) kann die Größe  $\varepsilon$  in Abhängigkeit von  $\omega$  oder  $\nu = \omega/2\pi$  ermittelt werden.

Im Fall eines einzelnen Oszillators  $k$  ist  $\varepsilon$  bei hinreichend kleinem  $\varrho_k$  nur in einem schmalen Frequenzbereich (Bande I) von Null stark verschieden. Das Maximum liegt bei

$$\nu_I = (1/2\pi) \cdot \sqrt{\kappa_k/\mu}. \quad (31)$$

Bekanntlich läßt sich zeigen, daß  $\int_{\text{Bande I}} \varepsilon d\nu$  von  $\varrho_k$  nicht abhängt. Es ist üblich,  $\int_{\text{Bande I}} \varepsilon d\nu$  als Vielfaches von  $S = \pi N_L e^2 / (2,303 m c)$  auszudrücken\*:  $f_I = (1/S) \int_{\text{Bande I}} \varepsilon d\nu$ .

Mit (17), (29) und (30) folgt in bekannter Weise

$$f_I = f_k; \quad f_k = f_{xk} + f_{yk} + f_{zk}; \quad (32)$$

$$f_{xk} = (m/n\mu) (\alpha_{xk}^2/3); \quad (f_{yk}, f_{zk} \text{ entsprechend}).$$

Auf Grund der Beziehungen (25) und (26) ergibt sich aus (31) und (32):

$$\nu_I = \omega_k/2\pi, \quad (33)$$

$$f_{xk} = X_k^2 \cdot 2 \omega_k m / (3 \hbar n), \quad (34)$$

$$f_I = (X_k^2 + Y_k^2 + Z_k^2) \cdot 2 \omega_k m / (3 \hbar n), \quad (35)$$

wobei  $\omega_k$  nach (15) gleich  $\Delta E_k/\hbar$  ist.

Im Fall zweier gekoppelter Oszillatoren  $k$  und  $l$  ist  $\varepsilon(\nu)$  bei hinreichend kleinen Werten von  $\varrho_k$  und  $\varrho_l$  nur in zwei schmalen Frequenzbereichen (Bande I und Bande II) von Null stark verschieden und für die Frequenzen  $\nu_I$  und  $\nu_{II}$  der beiden Absorptionsmaxima folgt, falls  $\varrho_k/\sqrt{\mu\kappa_k}$  und  $\varrho_l/\sqrt{\mu\kappa_l}$  als klein gegen 1 zu betrachten sind und falls  $\kappa_l \geq \kappa_k$ :

$$\nu_I^2 = \frac{\kappa_k + \kappa_l}{8\pi^2\mu} - \frac{\kappa_l - \kappa_k}{8\pi^2\mu} \sqrt{1 + \eta^2} \quad (\text{Bande I}), \quad (36)$$

$$\nu_{II}^2 = \frac{\kappa_k + \kappa_l}{8\pi^2\mu} + \frac{\kappa_l - \kappa_k}{8\pi^2\mu} \sqrt{1 + \eta^2} \quad (\text{Bande II}). \quad (37)$$

$$\text{Darin ist} \quad \eta = 2\kappa_{kl}/(\kappa_l - \kappa_k). \quad (38)$$

Die Größen  $\int_{\text{Bande I}} \varepsilon d\nu$  und  $\int_{\text{Bande II}} \varepsilon d\nu$  sind von  $\varrho_k$  und  $\varrho_l$

nicht abhängig. Es ist

$$\frac{1}{S} \int_{\text{Bande I}} \varepsilon d\nu = f_I = f_{xI} + f_{yI} + f_{zI}, \quad (39)$$

$$\frac{1}{S} \int_{\text{Bande II}} \varepsilon d\nu = f_{II} = f_{xII} + f_{yII} + f_{zII}, \quad (40)$$

wobei gilt<sup>2</sup>

$$f_{xI} = ([f_{xk}/2]^{1/2} [1 + (1 + \eta^2)^{-1/2}]^{1/2} - [f_{xl}/2]^{1/2} [1 - (1 + \eta^2)^{-1/2}]^{1/2})^2, \quad (41)$$

$f_{yI}, f_{zI}$  entsprechend;

$$f_{xII} = ([f_{xl}/2]^{1/2} [1 + (1 + \eta^2)^{-1/2}]^{1/2} + [f_{xk}/2]^{1/2} [1 - (1 + \eta^2)^{-1/2}]^{1/2})^2 \quad (42)$$

$f_{yII}, f_{zII}$  entsprechend.

$f_{xk}$  bzw.  $f_{xl}$  ist die durch (32) gegebene Größe. Die Ausdrücke gelten für den Fall, daß die Größe  $\alpha_{xk} \alpha_{xl}/\kappa_{kl}$  und damit nach (25) und (27) die Größe  $X_k X_l/J_{kl}$  positiv ist; ist sie negativ, so sind die fettgedruckten + - und - - Zeichen zu vertauschen.

Werden die Parameter des klassischen Modells durch die entsprechenden wellenmechanischen Größen ersetzt [Gln. (25) bis (27) und (15)], so ergibt sich wiederum der Ausdruck (34) für  $f_{xk}$  und entsprechende Beziehungen für  $f_{xl}, f_{yk}, f_{yl}, f_{zk}, f_{zl}$ . Aus (36), (37) und (38) folgt

$$\nu_I^2 = \frac{\omega_k^2 + \omega_l^2}{8\pi^2} - \frac{\omega_l^2 - \omega_k^2}{8\pi^2} \sqrt{1 + \eta^2} \quad (\text{Bande I}), \quad (43)$$

$$\nu_{II}^2 = \frac{\omega_k^2 + \omega_l^2}{8\pi^2} + \frac{\omega_l^2 - \omega_k^2}{8\pi^2} \sqrt{1 + \eta^2} \quad (\text{Bande II}), \quad (44)$$

$$\eta = \frac{4 J_{kl} \sqrt{\omega_k \omega_l}}{\hbar (\omega_l^2 - \omega_k^2)} = \frac{4 J_{kl} \sqrt{\Delta E_k \Delta E_l}}{(\Delta E_l)^2 - (\Delta E_k)^2}. \quad (45)$$

Im Fall von  $N$  gekoppelten Oszillatoren ist  $\varepsilon(\nu)$  in insgesamt  $N$  verschiedenen Bereichen von Null wesentlich verschieden. Aus den vorgegebenen Größen  $\alpha_{xk}, \alpha_{yk}, \alpha_{zk}, \kappa_k, \kappa_l, \kappa_{kl}$  kann in diesem verallgemeinerten Fall  $\varepsilon(\nu)$  in einfacher Weise mit einem elektrischen Analogrechner ermittelt werden, der in Teil II beschrieben wird. Damit können die gesuchten Frequenzen der Absorptionsmaxima und Oszillatorenstärken bestimmt werden.

\* Im Gegensatz zum üblichen Vorgehen wurde der Faktor  $n[(2n^2+1)/(3n^2)]^2$ , der dem Lösungsmiteleinfluß Rechnung tragen soll, in der Definition weggelassen, weil nach dem vorangehenden im allgemeinen Fall die Lösungsmit-

telkorrektur keinen nur von  $n$  abhängigen Faktor darstellt.  $f_I$  bezieht sich also auf die Substanz im betrachteten Lösungsmittel.

Für eine herausgegriffene Bande  $P$  (Maximum  $\nu_P$ ) ist

$$f_P = \frac{1}{S} \int_{\text{Bande } P} \varepsilon \, d\nu = f_{xP} + f_{yP} + f_{zP}, \quad (46)$$

wobei gemäß (30) gilt:

$$f_{xP} = \frac{8m}{3e^2n} \int_{\text{Bande } P} \frac{W_x}{\mathfrak{E}_0^2} \, d\nu; \quad f_{yP}, f_{zP} \text{ entsprechend.} \quad (47)$$

Die Parameter  $\alpha_{xk}, \alpha_{yk}, \alpha_{zk}, \kappa_k, \kappa_{kl}$  können für ein vorgegebenes  $\mu$  gemäß der Beziehungen (25) bis (27) festgelegt werden, sobald die Größen  $\omega_k, J_{kl}$  und  $X_k, Y_k, Z_k$  bekannt sind. Setzen wir voraus, daß die Wellenfunktionen  $\varphi_{Ak}, \varphi_{Bk}, \varphi_{Al}, \varphi_{Bl}$  und Eigenwerte  $E_{Ak}, E_{Bk}, E_{Al}, E_{Bl}$  bekannt sind (im Fall organischer Farbstoffe können sie nach Abschn. 1 beispielsweise auf Grund des verfeinerten Elektronengasmodells ermittelt werden), so sind die Parameter  $J_{kl}, X_k, Y_k, Z_k, \omega_k$  gemäß (13) bis (15) zu be-

stimmen, falls die Funktionen  $v_{xk}, v_{yk}, v_{zk}$  und  $g(k, l)$  bekannt sind. Im folgenden Abschnitt 6 und in Teil IV und VI werden diese Größen und das auf numerischem Wege mühsam auszurechnende Integral (13) näher betrachtet.

#### 4. Erweiterung der Betrachtungsweise

##### a) Berücksichtigung mehrerer Anregungsmöglichkeiten

In Abschn. 2 wurde zunächst angenommen, daß jedes Elektron in nur einen stationären Anregungszustand übergehen kann [Zugrundelegung von Gl. (11)]. Im folgenden soll die Möglichkeit der Anregung weiterer stationärer Zustände berücksichtigt werden [Zugrundelegung von Gl. (10)]. Durch Einführen von (10) in (7) ergibt sich in analoger Weise wie in Abschn. 2 an Stelle von (12) das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \frac{d^2 b_k}{dt^2} + \omega_{Bk}^2 b_k + \sum_{l \neq k} 2 \frac{\omega_{Bk}}{\hbar} [(A_k B_k | A_l B_l) \cdot b_l + (A_k B_k | A_l C_l) \cdot c_l + \dots] \\ = - \frac{\omega_{Bk}}{\hbar} (\sin \omega t) (A_k | v_{yk} | B_k) e \mathfrak{E}_0, \\ \frac{d^2 c_k}{dt^2} + \omega_{Ck}^2 c_k + \sum_{l \neq k} 2 \frac{\omega_{Ck}}{\hbar} [(A_k C_k | A_l C_l) \cdot c_l + (A_k C_k | A_l B_l) \cdot b_l + \dots] \\ = - \frac{\omega_{Ck}}{\hbar} (\sin \omega t) (A_k | v_{yk} | C_k) e \mathfrak{E}_0. \end{aligned} \quad (48)$$

Darin ist  $b_k$  wiederum der Realteil von  $B_k$  und  $c_k$  der Realteil von  $C_k$  [Gl. (10)]. Ferner ist

$$\omega_{Bk} = (E_{Bk} - E_{Ak})/\hbar, \quad \omega_{Ck} = (E_{Ck} - E_{Ak})/\hbar.$$

$(A_k B_k | A_l B_l)$  ist identisch mit  $J_{kl}$  [Gl. (13)] und  $(A_k | v_{yk} | B_k)$  identisch mit  $Y_k$  [Gl. (14)].

$(A_k C_k | A_l C_l)$  und  $(A_k | v_{yk} | C_k)$  sind entsprechend definiert, wobei  $\varphi_{Ck}$  an Stelle von  $\varphi_{Bk}$  steht. Analog sind auch die Größen  $d_k, \omega_{Dk}, (A_k B_k | A_l D_l), (A_k | v_{yk} | D_k)$  usw. definiert, welche in den nicht explizit aufgeführten Gliedern und Gleichungen auftreten. Ferner wird analog zu (16)

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = -e \mathfrak{E}_0 (\sin \omega t) \sum_k 2 \\ \cdot \left[ (A_k | v_{yk} | B_k) \frac{db_k}{dt} + (A_k | v_{yk} | C_k) \frac{dc_k}{dt} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (49)$$

Das Gleichungssystem (48) ist analog zum System (12), jedoch ist die Zahl der Gleichungen größer, indem auf jedes Elektron nun sovielen Gleichungen entfallen wie Anregungszustände mitberücksichtigt werden. Das System kann wiederum mit dem System von Gleichungen verglichen werden, das das

Verhalten gekoppelter klassischer Oszillatoren beschreibt. Dem Elektron  $k$  sind die Oszillatoren  $Bk, Ck$  usw. zuzuordnen. In entsprechender Weise wie in Abschn. 3 kann geschlossen werden, daß das System klassischer Oszillatoren der Masse  $\mu$  und das wellenmechanische System dann sekundlich im Mittel dieselbe Energie aufnehmen, wenn die Kraftkonstanten  $\kappa_{Bk}, \kappa_{Ck}$  und Kopplungskoeffizienten  $\kappa_{Bk Bl}, \kappa_{Bk Cl}$  gemäß

$$\kappa_{Bk}/\mu = \omega_{Bk}^2, \quad (50)$$

$$\kappa_{Ck}/\mu = \omega_{Ck}^2, \quad (51)$$

$$\kappa_{Bk Bl}/\mu = (2\sqrt{\omega_{Bk} \omega_{Bl}}/\hbar) (A_k B_k | A_l B_l), \quad (52)$$

$$\kappa_{Bk Cl}/\mu = (2\sqrt{\omega_{Bk} \omega_{Cl}}/\hbar) (A_k B_k | A_l C_l) \quad (53)$$

für  $l \neq k$ ;  $\kappa_{Bk Cl} = 0$  für  $l = k$ .

festgelegt sind und für die Faktoren  $\alpha_{yBk}, \alpha_{yCk}$  gilt

$$\frac{\alpha_{yBk}}{\sqrt{\mu}} = - \sqrt{\frac{2\omega_{Bk}}{\hbar}} (A_k | v_{yk} | B_k), \quad (54)$$

$$\frac{\alpha_{yCk}}{\sqrt{\mu}} = - \sqrt{\frac{2\omega_{Ck}}{\hbar}} (A_k | v_{yk} | C_k). \quad (55)$$

Analog sind die Größen  $\kappa_{Ck Cl}$ ,  $\kappa_{Dk}$ ,  $\kappa_{Bk Dl}$  usw. definiert. Die Kopplungskoeffizienten zwischen Oszillatoren, die demselben Elektron zuzuordnen sind (z. B. Oszillatoren  $Bk$  und  $Ck$ ), sind Null, da im Gleichungssystem (48) die Integrale  $(A_k B_k | A_k C_k)$  nicht auftreten.

### b) Behandlung von Elektronenpaaren

Nehmen wir wie in Abschn. 2 an, daß jedes Elektron aus dem Ausgangszustand in nur einen ange-

regten Zustand übergehen kann und setzen wir zudem voraus, daß je zwei Elektronen vor dem Sprung dieselbe Eielektronenwellenfunktion  $\varphi_{Ak}$ , nach dem Sprung dieselbe Eielektronenwellenfunktion  $\varphi_{Bk}$  zugeschrieben werden kann, so können im System (12) je zwei Gleichungen zu einer neuen Gleichung durch Addition zusammengefaßt werden. Werden die Elektronenpaare durch die Laufzahlen  $k$  und  $l$  gekennzeichnet und die beiden Elektronen eines Paares durch die Indizes 1 und 2 symbolisiert, so folgt aus (12) für das  $k$ -te Paar:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 b_{k1}}{dt^2} + \omega_k^2 b_{k1} + \sum_{l \neq k} 2 \frac{\omega_k}{\hbar} J_{kl} (b_{l1} + b_{l2}) + 2 \frac{\omega_k}{\hbar} J_{k_1 k_2} b_{k_2} &= - \frac{\omega_k}{\hbar} (\sin \omega t) Y_k e \mathfrak{E}_0, \\ \frac{d^2 b_{k2}}{dt^2} + \omega_k^2 b_{k2} + \sum_{l \neq k} 2 \frac{\omega_k}{\hbar} J_{kl} (b_{l1} + b_{l2}) + 2 \frac{\omega_k}{\hbar} J_{k_1 k_2} b_{k_1} &= - \frac{\omega_k}{\hbar} (\sin \omega t) Y_k e \mathfrak{E}_0 \end{aligned} \quad (56)$$

$$\text{mit} \quad J_{k_1 k_2} = \int \varphi_{Ak}(k_1) \varphi_{Bk}(k_1) g(k_1, k_2) \cdot \varphi_{Ak}(k_2) \varphi_{Bk}(k_2) d\tau_{k_1} d\tau_{k_2}. \quad (57)$$

Damit wird (58)

$$\frac{d^2 (b_{k1} + b_{k2})}{dt^2} + \omega_k^2 (b_{k1} + b_{k2}) + \sum_{l \neq k} 4 \frac{\omega_k}{\hbar} J_{kl} (b_{l1} + b_{l2}) + 2 \frac{\omega_k}{\hbar} J_{k_1 k_2} (b_{k1} + b_{k2}) = - 2 \frac{\omega_k}{\hbar} (\sin \omega t) Y_k e \mathfrak{E}_0.$$

$$\text{Aus (16) folgt} \quad \frac{dE}{dt} = - e \mathfrak{E}_0 (\sin \omega t) \sum_k 2 Y_k \frac{d(b_{k1} + b_{k2})}{dt}. \quad (59)$$

Das sich so ergebende Gleichungssystem, bestehend aus  $N/2$  Gleichungen ( $N/2$  = Zahl der Elektronenpaare), kann mit dem Gleichungssystem für  $N/2$  gekoppelte klassische Oszillatoren verglichen werden. Es sei wiederum vorausgesetzt, daß das System klassischer Oszillatoren und das quantenmechanische System sekundlich im Mittel dieselbe Energie aufnehmen. Auf Grund einer entsprechenden Überlegung wie in Abschn. 3 ergeben sich dann aus (58) und (59) durch Vergleich mit (17) und (18) an Stelle von (25) bis (27) die Beziehungen

$$\alpha_{yk}/\sqrt{\mu} = - \sqrt{2 \omega_k / \hbar} Y_k \cdot \sqrt{2}, \quad (60)$$

$$\kappa_k / \mu = \omega_k^2 + 2 (\omega_k / \hbar) J_{k_1 k_2}, \quad (61)$$

$$\kappa_{kl} / \mu = (2 \sqrt{\omega_k \omega_l} / \hbar) J_{kl} \cdot 2. \quad (62)$$

Im Falle eines einzelnen Elektronenpaares  $k$  ergibt sich durch Einführen dieser Beziehungen in (31) und (32) für die Frequenz des Absorptionsmaximums  $\nu_1$  und die Oszillatorenstärke  $f_1$

$$\nu_1 = (1/2 \pi) \cdot \sqrt{\omega_k^2 + 2 (\omega_k / \hbar) J_{k_1 k_2}} \quad (63)$$

$$f_1 = 2 (X_k^2 + Y_k^2 + Z_k^2) \cdot (2 \omega_k m) / (3 \hbar n) \quad (64)$$

wobei  $\omega_k$  durch (15) gegeben ist. Wie erwartet, ist  $f_1$  doppelt so groß wie im Fall eines Einzelektrons [Gl. (35)].

Dieselben Beziehungen müssen sich aus den für zwei Elektronen geltenden Gln. (39) bis (45) mit (34) ergeben, falls darin  $\omega_k = \omega_l$  und  $X_k = X_l$ ;  $Y_k = Y_l$ ;  $Z_k = Z_l$  gesetzt wird. Tatsächlich folgt aus jenen Gleichungen, wenn berücksichtigt wird, daß in dem betrachteten Fall nach (45)

$$\eta = \infty \quad \text{und} \quad (\omega_l^2 - \omega_k^2) \eta = 4 J_{kl} \omega_k / \hbar$$

zu setzen ist,

$$\nu_1^2 = \omega_k^2 / (4 \pi^2) - 2 J_{kl} \omega_k / (4 \pi^2 \hbar), \quad (65)$$

$$\nu_{II}^2 = \omega_k^2 / (4 \pi^2) + 2 J_{kl} \omega_k / (4 \pi^2 \hbar), \quad (66)$$

$$f_I = 0, \quad (67)$$

$$f_{II} = 2 (X_k^2 + Y_k^2 + Z_k^2) (2 \omega_k m) / (3 \hbar n). \quad (68)$$

Man erkennt, daß die Beziehungen (66) und (68) mit den Ausdrücken (63) und (64) übereinstimmen, wenn man den Index I durch II ersetzt und berücksichtigt, daß die beiden Elektronen im einen Fall durch die Indizes  $k_1$  und  $k_2$ , im anderen Fall durch  $k$  und  $l$  gekennzeichnet sind.

Im Falle zweier Elektronenpaare kann wiederum von den Beziehungen (36), (37) und (41), (42) ausgegangen werden. Die darin auftretenden Größen  $\kappa_k$ ,  $\kappa_l$ ,  $\eta$ ,  $f_{xk}$ ,  $f_{xl}$  usw. sind durch die folgende Gl. (69), die mit (61) übereinstimmt, und durch die Beziehungen (70) und (71) gegeben, die durch Einführen der Gln. (60) bis (62) in die Ausdrücke

(32) und (38) erhalten werden:

$$z_k/\mu = \omega_k^2 + 2(\omega_k/\hbar) J_{k_1 k_2}; \quad z_l/\mu \text{ entsprechend;} \quad (69)$$

$$f_{xk} = (4m/3n)(\omega_k/\hbar) X_k^2; \quad (70)$$

$$f_{yk}, f_{zk}, f_{xl}, f_{yl}, f_{zl} \text{ entsprechend,}$$

$$\eta = \frac{8 J_{kl} \sqrt{\omega_k \omega_l}}{\hbar(\omega_l^2 - \omega_k^2) + 2(\omega_l J_{l_1 l_2} - \omega_k J_{k_1 k_2})}. \quad (71)$$

### 5. Vergleich des Verfahrens mit der Methode der Konfigurationswechselwirkung

Es sei übersichtshalber der Fall  $N=2$  betrachtet und von den Eielektronenwellenfunktionen  $\varphi_{Ak}, \varphi_{Al}, \varphi_{Bk}, \varphi_{Bl}$ , welche die Gl. (2) erfüllen, ausgegangen. Die Wellenfunktionen des Grundzustandes und der interessierenden Anregungszustände werden durch den Ansatz

$$\Psi = c_0 \varphi_{Ak} \varphi_{Al} + c_k \varphi_{Al} \varphi_{Bk} + c_l \varphi_{Ak} \varphi_{Bl} + c_{kl} \varphi_{Bk} \varphi_{Bl} \quad (72)$$

approximiert. Man beachte, daß die Symbole  $\Psi, c_k, c_l$  in diesem Abschnitt 5 und in Anhang III eine andere Bedeutung haben als in den anderen Abschnitten. Der erste Summand stellt den Anteil der Konfiguration dar, bei der beide Elektronen in den Grundzuständen sind, der zweite und dritte Summand den Anteil der Konfigurationen, bei denen das eine Elektron ( $l$  bzw.  $k$ ) im Grundzustand, das andere ( $k$  bzw.  $l$ ) im Anregungszustand ist, und der vierte Summand den Anteil der Konfiguration, bei der beide Elektronen in den angeregten Zuständen sind. Bei genauerer Betrachtung wäre jedes Produkt zweier Eielektronenfunktionen durch eine Determinante zu ersetzen, um der Antisymmetriebedingung Rechnung zu tragen. Die Koeffizienten  $c_0, c_k, c_l, c_{kl}$ , die durch die Beziehung

$$c_0^2 + c_k^2 + c_l^2 + c_{kl}^2 = 1$$

verknüpft sind (Normierungsbedingung), werden nach dem Variationsprinzip durch Aufsuchen des Minimums der Größe  $\int \Psi H \Psi d\tau_k d\tau_l$  mit

$$H = T_k + T_l + U_k + U_l + g(k, l) \quad (73)$$

festgelegt. Die Frequenz  $\nu_I$  bzw.  $\nu_{II}$  und Oszillatorenstärke  $f_I$  bzw.  $f_{II}$  eines Übergangs aus dem Grundzustand (Wellenfunktion  $\Psi_0$ ) in einen Anregungszustand (Wellenfunktion  $\Psi_I$  bzw.  $\Psi_{II}$ ) sind dann nach den Beziehungen

$$\nu_I = (E_I - E_0)/h, \quad (74)$$

$$E_0 = \int \Psi_0 H \Psi_0 d\tau_k d\tau_l; \quad E_I = \int \Psi_I H \Psi_I d\tau_k d\tau_l; \quad (75)$$

$$f_I = f_{xI} + f_{yI} + f_{zI} \quad (76)$$

mit

$$f_{xI} = \frac{3}{2} [m/(\hbar^2 n)] (E_I - E_0) X_I^2; \\ X_I = \int \Psi_0 (v_{xk} + v_{xl}) \Psi_I d\tau_k d\tau_l, \quad (77) \\ f_{yI}, f_{zI} \text{ entsprechend}$$

zu berechnen\*. (77) ergibt sich aus einem bekannten Ausdruck, indem man  $x_k$  gemäß Gl. (6) verallgemeinernd durch  $v_{xk}$  ersetzt. Bei Anwendung der Methode der Konfigurationswechselwirkung wird i. allg. die Konfiguration, die der zweifachen Anregung entspricht [letzter Summand in Gl. (72)], weggelassen. Es ergeben sich dann, wie im Anhang III gezeigt wird, für die Frequenz und die Oszillatorenstärke der beiden Übergänge Beziehungen, die sich in die Ausdrücke (39) bis (44) überführen lassen, falls Glieder von der Größenordnung  $(J_{kl}/\hbar \omega_k)$  als klein gegen 1 betrachtet werden. Wird der letzte Summand in Gl. (72) mitberücksichtigt, so ist die Übereinstimmung mit den Ausdrücken (39) bis (44) bereits erreicht, wenn nur die quadratischen Glieder  $(J_{kl}/\hbar \omega_k)^2$  und die höheren Glieder neben 1 vernachlässigt werden.

Die Ergebnisse der Methode der Konfigurationswechselwirkung stimmen also mit den Ergebnissen der Methode von Abschn. 2 und 3 besser überein, wenn die zweifach angeregten Konfigurationen mitberücksichtigt werden. Das Verfahren von Abschn. 2 und 3 stellt somit eine bessere Näherung dar als die Methode der Konfigurationswechselwirkung in ihrer häufig verwendeten Form, d. h. bei Vernachlässigung der zweifach angeregten Konfigurationen.

Es seien hier nur die Ausdrücke betrachtet, die sich ergeben, falls die beiden Elektronen im Ausgangszustand dieselbe Wellenfunktion besitzen und falls  $J_{kl} \geq 0$  ist [im Fall  $J_{kl} < 0$  sind in den unten stehenden Ausdrücken (78) bis (82) die Indizes I und II zu vertauschen]. Bei Vernachlässigung der Glieder von der Größenordnung  $(J_{kl}/\hbar \omega_k)^2$  ergeben sich für  $\nu_I$  und  $\nu_{II}$  nach Abschn. 3 oder 4 b und nach der Methode der Konfigurationswechselwirkung ohne und mit Berücksichtigung der doppelt angeregten Konfigurationen je dieselben Beziehungen

$$\nu_I = (\omega_k/2\pi) - (J_{kl}/h), \quad (78)$$

$$\nu_{II} = (\omega_k/2\pi) + (J_{kl}/h), \quad (79)$$

\* bzw. nach entsprechenden Ausdrücken für  $\nu_{II}$  und  $f_{II}$ .

und für die Oszillatorenstärke folgt nach Abschn. 3 oder 4 b und bei Zugrundelegung der Methode der Konfigurationswechselwirkung unter Mitberücksichtigung der doppelt angeregten Konfigurationen

$$f_{\text{I}} = 0, \quad f_{\text{II}} = 2 f_k. \quad (80, 81)$$

$f_k$  ist durch Gl. (32) und (34) gegeben und stellt die Oszillatorenstärke dar für den Fall, daß nur ein Elektron vorhanden ist, das von  $\varphi_{Ak}$  nach  $\varphi_{Bk}$  übergehen kann. Ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung der beiden Elektronenzustände ist ebenfalls  $f_{\text{II}} = 2 f_k$ . Die Wechselwirkung hat zur Folge, daß einerseits die Frequenz  $\nu_{\text{II}}$  des betrachteten Übergangs zunimmt, andererseits das Übergangsmoment  $(X_{\text{II}}^2 + Y_{\text{II}}^2 + Z_{\text{II}}^2)^{1/2}$  abnimmt, gerade so, daß  $(X_{\text{II}}^2 + Y_{\text{II}}^2 + Z_{\text{II}}^2) \nu_{\text{II}}$  const bleibt. Bei Vernachlässigung der doppelt angeregten Konfiguration ist jedoch

$$f_{\text{II}} = 2 f_k [1 + J_{kl} / (\omega_k \hbar)], \quad (82)$$

wie man aus Anhang III oder auch leicht durch Einführen von (79) und der Beziehungen

$$\Psi_0 = \varphi_{Ak} \varphi_{Al}; \quad \Psi_{\text{II}} = (1/\sqrt{2}) (\varphi_{Ak} \varphi_{Bl} + \varphi_{Al} \varphi_{Bk})$$

in die zu (76), (77) analogen Beziehungen für  $f_{\text{II}}$  erkennt.

Bei Vernachlässigung der Doppelanregung liefert also im interessierenden Fall  $J_{kl} > 0$  die Methode der Konfigurationswechselwirkung nach Gl. (82) zu große Oszillationsstärken, wie bereits von SANDORFY<sup>5</sup> festgestellt wird. Der Fehler ist dadurch bedingt, daß zwar der Vergrößerung der Frequenz  $\nu_{\text{II}}$  durch die Kopplung Rechnung getragen wird, nicht aber der Verkleinerung des Übergangsmoments  $(X_{\text{II}}^2 + Y_{\text{II}}^2 + Z_{\text{II}}^2)^{1/2}$ . In der gewöhnlichen LCAO-Methode, die die Kopplung nicht berücksichtigt, ist dieser Fehler somit nicht enthalten, und die Tatsache, daß die LCAO-Methode trotzdem um einen Faktor 3 bis 5 zu große Oszillatorenstärken liefert, kann daher nicht, wie von SANDORFY angenommen wird, auf die Vernachlässigung des Korrelations-effekts zurückgeführt werden. Die Mitberücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung führt höchstens indirekt zu einer gewissen Verkleinerung des  $f$ -Werts (falls gleichzeitig mit der Einführung der Konfigurationswechselwirkung der Wert, welcher dem Resonanzintegral zugeschrieben wird, verkleinert wird).

Umgekehrt deutet die Feststellung, daß die nach der Elektronengasmethode berechneten Oszillatorenstärken mit der Erfahrung gut übereinstimmen (s. Abschn. 6 b), darauf hin, daß die Wellenfunktionen jener Methode den tatsächlichen Verhältnissen besser entsprechen als die Funktionen der LCAO-Methode.

## 6. Ermittlung der Oszillatorenstärke bei Betrachtung des Moleküls als Kugel oder Rotationsellipsoid der Dielektrizitätskonstante $D_i$ , das in einem Medium der Dielektrizitätskonstante $D_a$ eingebettet ist

Zur Ermittlung der Oszillatorenstärke sind die Größen  $X_k, Y_k, Z_k$  und  $J_{kl}$ , also gemäß (13) und (14) die Größen  $v_{xk}, v_{yk}, v_{zk}$  und  $g(k, l)$  zu bestimmen.

### a) Ermittlung der Größen $X_k, Y_k, Z_k$

Bei roher Betrachtung kann zur Berechnung des Feldes  $\mathfrak{E}_i$ , das am Elektron angreift, wenn im Außenmedium in großem Abstand vom Molekül ein Feld  $\mathfrak{E}_0$  in der  $y$ -Richtung wirkt, angenommen werden, daß das Molekül kugelförmig sei und daß ihm eine Dielektrizitätskonstante  $D_i$ , dem Außenmedium dagegen eine Dielektrizitätskonstante  $D_a = n^2$  zuzuschreiben sei. Da nach Abschn. 3 der Kraft, die die übrigen der  $N$  explizit betrachteten Elektronen auf das herausgegriffene Elektron ausüben, bereits Rechnung getragen ist, stellt  $D_i$  die Dielektrizitätskonstante des Restmoleküls dar, in das man sich die  $N$  Elektronen eingebettet denkt. Nach der Elektrostatik ist  $\mathfrak{E}_i$  in jedem Punkt im Innern der Kugel gleich groß, und es ist  $\mathfrak{E}_i = [3 D_a / (2 D_a + D_i)] \mathfrak{E}_0$ ; somit wird

$$v_{yk} = \mathfrak{E}_i y_k / \mathfrak{E}_0 = [3 D_a / (2 D_a + D_i)] y_k \quad (83)$$

oder nach Gl. (14)

$$Y_k = \frac{3 D_a}{2 D_a + D_i} \int \varphi_{Ak} \varphi_{Bk} y_k d\tau_k. \quad (84)$$

Wird das Molekül als Rotationsellipsoid approximiert, so ist unter sonst gleichen Bedingungen

$$v_{yk} = \frac{D_a}{q D_i + (1-q) D_a} y_k \quad (85)$$

und somit nach (14)

$$Y_k = \frac{D_a}{q D_i + (1-q) D_a} \int \varphi_{Ak} \varphi_{Bk} y_k d\tau_k, \quad (86)$$

<sup>5</sup> C. SANDORFY, Die Elektronenspektren in der theoretischen organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1961, S. 121.

falls die Figurenachse in der  $y$ -Richtung steht. Steht sie senkrecht zur  $y$ -Richtung, so ist

$$v_{yk} = \frac{D_a}{\frac{1}{2}(1-q) D_i + \frac{1}{2}(1+q) D_a} y_k \quad (87)$$

und somit nach (14)

$$Y_k = \frac{D_a}{\frac{1}{2}(1-q) D_i + \frac{1}{2}(1+q) D_a} \int \varphi_{Ak} \varphi_{Bk} y_k d\tau_k. \quad (88)$$

Darin ist <sup>6</sup>

$$q = \frac{1}{1-p^2} \left[ 1 - \frac{p}{\sqrt{1-p^2}} \arccos p \right] \text{ für } p \leq 1, \quad (89)$$

$$q = \frac{1}{p^2-1} \left[ \frac{p}{\sqrt{p^2-1}} \operatorname{Ar Cosh} p - 1 \right] \text{ für } p \geq 1, \quad (90)$$

wobei  $p$  das Achsenverhältnis (Figurenachse/Querachse) darstellt. Es ist insbesondere für

$$p=0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8;$$

$$q=1; 0,751; 0,661; 0,588; 0,476; 0,394;$$

$$p=1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 5,0; 10,0; \infty$$

$$q=1/3; 0,233; 0,174; 0,109; 0,056; 0,020; 0.$$

Entsprechende Ausdrücke ergeben sich für  $v_{xk}$ ,  $v_{zk}$ ,  $X_k$ ,  $Z_k$ .

Weicht die Form des Moleküls stark von der eines Rotationsellipsoids ab, so ist die betrachtete Näherung nicht mehr gerechtfertigt. Die Größen  $v_{xk}/x_k$ ,  $v_{yk}/y_k$ ,  $v_{zk}/z_k$  sind nicht mehr als ortsunabhängig zu betrachten und eine numerische Berechnung ist schwierig. Wird das Molekül als Teilchen beliebiger Form der Dielektrizitätskonstante  $D_i$  behandelt, das in einem Medium der Dielektrizitätskonstante  $D_a$  eingebettet ist, so kann ein Analogerechenverfahren benutzt werden, das auf der bekannten Analogie zwischen elektrostatischen Feldern und stationären elektrischen Feldern beruht. Das Verfahren wird in Teil VI näher beschrieben.

b) Ermittlung der Oszillatorenstärke  $f_I$  bei Vernachlässigung der Kopplung des Elektrons  $k$  mit anderen Elektronen

Wird die Kopplung des Elektrons  $k$  mit den übrigen Elektronen vernachlässigt, so kann

$$f_I = A F_I \quad (91)$$

gesetzt werden. Darin ist nach den Beziehungen von Abschnitt 6 a und nach (35)

$$F_I = \frac{2 \Delta E_k m}{3 \hbar^2} \left[ \left( \int \varphi_{Ak} \varphi_{Bk} x_k d\tau_k \right)^2 + \left( \int \varphi_{Ak} \varphi_{Bk} y_k d\tau_k \right)^2 + \left( \int \varphi_{Ak} \varphi_{Bk} z_k d\tau_k \right)^2 \right]. \quad (92)$$

Der Faktor  $A$  ist, falls das Molekül als Kugel approximiert wird, gleich

$$A = D_a^{-1/2} [3 D_a / (2 D_a + D_i)]^2. \quad (93)$$

Wird das Molekül durch ein Rotationsellipsoid approximiert und ist das Übergangsmoment parallel bzw. senkrecht zur Figurenachse, so ist

$$A = D_a^{-1/2} [D_a / (q D_i + (1-q) D_a)]^2 \quad (94)$$

(Übergangsmoment in Figurenachse)

bzw.

$$A = D_a^{-1/2} [D_a / (\frac{1}{2}(1-q) D_i + \frac{1}{2}(1+q) D_a)]^2 \quad (95)$$

(Übergangsmoment senkrecht zur Figurenachse).

Demgegenüber wurde in vorangehenden Arbeiten

$$A = D_a^{-1/2} [3 D_a / (2 D_a + 1)]^2 \quad (96)$$

(Berücksichtigung des inneren Feldes nach ONSAGER),

$$A = D_a^{-1/2} [(D_a + 2)/3]^2 \quad (97)$$

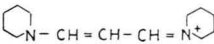
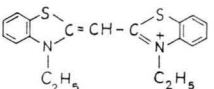
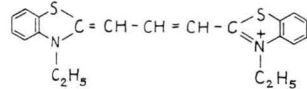
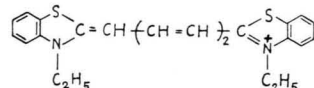
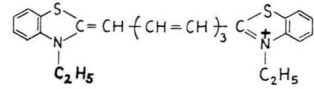
(Berücksichtigung des inneren Feldes nach LORENTZ)

gesetzt. Gl. (93) geht im Spezialfall  $D_i = 1$  in die nach ONSAGER sich ergebende Beziehung (96) über.

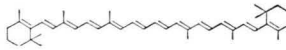
	Übergangsmoment parallel zur Figurenachse		Übergangsmoment senkrecht zur Figurenachse	
	$D_a = 1; D_i = 2$	$D_a = 2; D_i = 1$	$D_a = 1; D_i = 2$	$D_a = 2; D_i = 1$
$p = 0$	0,250	2,828	1,000	0,707
$p = 0,3$	0,363	1,575	0,731	0,844
$p = 1$	0,563	1,018	0,563	1,018
$p = 3$	0,831	0,781	0,479	1,170
$p = \infty$	1,000	0,707	0,444	1,257

Tab. 1. Korrekturfaktor  $A$ .

<sup>6</sup> R. GANS, Ann. Phys., Lpz. (IV) 37, 881 [1912].

Farbstoff	Lösungs- mittel	$F_I$ Elek- tronen- gas- modell	$f_I$ (LO- RENTZ)	$f_I$ (ON- SAGER)	$f_I = \frac{1}{n} F_I$	$f_I(\text{exp})$
1	2	3	4	5	6	7
<b>Cyanine</b>						
	Äthanol $n = 1,36$	1,4 1,05	1,7 1,2	1,4 1,1	1,0 0,8	1,0 <sup>11</sup>
	Methanol $n = 1,33$	1,4 1,05	1,6 1,2	1,4 1,1	1,0 0,8	1,2 <sup>8</sup> 1,1 <sup>9,10</sup> 0,8 <sup>11</sup>
	Methanol $n = 1,33$	1,8	2,1	1,8	1,3	1,2 <sup>8</sup> 1,1 <sup>9,10</sup> 1,0 <sup>11</sup>
	Methanol $n = 1,33$	2,2	2,6	2,3	1,7	1,6 <sup>8</sup> 1,3 <sup>9,10</sup> 1,9 <sup>11</sup>
	Methanol $n = 1,33$	2,6 2,3	3,1 2,7	2,7 2,4	2,0 1,7	1,9 <sup>8</sup> 1,7 <sup>9,10</sup> 2,6 <sup>11</sup>
<b>Polyene</b>						
$\text{H}-(\text{--CH=CH--})_2\text{--H}$	Gas $n = 1$	1,0 0,7	1,0 0,7	1,0 0,7	1,0 <sup>23</sup> 0,7	0,5 <sup>12,21</sup>
$\text{H}_3\text{C}-(\text{--CH=CH--})_2\text{--CH}_3$	Methanol $n = 1,33$	1,0 0,7	1,2 0,8	1,0 0,7	0,7 0,5	0,3 <sup>13</sup>
$\text{H}-(\text{--CH=CH--})_3\text{--H}$	Isooktan $n = 1,39$	1,4 1,1	1,7 1,4	1,5 1,1	1,0 0,8	0,8 <sup>14</sup>
$\text{H}_3\text{C}-(\text{--CH=CH--})_3\text{--CH}_3$	Methanol $n = 1,33$	1,4 1,1	1,7 1,3	1,5 1,1	1,1 0,8	1,0 <sup>13</sup>
	Hexan $n = 1,37$	1,4 1,1	1,7 1,4	1,4 1,1	1,0 0,8	0,7 <sup>15</sup>
$\text{H}-(\text{--CH=CH--})_4\text{--H}$	Cyclohexan $n = 1,43$	1,8 1,4	2,3 1,8	1,8 1,4	1,3 1,0	$\approx 1,5^{12,16}$
$\text{H}_3\text{C}-(\text{--CH=CH--})_4\text{--CH}_3$	Hexan $n = 1,37$	1,8 1,4	2,2 1,7	1,8 1,4	1,3 1,0	1,1 <sup>15</sup>
$\text{H}_3\text{C}-(\text{--CH=CH--})_4-(\text{--CHOH--})_2\text{--CH}_3$	Methanol $n = 1,33$	1,8 1,4	2,1 1,6	1,9 1,4	1,4 1,0	1,1 <sup>13</sup>
$\text{H}-(\text{--CH=CH--})_5\text{--H}$	Isooktan $n = 1,39$	2,2 1,7	2,7 2,1	2,3 1,7	1,6 1,2	1,7 <sup>14</sup>
$\text{H}_3\text{C}-(\text{--CH=CH--})_5\text{--CH}_3$	Methanol $n = 1,33$	2,2 1,7	2,6 2,0	2,3 1,7	1,7 1,3	1,4 <sup>13</sup>
	Hexan $n = 1,37$	2,2 1,7	2,7 2,1	2,3 1,7	1,6 1,2	1,7 <sup>15</sup>
$\text{H}-(\text{--CH=CH--})_6\text{--H}$	Isooktan $n = 1,39$	2,6 1,9	3,2 2,3	2,7 1,9	1,9 1,4	1,7 <sup>14</sup>
$\text{H}_3\text{C}-(\text{--CH=CH--})_6\text{--CH}_3$	Chloroform $n = 1,44$	2,6 1,9	3,3 2,4	2,6 1,9	1,8 1,3	2,2 <sup>15</sup>
Dihydro- $\beta$ -Carotin	Äther $n = 1,35$	3,4 2,1	4,1 2,5	3,5 2,2	2,5 1,5	2,5 <sup>13</sup>

Tab. 2. Fortsetzung nächste Seite.

Farbstoff	Lösungs- mittel	$F_I$ Elek- tronen- gas- modell	$f_I$ (Lo- RENTZ)	$f_I$ (ON- SAGER)	$f_I = \frac{1}{n} F_I$	$f_I(\text{exp})$
1	2	3	4	5	6	7
Lycopon	Hexan $n = 1,37$	4,6 2,3	5,7 2,8	4,8 2,3	3,4 1,7	2,7 <sup>12, 17</sup>
$\gamma$ -Carotin	Hexan $n = 1,37$	4,6 2,3	5,7 2,8	4,8 2,3	3,4 1,7	2,5 <sup>12, 17</sup>
$\beta$ -Carotin	Hexan $n = 1,37$	4,6 2,3	5,7 2,8	4,8 2,3	3,4 1,7	2,9 <sup>18</sup>
	Äther $n = 1,35$	5,1 2,3	6,1 2,8	5,2 2,4	3,7 1,7	2,8 <sup>19</sup>
Polyine						
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{—C}\equiv\text{C—})_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Methanol $n = 1,33$	3,6 3,0	4,3 3,6	3,8 3,1	2,7 2,2	2,1 <sup>13</sup>
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{—C}\equiv\text{C—})_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Methanol $n = 1,33$	4,7 3,6	5,6 4,3	4,9 3,7	3,6 2,7	3,1 <sup>13</sup>
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{—C}\equiv\text{C—})_5-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Methanol $n = 1,33$	5,9 4,0	6,9 4,8	6,0 4,1	4,4 3,0	4,1 <sup>13</sup>
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{—C}\equiv\text{C—})_6-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Methanol $n = 1,33$	6,9 4,3	8,2 5,1	7,2 4,4	5,2 3,2	5,2 <sup>13</sup>
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{—C}\equiv\text{C—})_7-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Methanol $n = 1,33$	8,0 4,7	9,5 5,6	8,3 4,9	6,0 3,5	5,6 <sup>20</sup>

Tab. 2. Vergleich der berechneten Oszillatorenstärken mit den experimentellen Werten  $f_I(\text{exp}) = (2,303 \text{ m c}/\pi N_L e^2) \int \epsilon \, d\nu$ .  
Bande I

In Tab. 1 ist der Korrekturfaktor  $A$  für einige Fälle dargestellt. Im Fall  $D_a = D_i$  ist  $A$  unabhängig von  $p$  gleich  $1/n$  ( $n = \sqrt{D_a}$  = Brechzahl des Lösungsmittels). Ebenso ist für langgestreckte Rotationsellipsoide  $A$  gleich  $1/n$  (unabhängig von der Größe von  $D_i$ ), falls das Übergangsmoment parallel zur

Figurenachse steht. In diesen Fällen ist das innere Feld gleich dem äußeren Feld.

In vorangehenden Arbeiten wurde die Größe  $F_I$  im Fall der Hauptbande der Cyanine, Polyene und Polyacetylene auf Grund des Elektronengasmodells berechnet, und es ergaben sich [bei Berücksichtigung

- <sup>7</sup> L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936]. — H. A. LORENTZ, Enzyklopädie der math. Wiss. Bd. V, S. 214.
- <sup>8</sup> A. L. SKLAR, J. Chem. Phys. **10**, 521 [1942].
- <sup>9</sup> L. G. S. BROOKER, R. H. SPRAGUE, C. P. SMYTH u. G. L. LEWIS, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1116 [1940].
- <sup>10</sup> H. KUHN, Helv. Chim. Acta **34**, 1308 [1951].
- <sup>11</sup> G. SCHEIBE, H. J. FRIEDRICH u. G. HOHLNEICHER, Angew. Chem. **73**, 383 [1961].
- <sup>12</sup> N. S. BAYLISS, Quart. Rev. **6**, 319 [1952].
- <sup>13</sup> F. BOHLMANN, Chem. Ber. **86**, 63 [1953].
- <sup>14</sup> F. SONDHEIMER, D. A. BEN-EFRAIM u. R. WOLOVSKY, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1675 [1961].
- <sup>15</sup> P. NAYLER u. M. C. WHITING, J. Chem. Soc., Lond. **1955**, 3037.
- <sup>16</sup> G. F. WOODS u. L. H. SCHWARTZMAN, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1396 [1949].
- <sup>17</sup> L. ZECHMEISTER, A. L. LE ROSEN, W. A. SCHROEDER, A. POLGÁR u. L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1940 [1943].
- <sup>18</sup> H. H. INHOFFEN, F. BOHLMANN, K. BARTRAM, G. RUMMERT u. H. POMMER, Ann. Chem. **570**, 54 [1950].
- <sup>19</sup> H. H. INHOFFEN, F. BOHLMANN, H. J. ALDAG, S. BORK u. G. LEIBNER, Ann. Chem. **573**, 1 [1951].
- <sup>20</sup> F. BOHLMANN, Chem. Ber. **86**, 657 [1953].
- <sup>21</sup> L. C. JONES u. L. W. TAYLOR, Analyt. Chem. **27**, 228 [1955].
- <sup>22</sup> H. KUHN, W. HUBER u. F. BÄR, Calcul des Fonctions d'Onde Moleculaire, Edit. Centre National Recherche Sci., Paris 1958, S. 179. — H. KUHN, Angew. Chem. **74**, 74 [1962].
- <sup>23</sup> Im Fall kurzer Ketten ergibt sich so nur eine rohe Approximation. Butadien wird man bei näherer Betrachtung als Rotationsellipsoid mit  $p=3$  beschreiben, dessen Figuren- achse die Richtung des Übergangsmoments hat. Mit  $D_a=1$  (Dampf) und  $D_i=2,5$  folgt nach (94)  $A=0,74$  und nach dem verfeinerten Elektronengasmodell ( $F_I=0,7$ ; Tab. 2) wird  $f_I=A F_I=0,52$ ; der Wert stimmt mit dem experi- mentellen Betrag 0,5 (Tab. 2) gut überein.

der Tatsache, daß zwei Elektronen im obersten besetzten Zustand sind und  $F_I$  daher doppelt so groß ist wie nach (92)] die in Tab. 2, Kolonne 3, aufgeführten Werte<sup>10, 22</sup>. Bei Zugrundelegung der Beziehungen von ONSAGER bzw. LORENTZ<sup>7</sup> folgten die in Kolonne 5 bzw. 4 angegebenen Werte der Größe  $f_I$ . Werden die betrachteten Moleküle als langgestreckte Rotationsellipsoide approximiert, was in den aufgeführten Fällen gerechtfertigt ist<sup>23</sup>, und wird demgemäß  $A$  gleich  $1/n$  gesetzt, so ergeben sich die in Kolonne 6 aufgeführten  $f_I$ -Werte. In Kolonne 3 bis 6 sind für die meisten Moleküle je zwei Werte angegeben; der obere oder alleinige Wert ergab sich auf Grund des Elektronengasmodells in seiner einfachsten Form (Beschreibung durch eindimensionale Sinuswellen), der untere Wert folgte aus dem verfeinerten eindimensionalen Modell (Polyene, Polyine) oder aus dem zweidimensionalen Modell (Cyanine).

Es ist eine befriedigende Übereinstimmung der Werte in Kolonne 6 mit den experimentellen Werten (Kolonne 7) festzustellen.

Im Fall der Cyanine wurde früher eine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment beobachtet<sup>10</sup>. Es zeigte sich, daß die experimentellen  $f$ -Werte von BROOKER<sup>9</sup> bei langen Polymethinen merklich kleiner sind als die Werte, die bei Zugrundelegung einer *all-trans*-Konfiguration unter Berücksichtigung des inneren Feldes nach ONSAGER berechnet worden waren. Es wurde vermutet, daß die Diskrepanz darauf zurückzuführen sei, daß in Lösung *cis-trans*-Isomere vorliegen. Bei Zugrundelegung des jetzigen Ansatzes für das innere Feld tritt die Diskrepanz nicht mehr auf. Die experimentellen Werte sind zum Teil etwas kleiner, zum Teil etwas größer als die theoretischen Werte.

### c) Ermittlung der Größe $g(k, l)$

Im Fall einer Kugel der Dielektrizitätskonstanten  $D_i$ , die sich in einem Medium der Dielektrizitätskonstanten  $D_a$  befindet, läßt sich die Wechselwirkungsenergie  $g(k, l)$  zweier Ladungen im Innern der Kugel nach den Betrachtungen von KIRKWOOD und WESTHEIMER<sup>24</sup> ermitteln, doch ist die Auswertung mühsam, so daß sie bisher nur für einen Spezialfall (beide Ladungen befinden sich im selben Abstand vom Kugelmittelpunkt) durchgeführt wurde. Selbst in diesem einfachsten Fall führt also eine numerische Ermittlung der Größe  $g(k, l)$  auf Schwierigkeiten. Das Problem kann aber hier und im allgemeinen Fall eines beliebig geformten Teilchens der Dielektrizitätskonstanten  $D_i$ , das in einem Medium der Dielektrizitätskonstanten  $D_a$  eingebettet ist, wiederum mit einem Elektrolyttroganalogrechner behandelt werden, wie in Teil VI näher gezeigt wird.

In vielen Fällen kann  $D_a = D_i$  und somit  $g(k, l) = e^2 / (D_i r_{kl})$  gesetzt werden, so etwa bei Behandlung der  $\pi$ -Elektronen im Fall einer ungesättigten Verbindung, die in einem Medium mittlerer Dielektrizitätskonstanten ( $D_a \approx 2$ ) gelöst ist. Dem Medium der  $\sigma$ -Elektronen ist eine Dielektrizitätskonstante von etwa 2,5 zuzuschreiben<sup>25</sup> und es kann daher hier  $D_a = D_i$  gesetzt werden. Wie in Teil IV gezeigt wird, kann in dem betrachteten Fall das Integral  $J_{kl}$  (welches numerisch nur mit großer Mühe auszuwerten ist) in einfacher Weise mit einem Analogrechner behandelt werden, der ebenfalls auf der Analogie von elektrostatischen und stationären elektrischen Systemen beruht.

## A n h a n g

### I. Begründung der Beziehung (12)

Durch Einsetzen von (11) in (7) entsteht unter Verwendung von (9) die Beziehung

$$\begin{aligned} \lambda_k \left[ H_k^0 \varphi_{Ak} + B_k H_k^0 \varphi_{Bk} + (\varphi_{Ak} + B_k \varphi_{Bk}) \sum_{l \neq k} \int g(k, l) \{ (\lambda_l^* \lambda_l - 1) \varphi_{Al}^2 \right. \\ \left. + \lambda_l^* \lambda_l (B_l + B_l^*) \varphi_{Al} \varphi_{Bl} + \lambda_l^* \lambda_l B_l B_l^* \varphi_{Bl}^2 \} d\tau_l \right] \\ = - \frac{\hbar}{i} \frac{d\lambda_k}{dt} [\varphi_{Ak} + B_k \varphi_{Bk}] + \lambda_k \left[ - \frac{\hbar}{i} \frac{dB_k}{dt} \varphi_{Bk} - V_{yk}(\sin \omega t) (\varphi_{Ak} + B_k \varphi_{Bk}) \right]. \end{aligned} \quad (98)$$

Berücksichtigt man, daß nach (2)  $H_k^0 \varphi_{Ak} = E_{Ak} \varphi_{Ak}$  und  $H_k^0 \varphi_{Bk} = E_{Bk} \varphi_{Bk}$  ist und daß im betrachteten Fall schwacher Lichtanregung die Glieder, die  $B_k^* B_k$ ,  $B_k B_l^*$ ,  $B_k B_l$ ,  $(\lambda_k^* \lambda_k - 1)$  und  $V_{yk} B_k$  als Faktor enthalten,

<sup>24</sup> J. G. KIRKWOOD u. F. H. WESTHEIMER, J. chem. Phys. **6**, 506, 513 [1938]. — F. H. WESTHEIMER u. M. W. SHOOKHOFF, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 555 [1939].

<sup>25</sup> Vgl. die in Anm. <sup>2</sup> zitierte Arbeit, insbesondere S. 381; H. KUHN, Chimia **9**, 237 [1955].

gegen die übrigen Größen vernachlässigt werden dürfen, so folgt daraus

$$E_{Ak} \varphi_{Ak} + B_k E_{Bk} \varphi_{Bk} + \sum_{l \neq k} (B_l + B_l^*) \varphi_{Ak} \int g(k, l) \varphi_{Al} \varphi_{Bl} d\tau_l \\ = -\frac{\hbar}{i} \frac{(d\lambda_k/dt)}{\lambda_k} (\varphi_{Ak} + B_k \varphi_{Bk}) - \frac{\hbar}{i} \frac{dB_k}{dt} \varphi_{Bk} - V_{yk}(\sin \omega t) \varphi_{Ak}. \quad (99)$$

Nach Multiplikation von (99) mit  $\varphi_{Ak} d\tau_k$  bzw.  $\varphi_{Bk} d\tau_k$  und Integration der erhaltenen Gleichung über den ganzen Raum ergeben sich nach Berücksichtigung der Orthogonalität von  $\varphi_{Ak}$  und  $\varphi_{Bk}$  die Gleichungssysteme

$$\frac{\hbar}{i} \frac{(d\lambda_k/dt)}{\lambda_k} + E_{Ak} + \sum_{l \neq k} (B_l + B_l^*) \int \varphi_{Ak}^2 g(k, l) \varphi_{Al} \varphi_{Bl} d\tau_k d\tau_l = -(\sin \omega t) \int \varphi_{Ak}^2 V_{yk} d\tau_k, \quad (100)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{dB_k}{dt} + \frac{\hbar}{i} B_k \frac{(d\lambda_k/dt)}{\lambda_k} + B_k E_{Bk} + \sum_{l \neq k} (B_l + B_l^*) \int \varphi_{Ak} \varphi_{Bk} g(k, l) \varphi_{Al} \varphi_{Bl} d\tau_k d\tau_l \\ = -(\sin \omega t) \int \varphi_{Ak} \varphi_{Bk} V_{yk} d\tau_k, \quad (101)$$

aus denen die Koeffizienten  $\lambda_k$  und  $B_k$  ermittelt werden können. Setzt man den aus (100) ermittelten Ausdruck für  $(\hbar/i)(d\lambda_k/dt)(1/\lambda_k)$  in (101) ein, so erhält man unter Vernachlässigung der Glieder, die  $B_k(B_l + B_l^*)$  oder  $B_k V_{yk}$  als Faktor enthalten,

$$\frac{\hbar}{i} \frac{dB_k}{dt} + (E_{Bk} - E_{Ak}) B_k + \sum_{l \neq k} (B_l + B_l^*) \int \varphi_{Ak} \varphi_{Bk} g(k, l) \varphi_{Al} \varphi_{Bl} d\tau_k d\tau_l = -(\sin \omega t) \int \varphi_{Ak} \varphi_{Bk} V_{yk} d\tau_k. \quad (102)$$

$$\text{Setzt man} \quad B_k = b_k + i b_k', \quad B_k^* = b_k - i b_k', \quad (103)$$

so ergibt sich mit (15) die Beziehung

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} (b_k + i b_k') + \hbar \omega_k (b_k + i b_k') + \sum_{l \neq k} 2 b_l \int \varphi_{Ak} \varphi_{Bk} g(k, l) \varphi_{Al} \varphi_{Bl} d\tau_k d\tau_l = -(\sin \omega t) \int \varphi_{Bk} V_{yk} \varphi_{Ak} d\tau_k. \quad (104)$$

Nach Aufspaltung von (104) in Realteil und Imaginärteil folgt dann mit (13), (14) und (6)

$$\hbar \frac{db_k'}{dt} + \hbar \omega_k b_k + \sum_{l \neq k} 2 J_{kl} b_l = -e \mathfrak{E}_0(\sin \omega t) Y_k, \quad -\hbar \frac{db_k}{dt} + \hbar \omega_k b_k' = 0. \quad (105)$$

Nach Elimination von  $b_k'$  ergibt sich das Gleichungssystem (12).

## II. Begründung der Beziehung (16)

Entsprechend der Beziehung (5) beträgt der Erwartungswert  $E$  der Energie des Systems im Feld der Lichtwelle

$$E = \sum_k \int \Phi_k^* H_k \Phi_k d\tau_k - \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \int \Phi_k^* \Phi_k g(k, l) \Phi_l^* \Phi_l d\tau_k d\tau_l \\ = \sum_k \int \Phi_k^* (T_k + U_k) \Phi_k d\tau_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \int \Phi_k^* \Phi_k g(k, l) \Phi_l^* \Phi_l d\tau_k d\tau_l. \quad (106)$$

Durch Differentiation nach  $t$  und nach Berücksichtigung von

$$\int \Phi_k^* (T_k + U_k) \frac{\partial \Phi_k}{\partial t} d\tau_k = \int \frac{\partial \Phi_k}{\partial t} (T_k + U_k) \Phi_k^* d\tau_k$$

folgt

$$\frac{dE}{dt} = \sum_k \left[ \int \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial t} (T_k + U_k) \Phi_k d\tau_k + \int \frac{\partial \Phi_k}{\partial t} (T_k + U_k) \Phi_k^* d\tau_k \right] \\ + \sum_k \sum_{l \neq k} \left[ \int \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial t} \Phi_k g(k, l) \Phi_l^* \Phi_l d\tau_k d\tau_l + \int \frac{\partial \Phi_k}{\partial t} \Phi_k^* g(k, l) \Phi_l^* \Phi_l d\tau_k d\tau_l \right]. \quad (107)$$

Andererseits ergibt sich aus (7) nach Einführen von (8), Multiplikation mit  $(\partial \Phi_k^* / \partial t) d\tau_k$  und Integration über den Raum

$$\int \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial t} (T_k + U_k) \Phi_k d\tau_k + \sum_{l \neq k} \int \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial t} \Phi_k g(k, l) \Phi_l^* \Phi_l d\tau_k d\tau_l \\ = -\frac{\hbar}{i} \int \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial t} \frac{\partial \Phi_k}{\partial t} d\tau_k - \int \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial t} V_{yk} \Phi_k d\tau_k \sin \omega t. \quad (108)$$

Durch Einführen dieser Beziehung und der dazu konjugiert komplexen Gleichung in (107) folgt die Beziehung

$$\frac{dE}{dt} = - \sum_k \left[ \int \frac{\partial \Phi_k^*}{\partial t} V_{yk} \Phi_k d\tau_k + \int \frac{\partial \Phi_k}{\partial t} V_{yk} \Phi_k^* d\tau_k \right] \sin \omega t = - \sum_k \int V_{yk} \frac{\partial (\Phi_k^* \Phi_k)}{\partial t} d\tau_k \sin \omega t. \quad (109)$$

Nach (11) ist

$$\Phi_k^* \Phi_k = \lambda_k^* \lambda_k [\varphi_{Ak}^2 + (B_k + B_k^*) \varphi_{Ak} \varphi_{Bk} + B_k^* B_k \varphi_{Bk}^2]. \quad (110)$$

Da in der betrachteten Näherung  $\lambda_k^* \lambda_k = 1$  und  $B_k^* B_k = 0$  gesetzt werden kann und nach (103)  $B_k + B_k^* = 2 b_k$  ist, folgt aus (110)

$$\partial (\Phi_k^* \Phi_k) / \partial t = 2 (db_k / dt) \varphi_{Ak} \varphi_{Bk}. \quad (111)$$

Nach Einführen von (111) und (6) in (109) ergibt sich nach Berücksichtigung von (14) die Beziehung (16).

### III. Konfigurationswechselwirkung für zwei Elektronen

Bei Vernachlässigung der doppelt angeregten Konfigurationen kann für die Wellenfunktion des Grundzustandes

$$\Psi_0 = \varphi_{Ak} \varphi_{Al} \quad (112)$$

und für die Wellenfunktionen der angeregten Zustände

$$\Psi_I = c_{kI} \varphi_{Bk} \varphi_{Al} + c_{lI} \varphi_{Ak} \varphi_{Bl}, \quad (113)$$

$$\Psi_{II} = c_{kII} \varphi_{Bk} \varphi_{Al} + c_{lII} \varphi_{Ak} \varphi_{Bl} \quad (114)$$

gesetzt werden. Durch Einführen von (112) und (73) in (75) folgt leicht unter Verwendung von (2) und (3)

$$E_0 = E_{Ak} + E_{Al} - \Lambda \quad (115)$$

$$\text{mit} \quad \Lambda = \int g(k, l) \varphi_{Ak}^2 \varphi_{Al}^2 d\tau_k d\tau_l. \quad (116)$$

Die Beziehung steht mit Gl. (5) in Übereinstimmung.  $c_{kI}$  wird unter Berücksichtigung von  $c_{kI}^2 + c_{lI}^2 = 1$  variiert, bis  $\int \Psi_I H \Psi_I d\tau_k d\tau_l$  ein Minimum  $E_I$  erreicht. Mit (3) und den zu (2) analogen Beziehungen

$$H_k^0 \varphi_{Bk} = E_{Bk} \varphi_{Bk} \quad \text{und} \quad H_l^0 \varphi_{Bl} = E_{Bl} \varphi_{Bl}$$

wird, falls  $\omega_l \geq \omega_k$ ,

$$\nu_I = \frac{E_I - E_0}{h} = \frac{\omega_k + \omega_l}{4\pi} - \frac{\omega_l - \omega_k}{4\pi} \sqrt{1 + \eta_0^2}. \quad (117)$$

Darin sind  $\omega_k$  und  $\omega_l$  die durch (15) definierten Größen. Ferner ist

$$\eta_0 = \frac{2 J_{kl}}{\hbar (\omega_l - \omega_k)} = \eta \frac{\omega_k + \omega_l}{2 \sqrt{\omega_k \omega_l}}. \quad (118)$$

Es ergeben sich, falls  $J_{kl} \geq 0$ , die Beziehungen

$$c_{kI} = \left( \frac{1}{2} [1 + (1 + \eta_0^2)^{-1/2}] \right)^{1/2};$$

$$c_{lI} = - \left( \frac{1}{2} [1 - (1 + \eta_0^2)^{-1/2}] \right)^{1/2} \quad (119)$$

Ist  $J_{kl} \leq 0$ , so ist das fette Minuszeichen durch ein Pluszeichen zu ersetzen. Für die Energie  $E_{II}$  des Zu-

standes mit der zu  $\Psi_I$  orthogonalen Wellenfunktion  $\Psi_{II}$  ergibt sich entsprechend die Beziehung

$$\nu_{II} = \frac{E_{II} - E_0}{h} = \frac{\omega_k + \omega_l}{4\pi} + \frac{\omega_l - \omega_k}{4\pi} \sqrt{1 + \eta_0^2} \quad (120)$$

und es ist

$$c_{kII} = -c_{lI}; \quad c_{lII} = c_{kI}. \quad (121)$$

Wegen (14) ist

$$\int \Psi_0 (v_{xk} + v_{xl}) \Psi_I d\tau_k d\tau_l = c_{kI} X_k + c_{lI} X_l.$$

Durch Einführen dieses Ausdrucks sowie der Beziehungen (117), (119) in (77) ergibt sich nach kurzer Umformung unter Benützung der Beziehung

$$x^2 + y^2 = 2xy + [(x^2 - y^2)(x - y)] / (x + y)$$

mit  $x^2 = \omega_k$ ,  $y^2 = \omega_l$

$$f_{xI} = \frac{m}{3\hbar n} \left[ X_k^2 \omega_k \left( 1 + K - \frac{\omega_l - \omega_k}{2\omega_k} \eta_0^2 K \right) - 2 X_k X_l \sqrt{\omega_k \omega_l} \left( \eta_0 K + \eta_0 \frac{\omega_l - \omega_k}{2\sqrt{\omega_k \omega_l}} (C - 1) \right) + X_l^2 \omega_l \left( 1 - K - \frac{\omega_l - \omega_k}{2\omega_l} \eta_0^2 K \right) \right], \quad (122)$$

$$f_{xII} = \frac{m}{3\hbar n} \left[ X_k^2 \omega_k \left( 1 - K + \frac{\omega_l - \omega_k}{2\omega_k} \eta_0^2 K \right) + 2 X_k X_l \sqrt{\omega_k \omega_l} \left( \eta_0 K + \eta_0 \frac{\omega_l - \omega_k}{2\sqrt{\omega_k \omega_l}} (C + 1) \right) + X_l^2 \omega_l \left( 1 + K + \frac{\omega_l - \omega_k}{2\omega_l} \eta_0^2 K \right) \right] \quad (123)$$

mit

$$K = (1 + \eta_0^2)^{-1/2}; \quad C = K \cdot (\omega_l^{1/2} - \omega_k^{1/2}) / (\omega_l^{1/2} + \omega_k^{1/2}) \quad (124)$$

Werden die zweifach angeregten Konfigurationen mitberücksichtigt, so ist an Stelle von (112) für den Grundzustand

$$\Psi_0 = c_0 \varphi_{Ak} \varphi_{Al} + c_{kl} \varphi_{Bk} \varphi_{Bl} \quad (125)$$

zu setzen. Es ergeben sich in entsprechender Weise nach einiger Umformung und indem man die Glieder von der Größenordnung  $(J_{kl}/\hbar \omega_k)^2$  als klein gegen 1 betrachtet, für  $\nu_I$  und  $\nu_{II}$  Beziehungen, die mit den Ausdrücken (117), (120) identisch sind, und für die Oszillatorenstärken ergeben sich die Beziehungen

$$f_{xI} = \frac{m}{3\hbar n} [X_k^2 \omega_k (1 + K) - 2 X_k X_l \sqrt{\omega_k \omega_l} \eta_0 K + X_l^2 \omega_l (1 - K)], \quad (126)$$

$$f_{xII} = \frac{m}{3\hbar n} [X_k^2 \omega_k (1 - K) + 2 X_k X_l \sqrt{\omega_k \omega_l} \eta_0 K + X_l^2 \omega_l (1 + K)]. \quad (127)$$

Die erhaltenen Beziehungen sind mit den Ausdrücken (41) und (42) zu vergleichen. Aus (41) und (42) ergeben sich nach dem Ausquadrieren und mit (34) Beziehungen, die mit den Ausdrücken (126) und (127) übereinstimmen, mit dem Unterschied, daß  $\eta$  an Stelle von  $\eta_0$  steht. Nun stimmt  $\eta$  mit  $\eta_0$  bis auf Glieder von der vernachlässigten Größe  $(J_{kl}/\hbar \omega_k)^2$  überein, indem Gl. (118) gemäß

$$\eta_0^2 = \eta^2 + (2 J_{kl}/[\hbar (\omega_k + \omega_l)])^2 \quad (128)$$

umgeformt werden kann. Die in Abschn. 3 erhaltenen Ausdrücke stimmen also bei Weglassung der Glieder, welche proportional  $(J_{kl}/\hbar \omega_k)^2$  sind, mit den Beziehungen überein, die bei Berücksichtigung der doppelt angeregten Konfigurationen erhalten werden. Dagegen

gehen die Beziehungen (122) und (123), die bei Vernachlässigung der doppelt angeregten Konfigurationen erhalten wurden, nur dann in die Ausdrücke (126) und (127) über, wenn auch die Glieder, die proportional  $(J_{kl}/\hbar \omega_k)$  sind, neben 1 vernachlässigt werden. Das sind die letzten Summanden in den großen runden Klammern von (122) – (123), die von der Größenordnung  $[(\omega_l - \omega_k)/\omega_k] \eta_0$ , also nach (118) von der Größenordnung  $2 J_{kl}/(\hbar \omega_k)$  sind. Es sei erwähnt, daß die exakten Ausdrücke (126), (127) oder (41), (42) durch die Beziehung  $f_{xI} + f_{xII} = f_{xk} + f_{xl}$  verknüpft sind und damit der Bedingung genügen, daß die Summe der Oszillatorenstärken durch die Wechselwirkung nicht beeinflusst wird, daß jedoch diese Bedingung von den Beziehungen (122), (123) nicht erfüllt wird.

## Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur Behandlung der Korrelation von $\pi$ -Elektronen

### II. Analogrechner aus elektrischen Schwingkreisen

Von F. F. SEELIG, W. HUBER und H. KUHN

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Z. Naturforsch. **17 a**, 114–121 [1962]; eingegangen am 10. November 1961)

Es wird ein Analogrechner beschrieben, mit dem die Leistung ermittelt werden kann, die von einem System gekoppelter klassischer Oszillatoren unter der Wirkung einer periodischen äußeren Kraft verbraucht wird. Der Rechner besteht aus einem System gekoppelter elektrischer Schwingkreise, die von einer Wechselspannung erregt werden. Nach Teil I ist das betrachtete klassische Problem analog zu dem quantenmechanischen Problem der Ermittlung der Lagen und Oszillatorenstärken der Absorptionsbanden von Molekülen. Somit gestattet der Rechner die Lösung der erwähnten quantenmechanischen Aufgabe.

In Teil I<sup>1</sup> führte die quantenmechanische Behandlung der Lichtabsorption von Molekülen\* auf dasselbe System von Differentialgleichungen, welches das Verhalten gekoppelter klassischer Oszillatoren unter der Wirkung einer periodisch veränderlichen äußeren Kraft beschreibt. Die von einem solchen System im Mittel verbrauchte Leistung  $\bar{W}$  kann der vom entsprechenden Molekül im Mittel absorbierten Leistung gleichgesetzt werden. Hat man die Größe  $\bar{W}/\mathcal{E}_0^2$  ( $\mathcal{E}_0$  Amplitude des elektrischen Vektors des Lichts) in Abhängigkeit von der Frequenz  $\nu$  der Erregung bestimmt, so ist nach Teil I, Gl. (30) der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  der Moleküle in Abhängigkeit von  $\nu$  gegeben. Die numerische Ermittlung der Leistung  $\bar{W}$  ist im Falle mehrerer gekoppelter Oszillatoren sehr mühsam. Man wird daher nach einem geeigneten Analogrechner zur Lösung

des Problems suchen. Die Verwendung eines Systems mechanischer Oszillatoren als Analogrechner ist aus Gründen der Meßgenauigkeit nachteilig. Es wurde daher ein Analogrechner aus elektrischen Schwingkreisen gebaut, der im folgenden beschrieben wird. Der Rechner beruht auf der bekannten Analogie zwischen mechanischen und elektrischen Schwingssystemen. Anordnungen, die auf ähnlichen Prinzipien beruhen, jedoch nur die Untersuchung der Eigenschwingungen gekoppelter Systeme erlauben, sind bereits beschrieben worden<sup>2,3</sup>. Der hier betrachtete Rechner simuliert im Gegensatz zu jenen Anordnungen das Verhalten eines Systems gekoppelter Oszillatoren bei Einwirken bestimmter äußerer Kräfte. Man ermittelt die vom Rechner aufgenommene Leistung  $\bar{W}_e$ , aus der sich die gesuchte Leistung  $\bar{W}$  ergibt.

<sup>1</sup> W. HUBER, G. SIMON u. H. KUHN, Z. Naturforsch. **17 a**, 99 [1962], voranstehend.

\* bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelation.

<sup>2</sup> A. MANY u. S. MEIBOOM, Rev. Sci. Instrum. **18**, 831 [1947].

<sup>3</sup> H. HARTMANN u. W. STÜRMER, Z. Naturforsch. **5 a**, 99 [1950].