

$g^*(E_s^*)$ statistische Gewichte der Schwingungs-Energie-niveaus E_s und E_s^* , k die BOLTZMANN-Konstante und T die absolute Temperatur bedeuten.

Der Ausdruck (1) stellt die vollkommene Bedingung der Spiegelsymmetrie für die Absorptions- und Emissionsspektren der zusammengesetzten Moleküle dar. Die Bedingung (1) ist erfüllt, wenn

$$g^*(E_s^*) = g(E_s) \quad \text{bei} \quad E_s^* = E_s \quad \text{und} \quad c^* = c,$$

und wenn für symmetrische Übergänge die Gleichheit der Absorptionswahrscheinlichkeit B_{Abs} mit der Wahrscheinlichkeit der erzwungenen Emission B_{Em} erfüllt ist.

Spindichten im Cyclohexadienylradikal

Von H. FISCHER

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforsch. 17 a, 354 [1962]; eingegangen am 3. März 1962)

In einer vorausgehenden Arbeit¹ wurde das Elektronenspinresonanzspektrum des bei 77 °K bestrahlten Benzols durch das Cyclohexadienylradikal interpretiert. Unter den Annahmen, daß dieses Radikal, wie offenbar alle „odd alternant hydrocarbon radicals“²⁻⁴, alternierende Vorzeichen der Spindichten längs der Kette von trigonalen Kohlenstoffatomen aufweist und daß die Spindichtefunktion in erster Näherung im Bereich der Methylengruppe verschwindet, kann man aus dem Spektrum entnommenen Kopplungskonstanten folgende „experimentelle“ Spindichten in den $2p_z$ -Eigenfunktionen der ortho-, para- und meta-ständigen Kohlenstoffe ermitteln:

$$\varrho_o \approx \varrho_p \approx 0,40, \quad \varrho_m \approx -0,10. \quad (1)$$

Im folgenden werden die Ergebnisse von Berechnungen „theoretischer“ Werte dieser Spindichten dargelegt. Wir haben nach verschiedenen bekannten Verfahren die Eigenfunktion des π -Elektronensystems aufgebaut und

$$\begin{aligned} \varrho_o &= \frac{1}{N} \left(\frac{1}{3} + \frac{4}{9} q + \frac{4}{27} q^2 + \frac{20}{27} q^3 + \frac{10}{9} q^4 + \frac{20}{27} q^5 + \frac{4}{27} q^6 + \frac{4}{9} q^7 + \frac{1}{3} q^8 \right), \\ \varrho_p &= \varrho_o, \\ \varrho_m &= \frac{1}{N} \left(-\frac{2}{3} q + \frac{4}{9} q^2 - \frac{10}{9} q^3 - \frac{10}{9} q^5 + \frac{4}{9} q^6 - \frac{2}{3} q^7 \right) \end{aligned} \quad \text{mit} \quad N = 1 + \frac{4}{3} q^2 + \frac{10}{3} q^4 + \frac{4}{3} q^6 + q^8. \quad (5)$$

Setzt man den experimentellen Wert $\varrho_o = 0,40$ in Gl. (5) ein, so ist $\text{tg } \Theta = q = 0,167$ eine vernünftige Wurzel der ersten dieser Gleichungen, und es werden

$$\varrho_o \equiv \varrho_p = 0,40, \quad \varrho_m = -0,10. \quad (6)$$

Insbesondere die nach den genaueren Näherungsverfahren gewonnenen Werte (2) und (6) sind im Hinblick

Für gelbliches Eosin im Polymethylmethakrylat wird, ähnlich wie im Äthylalkohol, eine Überlagerung von zwei Banden beobachtet, was wahrscheinlich auf zwei verschiedene Ionenformen zurückzuführen ist.

Da das absorbierende oder emittierende Molekül einer Wechselwirkung mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen unterworfen ist, sind die beobachteten Absorptions- und Lumineszenzspektren (Abb. 1–8) für die Eigenschaften des Systems Farbstoffmolekül–Lösungsmittel und nicht für die des emittierenden Moleküls kennzeichnend.

daraus die Spindichteverteilung³ bestimmt. Grundsätzlich wurden dabei die π - σ -Wechselwirkung, der Einfluß der Methylengruppe und die Nichtorthogonalität der $2p_z$ -Kohlenstoffeigenfunktionen nicht berücksichtigt.

a) Unter Vernachlässigung ionischer Strukturen erhält man nach der Methode der Valenzstrukturen (v.b.) die Werte

$$\varrho_o = 0,512, \quad \varrho_p = 0,566, \quad \varrho_m = -0,295, \quad (2)$$

wenn man Strukturen mit langen Bindungen verwendet, aber

$$\varrho_o = 0,608, \quad \varrho_p = 0,667, \quad \varrho_m = -0,441, \quad (3)$$

wenn man diese zum Aufbau der Eigenfunktion nicht mitbenutzt.

b) Die verkürzte Methode der Molekülzustände (MO-LCAO) liefert

$$\varrho_o = \varrho_p = ; \quad \varrho_m = 0. \quad (4)$$

c) Unter Anwendung der von LEFEBVRE u. Mitarb.⁴ eingeführten Verfeinerung der Methode der Molekülzustände durch semi-empirische Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung gelangen wir zu den folgenden Gleichungen für die Spindichten in Abhängigkeit von dem Wechselwirkungsparameter

$$0 < q = \text{tg } \Theta < 1$$

auf die der Rechnung zugrunde liegenden Vernachlässigungen in guter Übereinstimmung mit den „experimentellen“ Spindichten (1). Damit liefern sie die erhoffte theoretische Stütze für die Interpretation des Spektrums.

Ich danke Herrn Professor Dr. K. H. HELLWEGE für anspornende Unterstützung dieser Arbeit.

¹ H. FISCHER, Kolloid-Z. 180, 64 [1962].

² H. M. McCONNELL u. D. B. CHESNUT, J. Chem. Phys. 27, 984 [1957].

³ H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. 28, 1188 [1958].

⁴ R. LEFEBVRE, H. H. DEARMAN u. H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. 32, 176 [1960].

