

Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur Behandlung der Korrelation von π -Elektronen (I)

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

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg
(Z. Naturforschg. 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 π -Elektron im Feld der Lichtwelle, im Feld des Molekülrumpfs und im zeitlich veränderlichen gemittelten Feld aller übrigen π -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 π -Elektronensysteme leicht durchführbar. Es zeigt sich, daß das Verfahren zu einer Näherung führt, wie sie in der Methode der Konfigurationswechselwirkung bei Mitberücksichtigung 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 Methoden¹ 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 Arbeit² ausgegangen und es wurde die Lichtabsorption von Porphyrinen untersucht, wo der Feldeffekt, welchen die restlichen π -Elektronen auf das für eine gegebene Bande maßgebende Elektron ausüben, besonders deutlich in Erscheinung tritt.

¹ 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].

² 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 ψ_{A_1} , ψ_{A_2} , ψ_{B_1} , ψ_{B_2} 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 η 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 Konfigurationswechselwirkung¹ bestehen. Diese Zusammenhänge werden im folgenden in Abschn. 5 näher betrachtet.



1. Molekül im Grundzustand vor Einwirkung von Licht

Wir nehmen an, daß sich N Elektronen eines Moleküls (beispielsweise die π -Elektronen eines Farbstoffmoleküls) in einem durch das Restmolekül (Molekülrumppf) 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 Molekülrumppfs 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 Molekülrumppf 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 π -Elektronen zur Gesamtheit der N Elektronen zusammengefaßt werden, sind die σ -Elektronen, die stärker gebunden sind als die π -Elektronen und sich daher klassisch schneller bewegen als diese, nicht als fixierte Ladungen zu behandeln. Vielmehr werden sich die σ -Elektronen wie ein polarisierbares Medium verhalten und man wird diesem Medium des Molekülrumppfs 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 HARTREE³ im Feld des Molekülrumppfs (potentielle Energie U_k) und im gemittelten Feld der übrigen Elektronen der betrachteten Gesamtheit befindet (potentielle Energie $\sum_{l \neq k} \int g(k, l) \varphi_{Al}^2 d\tau_l$); φ_{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 φ_{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 φ_{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 π -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 besserter Funktionen erhalten; dieses Verfahren wird bis zur Selbstkonsistenz weitergeführt.

Die Energie, die man dann dem betrachteten System von Elektronen zuzuschreiben hat, ist gleich⁴

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

Die zweite Summe röhrt daher, daß die COULOMB-sche 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 ω auf das Molekül, das sich im Grundzustand befindet, einzuwirken. In einem Bereich, der nicht durch das

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

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

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 schwinge 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 Molekülrumfes 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 Ψ 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 befindet sich zur Zeit t im Feld des Molekülrumfes (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 Φ_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 Φ_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 Φ_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); φ_{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

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

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

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

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

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 μ zugeschrieben. Auf jeden Oszillator wirke eine periodisch mit der Kreisfrequenz ω 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 ξ_k . Ist α_k die Kraftkonstante, ϱ_k die Reibungskonstante des k -ten Oszillators und ist ferner α_{kl} der Kopplungskoeffizient zwischen dem k -ten und dem l -ten Oszillator, so folgt auf Grund der klassischen Mechanik

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

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 $\varrho_k = 0$ 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 β_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 β_k als positiv betrachtet wird, die Ausdrücke

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

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

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

Der Masse μ kann ein beliebiger Wert zugeschrieben werden, beispielsweise der Wert der Elektronenmasse m . Nach Festlegung dieses Wertes sind die Konstanten α_{yk} , α_k und α_{kl} , die im Falle eines gegebenen wellenmechanischen Systems dem analogen klassischen Modell zuzuschreiben sind, durch (25) bis (27) bestimmt. Aus der Elongation ξ_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 α_{yk} steht die analog definierte Größe α_{xk} bzw. α_{zk} und an Stelle von Y_k steht X_k bzw. Z_k .

Im vorangehenden wurde angenommen, daß die vom Strahlungsfeld an das System abgebene 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 $\varrho_k (d\xi_k / dt)$ 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

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

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

Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ε 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 ε in Abhängigkeit von ω oder $\nu = \omega/2\pi$ ermittelt werden.

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

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

Bekanntlich läßt sich zeigen, daß $\int_{\text{Bande I}} \varepsilon d\nu$ von ϱ_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 ω_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 ϱ_k und ϱ_l nur in zwei schmalen Frequenzbereichen (Bande I und Bande II) von Null stark verschieden und für die Frequenzen ν_I und ν_{II} der beiden Absorptionsmaxima folgt, falls $\varrho_k/V\mu\zeta_k$ und $\varrho_l/V\mu\zeta_l$ als klein gegen 1 zu betrachten sind und falls $\zeta_l \geq \zeta_k$:

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

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

Darin ist $\eta = 2\zeta_{kl}/(\zeta_l - \zeta_k)$. (38)

Die Größen $\int_{\text{Bande I}} \varepsilon d\nu$ und $\int_{\text{Bande II}} \varepsilon d\nu$ sind von ϱ_k und ϱ_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 gilt²

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

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 $\alpha_{xk}\alpha_{xl}/\zeta_{kl}$ 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 $\alpha_{xk}, \alpha_{yl}, \alpha_{zk}, \zeta_k, \zeta_{kl}$ 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 Lösungsmittel einfluß Rechnung tragen soll, in der Definition weggelassen, weil nach dem vorgehenden im allgemeinen Fall die Lösungsmittel

Für eine herausgegriffene Bande P (Maximum v_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 α_{xk} , α_{yk} , α_{zk} , α_k , α_{kl} können für ein vorgegebenes μ gemäß der Beziehungen (25) bis (27) festgelegt werden, sobald die Größen ω_k , J_{kl} und X_k , Y_k , Z_k bekannt sind. Setzen wir voraus, daß die Wellenfunktionen φ_{Ak} , φ_{Bk} , φ_{Al} , φ_{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 , ω_k gemäß (13) bis (15) zu be-

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

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 φ_{Ck} an Stelle von φ_{Bk} steht. Analog sind auch die Größen d_k , ω_{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 soviele Gleichungen entfallen wie Anregungszustände miterücksichtigt werden. Das System kann wiederum mit dem System von Gleichungen verglichen werden, das das

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

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

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

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

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

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

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

festgelegt sind und für die Faktoren α_{yBk} , α_{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 α_{CkCl} , α_{Dk} , α_{BkDl} 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 zu dem voraus, daß je zwei Elektronen vor dem Sprung dieselbe Einelektronwellenfunktion φ_{Ak} , nach dem Sprung dieselbe Einelektronwellenfunktion φ_{Bk} zuschrieben 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:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 b_{k_1}}{dt^2} + \omega_k^2 b_{k_1} + \sum_{l \neq k} 2 \frac{\omega_k}{\hbar} J_{kl}(b_{l_1} + b_{l_2}) + 2 \frac{\omega_k}{\hbar} J_{k_1 k_2} b_{k_2} &= - \frac{\omega_k}{\hbar} (\sin \omega t) Y_k e \mathfrak{E}_0, \\ \frac{d^2 b_{k_2}}{dt^2} + \omega_k^2 b_{k_2} + \sum_{l \neq k} 2 \frac{\omega_k}{\hbar} J_{kl}(b_{l_1} + b_{l_2}) + 2 \frac{\omega_k}{\hbar} J_{k_1 k_2} b_{k_1} &= - \frac{\omega_k}{\hbar} (\sin \omega t) Y_k e \mathfrak{E}_0 \end{aligned} \quad (56)$$

mit

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

Damit wird

$$\frac{d^2(b_{k_1} + b_{k_2})}{dt^2} + \omega_k^2 (b_{k_1} + b_{k_2}) + \sum_{l \neq k} 4 \frac{\omega_k}{\hbar} J_{kl}(b_{l_1} + b_{l_2}) + 2 \frac{\omega_k}{\hbar} J_{k_1 k_2} (b_{k_1} + b_{k_2}) = -2 \frac{\omega_k}{\hbar} (\sin \omega t) Y_k e \mathfrak{E}_0. \quad (58)$$

Aus (16) folgt

$$\frac{dE}{dt} = -e \mathfrak{E}_0 (\sin \omega t) \sum_k 2 Y_k \frac{d(b_{k_1} + b_{k_2})}{dt}. \quad (59)$$

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

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

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

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

Im Falle eines einzelnen Elektronenpaars k ergibt sich durch Einführen dieser Beziehungen in (31) und (32) für die Frequenz des Absorptionsmaximums ν_I und die Oszillatorenstärke f_I

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

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

wobei ω_k durch (15) gegeben ist. Wie erwartet, ist f_I doppelt so groß wie im Fall eines Einzelelektrons [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,

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

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

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

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

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 kennzeichnet sind.

Im Falle zweier Elektronenpaare kann wiederum von den Beziehungen (36), (37) und (41), (42) ausgegangen werden. Die darin auftretenden Größen α_k , α_l , η , f_{xk} , f_{xl} usw. sind durch die folgenden 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:

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

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

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

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

5. Vergleich des Verfahrens mit der Methode der Konfigurationswechselwirkung

Es sei übersichtshalber der Fall $N=2$ betrachtet und von den Einelektronenwellenfunktionen $\varphi_{Ak}, \varphi_{Al}, \varphi_{Bk}, \varphi_{Bl}$, 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 Ψ, 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 Einelektronenfunktionen 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 v_I bzw. v_{II} und Oszillatorenstärke f_I bzw. f_{II} eines Übergangs aus dem Grundzustand (Wellenfunktion Ψ_0) in einen Anregungszustand (Wellenfunktion Ψ_I bzw. Ψ_{II}) sind dann nach den Beziehungen

$$v_I = (E_I - E_0)/\hbar, \quad (74)$$

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

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

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} 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 $(J_{kl}/\hbar \omega_k)^2$ 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 v_I und v_{II} nach Abschn. 3 oder 4 b und nach der Methode der Konfigurationswechselwirkung ohne und mit Berücksichtigung der doppelt angeregten Konfigurationen je dieselben Beziehungen

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

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

* bzw. nach entsprechenden Ausdrücken für v_{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 φ_{Ak} nach φ_{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 ν_{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_{II} erkennt.

Bei Vernachlässigung der Doppelanregung liefert also im interessierenden Fall $J_{kl} > 0$ die Methode der Konfigurationswechselwirkung nach Gl. (82) zu großen Oszillationsstärken, wie bereits von SANDORFY⁵ festgestellt wird. Der Fehler ist dadurch bedingt, daß zwar der Vergrößerung der Frequenz ν_{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 Korrelationseffekts 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)

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

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

falls die Figurennachse 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 ⁶

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

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

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

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

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

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

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

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 Analogrechenverfahren 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 Figurennachse, so ist

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

(Übergangsmoment in Figurennachse)

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 Figurennachse).

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),

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

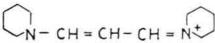
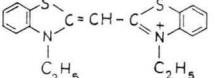
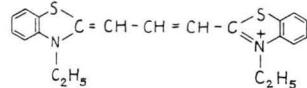
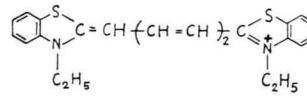
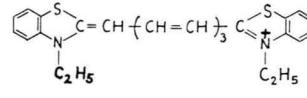
(Berücksichtigung des inneren Feldes nach LORENTZ)

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

	Übergangsmoment parallel zur Figurennachse		Übergangsmoment senkrecht zur Figurennachse	
	$D_a = 1; D_i = 2$	$D_a = 2; D_i = 1$	$D_a = 1; D_i = 2$	$D_a = 2; D_i = 1$
$p = 0$	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 .

⁶ 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
Cyanine						
	Äthanol $n = 1,36$	1,4 1,05	1,7 1,2	1,4 1,1	1,0 0,8	1,0 ¹¹
	Methanol $n = 1,33$	1,4 1,05	1,6 1,2	1,4 1,1	1,0 0,8	1,2 ⁸ 1,1 ^{9,10} 0,8 ¹¹
	Methanol $n = 1,33$	1,8	2,1	1,8	1,3	1,2 ⁸ 1,1 ^{9,10} 1,0 ¹¹
	Methanol $n = 1,33$	2,2	2,6	2,3	1,7	1,6 ⁸ 1,3 ^{9,10} 1,9 ¹¹
	Methanol $n = 1,33$	2,6 2,3	3,1 2,7	2,7 2,4	2,0 1,7	1,9 ⁸ 1,7 ^{9,10} 2,6 ¹¹
Polyene						
H-(-CH=CH-) ₂ -H	Gas $n = 1$	1,0 0,7	1,0 0,7	1,0 0,7	1,0 ²³ 0,7	0,5 ^{12,21}
H ₃ C-(-CH=CH-) ₂ -CH ₃	Methanol $n = 1,33$	1,0 0,7	1,2 0,8	1,0 0,7	0,7 0,5	0,3 ¹³
H-(-CH=CH-) ₃ -H	Isooctan $n = 1,39$	1,4 1,1	1,7 1,4	1,5 1,1	1,0 0,8	0,8 ¹⁴
H ₃ C-(-CH=CH-) ₃ -CH ₃	Methanol $n = 1,33$	1,4 1,1	1,7 1,3	1,5 1,1	1,1 0,8	1,0 ¹³
	Hexan $n = 1,37$	1,4 1,1	1,7 1,4	1,4 1,1	1,0 0,8	0,7 ¹⁵
H-(-CH=CH-) ₄ -H	Cyclohexan $n = 1,43$	1,8 1,4	2,3 1,8	1,8 1,4	1,3 1,0	$\approx 1,5^{12,16}$
H ₃ C-(-CH=CH-) ₄ -CH ₃	Hexan $n = 1,37$	1,8 1,4	2,2 1,7	1,8 1,4	1,3 1,0	1,1 ¹⁵
H ₃ C-(-CH=CH-) ₄ -(-CHOH-) ₂ -CH ₃	Methanol $n = 1,33$	1,8 1,4	2,1 1,6	1,9 1,4	1,4 1,0	1,1 ¹³
H-(-CH=CH-) ₅ -H	Isooctan $n = 1,39$	2,2 1,7	2,7 2,1	2,3 1,7	1,6 1,2	1,7 ¹⁴
H ₃ C-(-CH=CH-) ₅ -CH ₃	Methanol $n = 1,33$	2,2 1,7	2,6 2,0	2,3 1,7	1,7 1,3	1,4 ¹³
	Hexan $n = 1,37$	2,2 1,7	2,7 2,1	2,3 1,7	1,6 1,2	1,7 ¹⁵
H-(-CH=CH-) ₆ -H	Isooctan $n = 1,39$	2,6 1,9	3,2 2,3	2,7 1,9	1,9 1,4	1,7 ¹⁴
H ₃ C-(-CH=CH-) ₆ -CH ₃	Chloroform $n = 1,44$	2,6 1,9	3,3 2,4	2,6 1,9	1,8 1,3	2,2 ¹⁵
Dihydro- β -Carotin	Äther $n = 1,35$	3,4 2,1	4,1 2,5	3,5 2,2	2,5 1,5	2,5 ¹³

Tab. 2. Fortsetzung nächste Seite.

Farbstoff	Lösungs-mittel	F_I Elektronengas-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
Lycopen	Hexan $n = 1,37$	4,6 2,3	5,7 2,8	4,8 2,3	3,4 1,7	2,7 ^{12,17}
γ -Carotin	Hexan $n = 1,37$	4,6 2,3	5,7 2,8	4,8 2,3	3,4 1,7	2,5 ^{12,17}
β -Carotin	Hexan $n = 1,37$	4,6 2,3	5,7 2,8	4,8 2,3	3,4 1,7	2,9 ¹⁸
	$\ddot{\text{A}}\text{ther}$ $n = 1,35$	5,1 2,3	6,1 2,8	5,2 2,4	3,7 1,7	2,8 ¹⁹
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 ¹³
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(-\text{C}\equiv\text{C}-)_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Methanol $n = 1,33$	4,7 3,6	5,6 4,3	4,9 3,7	3,6 2,7	3,1 ¹³
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(-\text{C}\equiv\text{C}-)_5-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Methanol $n = 1,33$	5,9 4,0	6,9 4,8	6,0 4,1	4,4 3,0	4,1 ¹³
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(-\text{C}\equiv\text{C}-)_6-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Methanol $n = 1,33$	6,9 4,3	8,2 5,1	7,2 4,4	5,2 3,2	5,2 ¹³
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(-\text{C}\equiv\text{C}-)_7-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Methanol $n = 1,33$	8,0 4,7	9,5 5,6	8,3 4,9	6,0 3,5	5,6 ²⁰

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

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

- ⁷ L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936]. — H. A. LORENTZ, Enzyklopädie der math. Wiss. Bd. V, S. 214.
- ⁸ A. L. SKLAR, J. Chem. Phys. **10**, 521 [1942].
- ⁹ L. G. S. BROOKER, R. H. SPRAGUE, C. P. SMYTH u. G. L. LEWIS, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1116 [1940].
- ¹⁰ H. KUHN, Helv. Chim. Acta **34**, 1308 [1951].
- ¹¹ G. SCHEIBE, H. J. FRIEDRICH u. G. HOHLNEICHER, Angew. Chem. **73**, 383 [1961].
- ¹² N. S. BAYLISS, Quart. Rev. **6**, 319 [1952].
- ¹³ F. BOHLMANN, Chem. Ber. **86**, 63 [1953].
- ¹⁴ F. SONDEIMER, D. A. BEN-EFRAIM u. R. WOLOVSKY, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1675 [1961].
- ¹⁵ P. NAYLER u. M. C. WHITING, J. Chem. Soc., Lond. **1955**, 3037.
- ¹⁶ G. F. WOODS u. L. H. SCHWARTZMANN, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1396 [1949].
- ¹⁷ L. ZECHMEISTER, A. L. LE ROSEN, W. A. SCHROEDER, A. POLGÁR u. L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1940 [1943].

- ¹⁸ H. H. INHOFFEN, F. BOHLMANN, K. BARTRAM, G. RUMMERT u. H. POMMER, Ann. Chem. **570**, 54 [1950].
- ¹⁹ H. H. INHOFFEN, F. BOHLMANN, H. J. ALDAG, S. BORK u. G. LEIBNER, Ann. Chem. **573**, 1 [1951].
- ²⁰ F. BOHLMANN, Chem. Ber. **86**, 657 [1953].
- ²¹ L. C. JONES u. L. W. TAYLOR, Analyt. Chem. **27**, 228 [1955].
- ²² H. KUHN, W. HUBER u. F. BÄR, Calcul des Fonctions d'Onde Moléculaire, Edit. Centre National Recherche Sci., Paris 1958, S. 179. — H. KUHN, Angew. Chem. **74**, 74 [1962].
- ²³ Im Fall kurzer Ketten ergibt sich so nur eine rohe Approximation. Butadien wird man bei näherer Betrachtung als Rotationsellipsoid mit $p=3$ beschreiben, dessen Figurenachse 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 experimentellen Betrag 0,5 (Tab. 2) gut überein.

der Tatsache, daß zwei Elektronen im obersten besetzten Zustand sind und F_1 daher doppelt so groß ist wie nach (92)] die in Tab. 2, Kolonne 3, aufgeführten Werte^{10, 22}. Bei Zugrundelegung der Beziehungen von ONSAGER bzw. LORENTZ⁷ folgten die in Kolonne 5 bzw. 4 angegebenen Werte der Größe f_1 . Werden die betrachteten Moleküle als langgestreckte Rotationsellipsoide approximiert, was in den aufgeführten Fällen gerechtfertigt ist²³, und wird demgemäß A gleich $1/n$ gesetzt, so ergeben sich die in Kolonne 6 aufgeführten f_1 -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 beobachtet¹⁰. Es zeigte sich, daß die experimentellen f -Werte von BROOKER⁹ 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 WESTHEIMER²⁴ 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 π -Elektronen im Fall einer ungesättigten Verbindung, die in einem Medium mittlerer Dielektrizitätskonstanten ($D_a \approx 2$) gelöst ist. Dem Medium der σ -Elektronen ist eine Dielektrizitätskonstante von etwa 2,5 zuzuschreiben²⁵ 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

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

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 schwächer 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,

²⁴ 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].

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

gegen die übrigen Größen vernachlässigt werden dürfen, so folgt daraus

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

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 φ_{Ak} und φ_{Bk} die Gleichungssysteme

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

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

aus denen die Koeffizienten λ_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,

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

Setzt man

$$B_k = b_k + i b_k', \quad B_k^* = b_k - i b_k', \quad (103)$$

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

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

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

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

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

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

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)

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

mit $A = \int g(k, l) \varphi_{Ak}^2 \varphi_{Al}^2 d\tau_k d\tau_l$. (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 ω_k und ω_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

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

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 Ψ_I orthogonalen Wellenfunktion Ψ_{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 Benutzung der Beziehung

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

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

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

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

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 ν_I und ν_{II} Beziehungen, die mit den Ausdrücken (117), (120) identisch sind, und für die Oszillatorenstärken ergeben sich die Beziehungen

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

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

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 η an Stelle von η_0 steht. Nun stimmt η mit η_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 π -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 I¹ 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 W kann der vom entsprechenden Molekül im Mittel absorbierten Leistung gleichgesetzt werden. Hat man die Größe W/\mathcal{E}_0^2 (\mathcal{E}_0 Amplitude des elektrischen Vektors des Lichts) in Abhängigkeit von der Frequenz ν der Erregung bestimmt, so ist nach Teil I, Gl. (30) der molare Extinktionskoeffizient ε der Moleküle in Abhängigkeit von ν gegeben. Die numerische Ermittlung der Leistung 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 Schwingungssystemen. Anordnungen, die auf ähnlichen Prinzipien beruhen, jedoch nur die Untersuchung der Eigenschwingungen gekoppelter Systeme erlauben, sind bereits beschrieben worden^{2,3}. 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 W_e , aus der sich die gesuchte Leistung W ergibt.

¹ W. HUBER, G. SIMON u. H. KUHN, Z. Naturforsch. 17 a, 99 [1962], voranstehend.

* bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelation.

² A. MANY u. S. MEIBOOM, Rev. Sci. Instrum. 18, 831 [1947].

³ H. HARTMANN u. W. STÜRMER, Z. Naturforsch. 5 a, 99 [1950].