

# UV-Untersuchungen an Stilben, Benzalanilin, Azobenzol, Azoxybenzol und einigen kristallinflüssigen Alkoxyderivaten

Von ALFRED SAUPE

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg (Brg.)  
(Z. Naturforsch. **18 a**, 336—347 [1963]; eingegangen am 1. Dezember 1962)

The  $\pi$ -electronic spectra of stilbene, benzalanilin, azobenzene and azoxybenzene are discussed and assigned. Starting point for the assignments are the  $\pi$ -states of stilbene calculated with inclusion of first order configuration interaction using the PARISER-PARR method. Absorption measurements on homogeneously ordered layers of some liquid crystalline alkoxyderivatives of benzalanilin, azobenzene and azoxybenzene make the assignments easier and safer. The UV-absorption of benzalanilin and azobenzene in sulfuric acid speaks for a symmetrical middle group of the azobenzene ion.

Die nahen UV-Spektren von Stilben, Benzalanilin, Azobenzol und Azoxybenzol sind schon mehrfach untersucht und zugeordnet worden<sup>1—6</sup>. Eine einheitliche Deutung ist dabei aber noch nicht erlangt worden. Den Zuordnungen wurde meistens ein nach der einfachen MO-Theorie berechnetes Einelektronentermschema zugrunde gelegt<sup>1, 3, 4, 5</sup>. Die Konfigurationswechselwirkungen, auch die zwischen entarteten Konfigurationen, blieben dabei vernachlässigt. In der vorliegenden Arbeit wird zur Zuordnung von einem Termschema für Stilben ausgegangen, bei dem wenigstens diese wichtigste Wechselwirkung berücksichtigt ist. Unsere Untersuchungen beschränken sich auf trans-Verbindungen. Diese sind auch dann gemeint, wenn es nicht explizite hervorgehoben wird.

Für einige der noch offenen Fragen ist es wichtig, die Polarisation der Übergänge zu kennen. Unter den p,p'-Alkoxyderivaten von Benzalanilin, Azobenzol und Azoxybenzol gibt es viele, die nematisch-kristallinflüssige Phasen bilden. Mit nematischen Flüssigkeiten lassen sich sehr dünne, homogen ausgerichtete Schichten herstellen, die zu UV-Absorptionsmessungen mit polarisiertem Licht geeignet sind. Eine Verbesserung und Erweiterung der früheren experimentellen Untersuchungen<sup>7</sup> versprach zuverlässige Aussagen zunächst über die Polarisation bei den p,p'-Alkoxyderivaten. Einfach durch Vergleich der Spektren kann man daraus Rückschlüsse auf die nicht substituierten Verbindungen ziehen.

In neuerer Zeit wurden Arbeiten veröffentlicht, die über UV-Messungen am Einkristall von Stilben und Azobenzol<sup>6</sup> und an Mischkristallen mit diesen Substanzen<sup>8, 9</sup> berichten. Die Ergebnisse bezüglich der Polarisation der Banden sind in Übereinstimmung mit den Schlüssen, die aus unseren Untersuchungen folgen. Wir werden später hierauf noch näher eingehen.

In dieser Arbeit wird über UV-Absorptionsmessungen an den flüssigen Phasen von p,p'-Alkoxyderivaten der drei oben genannten Verbindungen berichtet. Es wurden Messungen im Bereich von 2200 bis 5000 Å durchgeführt mit unpolarisiertem Licht in der isotropflüssigen Phase und mit polarisiertem Licht in geordneten kristallinflüssigen Phasen parallel und senkrecht zur optischen Achse. Außerdem wurden im gleichen Bereich die Lösungsspektren von Benzalanilin und eines p,p'-Alkoxyderivats dieser Verbindung in n-Hexan und Methanol und die Lösungsspektren von Azobenzol und Benzalanilin in konz. Schwefelsäure aufgenommen.

## 1. Experimentelles

Die Messungen an den kristallin- und isotropflüssigen Phasen wurden mit einem Zeiss-Quarzspektrographen Q 24 durchgeführt. Die Methode ist in<sup>7</sup> ausführlich beschrieben, es genügt daher, die vorgenommenen Änderungen und Verbesserungen hier anzugeben. Als Lichtquelle diente eine mit stabilisiertem

<sup>1</sup> R. S. MULLIKEN u. C. A. RIEKE, Rep. Progr. Phys. **8**, 231 [1941].

<sup>2</sup> J. R. PLATT, J. Chem. Phys. **19**, 101 [1951].

<sup>3</sup> P. P. BIRNBAUM, J. H. LINFORD u. D. W. STYLE, Trans. Faraday Soc. **49**, 735 [1953].

<sup>4</sup> W. MAIER, A. SAUPE u. G. ENGLERT, Z. physik. Chem., N.F. **10**, 19 [1957].

<sup>5</sup> H. H. JAFFÉ, SI-YUNG YEH u. R. W. GARDNER, J. Mol. Spectroscopy **2**, 120 [1958].

<sup>6</sup> M. R. ROBIN u. W. T. SIMPSON, J. Chem. Phys. **36**, 580 [1962].

<sup>7</sup> W. MAIER u. A. SAUPE, Z. physik. Chem., N.F. **6**, 327 [1956].

<sup>8</sup> R. H. DYCK u. D. S. McCLEURE, J. Chem. Phys. **36**, 2326 [1962].

<sup>9</sup> A. F. PRIKHOTO u. M. T. SHPAK, Optics and Spectroscopy (U.R.S.S.) **4**, 17 [1958].



Gleichstrom betriebene Wasserstoffhochdrucklampe. Die Lichtintensität wurde mit einem RCA-Multiplier 1 P 28 gemessen, der in einer Kassette an Stelle der Photoplatte in den Spektrographen eingebaut war. Die Meßanordnung zeigt Abb. 1.

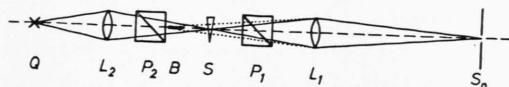


Abb. 1. Meßanordnung. Q Lichtquelle,  $L_1$  und  $L_2$  Quarzlinsen,  $P_1$  und  $P_2$  Polarisationsprismen, B Blende, S Substanzkeil, Sp Spektrographenspalt.

Die keilförmige Substanzschicht befand sich in einem elektrischen Ofen mit Doppelfenstern aus Quarzglas. Der Ofen saß auf einem Präzisionsverschiebereiter mit Trommeleinteilung, so daß der Substanzkeil, dessen Kante parallel zum Spalt stand, meßbar verschoben werden konnte. Der Extinktionskoeffizient  $\alpha$  ergab sich auf folgendem Wege: In der Ausgangsstellung zeige der Multiplier die Intensität  $I_1$  an, nach der Verschiebung des Keils um  $\Delta l$  die Intensität  $I_2$ . Es gilt dann  $\alpha = \log(I_1/I_2)/\varphi \Delta l$ .  $\varphi$  ist der sehr kleine Keilwinkel. Er wurde interferometrisch bestimmt unter Ausnutzung der Doppelbrechung oder des Unterschiedes der Brechungsindizes von Quarzglas und Substanz. Die Genauigkeit der Winkelmessung betrug 3%.

Die Substanzkeile wurden ähnlich, wie früher beschrieben<sup>7</sup>, mit zwei Quarzglasplatten hergestellt. Die Keilwinkel lagen zwischen 4 und  $6 \cdot 10^{-4}$ . Die kleinste zur Messung benutzte Schichtdicke betrug ungefähr  $0,1 \mu$ . In der Nähe der Keilkante machte sich eine Krümmung der Scheiben bemerkbar. In manchen Fällen mußte dennoch in diesem Gebiet gemessen werden. Zur Berechnung von  $\alpha$  ist dann eine Korrektur notwendig.

Dünne nematische Schichten lassen sich dadurch homogen ausrichten, daß man die Scheiben, von denen die Schicht eingeschlossen wird, vorher in einer definierten Richtung auf Papier reibt<sup>10, 11</sup>. Die optische Achse der (einachsigen) Schicht liegt dann parallel zur Reibrichtung. Die Ausrichtung ist allerdings nie ganz einwandfrei; sie wird polarisationsoptisch kontrolliert.

Eine verhältnismäßig gut ausgerichtete Schicht der smektischen Phase des 4,4'-di-n-heptoxy-azoxybenzols konnte durch langsames Abkühlen einer orientierten nematischen Schicht hergestellt werden. Die so hergestellte smektische Schicht glich einem polykristallinen Gebilde. Die optischen Achsen der einzelnen Teilbereiche lagen aber alle in der Schichtebene. Sie streuten nur mit etwa  $\pm 4^\circ$  um eine Mittellage.

Die Orientierungsfehler einer Schicht wirken sich um so stärker auf die Meßgenauigkeit aus, je größer der Dichroismus und die Absorption sind. Durch Verwendung von zwei Polarisationsprismen, eines vor, das andere hinter der Schicht (Abb. 1), kann die Auswir-

kung dieser Orientierungsfehler weitgehend eliminiert werden. Es soll dies am folgenden Beispiel gezeigt werden:

Der Absorptionskoeffizient des parallel zur optischen Achse polarisierten Strahls betrage  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , der des senkrecht polarisierten Strahls sei 0. Die beiden Prismen sollen parallel zueinander stehen. Die optische Achse einer betrachteten Schichtstelle liege in der Schichtebene, sei aber um  $6^\circ$  gegen die Schwingungsrichtung des Lichts gedreht. Die Schichtdicke sei  $0,2 \mu$ . Bei diesen kleinen Schichtdicken wird man i. allg. den Gangunterschied, den parallel und senkrecht polarisierter Strahl beim Durchlaufen der Schicht erhalten, vernachlässigen dürfen. Es gehören dann 99% der Intensität, die in den Spektrographen gelangt, zum außerordentlichen Strahl und nur 1% zum ordentlichen Strahl. Bis zu dieser Schichtdicke kann man also bei Orientierungsabweichungen bis zu  $6^\circ$  noch Absorptionsmessungen ohne wesentlichen Fehler durchführen. Verwendet man nur ein Prisma, so sind (unter denselben Bedingungen) die Intensitätsanteile des außerordentlichen und des ordentlichen Strahls gleich groß. Absorptionsmessungen am außerordentlichen Strahl ließen sich dann also nicht mehr zuverlässig durchführen.

In den Gebieten der stärksten Absorption mußte trotz der kleinen Schichtdicken bei extrem geringen Durchlässigkeiten (um 0,1%) gemessen werden. Es war deshalb erforderlich, das Streulicht der langwelligen Strahlung, für die die Schichten fast vollkommen durchlässig waren, zu unterdrücken. Im Wellenlängengebiet bis herab zu  $3300 \text{ \AA}$  geschah dies mit geeigneten Glasfiltern, unterhalb  $3300 \text{ \AA}$  unter Ausnutzung der Dispersion der Quarzlinse  $L_1$  mit der Blende B (Abb. 1). Die Blende bestand aus einer dünnen, schwarzen, rechteckigen Scheibe. Ihre vordere Kante verlief parallel zum Spektrographenspalt, ihre lange Seite parallel zur optischen Achse der Meßanordnung. Die Wirkungsweise geht aus Abb. 1 hervor. Die Abstände  $L_1$  Sp und  $S L_1$  sind so gewählt, daß für die gerade interessierende Wellenlänge die Schicht scharf auf den Spalt abgebildet wird. Für größere Wellenlängen wird dann die Blende auf den Spalt abgebildet. Aus diesem Gebiet gelangt daher keine Intensität mehr in den Spektrographen.

Der Meßfehler wird im wesentlichen durch die Güte der Schicht bestimmt. Er beträgt abgesehen von den Fehlern in der Winkelmessung i. allg. 4%, wozu noch ein Streu Fehler von 2–4% hinzukommt, der jedoch ausgemittelt werden kann. Für  $\alpha > 50\,000 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\varepsilon > 20\,000$  steigt der systematische Fehler auf 6% an, auch die Streuung wird größer und ist nicht mehr so gut auszumitteln.

## 2. Meßergebnisse

Es wurden Messungen an den kristallinflüssigen Phasen von 4,4'-di-n-heptoxyazobenzol, 4,4'-di-n-heptoxyazobenzol und an 4-n-octoxybenzal-4'-

<sup>10</sup> H. ZOCHER, Z. physik. Chem. **132**, 295 [1928].

<sup>11</sup> P. CHATELAIN, C. R. Acad. Sci., Paris **213**, 875 [1941]; Bull. Soc. Franç. Min. **66**, 105 [1943].

äthoxyanilin durchgeführt. Mit Bedacht wurden möglichst langkettige Äther für die Messungen gewählt. Die Länge der Paraffinketten hat keinen nennenswerten Einfluß auf den molaren Extinktionskoeffizienten im Sichtbaren und nahen UV, dagegen wird  $\alpha$  kleiner wegen des größeren Molvolumens. Die Messungen vereinfachen sich dadurch.

a) 4,4'-di-n-heptoxyazobenzol

Der Azoheptylätther hat eine nematische Phase zwischen 102 und 110 °C. Die Spektren in der nematischen Phase wurden in der Nähe des Schmelzpunkts (bei 104 °C) aufgenommen (Abb. 2). Zum Vergleich zeigt die Abbildung das unmittelbar über dem Klärpunkt aufgenommene Spektrum der isotropflüssigen Phase; angegeben ist der molare Extinktionskoeffizient.

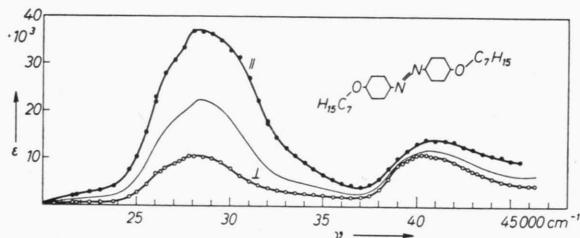


Abb. 2. 4,4'-di-n-heptoxyazobenzol. Absorptionsspektren der flüssigen Phasen. ●—● 104 °C, nematisch, ||; ○—○ 104 °C, nematisch, ⊥; — 112 °C, isotrop.

Das Spektrum der isotropflüssigen Phase unterscheidet sich kaum vom Lösungsspektrum in Cyclohexan<sup>4</sup>. Lage und Intensität der Banden sind im wesentlichen erhalten geblieben. Die Schwingungsstruktur ist schwächer geworden, das ganze Spektrum erscheint etwas verwischter. In der nematischen Phase beobachtet man ebenfalls keine wesentlichen Bandenverschiebungen, auch die Intensitäten sind innerhalb der Meßgenauigkeit konstant geblieben.

Zu genaueren Aussagen über die Polarisation der Übergänge muß man die unvollständige Parallelordnung berücksichtigen. Für einen linearpolarisierten Übergang gilt folgende Gleichung<sup>12</sup>

$$\frac{f_1}{f_q} = \frac{2(S-1) + (S+2)f_1/f_2}{2[2S+1+(S-1)f_1/f_2]}. \quad (1)$$

Hierbei ist  $S$  der Ordnungsgrad der nematischen Phase,  $f_1$  und  $f_2$  die Intensitäten des Überganges

<sup>12</sup> A. SAUPE u. W. MAIER, Z. Naturforschg. 16 a, 816 [1961].

parallel und senkrecht zur optischen Achse gemessen,  $f_1$  und  $f_q$  sind die Intensitäten der Übergangskomponente in Richtung der Moleküllängsachse und der Querkomponente. Wir nehmen an, daß die Moleküllängsachse, genauer die Achse, mit der die Moleküle bei idealer nematischer Ordnung parallel liegen, bei den untersuchten Alkoxyäthern mit der durch die beiden Äthersauerstoffe führenden Achse zusammenfällt. Sie bildet dann einen Winkel von 5° mit der para-Achse der Phenylkerne. Der Ordnungsgrad  $S$  kann auf Grund einer einfachen Theorie<sup>13</sup> näherungsweise berechnet werden. Für den Azoheptylätther ergibt sich  $S = 0,52$  bei 104 °C.

Von den drei deutlich erkennbaren Banden des Azoheptyläthers zeigen die ersten beiden, die schwache Bande bei 22 000 cm<sup>-1</sup> und die starke Bande bei 28 000 cm<sup>-1</sup>, den gleichen Dichroismus. In beiden Fällen überwiegt bei weitem die Längskomponente. Setzt man das Intensitätsverhältnis  $f_1/f_2$  der starken Bande gleich dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten im Bandenmaximum, so ergibt sich aus Gl. (1)  $f_1/f_q = 12$ . Dasselbe Verhältnis gilt in etwa auch für die schwache Bande. Für die Bande bei 41 000 cm<sup>-1</sup> ergibt sich auf gleichem Wege  $f_1/f_q = 0,76$ . Hier überwiegt also die Querkomponente.

Im Azobenzolspektrum liegt die erste schwache Bande bei 22 700 cm<sup>-1</sup> und die nächstfolgende starke Bande bei 31 700 cm<sup>-1</sup>. Die Messungen an den Mischkristallen<sup>8</sup> und am Einkristall<sup>6</sup> zeigen, daß diese beiden Banden fast genau in Richtung der Längsachse polarisiert sind. Ihre Polarisation ist demnach erwartungsgemäß die gleiche wie die der beiden ersten Banden des Azoheptyläthers.

b) 4,4'-di-n-heptoxyazoxybenzol

Die nematische Phase des Azoxyheptyläthers liegt zwischen 124 und 95 °C. Daran schließt sich eine smektische Phase an. Sie reicht bis zum Schmelzpunkt, der bei 74 °C liegt. Die smektische Phase verhält sich optisch wie die nematische Phase, also wie ein optisch einachsiger Kristall. Sie weist aber eine qualitativ höhere Ordnung auf als die nematische Phase. Zur Orientierung der Moleküllängsachsen parallel zur optischen Achse kommt die Anordnung der Moleküle in äquidistanten Ebenen hinzu, die senkrecht zur optischen Achse stehen. Das

<sup>13</sup> W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. 13 a, 564 [1958]; 14 a, 882 [1959]; 15 a, 287 [1960].

UV-Spektrum einer smektischen Phase war bisher noch nicht untersucht worden.

Abb. 3 zeigt die Spektren des Azoxyheptylathers in der isotropen Phase bei  $126^{\circ}\text{C}$ , in der nematischen Phase bei  $121^{\circ}\text{C}$  und in der smektischen Phase bei  $81^{\circ}\text{C}$ . Das Spektrum der isotropen Phase ist etwas verwaschener als das Lösungsspektrum in Cyclohexan<sup>4</sup>, aber sonst gibt es keine bemerkenswerten Unterschiede. Lage und Intensität der Bänder sind auch in der nematischen und in der smektischen Phase unverändert geblieben. Nur die Breite der ersten starken Bände bei  $29000\text{ cm}^{-1}$  hat sich im Spektrum des außerordentlichen Strahls der smektischen Phase etwas vergrößert. Man erkennt am stärkeren Dichroismus die bessere Parallelorientierung der Moleküle in dieser Phase. Aber auch hier ist der Dichroismus noch temperaturabhängig,

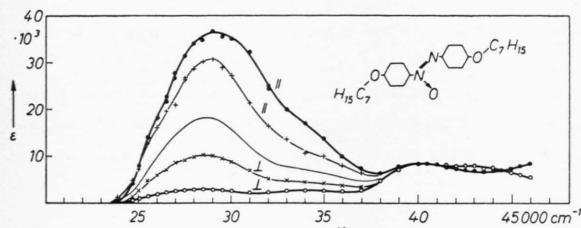


Abb. 3. 4,4'-di-n-heptoxyazobenzene. Absorptionsspektren der flüssigen Phasen. ●—●—● 81 °C, smektisch, ||; ○—○—○ 81 °C, smektisch, ⊥; +—+—+ 121 °C, nematisch, ||; ×—×—× 121 °C, nematisch, ⊥; — 126 °C, isotrop.

die Parallelorientierung also immer noch nicht vollkommen. Die Anordnung der Moleküle in Ebenen hat keinen weiteren deutlichen Einfluß auf das Spektrum. Es sind keine Besonderheiten zu erkennen, die auf eine für die smektische Phase eigentümliche zwischenmolekulare Wechselwirkung schließen ließen.

Die Intensitätsverhältnisse  $f_{\parallel}/f_{\perp}$  bestimmen wir auf die gleiche Art, wie vorher beschrieben, nach Gl. (1) aus dem Spektrum der nematischen Phase. Die Theorie liefert für diese Substanz  $S = 0,48$  bei  $121^{\circ}\text{C}$ . Für die starke Bände bei  $29000\text{ cm}^{-1}$  folgt damit  $f_{\parallel}/f_{\perp} = 8,3$ . Dieser Wert ist aber wegen der Klärpunktnähe nicht besonders zuverlässig. Bei zwei tieferen Temperaturen,  $116^{\circ}$  und  $110^{\circ}$ , ergibt sich für diese Bände in beiden Fällen  $f_{\parallel} : f_{\perp} = 1 : 0$ , also vollkommene Längspolarisation.

Die Polarisation der schwächeren Bände bei  $34000\text{ cm}^{-1}$ , deren Absorptionsmaximum nur beim ordentlichen Strahl in der smektischen Phase zu erkennen ist, kann wegen der Überlappung mit der

starken ersten Bände nicht genauer festgelegt werden. Man kann aus den Spektren der smektischen Phase schließen, daß die Querkomponente dieser schwächeren Bände zwar stärker ist als die der ersten Bände, daß sie aber trotzdem noch vorwiegend längspolarisiert ist.

Im Gebiet zwischen  $39000\text{ cm}^{-1}$  und  $45000\text{ cm}^{-1}$  herrscht die Querpolarisation vor. Nimmt man hier die Extinktionskoeffizienten bei  $40000\text{ cm}^{-1}$  als Intensitätsmaß, so ergibt sich  $f_{\parallel}/f_{\perp} = 0,5$ . Es ist möglich, daß die Absorption in diesem Gebiet durch zwei Übergänge mit etwas verschiedener Polarisation verursacht wird. Man kann dies an Hand der Spektren allein nicht sicher entscheiden.

Die am Azoxyheptylather gefundenen Ergebnisse stimmen gut überein mit den Ergebnissen der früheren Untersuchungen<sup>7</sup>, die am Azoxyanisol in der nematischen Phase und am Einkristall durchgeführt wurden.

### c) 4-n-octoxybenzal-4'-aethoxyanilin

Die nematische Phase des Azomethinäthers liegt zwischen  $98,5$  und  $118,5^{\circ}\text{C}$ . Abb. 4 zeigt die Spektren der nematischen Phase bei  $103^{\circ}$  und der isotropen Phase bei  $122^{\circ}\text{C}$ . Da die Dichte dieser Substanz nicht bekannt ist, konnte  $\alpha$  nicht in den molaren Extinktionskoeffizienten umgerechnet werden. Der direkte Intensitätsvergleich zwischen den Bändern der beiden Phasen wird dadurch kaum beeinträchtigt. Die Dichte ändert sich nämlich im betrachteten Temperaturbereich nur wenig, sicher nicht mehr als um 3%.

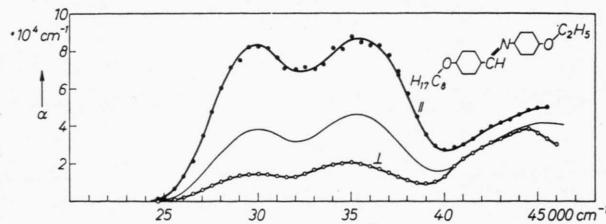


Abb. 4. 4-n-octoxybenzal-4'-äthoxyanilin. Absorptionsspektren der flüssigen Phasen. ●—●—● 103 °C, nematisch, ||; ○—○—○ 103 °C, nematisch, ⊥; — 122 °C, isotrop.

Abb. 5 zeigt die Lösungsspektren des Benzalanilins und des Azomethinäthers in n-Hexan und Methanol. Bemerkenswert sind die Intensitätsverschiedenheiten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Sie sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß in Methanol Wasserstoffbrücken zwischen der OH-Gruppe

des Alkohols und dem Stickstoff der Azomethingruppe gebildet werden.

Das Spektrum der isotropen Flüssigkeit des Azomethinäthers ist, was Lage und relative Intensität der Banden anbelangt, in guter Übereinstimmung mit dem in n-Hexan aufgenommenen Lösungsspektrum. Die Schwingungsstruktur ist allerdings verloren gegangen. Beim Übergang zur nematischen Phase ändern sich auch hier die Lagen und Intensitäten der Banden nur wenig.

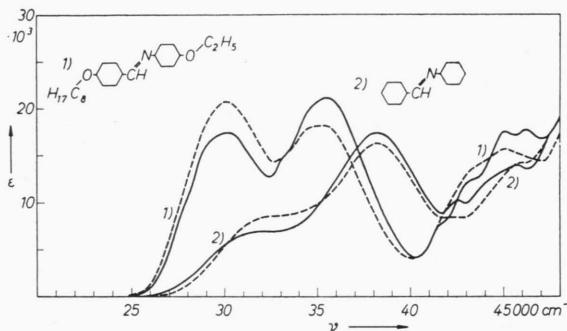


Abb. 5. Benzalanilin (2) und 4-n-octoxybenzal-4'-äthoxyanilin (1). Absorptionsspektren in n-Hexan (ausgezogene Kurven) und in Methanol (gestrichelte Kurven).

Über die Intensitätsverhältnisse  $f_l/f_q$  können wir nur qualitative Angaben machen; denn, wie erwähnt, ist die Dichte dieser Substanz nicht bekannt. Wir können daher den Ordnungsgrad nicht berechnen. Trotzdem kann man den Spektren alles wesentliche entnehmen. Die Banden bei  $30\ 000\text{ cm}^{-1}$  und bei  $35\ 000\text{ cm}^{-1}$  weisen nahezu die gleiche Polarisation auf. Sie sind beide längspolarisiert, etwa ebenso stark wie die  $29\ 000\text{ cm}^{-1}$ -Bande des Azoxyheptyläthers oder die  $28\ 000\text{ cm}^{-1}$ -Bande des Azoheptyläthers. Im Gebiet zwischen  $41\ 000$  und  $44\ 000\text{ cm}^{-1}$  überwiegt die Querpolarisation, jedoch wieder nur in geringem Maße.

### 3. Das Termschema des Stilbens

Zur Berechnung des Termschemas benutzen wir die von PARISER und PARR<sup>14</sup> entwickelte Methode. Sie lehnt sich eng an das ältere Verfahren von GOEPPERT-MAYER und SKLAR<sup>15</sup> an, vereinfacht es aber wesentlich durch die konsequente Vernachlässigung der Überlappung. Die PARISER-PARR-Methode verwendet 3 empirische Größen ( $\beta$ ,  $\gamma_{11}$ ,  $\gamma_{12}$ )

und gibt so trotz der Vereinfachungen bessere Ergebnisse als das ältere Verfahren. Im folgenden wird die Methode, soweit sie hier interessiert, kurz skizziert.

Es werden nur die  $\pi$ -Elektronen explizit betrachtet. Ihr HAMILTON-Operator lässt sich in der folgenden Form schreiben

$$H = H_0 + (1/2) \sum_{i \neq j} e^2 / r_{ij}. \quad (2)$$

Der zweite Term gibt die COULOMB-Abstoßung der  $\pi$ -Elektronen,  $H_0$  enthält die kinetische Energie der  $\pi$ -Elektronen und das Potential gegeben durch die  $\sigma$ -Elektronen, die Kerne und die Rumpfelektronen.

$\varphi_i = \sum_p c_{ip} \chi_p$  seinen die nach der HÜCKEL-Methode berechneten normierten Eigenfunktionen (MO).  $\chi_p$  bezeichnet die zur Molekülebene antisymmetrische atomare 2p-Eigenfunktion des  $p$ -ten Kohlenstoffs. Diese MO's werden benutzt, um Konfigurationen zu bilden, mit denen die  $\pi$ -Elektronenzustände des Moleküls dargestellt werden. Der Grundzustand lässt sich i. allg. durch eine einzige Konfiguration gut darstellen, zu der die folgende antisymmetrische Funktion gehöre:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum \pm \varphi_{1\alpha}(1) \varphi_{1\beta}(2) \varphi_{2\alpha}(3) \varphi_{2\beta}(4) \dots \varphi_{(N/2)\alpha}(N-1) \varphi_{(N/2)\beta}(N). \quad (3)$$

$\varphi_{i\xi}(\nu) \equiv \varphi_i(\nu) \xi$  bedeutet, daß das  $\nu$ -te Elektron im  $i$ -ten MO mit der Spineinstellung  $\xi$  ( $\xi = \alpha$  oder  $\beta$ ) sitzt. Zu summieren ist in (3) über alle  $N!$  Permutationen der Elektronen bei geraden mit positivem, bei ungeraden mit negativem Vorzeichen.

Unter  $\Phi(\varphi_{i\xi}^{-1} \varphi_{j\xi'})$  verstehen wir die Funktion, die aus (3) entsteht, wenn man für alle  $\nu$  die  $\varphi_{i\xi}(\nu)$  durch  $\varphi_{i'\xi'}(\nu)$  ersetzt. Sie gehört also zu einer angeregten Konfiguration, die aus der Konfiguration des Grundzustands entsteht, indem man das Elektron aus  $\varphi_{i\xi}$  nach  $\varphi_{i'\xi'}$  anhebt. (Mit den gestrichenen Indizes  $i'$  oder  $j'$  kennzeichnen wir die antibindenden MO's.) Die Überlagerung

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi(\varphi_{i\alpha}^{-1} \varphi_{j\alpha}) \pm \Phi(\varphi_{i\beta}^{-1} \varphi_{j\beta}) \}$$

gibt mit positivem Vorzeichen einen Singulettterm, den wir im folgenden mit  $V(\varphi_i^{-1} \varphi_j')$  bezeichnen, mit negativem Vorzeichen den Tripletterm  $T(\varphi_i^{-1} \varphi_j')$ .

<sup>14</sup> R. PARISER u. R. G. PARR, J. Chem. Phys. **21**, 767 [1953].

<sup>15</sup> M. GOEPPERT-MAYER u. A. L. SKLAR, J. Chem. Phys. **6**, 645 [1938].

In alternierenden Kohlenwasserstoffen, zu denen auch Stilben gehört, kann man die Numerierung der Kohlenstoffatome so durchführen, daß jedes mit einer ungeraden Zahl indizierte Atom nur gerade Nachbarn hat und umgekehrt. Zu jedem MO  $\varphi_i = \sum_p c_{ip} \chi_p$  mit dem Eigenwert  $x_i$  gibt es dann einen gepaarten MO  $\varphi_{i'} = \sum_p c_{i'p} \chi_p$  mit dem Eigenwert  $x_{i'} = -x_i$  und mit  $c_{i'p} = (-1)^p c_{ip}$ . Es sei  $\varphi_i$  zu  $\varphi_i$  und  $\varphi_{i'}$  zu  $\varphi_j$  gepaart. Dann nennen wir auch  $V(\varphi_i^{-1}, \varphi_{i'})$  und  $V(\varphi_j^{-1}, \varphi_{i'})$  bzw.  $T(\varphi_i^{-1}, \varphi_{i'})$  und  $T(\varphi_j^{-1}, \varphi_{i'})$  zueinander gepaart.

Die Energie eines Terms  $V_l$  ist gegeben durch  $\int V_l^* H V_l d\tau$ , die Wechselwirkung zweier Terme durch  $\int V_l^* H V_k d\tau$ . Ganz entsprechende Ausdrücke gelten für die Triplettterme. Die Singulett-Triplettwechselwirkung ist 0.

Zwei zueinander gepaarte Terme haben die gleiche Energie. Die Wechselwirkung zwischen ihnen wird berücksichtigt, indem man folgende Kombinationen bildet:

$$\begin{aligned} {}^1(\varphi_i \varphi_j)^\pm &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \{V(\varphi_i^{-1} \varphi_{i'}) \pm V(\varphi_j^{-1} \varphi_{i'})\}, \\ {}^3(\varphi_i \varphi_j)^\pm &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \{T(\varphi_i^{-1} \varphi_{i'}) \pm T(\varphi_j^{-1} \varphi_{i'})\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Nur bis zu diesem Grade ist im folgenden Termschema die Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt. Die in Gl. (4) definierten Abkürzungen werden im weiteren durchgehend verwendet.

Die Termenergien ergeben sich als eine Summe von Integralen der folgenden Art

$$\begin{aligned} \gamma_{pq} &= \int \chi_p(1) \chi_q(2) (e^2/r_{12}) \chi_p(1) \chi_q(2) d\tau_1 d\tau_2, \\ \beta_{pq} &= \int \chi_p(1) H_0 \chi_q(1) d\tau. \end{aligned}$$

Mit PARISER und PARR<sup>14</sup> und PARISER<sup>16</sup> setzen wir  $\beta_{pq} = 0$  für alle nicht benachbarten C-Atome,

$\beta_{pq} = \beta = -2,371$  eV für alle Nachbarn und  $\beta_{pp} \equiv \alpha_p = W_p - \sum_{p \neq q} \gamma_{pq}$ .  $W_p$  ist hierbei die Ionisierungsenergie des C-Atoms. Die COULOMB-Durchdringungsintegrale sind vernachlässigt bzw. mit  $W_p$  zusammengefaßt worden.  $W_p$  nehmen wir für alle C-Atome des Stilbens gleich groß an. Es geht dann nicht in die Anregungsenergie ein.  $\gamma_{pp} = 10,959$  eV,  $\gamma_{pq} = 6,895$  eV für Nachbarn; im übrigen werden für  $\gamma_{pq}$  die Werte verwendet, die sich mit SLATER-Funktionen für  $\chi$  ergeben<sup>17</sup> (effektive Kernladungszahl  $Z = 3,18$ ). Alle C-C-Abstände setzen wir gleich 1,39 Å und alle Bindungswinkel gleich 120°.

Die Ergebnisse sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Es sind nur die tiefsten Niveaus berechnet worden, da es bei den höheren Termen erforderlich wird, mehr Konfigurationswechselwirkung zu berücksichtigen. Den Symmetriebezeichnungen ist die  $C_{2h}$ -Symmetrie des Stilbens zugrunde gelegt worden. Die zusätzlichen Symbole s oder a (symmetrisch oder antisymmetrisch) berücksichtigen, daß Stilben nahezu  $D_{2h}$ -Symmetrie zeigt. Sie beziehen sich auf die Spiegelung der beiden Phenylringe an den senkrechten Halbebenen durch ihre Paraachsen. Die Bezeichnung der MO's ist von der früheren Arbeit<sup>7</sup> übernommen worden. Hervorzuheben ist, daß die mit  $\Phi$  bezeichneten MO's in den Phenylringen lokalisiert sind. Derartige MO's gibt es in allen hier betrachteten Substanzen. Sie sind im Gegensatz zu den anderen antisymmetrisch bezüglich der Spiegelebenen durch die Paraachsen. Mit  $f$ -Wert wird wie üblich die Intensität der Übergänge bezeichnet. Der experimentelle  $f$ -Wert ist, wenn man von Korrekturen für das innere Feld absieht, gleich

$$4,32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (\nu \text{ in cm}^{-1}).$$

Bande

Beim Vergleich des theoretischen Termschemas mit den experimentellen Spektren muß beachtet

Symmetrie	Singulett	$E$ (in eV)	$f$ -Wert	Tripletts	$E$ (in eV)
$B_u, s$	$V(\pi_1 \pi_1^*)$	4,16	1,91	$T(\pi_1 \pi_1^*)$	2,32
$A_g, s$	${}^1(\pi_1 \pi_2)^-$	4,97	0	${}^3(\pi_1 \pi_2)^-$	4,97
	${}^1(\pi_1 \pi_2)^+$	7,06	0	${}^3(\pi_1 \pi_2)^+$	3,01
$A_g, a$	${}^1(\pi_1 \Phi_1)^-$	5,05	0	${}^3(\pi_1 \Phi_1)^-$	5,05
	${}^1(\pi_1 \Phi_1)^+$	5,79	0,73	${}^3(\pi_1 \Phi_1)^+$	4,71
$B_u, a$	${}^1(\pi_1 \Phi_2)^-$	5,07	0	${}^3(\pi_1 \Phi_2)^-$	5,07
	${}^1(\pi_1 \Phi_2)^+$	5,69	0	${}^3(\pi_1 \Phi_2)^+$	4,71

Tab. 1. Termschema des trans-Stilbens. Referenzterm ist der Grundzustand.

<sup>16</sup> R. PARISER, J. Chem. Phys. **24**, 250 [1956].

<sup>17</sup> H. J. KOPINECK, Z. Naturforsch. **5a**, 420 [1950].

werden, daß die berechneten Übergangsenergien für ein starres Kerngerüst gelten. In Wirklichkeit ändern sich die Gleichgewichtskernabstände bei der Anregung. Die Energie der 0–0-Übergänge wird deshalb i. allg. niedriger liegen als die berechneten Energien. Man kann aber nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip erwarten, daß letztere mit der Lage der Absorptionsmaxima übereinstimmen.

#### 4. Die Zuordnung des Stilbenspektrums

Nur zu zwei der berechneten Singulettzustände führen vom Grundzustand aus erlaubte Übergänge, nämlich zu  $V(\pi_1\pi_1^*)$  mit 4,16 eV Anregungsenergie und zu  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^+$  mit 5,79 eV. Der erstere ist nahezu parallel zur Längsachse polarisiert, der zweite senkrecht zur Paraachse und damit nahezu senkrecht zur Längsachse. Wir ordnen diese Übergänge den beobachteten Banden mit den Absorptionsmaxima bei 4,20 und 5,42 eV zu.

Die Polarisation der 4,20 eV-Bande ist experimentell bekannt<sup>8, 9</sup>. Sie ist parallel zur Längsachse polarisiert. Hier stimmen also Lage und Polarisation sehr gut mit den berechneten Werten überein. Der experimentelle  $f$ -Wert beträgt nur 40% des berechneten Wertes. Es ist aber eine bekannte Tatsache, daß die Theorie um einen Faktor 2 zu großen  $f$ -Werte liefert, vermutlich eine Folge der vernachlässigten Polarisation der  $\sigma$ -Elektronen<sup>18</sup>.

Die zweite Bande liegt rund 0,4 eV langwelliger als der berechnete Wert, weicht von diesem also etwas ab. Eine weitergehende Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkung könnte hier noch eine Verbesserung bringen, obwohl die Abweichung an sich schon gering ist. Über die Polarisation dieser Bande ist experimentell nichts bekannt. Auch ihr  $f$ -Wert läßt sich wegen einer benachbarten Bande nicht sicher bestimmen. Ihre Intensität hat aber im Vergleich zur ersten Bande etwa im selben Maß abgenommen wie das berechnete  $f$ -Verhältnis.

Im Stilbenspektrum ist noch eine weitere starke Bande bei 6,1 eV beobachtet worden<sup>19</sup>. Sie ist in unserem berechneten Termschema nicht enthalten. Vermutlich ist sie hauptsächlich dem Term  ${}^1(\Phi_1\Phi_2)^+$  zuzuordnen, also einem ganz in den Benzolringen lokalisierten Übergang. Etwas Sichereres über diese

Bande läßt sich aber erst sagen, wenn genauere Rechnungen durchgeführt sind.

Der langwelligste Triplettübergang<sup>8, 20</sup> setzt bei 2,15 eV ein. Wir ordnen ihm den Term  $T(\pi_1\pi_1^*)$  zu, für den sich theoretisch eine Energie von 2,32 eV ergibt.

#### 5. Die Zuordnung bei Benzalanilin, Azobenzol, Azoxybenzol und den Alkoxyäthern

In Abb. 6 sind die gesamten Ergebnisse zusammengestellt. Links ist das berechnete Singulett-Termschema des Stilbens mit den verbotenen und erlaubten Übergängen angegeben. Die erlaubten Übergänge sind durch ausgezogene Striche gekennzeichnet, deren Länge ein relatives Maß für die Intensität ist. Die in den übrigen Spalten eingezeichneten beobachteten Banden beziehen sich auf die Lösungsspektren. Sie sind, soweit möglich, durch die Lage des Absorptionsmaximums und durch die Angabe von  $\varepsilon_{\max}$  gekennzeichnet. Die Lage der 4,3 eV-Bande der Azoxyäther ist im senkrecht polarisierten Spektrum der smektischen Phase des Azoxyheptylathers und im Kristallspektrum des Azoxyanisols<sup>7</sup> verhältnismäßig deutlich zu erkennen.  $\varepsilon_{\max}$  ist jedoch nicht sicher zu bestimmen, da diese Bande sonst nur als Schulter auftritt.  $\varepsilon_{\max}$  wurde hier gleich dem Wert von  $\varepsilon$  im Lösungsspektrum bei 4,3 eV gesetzt. Im Gebiet um 5,4 eV zeigen die Azoxy- und Azomethinverbindungen breite Banden mit Schwingungsstruktur. Hier wurde die Mitte der Bande zur Kennzeichnung der Lage herangezogen und  $\varepsilon_{\max}$  gleich dem Wert von  $\varepsilon$  an dieser Stelle gesetzt. Es wurde keine Rücksicht darauf genommen, daß wahrscheinlich zwei Elektronenübergänge an der Absorption beteiligt sind. Die verbindenden Striche deuten an, welche Übergänge einander entsprechen und welche Terme an ihnen hauptsächlich beteiligt sind.

Bei der nachfolgenden ausführlichen Diskussion der Zuordnungen gehen wir immer von den gleichen theoretischen Termen wie bei Stilben aus. Natürlich sind die zur betrachteten Substanz gehörenden MO's einzusetzen, deren Bezeichnung in Analogie zu den entsprechenden MO's des Stilbens gewählt wird. Für Azobenzol und Azoxybenzol sind die MO's in der früheren Arbeit<sup>4</sup> explizit angegeben worden. Die  $\Phi$ -Zustände übernehmen wir bei allen betrachteten Substanzen unverändert vom Stilben.

<sup>18</sup> R. PARISER, J. Chem. Phys. **25**, 1112 [1956].

<sup>19</sup> R. N. BEALE u. E. M. F. ROE, J. Phys. Radium **15**, 595 [1954].

<sup>20</sup> D. F. EVANS, J. Chem. Soc. (London) **1957**, 1351.

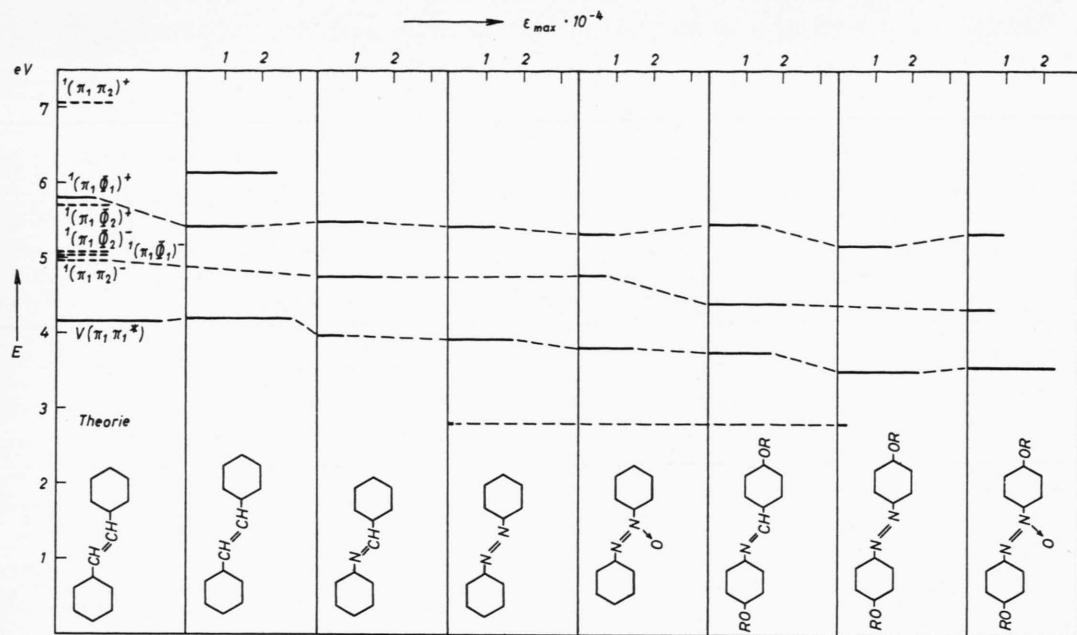


Abb. 6. Beobachtete Elektronenübergänge und das theoretische Termschema von Stilben.

### a) Verbindungen mit symmetrischer Mittelgruppe

Bei den symmetrischen Verbindungen Stilben, Azobenzol und den Azoäthern ist das Spektrum verhältnismäßig einfach. Man findet im interessierenden Spektralgebiet bei den Azoverbindungen, wie beim schon besprochenen Stilben, zwei starke Banden. Der Lage und der Intensität entsprechend ordnen wir die langwelligere und stärkere Bande in den Spektren der Azoverbindungen  $V(\pi_1\pi_1^*)$  zu, die kurzwelligere  $^1(\pi_1\Phi_1)^+$  zu. Diese Zuordnung wird durch die Polarisation der Banden, soweit sie bekannt ist, bestätigt. Die erste Bande ist in Richtung der Längsachse polarisiert. Die Polarisation der zweiten Bande ist nur bei den Azoäthern bekannt. Hier überwiegt die Querpolarisation, allerdings ist diese Querpolarisation nicht so stark ausgeprägt, wie es nach der Zuordnung zu erwarten wäre. Eine weitergehende Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkung könnte auch hier die Übereinstimmung verbessern.

Man beobachtet bei den Azoverbindungen noch eine schwache im Sichtbaren gelegene Bande, die allgemein einem  $n \rightarrow \pi_1^*$ -Übergang zugeordnet wird. Hier stimmt die beobachtete Längspolarisation nicht mit der Zuordnung überein, nach der das Übergangsmoment senkrecht auf der Molekülebene steht.

Trotzdem hält man an der Zuordnung fest. Man nimmt an, daß Symmetriestörungen etwa durch Torsionsschwingungen die falsche Polarisation hervorrufen. Eine Prüfung dieser Annahme durch temperaturabhängige Intensitätsmessungen ist aber noch nicht durchgeführt worden.

Es bleibt nur noch nachzuprüfen, ob bei den Azoverbindungen nach der Theorie nicht *mehr* Banden, als beobachtet wurden, zu erwarten sind. Die im Stilbentermschema aus Symmetriegründen verbotenen Übergänge zu  $^1(\pi_1\pi_2)^\pm$  und zu  $^1(\pi_1\Phi_2)^\pm$  bleiben auch in den Azoverbindungen verboten, da diese Moleküle die gleiche Symmetrie aufweisen. Anders verhält es sich mit dem Übergang zu  $^1(\pi_1\Phi_1)^-$ .

Schon im Stilben bringt die Berücksichtigung der Überlappung<sup>21</sup> eine Beimischung von  $^1(\pi_1\Phi_1)^+$  zu  $^1(\pi_1\Phi_1)^-$ . Diese Vermischung kann durch den Einbau von Heteroatomen noch verstärkt werden, da dann schon ohne Überlappung die Entartung „gepaarter“ Konfigurationen aufgehoben wird. Auch eine Beimischung von  $V(\pi_1\pi_1^*)$  wird möglich. Schließlich ist in den Azoverbindungen auch der Übergang zum reinen  $^1(\pi_1\Phi_1)^-$ -Term nicht mehr streng verboten. Allerdings ist die Intensität sehr

<sup>21</sup> K. RUEDENBERG, J. Chem. Phys. 34, 1861 [1961].

gering, bei Azobenzol z. B. beträgt sie 1% von der des Überganges zu  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^+$ . Nach alldem liegt zwischen den beiden starken Banden noch ein weiterer Übergang geringer Intensität, der in den Spektren nicht deutlich zu erkennen ist. Seine Querkomponente ist ein Maß für die Vermischung von  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^-$  und  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^+$ . Weder bei den Messungen am Einkristall von Azobenzol<sup>6</sup> noch in der nematischen Phase des Azoheptylathers tritt die Querkomponente hervor. Die Vermischung von (+)- und (-)-Termen bleibt also wenigstens in diesem Fall auch bei den Azoverbindungen gering.

Das  $\pi$ -Elektronensystem der Azoäther wird durch die beiden Äthersauerstoffe gegenüber Stilben und Azobenzol vergrößert. Es kommen neue MO's hinzu und dementsprechend neue angeregte Konfigurationen, die kein Gegenstück bei Stilben oder Azobenzol finden. Diese Konfigurationen gehören erfahrungsgemäß zu Zuständen, die energetisch höher liegen als der von uns untersuchte Spektralbereich. Sie haben deshalb keinen unmittelbaren Einfluß auf die betrachteten Spektren. Ähnliche Überlegungen gelten auch für die Azomethin- und Azoxyäther (s. u.).

### b) Verbindungen mit asymmetrischer Mittelgruppe

Die Spektren der Verbindungen mit asymmetrischer Mittelgruppe, die Azomethin- und Azoxyverbindungen, sind erwartungsgemäß reicher an erlaubten Übergängen. Man findet leicht zwei Banden, die ihrer Lage nach den beiden starken Banden der symmetrischen Verbindungen entsprechen (Abb. 6). Die eine davon, die bei 5,4 eV liegt, ist aber bei allen asymmetrischen Verbindungen breiter geworden. Man vermutet, daß nun zwei Übergänge an ihr beteiligt sind. Die Vermutung wird vor allem durch die Spektren des Azoxyheptylathers in der smekti-schen Phase unterstützt. Zwischen den beiden alten Banden beobachtet man eine weitere Bande, die bei den Azomethinverbindungen sogar sehr stark ist. Mit hoher Intensität der neuen Bande ist eine geringe Intensität der langwelligeren alten Bande verknüpft. Das komplementäre Verhalten dieser Banden sieht man besonders gut an den Azomethinverbindungen beim Vergleich der Lösungsspektren in n-Hexan und Methanol (Abb. 5).

Um die Zuordnung vervollständigen zu können, müssen wir den Einfluß der verringerten Symmetrie auf das Termschema abschätzen. Bei den Azoverbindungen hat sich gezeigt, daß die Vermischung zwischen  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^-$  und  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^+$  gering ist. Diese

Vermischung wird durch den Einbau von Hetero-Atomen beherrscht, Symmetriestörungen haben keinen unmittelbaren Einfluß auf sie. Wir lassen deshalb bei den folgenden Überlegungen die Wechselwirkung zwischen  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^-$  und  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^+$  außer acht und konsequenterweise auch diejenige zwischen  ${}^1(\pi_1\Phi_2)^-$  und  ${}^1(\pi_1\Phi_2)^+$  und zwischen  ${}^1(\pi_1\pi_2)^-$  und  ${}^1(\pi_1\pi_2)^+$ . Außerdem vernachlässigen wir die Wechselwirkung zwischen Termen, die verschiedene Symmetrie bezüglich der Paraachsen haben. Es bleibt die Wechselwirkung zwischen  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^+$  und  ${}^1(\pi_1\Phi_2)^+$ , zwischen  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^-$  und  ${}^1(\pi_1\Phi_2)^-$  und zwischen  $V(\pi_1\pi_1^*)$  und  ${}^1(\pi_1\pi_2)^-$  zu betrachten.

${}^1(\pi_1\Phi_1)^+$  und  ${}^1(\pi_1\Phi_2)^+$  sind bei Stilben nahezu entartet, und vermutlich gilt das auch noch für die jetzt betrachteten Verbindungen. Durch die Wechselwirkung entstehen zwei neue Terme, die etwas weiter auseinander liegen. Ihr Energieschwerpunkt bleibt aber an der alten Stelle. Nach  ${}^1(\pi_1\Phi_2)^+$  führt trotz der geringeren Symmetrie nur ein Übergang von vernachlässigbar kleiner Intensität, verglichen mit dem Übergang zu  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^+$ . Zu den beiden neuen Termen können jedoch Übergänge von vergleichbarer Intensität gehören, wenn die Vermischung von  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^+$  und  ${}^1(\pi_1\Phi_2)^+$  stark genug ist. Die bei allen asymmetrischen Verbindungen beobachtete Verbreiterung der Bande bei 5,4 eV zeigt, daß tatsächlich eine beträchtliche Vermischung eintritt. An der Querpolarisation ändert die Vermischung nichts. Experimentell ist die Querpolarisation in diesem Gebiet bei den untersuchten Azomethin- und Azoxyäthern auch beobachtet worden. Ganz ähnlich den Ergebnissen an den symmetrischen Verbindungen ist sie aber nicht so ausgeprägt, wie sie nach der Theorie sein sollte. Wir vermuten, daß auch hier bei weiterer Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkung bessere Ergebnisse zu erzielen sind.

Eine ähnliche Wechselwirkung, wie die eben betrachtete, gibt es zwischen  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^-$  und  ${}^1(\pi_1\Phi_2)^-$ . Die Übergangswahrscheinlichkeit zu den beiden Termen ist bei Benzalanilin und Azoxybenzol und damit auch sehr wahrscheinlich bei den entsprechenden Äthern sehr klein. Die Vermischung ändert nichts an der Gesamtübergangswahrscheinlichkeit. Gut beobachtbare Banden können so also nicht entstehen.

Es bleiben nur  ${}^1(\pi_1\pi_2)^-$  und  $V(\pi_1\pi_1^*)$  zur Erklärung der beiden noch nicht zugeordneten Banden übrig. Wir betrachten zunächst das Spektrum des Benzalanilins. Die 4,0 eV-Bande ordnen wir

ihrer Lage gemäß versuchsweise  $V(\pi_1\pi_1^*)$  zu, die 4,8 eV-Bande zu  $^1(\pi_1\pi_2)^-$ . Wir prüfen nun, ob die beobachteten Intensitäten sich mit dieser Zuordnung erklären lassen und berechnen die Übergangswahrscheinlichkeiten nach  $V(\pi_1\pi_1^*)$  und  $^1(\pi_1\pi_2)^-$ . Wir benutzen dazu die ohne Überlappung berechneten MO's. Alle Resonanzintegrale zwischen benachbarten Atomen werden gleich  $\beta$  gesetzt, die übrigen gleich 0, die COULOMB-Integrale der C-Atome alle gleich  $\alpha_c$  und bei Stickstoff gleich  $\alpha_c + \beta$ . Es ergibt sich so für das Quadrat der Dipollänge (in  $\text{cm}^2$ )

$$Q^2(V_0 \rightarrow V(\pi_1\pi_1^*)) = 3,98 \cdot 10^{-16},$$

$$Q^2(V_0 \rightarrow ^1(\pi_1\pi_2)^-) = 0,62 \cdot 10^{-16}.$$

Das Intensitätsverhältnis der 4,0 eV- zur 4,8 eV-Bande müßte demnach 5 : 1 sein, während sich experimentell 1 : 2,5 ergibt. Es ist also erforderlich, die Wechselwirkung zwischen den beiden Termen zu berücksichtigen. Wir müssen, um Lage und Intensität zu erklären, nach einer Überlagerung suchen, bei der das Übergangsmoment zum Term mit vorherrschendem  $V(\pi_1\pi_1^*)$ , im beobachteten Verhältnis kleiner ist als zum Term mit vorherrschendem  $^1(\pi_1\pi_2)^-$ . Es führt dies zu den folgenden neuen Termen

$$V'_1 = 0,829 V(\pi_1\pi_1^*) + 0,560 ^1(\pi_1\pi_2)^-,$$

$$V'_2 = 0,560 V(\pi_1\pi_1^*) - 0,829 ^1(\pi_1\pi_2)^-.$$

In  $V'_1$  ist das Gewicht von  $V(\pi_1\pi_1^*)$  69%, das von  $^1(\pi_1\pi_2)^-$  nur 31%. In  $V'_2$  ist es gerade umgekehrt. Die beiden neuen Terme leisten also das geforderte. Die beobachtete Gesamtintensität der beiden Banden beträgt etwa 40% des theoretischen Wertes und liegt somit im Rahmen der üblichen Abweichung.

Unter Verwendung der experimentellen Energie von 3,97 eV für  $V'_1$  und 4,75 eV für  $V'_2$  und der vorgegebenen Überlagerung kann man die Energien der unvermischten Terme  $V(\pi_1\pi_1^*)$  und  $^1(\pi_1\pi_2)^-$  berechnen. Wir finden 4,21 eV für  $V(\pi_1\pi_1^*)$  und 4,51 eV für  $^1(\pi_1\pi_2)^-$ . Die Energien der entsprechenden Stilbenterme liegen in vernünftiger Nähe bei 4,20 eV und 4,97 eV. Letzteres ist die berechnete Termenergie (der Übergang ist im Stilbenspektrum verboten). Die Existenz dieses bisher nur aus der Theorie erschlossenen Terms und der berechnete Energiewert sind durch den Vergleich bestätigt worden. Bemerkenswert ist noch, daß auch die einfache MO-Theorie für  $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$  bei Benzalanilin eine um 0,02  $\beta$  höhere Anregungsenergie liefert als bei Stilben.

Das erwähnte komplementäre Verhalten der beiden eben betrachteten Banden kann jetzt leicht ge deutet werden. Das Verhältnis, in dem  $V(\pi_1\pi_1^*)$  und  $^1(\pi_1\pi_2)^-$  sich überlagern, hängt empfindlich von der Molekülstruktur ab. Mit einer Änderung der Überlagerung ist eine gut beobachtbare Intensitätsverschiebung nach der einen oder anderen Seite hin verknüpft, ohne daß dabei die Gesamtintensität der Banden sich ändert oder ihre Lage sich in auffälliger Weise verschiebt. Wie im einzelnen die Stärke der Überlagerung von der Molekülstruktur abhängt, bleibt allerdings noch ungeklärt. Wahrscheinlich sind hierzu umfangreichere Rechnungen notwendig. Eine einfache Gesetzmäßigkeit scheint es nicht zu geben.

Die Zuordnung der Spektren bei den übrigen Verbindungen mit asymmetrischer Mittelgruppe vervollständigen wir in Anlehnung an die eben durch geführte Zuordnung, wie es Abb. 6 zeigt. Bei den Azoxyverbindungen hat die erste Bande (3,8 eV bei Azoxybenzol, 3,6 eV bei den Äthern) nahezu die gesamte Intensität wieder zurückgewonnen. Aber die zweite Bande ist immer noch zu stark für den reinen  $^1(\pi_1\pi_2)^-$ -Term. So dürfte z. B. bei Azoxybenzol ohne Vermischung ihre Intensität nur 1/8 der ersten Bande sein, nach den Spektren hingegen ist sie 1/3.

Es bleibt noch die Polarisation der beiden Banden zu diskutieren. Bei Benzalanilin gehören zu  $V(\pi_1\pi_1^*)$  und zu  $^1(\pi_1\pi_2)^-$  Übergangsmomente, die beide praktisch parallel zur Moleküllängsachse liegen. Durch die Vermischung ändert sich an der Richtung der resultierenden Übergangsmomente nur wenig, so daß also die 4,0 eV- und die 4,8 eV-Bande in Längsrichtung polarisiert sind. Wir erwarten deshalb auch Längspolarisation bei den entsprechenden Banden der Azomethinäther, der 3,8 eV- und der 4,4 eV-Bande. Die Messungen in der nematischen Phase bestätigen diese Aussage für die Azomethinäther.

Bei den Azoxyverbindungen ist die Vermischung von  $V(\pi_1\pi_1^*)$  und  $^1(\pi_1\pi_2)^-$  geringer. Da das Übergangsmoment zu  $^1(\pi_1\pi_2)^-$  verhältnismäßig klein ist, wird die Polarisation der stärkeren Bande, 3,8 eV bei Azoxybenzol und 3,6 eV bei den Äthern, praktisch durch  $V(\pi_1\pi_1^*)$  allein bestimmt. Bei Azoxybenzol bildet das berechnete Übergangsmoment zu  $V(\pi_1\pi_1^*)$  einen Winkel von  $17^\circ$  mit der Längsachse<sup>4</sup>, bei den Äthern dürfte dieser Winkel noch kleiner sein. Tatsächlich ergaben die Messungen am

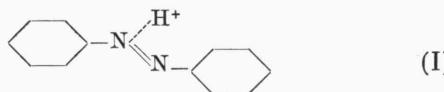
Azoxyheptylätther und am Azoxyanisol<sup>7</sup> vollständige Längspolarisation für die 3,6 eV-Bande.

Die Polarisation der schwächeren Bande, 4,8 eV bzw. 4,3 eV, wird nach unseren Intensitätsbetrachtungen zumindest beim Azoxybenzol auch durch  $V(\pi_1\pi_1^*)$  maßgebend mitbestimmt. Sie muß also vorwiegend längspolarisiert sein. Die Messungen an den Azoxyäthern bestätigen eine überwiegende Längspolarisation. Es zeigt sich aber deutlich, daß die Querkomponente dieser Bande stärker ist als die der 3,6 eV-Bande. Diese Querkomponente kann nicht von der Beimischung von  $V(\pi_1\pi_1^*)$  herrühren, denn zu diesem Term gehört ein Übergangsmoment, das praktisch keine Querkomponente hat. Sie muß demnach zu  $^1(\pi_1\pi_2^-)$  gehören. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß hierbei die  $^1(\pi_1\Phi_{1,2})^\pm$ -Terme eine Rolle spielen oder vielleicht auch der tiefste der Terme mitwirkt, die durch die Anlagerung des Sauerstoffs an die Azogruppe neu hinzukommen.

Im Gegensatz zu den Azoverbindungen beobachtet man bei den Azomethin- und Azoxyverbindungen keinen  $n \rightarrow \pi$ -Übergang, obwohl es bei diesen Substanzen noch ein freies Stickstoffelektronenpaar in der Mittelgruppe gibt. Man nimmt an, daß ihre  $n \rightarrow \pi$ -Übergänge bei höheren Energien liegen und unter den stärkeren Banden verschwinden. Der langwelligste  $n \rightarrow \pi$ -Übergang bei den Azoverbindungen liegt nämlich wegen der beträchtlichen Wechselwirkung zwischen den beiden  $n$ -Elektronenpaaren<sup>6</sup> besonders niedrig. So liegt z. B. der tiefste  $n \rightarrow \pi$ -Übergang von  $C_2H_5-CH=N-(CH_2)_3CH_3$  bei  $42\ 000\ cm^{-1}$ , während der von  $(CH_3)_2CH-N=N-CH(CH_3)_2$  bei  $28\ 000\ cm^{-1}$  liegt<sup>6</sup>.

## 6. Bemerkungen zur Struktur des Azobenzolkations

Bei Lösungen von Azobenzol in Säuren lagert sich an die Azogruppe ein Proton an. Es liegt nahe anzunehmen, daß dabei ein Ion von folgender Struktur gebildet wird:



Untersuchungen der Basizität an monosubstituierten Azobenzolderivaten<sup>22</sup> sprechen jedoch für eine Struktur, bei der das Proton gleich stark an beide

<sup>22</sup> H. H. JAFFÉ u. R. W. GARDNER, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 319 [1958].

Stickstoffatome gebunden ist, also für ein Molekül von etwa folgender Struktur:



Die UV-Spektren der beiden vorgeschlagenen Strukturen sollten sich erheblich unterscheiden, da (I) eine asymmetrische, (II) eine symmetrische Mittelgruppe hat. Für (I) erwartet man ein ähnliches Spektrum wie für das Kation des Benzalanilins.

Abb. 7 zeigt die Spektren von Benzalanilin und Azobenzol in konzentrierter Schwefelsäure. Das Spektrum des Benzalanilins sieht so aus, wie man es für eine asymmetrische Verbindung erwartet. Es hat die gleiche Anzahl von Banden wie das besprochene Lösungsspektrum in *n*-Hexan. Die Übergangenergien sind ungefähr um  $2000\ cm^{-1}$  bzw.  $0,25\text{ eV}$  kleiner geworden. Die Intensitäten haben sich stark geändert. Erwähnenswert ist, daß hier im Gebiet zwischen  $40\ 000$  und  $45\ 000\ cm^{-1}$  deutlicher als in *n*-Hexan die beiden bei asymmetrischer Mittelgruppe vermuteten Übergänge zu erkennen sind.

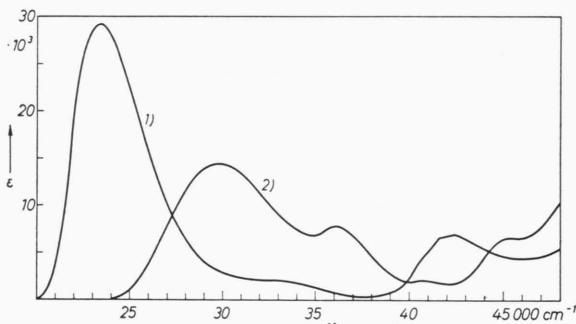


Abb. 7. Azobenzol (1) und Benzylanilin (2). Absorptionspektren in konz. Schwefelsäure.

Das Spektrum des Azobenzols in Schwefelsäure zeigt die beiden starken Banden, die für Verbindungen mit einer symmetrischen Mittelgruppe charakteristisch sind. Die Verlagerung der Banden zu tieferen Frequenzen gegenüber dem Spektrum in Cyclohexan ist bei der ersten Bande mit  $8000\ cm^{-1}$  besonders stark. Die zweite Bande bei  $42\ 000\ cm^{-1}$  bleibt schmal, von einer Aufspaltung ist nichts zu sehen. Neu hinzu kommt eine schwache Bande bei  $33\ 000\ cm^{-1}$ . Sie gehört vielleicht zu dem UV-verschobenen  $n \rightarrow \pi_1^*$ -Übergang<sup>5</sup> oder zu einem in der Mittelgruppe streng lokalisierten Übergang, bei dem eine Ladungsübertragung von der Azogruppe zum Proton stattfindet. Man beobachtet diese Bande auch

im Lösungsspektrum der Azoäther in Schwefelsäure<sup>23</sup> und bei anderen Azobenzolderivaten<sup>5</sup> an der gleichen Stelle, obwohl alle anderen Banden verschoben sind. Die Zuordnung zu dem auch bei symmetrischer Mittelgruppe nicht streng verbotenen Übergang zu  ${}^1(\pi_1\Phi_1)^-$  bzw. zu dem Term, der bei genauerer Rechnung hieraus entsteht, ist daher wenig wahrscheinlich. Insbesondere spricht dies auch gegen eine Zuordnung zu den bei symmetrischer Mittelgruppe verbotenen Übergängen zu  ${}^1(\pi_1\pi_2)^-$  oder zu  ${}^1(\pi_1\Phi_2)^-$ . Das Azobenzolspektrum ist demnach in Übereinstimmung mit der Struktur (II).

<sup>23</sup> G. ENGLERT, Diplomarbeit, Freiburg 1954.

Mit der asymmetrischen Mittelgruppe von Struktur (I) hingegen wäre es nur nach wenig wahrscheinlichen Annahmen verträglich. Aber es sind noch ergänzende Untersuchungen erforderlich, um die Entscheidung zu sichern.

Dem Direktor des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. Th. SCHMIDT, danke ich für seine entgegenkommende Unterstützung, ebenso dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. R. MECKE, für die freundliche Überlassung von Hilfsmitteln. Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. W. MAIER für seine großzügige Förderung und für kritische Bemerkungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die finanziellen Mittel zu großem Dank verpflichtet.

## Electrolytic Separation of Deuterium; Effect of Temperature

By M. S. RAMAN, R. KUMAR and R. L. DATTA

Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore 12, India  
(Z. Naturforschg. 18 a, 347—350 [1963]; eingegangen am 5. September 1962)

The effects of cathode material and temperature on the separation factor in the electrolytic enrichment of deuterium are investigated in the temperature range 30°—60 °C. Mild steel cathodes give separation factors higher than those for nickel, silver, platinum and tin, whereas an alloy of mild steel +7.85% tin gives still higher separation factors. The temperature coefficient of the separation factor ( $da/dT$ ) for cathodes of tin and for an alloy of mild steel + tin (62.3%) is positive, whereas for other cathodes studied,  $da/dT$  is negative. The temperature dependence of the separation factor is decreased by alloying mild steel with tin. It becomes zero for the alloy with 39.5% tin.

In the production of heavy water the final enrichment is often brought about by electrolysis. If electric power is very cheap, electrolysis can be employed from the very preliminary stages to the final stage of enrichment. The electrolytic cells are usually run hot, to increase power efficiency, but the separation factor decreases in general with increase of temperature. Therefore, there is an optimum value of temperature, and it would be convenient if the temperature coefficient of the separation factor could be reduced.

The effect of temperature on the separation factor has often been observed<sup>1—7</sup>. Although, in general, there is a lowering of the separation factor at most

cathodes with rise in temperature, the anomalous behaviour of mercury and tin<sup>6</sup> requires further investigation.

The object of the present investigation was, therefore, to assess, in a systematic way, the effect of temperature on the electrolytic separation factor of deuterium for various cathode materials. The materials studied were nickel, silver, platinum, tin, mild steel, and alloys of tin and mild steel. The range of temperatures was 30° to 60 °C. At higher temperatures losses due to evaporation are considerable, and some fractionation is taking place, in addition to corrosion of the electrodes.

<sup>1</sup> H. F. WALTON and J. H. WOLFENDEN, Nature, Lond. **138**, 468 [1936].

<sup>2</sup> H. F. WALTON and J. H. WOLFENDEN, Trans. Faraday Soc. **34**, 436 [1938].

<sup>3</sup> D. F. MASON, R. E. BIDDICK and C. A. BOYD, J. Chem. Phys. **19**, 1551 [1951].

<sup>4</sup> J. BRUN and TH. VARBERG, K. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **26**, 19 [1953].

<sup>5</sup> M. ROME and C. F. HISKEY, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5207 [1954].

<sup>6</sup> H. F. WALTON and J. H. WOLFENDEN, Trans. Faraday Soc. **34**, 436 [1938].

<sup>7</sup> L. O. ROY, Canad. J. Chem. **40**, 1452 [1962].