

Die Berechnung der Elektronenübergänge im Diphenyl nach der Methode des verzweigten Elektronengases

Von HORST STEGEMEYER

Aus dem Institut für Erdölforschung, Hannover
(Z. Naturforsch. 18 a, 967—973 [1963]; eingegangen am 20. Juni 1963)

Herrn Professor Dr. Gg. R. SCHULTZE zum 60. Geburtstag gewidmet

Hitherto, a complete interpretation of the absorption bands of biphenyl has not been given. Therefore, the positions of the electronic transitions as well as their polarizations and oscillator strengths are calculated from the branched electron gas model. For a planar molecule, two transitions result which are polarized parallel to the long axis and which by means of position and oscillator strength may be attributed to the observed transitions at $40\,500\text{ cm}^{-1}$ and $50\,000\text{ cm}^{-1}$, respectively. Further, two transverse transitions of lower intensity are obtained whose relation to the hidden transitions assumed in earlier papers^{1, 2, 3} is discussed.

Eine erste Berechnung der Energiezustände des Diphenyls nach der MO-Methode durch LONDON⁴ ergab wenig Übereinstimmung mit dem Experiment. STEWART⁵ verbesserte die Berechnungen und erhielt für die langwellige Bande gute Übereinstimmung von Frequenz und Polarisationsrichtung. Eine weitergehende Zuordnung traf PLATT¹ auf Grund von Analogiebetrachtungen der Spektren ähnlicher Moleküle, wodurch die Existenz eines verdeckten Übergangs wahrscheinlich gemacht wurde. WENZEL² stellte Untersuchungen über die Lage der verdeckten Bande an, die in einigen 3-substituierten Derivaten wegen stärkerer Rotverschiebung zu beobachten ist.

Mit Ausnahme der langwelligen Bande, die PLATT¹ einem Übergang ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ zuordnet, ist die Klassifizierung der beobachteten Übergänge unklar. Als besonderer Nachteil muß empfunden werden, daß bisher keine Berechnung der Oszillatorenstärken durchgeführt worden ist. Da PERKAMPUS⁶ erst kürzlich im Falle des Stilbens die Vorteile einer Berechnung mit dem verzweigten Elektronengasmodell gezeigt hat, soll versucht werden, mit Hilfe dieser Methode einen Beitrag zur Diskussion des Diphenylspektrums zu geben.

1. Berechnung der Elektronenübergänge

Für die Berechnungen wurde ein ebenes Molekülmodell entsprechend Abb. 1 angenommen. Die Wel-

lenfunktionen für dieses Modell hat bereits H. KUHN⁷ bei der Behandlung des Dipyridylviolets ermittelt, das die gleiche verzweigte Elektronenbahn wie das Diphenyl aufweist. Zu prüfen ist, wie weit die Länge der zentralen Bindung (P_2P_2') die Ergebnisse be-

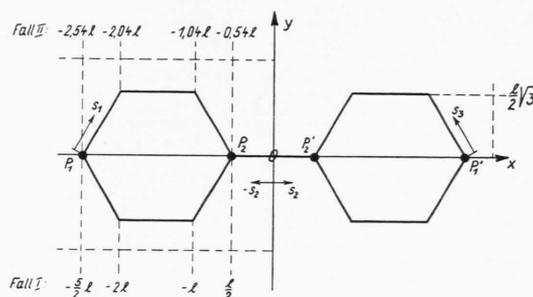


Abb. 1. Molekülmodell des Diphenyls. s_1, s_2, s_3 Wege des Elektronengases. Länge der Zentralbindung: Fall I $1,39\text{ \AA}$; Fall II $1,50\text{ \AA}$.

einflußt. Für das Dipyridylviolett ist diese Bindungslänge gleich der einer aromatischen Bindung mit $l = 1,39\text{ \AA}$ angesetzt worden. Für kristallines Diphenyl bestimmten HARGREAVES und RIZVI⁸ den Abstand der Zentralbindung zu $1,50\text{ \AA}$. Da in einem isolierten Diphenylmolekül, wie es im Gaszustand oder in Lösung vorliegt, der Wert für die Zentralbindung sicherlich innerhalb des durch die beiden genannten Abstände gegebenen Bereichs liegt, wird die Rechnung sowohl mit $1,39\text{ \AA}$ (Fall I) als auch $1,50\text{ \AA}$ (Fall II) durchgeführt.

¹ J. R. PLATT, J. Chem. Phys. **19**, 101 [1951].

² A. WENZEL, J. Chem. Phys. **21**, 403 [1953].

³ J. DALE, Acta Chem. Scand. **11**, 650 [1957].

⁴ A. LONDON, J. Chem. Phys. **13**, 396 [1945].

⁵ E. T. STEWART, J. Chem. Soc., Lond. **1958**, 4016.

⁶ H.-H. PERKAMPUS, Theoret. Chim. Acta **1**, 226 [1963].

⁷ H. KUHN, Helv. Chim. Acta **32**, 2247 [1949].

⁸ A. HARGREAVES u. S. H. RIZVI, Acta Cryst. **15**, 365 [1962].



1.1 Termschema und Lage der Elektronenüberzüge

Das Termschema für das angegebene Molekülmodell mit einer Zentralbindung von $2s_2 = 1,39 \text{ \AA}$ (Fall I) ist identisch mit dem von KUHN⁷ für das Dipyridylviolett berechneten. Es ist jedoch im Falle des Diphenyls nur mit zwölf Elektronen zu besetzen (vgl. Abb. 2). Einzelheiten der Berechnung können der ausführlichen Arbeit von KUHN entnommen werden. Tab. 1 gibt eine Übersicht über die vier möglichen Symmetrietypen der Eigenfunktionen. Die

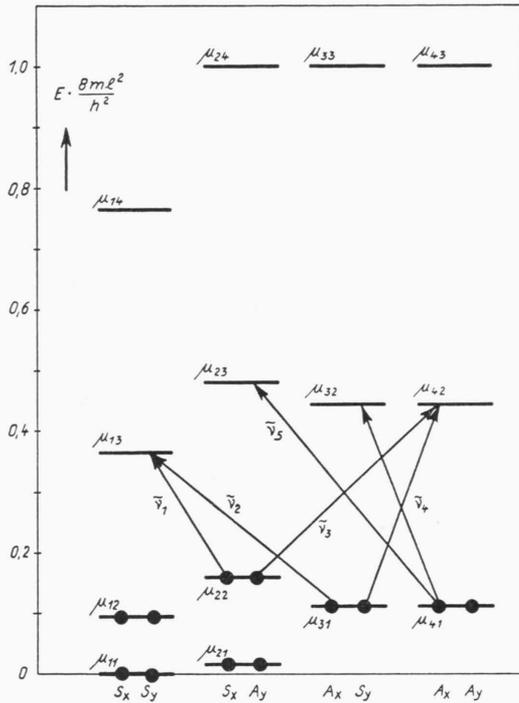


Abb. 2. Termschema der Elektronenzustände des Diphenyls.

	S_y	A_y
S_x	$\psi_{s_1} = B_1 \cos \mu_{1n} \frac{\pi}{l} s_1$	$\psi_{s_1} = B_1 \cos \mu_{2n} \frac{\pi}{l} s_1$
	$\psi_{s_2} = B_2 \cos \mu_{1n} \frac{\pi}{l} s_2$	$\psi_{s_2} = A_2 \sin \mu_{2n} \frac{\pi}{l} s_2$
	$\psi_{s_3} = B_1 \cos \mu_{1n} \frac{\pi}{l} s_3$	$\psi_{s_3} = -B_1 \cos \mu_{2n} \frac{\pi}{l} s_3$
A_x	$\psi_{s_1} = A_1 \sin \mu_{3n} \frac{\pi}{l} s_1$	$\psi_{s_1} = A_1 \sin \mu_{4n} \frac{\pi}{l} s_1$
	$\psi_{s_2} = B_2 \cos \mu_{3n} \frac{\pi}{l} s_2$	$\psi_{s_2} = A_2 \sin \mu_{4n} \frac{\pi}{l} s_2$
	$\psi_{s_3} = A_1 \sin \mu_{3n} \frac{\pi}{l} s_3$	$\psi_{s_3} = -A_1 \sin \mu_{4n} \frac{\pi}{l} s_3$

Tab. 1. Eigenfunktionen des Diphenyls. S: symmetrisch, A: antimetrisch zur Längsachse (x) bzw. Querachse (y) (vgl. KUHN⁷).

Eigenenergien E_μ werden nach der bekannten Beziehung

$$E_\mu = \frac{h^2}{8m\ell^2} \mu^2$$

(h PLANCKSche Konstante; m Elektronenmasse; $\ell = 1,39 \text{ \AA}$) durch Termwerte μ ausgedrückt. Diese sowie die den Eigenfunktionen zugehörigen Konstanten A und B sind für die drei höchsten besetzten und die vier niedrigsten unbesetzten Niveaus in Tab. 2 eingetragen.

Nimmt man für die Zentralbindung $2s_2 = 1,50 \text{ \AA}$ an (Fall II), so sind die Koordinaten der Verzweigungspunkte P_2 und P_2' für die Teilstrecke s_2 mit $-0,54l$ bzw. $+0,54l$ einzusetzen. Dadurch ändern sich die μ -Werte und Konstanten für die Wellenfunktionen, die eine Symmetriebeziehung zur x-Achse besitzen. Die neu berechneten Werte sind ebenfalls in Tab. 2 eingetragen. Die nach den bekannten Be-

	$S_x S_y$	$S_x A_y$	$A_x S_y; A_x A_y$
Fall I	$\mu_{13} = 0,602$ $B_1 = 0,379/\sqrt{l}$ $B_2 = 0,533/\sqrt{l}$	$\mu_{23} = 0,694$ $B_1 = 0,394/\sqrt{l}$ $A_2 = -0,424/\sqrt{l}$ $\mu_{22} = 0,398$ $B_1 = 0,379/\sqrt{l}$ $A_2 = 0,533/\sqrt{l}$	$\mu_{32} = \mu_{42} = 0,666$ $A_1 = 1/\sqrt{6 \cdot l}$ $B_2 = A_2 = 0$ $\mu_{31} = \mu_{41} = 0,333$ $A_1 = 1/\sqrt{6 \cdot l}$ $B_2 = A_2 = 0$
Fall II	$\mu_{13} = 0,595$ $B_1 = 0,374/\sqrt{l}$ $B_2 = 0,544/\sqrt{l}$	$\mu_{23} = 0,688$ $B_1 = 0,389/\sqrt{l}$ $A_2 = -0,415/\sqrt{l}$ $\mu_{22} = 0,393$ $B_1 = 0,377/\sqrt{l}$ $A_2 = 0,515/\sqrt{l}$	$\mu_{32} = \mu_{42} = 0,666$ $A_1 = 1/\sqrt{6 \cdot l}$ $B_2 = A_2 = 0$ $\mu_{31} = \mu_{41} = 0,333$ $A_1 = 1/\sqrt{6 \cdot l}$ $B_2 = A_2 = 0$

Tab. 2. Termwerte und Konstanten der Eigenfunktionen des Diphenyls.

ziehungen⁷ aus den μ -Werten ermittelten Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der zwischen den angegebenen Termen fünf möglichen, zum Teil doppelt entarteten Übergänge (vgl. Abb. 2) sind für die beiden Fälle I und II der Tab. 3 zu entnehmen.

1.2. Polarisation und Oszillatorenstärke

Nach KUHN⁷ folgt für die Oszillatorenstärke f eines Elektronenüberganges in einem zweidimensionalen Molekül die Beziehung:

$$f = \frac{8m\pi^2c}{3h} \tilde{\nu} (X^2 + Y^2),$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Für die Komponenten Y und X des Übergangsmomentes gelten die bekannten Gleichungen:

$$X = \int_s \psi_A \psi_B x(s) ds,$$

$$Y = \int_s \psi_A \psi_B y(s) ds.$$

Die zur Lösung der Integrale benötigten Wellenfunktionen ψ für die vier Symmetrietypen können Tab. 1 entnommen und mit den Werten der Tab. 2 leicht explizit berechnet werden.

Bei KUHN findet man auch die Beziehungen für die Koordinaten x und y eines Punktes auf der Bahn des Elektronengases (vgl. dazu Abb. 1). Die Gleichungen für X und Y wurden durch graphische Integration gelöst.

Die Rechnung ergibt, daß die Übergangsmomente für die Übergänge $\mu_{41} \rightarrow \mu_{13}$, $\mu_{22} \rightarrow \mu_{32}$ und $\mu_{31} \rightarrow \mu_{23}$ gleich Null sind. Die Übergangsmomente für die anderen Übergänge besitzen jeweils nur für eine Raumrichtung (x oder y) eine Komponente größer als Null, so daß dadurch die Polarisationsrichtung des Übergangsmomentes (parallel bzw. senkrecht zur Längsachse des Moleküls) gegeben ist. Die erhaltenen Werte für die Oszillatorenstärken und Polarisationsrichtungen sind für die Fälle I und II in Tab. 3 aufgeführt. Wegen der Energiegleichheit der Niveaus für die Symmetrietypen $A_x S_y$ und $A_x A_y$ sind im Übergang Nr. 4 zwei Elektronenübergänge gleicher Energie enthalten. Der f -Wert wurde daher doppelt gerechnet. — Ein Vergleich der Wellenzahlen und f -Werte für die mit verschiedenen Zentralbindungsängen angesetzten Fälle I und II zeigt, daß eine Variation des Abstandes von nicht sehr großem Einfluß ist.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Bedeutung der Werte für den Übergang Nr. 5 ($\mu_{41} \rightarrow \mu_{23}$) nicht zu hoch eingeschätzt werden darf, da das Elektronengasmodell nur für nicht allzu energiereiche Übergänge exakt gültig ist. Dieser Übergang soll daher nur zum Vergleich mit dem nach der MO-Methode erhaltenen Wert etwa gleicher Wellenzahl herangezogen werden.

1.3 Einfluß einer nicht ebenen Molekülkonformation

Die experimentellen Werte, die zum Vergleich mit den berechneten herangezogen worden sind, wurden aus Messungen der Lichtabsorption des Diphenyls in Lösung erhalten. Für die häufigste Konformation des Diphenylmoleküls in Lösung berechnete SUZUKI⁹ einen Verdrillungswinkel der beiden Molekülhälften von 23° . In der Berechnung nach dem Elektronengasmodell wurde jedoch eine ebene Molekülkonformation vorausgesetzt. In einer neueren Arbeit¹⁰ untersuchte SUZUKI die Abhängigkeit des Übergangsmomentes M vom Verdrillungswinkel. Im Falle des Diphenyls liegt der Wert für M^2 , welcher der Oszillatorenstärke proportional ist, bei einem Verdrillungswinkel von 23° nur um 6% unter dem des ebenen Moleküls. Obwohl SUZUKI die Übergangsmomente nach der MO-Methode berechnete, und zwar nur für die langwellige Bande, kann erwartet werden, daß auch die in der vorliegenden Arbeit berechneten Oszillatorenstärken bei kleinen Verdrillungswinkeln eine nur geringfügige Abweichung von den Werten des ebenen Moleküls zeigen würden. Somit erscheint ein Vergleich der Daten des Lösungsspektrums mit der Theorie gerechtfertigt.

2. Diskussion

2.1 Zuordnung der langwelligen Absorptionsbande

Wie Tab. 3 zeigt, ergibt das Elektronengasmodell für das Diphenyl vier Elektronenübergänge im Bereich bis etwa 52000 cm^{-1} . Die Übergänge sind, vom langwelligen an gerechnet, in den Richtungen x, y, y und x polarisiert. Der energieärmste, längspolarisierte Übergang führt zu einem Anregungszustand, an dem polare Grenzstrukturen, wie in Abb. 3 dargestellt, beteiligt sind. Man kann daher den Übergang Nr. 1 als einen ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ -Übergang bezeichnen (vgl. PLATT¹). In Analogie zu der von

⁹ H. SUZUKI, Bull. Chem. Soc., Japan **32**, 1340 [1959].

¹⁰ H. SUZUKI, Bull. Chem. Soc., Japan **35**, 1715 [1962].

Übergang	$\tilde{\nu}_{th} \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$		$\tilde{\nu}_{exp} \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	f_{th}		f_{exp}	Polarisation		Zuordnung	
	I	II		I	II		theor.	exper.		
1	32,2	31,3	$\left. \begin{array}{l} 22,8 \\ 40,5 \\ \text{verdeckt} \\ 48,8 \end{array} \right\}$	0,48	0,48	0,42	<i>x</i>	<i>x</i>	3L_a	
2	39,5	38,2		0,18	0,17		} 0,8		<i>y</i>	1L_a
3	45,0	45,5		0,16	0,19				<i>y</i>	1L_b 1B_b
4	52,2	52,2	49,8	0,46	0,43	—	<i>x</i>	1B_a		
(5)	58,1	57,0	?	0,20	0,20		<i>y</i>	?		

Tab. 3. Lage, Oszillatorenstärke und Polarisation der Elektronenübergänge im Diphenyl (experimentelle Werte an Lösungen in n-Hexan).

PERKAMPUS⁶ für das Stilben getroffenen Klassifizierung sind die berechneten Übergänge 2 bis 4 mit 1L_b , 1B_b und 1B_a zu bezeichnen.

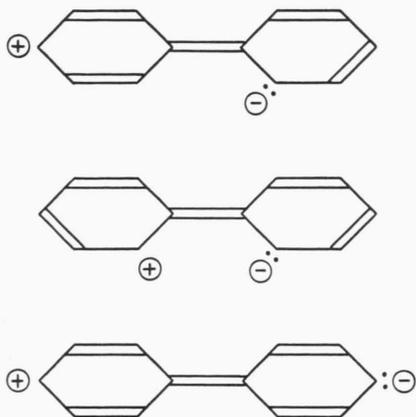


Abb. 3. Polare Grenzzustände des angeregten Diphenyl-Moleküls.

Eigene Messungen der Oszillatorenstärke ergaben für die langwellige, diffuse Bande bei $40\,500 \text{ cm}^{-1}$ einen Wert von $f=0,42$ (s. Abb. 4). Nach dem Elektronengasmodell berechnet man für die 1L_a -Bande einen ähnlichen Wert, nämlich $f=0,48$. Die gemessene Wellenzahl dieser Bande differiert jedoch erheblich von dem berechneten Wert von etwa $32\,000 \text{ cm}^{-1}$. Es ist aber zu bedenken, daß die nach dem Elektronengasmodell berechnete Übergangsenergie einen Mittelwert darstellt zwischen den Energien des Singulett \rightarrow Singulett- und des Singulett \rightarrow Triplett-Überganges, worauf bereits PERKAMPUS⁶ hinwies. LEWIS und KASHA¹¹ bestimmten den niedrigsten Triplettzustand des Diphenyls aus Phosphoreszenzmessungen zu $22\,800 \text{ cm}^{-1}$. Berücksichtigt man, daß der Elektronenübergang zwischen den

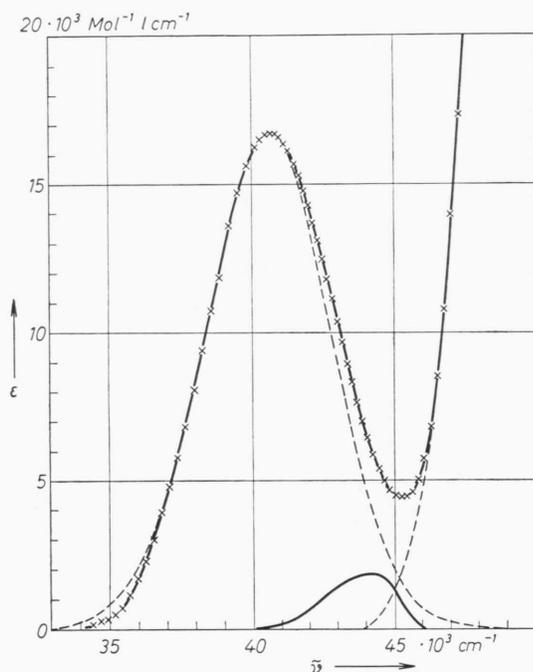


Abb. 4. Absorptionsspektrum des Diphenyls in n-Hexan — langwellige Bande — (25°C). —x—x—x— gemessene Kurve; - - - - GAUSS-Kurve (berechnet); ——— Differenzkurve (vgl. Text).

Schwingungsgrundtermen (sogen. $0 \rightarrow 0$ -Übergang) in der langwelligen Diphenylbande wegen ihrer diffusen Form nicht bestimmt werden kann, so stellt der Wert des Elektronengasmodells von $32\,000 \text{ cm}^{-1}$ ein gutes Mittel zwischen den beobachteten Singulett- und Triplett-niveaus dar. — COFFMAN und McCLURE¹² geben an, daß die langwellige Diphenylbande in Längsrichtung des Moleküls polarisiert sei. Die gleiche Polarisationsrichtung soll nach dem Elektronengasmodell die 1L_a -Bande aufweisen.

¹¹ G. N. LEWIS u. M. KASHA, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 2100 [1944].

¹² R. COFFMAN u. D. S. McCLURE, Canad. J. Chem. **36**, 48 [1958].

Die gute Übereinstimmung von Oszillatorenstärke, Wellenzahl und Polarisationsrichtung läßt also keinen Zweifel, daß die Bande bei $40\,500\text{ cm}^{-1}$ dem theoretisch berechneten 1L_a -Übergang zuzuordnen ist. PLATT¹ hatte bereits früher diese Zuordnung nach einem qualitativen Vergleich mit den Spektren von Fluoren, Carbazol und Dipyridyl getroffen. Will man die Spektren von Benzol und Diphenyl in Beziehung zueinander setzen, so hat man die langwellige Diphenylbande mit der Absorption des Benzols bei etwa $50\,000\text{ cm}^{-1}$ zu vergleichen und nicht mit der schwachen, strukturierten Bande bei ca. $40\,000\text{ cm}^{-1}$. — Die Ergebnisse für die langwellige Bande stimmen auch mit den Werten der MO-Methode gut überein: STEWART⁵ berechnete einen langwelligen Übergang mit x -Polarisation bei $39\,200\text{ cm}^{-1}$. Jedoch fehlt hier der Wert für die Oszillatorenstärke.

2.2 Zuordnung der Absorptionsbande bei $50\,000\text{ cm}^{-1}$

Die Bande des Diphenyls bei ca. $50\,000\text{ cm}^{-1}$ liegt mit ihrer kurzwelligen Flanke in einem Bereich, der unseren Messungen nicht mehr zugänglich war (s. Abb. 5). Das von KLEVENS und PLATT¹³ mit einem Fluorit-Vakuumspektrographen in *n*-Heptan gemessene Spektrum¹⁴ zeigt unterhalb $50\,000\text{ cm}^{-1}$ eine Überlagerung durch Banden höherer Frequenz, so daß keine exakte Bestimmung der Oszillatorenstärke dieser Bande möglich ist. Man kann jedoch den f -Wert abschätzen, indem man die Integralextinktion aus dem maximalen Extinktionskoeffizienten (ca. $48\,000\text{ Mol}^{-1}\cdot\text{Liter}\cdot\text{cm}^{-1}$) und der an der langwelligen Bandenflanke gemessenen halben Halbwertsbreite (ca. 4000 cm^{-1}) bestimmt. Die Oszillatorenstärke ergibt sich so zu etwa 0,8 bis 0,9.

Nach dem Elektronengasmodell sollte der 1B_a -Übergang bei $52\,200\text{ cm}^{-1}$ liegen, die Oszillatorenstärke 0,46 betragen. Da die gemessene Intensität der Bande bei $50\,000\text{ cm}^{-1}$ wesentlich größer ist, liegt die Annahme nahe, daß sie durch zwei verschiedene Elektronenübergänge verursacht wird. Dafür spricht die auch von anderen Autoren^{9, 13} beobachtete Schulter an der langwelligen Flanke (vgl. Abb. 5). Da das Diphenyl-Spektrum auch unterhalb $50\,000\text{ cm}^{-1}$ keine weitere Struktur der

kurzwelligen Bande aufweist¹³, möchten wir die Schulter bei $48\,000\text{ cm}^{-1}$ nicht als Schwingungsstruktur deuten, sondern in Übereinstimmung mit SUZUKI⁹ einem weiteren, unterlagerten Elektronenübergang zuschreiben.

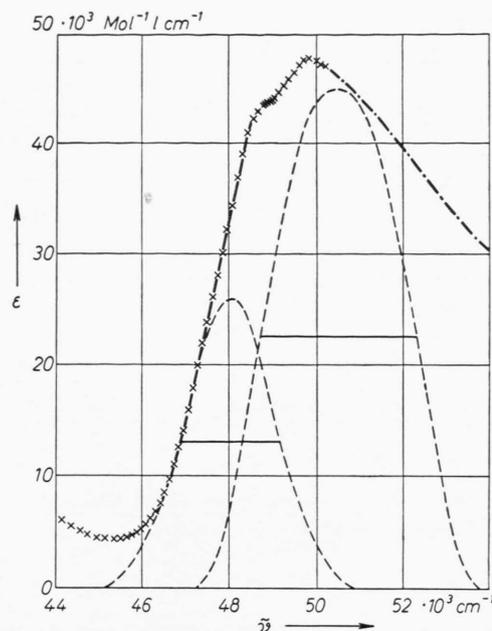


Abb. 5. Absorptionsspektrum des Diphenyls in *n*-Hexan — kurzwellige Bande — ($25\text{ }^\circ\text{C}$). — \times — \times — \times — gemessene Kurve; — \cdot — \cdot — \cdot — nach Angaben von KLEVENS und PLATT¹³ extrapoliert; — — — berechnete Kurven (vgl. Text).

Nach dem Elektronengasmodell könnte es sich hierbei um den 1B_b -Übergang handeln, so daß die Absorptionsbande bei $50\,000\text{ cm}^{-1}$ durch Überlagerung von 1B_a - und 1B_b -Übergang verursacht würde. Wie die Erfahrung zeigt, weisen oftmals die Verhältnisse von theoretisch berechneten Oszillatorenstärken eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment auf als die Absolutwerte (vgl. z. B. die Oszillatorenstärken für *cis*- und *trans*-Stilben⁶). Es wurde daher versucht, den gemessenen Verlauf der kurzwelligen Diphenylbande durch zwei GAUSS-Kurven anzunähern, deren Flächen sich wie 1:2,9 verhalten, d. h. wie die nach dem Elektronengasmodell (Fall I) berechneten Oszillatorenstärken für den 1B_b - und 1B_a -Übergang. Frei gewählt wurden die Absolutwerte der Flächen und der Abstand

¹³ H. B. KLEVENS u. J. R. PLATT, Technical Report, Laboratory of Molecular Structure and Spectra, University of Chicago, I, 145 [1953—1954].

¹⁴ Herrn Prof. PLATT sei für die Überlassung des Spektrums herzlich gedankt.

der Maxima. Wie Abb. 5 zeigt, gelingt es, durch Überlagerung zweier „Banden“ mit $f_b = 0,25$ und $\tilde{\nu}_{\max} = 48\,000\text{ cm}^{-1}$ und $f_a = 0,71$ und $\tilde{\nu}_{\max} = 50\,500\text{ cm}^{-1}$ den gemessenen langwelligen Teil der Kurve befriedigend anzunähern. — PORTER und WINDSOR¹⁵ fanden im Triplett \rightarrow Triplett-Absorptionsspektrum des Diphenyls zwei Maxima bei 27 130 und 28 410 cm^{-1} . Legt man für den niedrigsten Triplettzustand den Wert von LEWIS und KASHA¹¹ mit 22 800 cm^{-1} zugrunde, so fallen die beiden T \rightarrow T-Maxima in einen Bereich, in dem etwa die eben diskutierten Singulett \rightarrow Singulett-Übergänge liegen. Man mag dies als weiteren Hinweis für die Existenz zweier, eng benachbarter Elektronenzustände im Bereich der kurzwelligen Diphenylbande ansehen.

Eine Entscheidung, ob die beobachtete Diphenylbande bei 50 000 cm^{-1} wie angenommen durch Überlagerung der beiden B-Übergänge zustande kommt, könnte auf Grund von Polarisationsmessungen getroffen werden, da die beiden Übergänge in Richtung der y - bzw. x -Achse des Moleküls polarisiert sind. Die MO-Methode⁵ liefert bei 47 200 cm^{-1} und 48 000 cm^{-1} zwei transversal polarisierte Übergänge. Wenn auch eine experimentelle Bestimmung der Polarisationsrichtung wegen der meßtechnischen Schwierigkeiten im kurzwelligen Bereich noch aussteht, so läßt doch die sehr starke Intensität der Bande bei 50 000 cm^{-1} auf die Beteiligung eines x -polarisierten Übergangs schließen, so daß die Zuordnung der beiden y -polarisierten Übergänge nach STEWART⁵ fraglich erscheint. Nach der MO-Methode ergibt sich der nächstfolgende, x -polarisierte Übergang zu 57 100 cm^{-1} . Das Elektronengasmodell liefert in diesem Bereich einen y -polarisierten Übergang (s. Tab. 3, Nr. 5). Da jedoch die Voraussetzungen des Elektronengasmodells für derart energiereiche Übergänge nicht mehr gegeben sind, seien die oberhalb 52 000 cm^{-1} liegenden Banden aus der Betrachtung ausgeschlossen.

2.3 Diskussion verdeckter Banden

Nach dem Elektronengasmodell ergibt sich ein weiterer, in der y -Richtung polarisierter Übergang (Tab. 3, Nr. 2) mit $f = 0,18$ bei ca. 39 000 cm^{-1} .

Obwohl die Wellenzahl mit der des Maximums der langwelligen Diphenylbande recht gut übereinstimmt, ist nach den Ausführungen von Abschnitt 2.1 nicht der Übergang Nr. 2, sondern der Übergang Nr. 1 der beobachteten Bande zuzuordnen. In einer früheren Arbeit hatte PLATT¹ bereits die Existenz eines verdeckten Übergangs vom Typ 1L_b an der kurzwelligen Flanke der 1L_a -Bande vorausgesagt. WENZEL² schloß dann später aus einer Untersuchung der sehr schwachen, langwelligen Banden einiger 3-substituierter Diphenyl-Derivate, daß die verdeckte Bande beim unsubstituierten Diphenyl an der langwelligen Seite der 1L_a -Bande unterlagert sei. In dem von ihr angegebenen Bereich von 36 400 bis 37 000 cm^{-1} fand DALE³ an orientierten Kristallproben von Diphenyl eine unterlagerte, strukturierte Absorption. Im Spektrum des dampfförmigen Diphenyls¹⁶ beobachtet man ebenfalls an der langwelligen Flanke eine Verbreiterung, die mit steigender Temperatur zunimmt.

Das Lösungsspektrum von Diphenyl wurde aus diesen Gründen genauer darauf untersucht, ob an der langwelligen Flanke der 1L_a -Bande eine weitere Bande unterlagert ist. Der gemessene Kurvenverlauf läßt sich an dieser Seite gut durch eine GAUSS-Kurve annähern (Abb. 4, gebrochener Kurvenzug), deren Scheitelpunkt in das Maximum der Absorptionsbande gelegt wurde. Bei Wellenzahlen unterhalb 36 000 cm^{-1} verläuft die gemessene Kurve sogar unterhalb der berechneten; somit ergibt sich kein Hinweis für eine verdeckte Bande an der langwelligen Flanke. Subtrahiert man dagegen an der kurzwelligen Flanke die berechnete GAUSS-Kurve von dem gemessenen Bandenzug, so resultiert eine schwache Bande mit einem Maximum bei 44 000 cm^{-1} . Aus einem von uns bei 65 °C gemessenen Spektrum von Diphenyldampf erhält man auf gleiche Weise eine schwache Bande bei 45 000 cm^{-1} . Die Oszillatorenstärke beträgt in beiden Fällen nur etwa 0,02, ist also um fast eine Zehnerpotenz kleiner als die der nach dem Elektronengasmodell berechneten 1L_b -Bande.

Die hier durchgeführte Zerlegung von Banden in Komponenten läßt jedoch einen weiten Spielraum, wie man der Arbeit von VANDENBELT und HENRICH¹⁷ entnehmen mag. Würde man nämlich den langwelli-

¹⁵ G. PORTER u. M. W. WINDSOR, Proc. Roy. Soc., Lond. A **245**, 238 [1958].

¹⁶ F. ALMASY u. H. LAEMMEL, Helv. Chim. Acta **33**, 2092 [1950].

¹⁷ J. M. VANDENBELT u. C. HENRICH, Appl. Spectroscopy **7**, 173 [1953].

gen Kurventeil durch eine GAUSS-Kurve von kleinerer Fläche annähern, dessen Scheitelpunkt bei kleineren Wellenzahlen als das Absorptionsmaximum liegt, so würde nach der Subtraktion eine Bande mit größerer Oszillatorenstärke resultieren. —

Das Verfahren sei wegen seines willkürlichen Charakters nicht weiter verfolgt; aus der Darstellung in Abb. 4 kann lediglich entnommen werden, daß eine verdeckte Bande im Lösungsspektrum eher an der kurzwelligen als an der langwelligen Flanke der 1L_a -Bande zu erwarten ist.

Außer in der bereits zitierten Untersuchung von DALE³ wurde die Absorption des Diphenyls im Kristallzustand von COFFMAN und McCLURE¹², KORTÜM und HAUG¹⁸, DEB¹⁹ und KRISHNAN RAO²⁰ gemessen. Durch besondere experimentelle Vorkehrungen (orientierte Proben, polarisiertes Licht, tiefe Temperaturen) gelang es, sehr wenig intensive Bandensysteme mit Feinstruktur aufzufinden, die sämtlich an der langwelligen Seite der Hauptabsorptionsbande liegen und normalerweise von ihr überlagert sind. Da die 1L_a -Bande beim Übergang vom Lösungszum Kristallspektrum eine wesentlich größere Rotverschiebung zeigt als die 1L_b -Bande⁶, ist kaum zu erwarten, daß eine in Lösung nicht zu beobachtende Bande vom Typ 1L_b im Kristall an der langwelligen Flanke erscheint. Wir möchten daher keine der im Kristallzustand beobachteten, verdeckten Banden mit der 1L_b -Bande identifizieren, sondern uns der ursprünglichen Auffassung von PLATT¹ anschließen, nach der die 1L_b -Bande bei etwa $41\,000\text{ cm}^{-1}$ der 1L_a -Bande unterlagert ist. — Im Falle des Stilbens hat man nach PERKAMPUS⁶ mit einer ähnlichen Unterlagerung zu rechnen.

3. Experimentelles

Das Absorptionsspektrum des Diphenyls wurde in verdünnter Lösung (etwa $10^{-5}\text{ Mol}\cdot\text{Liter}^{-1}$) in n-Hexan mit dem Spektralphotometer PMQ II von Zeiss aufgenommen. Das verwendete Diphenyl (Gesellschaft für Teerverwertung) war durch Vakuumdestillation, Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln und Chromatographieren an Aluminiumoxyd gereinigt worden. Während die Extinktionsmessungen im Bereich der langwelligen Bande unproblematisch sind, hat man unterhalb 2100 \AA mit starken Verfälschungen der Extinktionswerte infolge Streulichteinfluß zu rechnen²¹⁻²³. Die störende Eigenabsorption des Lösungsmittels wurde durch mehrfaches Chromatographieren an Aluminiumoxyd stark vermindert. Wie bereits früher festgestellt²², empfiehlt sich die Verwendung geringer Schichtdicken ($0,1\text{ cm}$). Da in der Beziehung für die Extinktion E

$$E = {}_{10}\log \frac{I_0 + I_s}{I + I_s}$$

der Streulichtanteil I_s sowohl zum einfallenden (I_0) als auch zum austretenden Lichtstrom (I) zu addieren ist, wird der durch Streulicht verursachte relative Fehler der Extinktionsmessung kleiner, je geringer die Extinktion ist. Die kurzwellige Bande wurde daher an Lösungen verschiedener Konzentration gemessen. Es ergab sich, daß die Extinktionskoeffizienten von der Konzentration und damit von E unabhängig werden, sobald $E < 0,22$ wird. Der für das Absorptionsmaximum bei $49\,850\text{ cm}^{-1}$ gemessene Extinktionskoeffizient von $47\,700\text{ Mol}^{-1}\cdot\text{Liter}\cdot\text{cm}^{-1}$ dürfte daher eine befriedigende Annäherung an den wahren Wert darstellen.

Anmerkung bei der Korrektur: Die in Tab. 3 angegebenen f_{th} -Werte stellen die Oszillatorenstärken eines Einelektronen-Übergangs dar. Da die obersten Niveaus mit je zwei Elektronen besetzt sind (s. Abb. 2), sollten nach KUHN²⁴ die f -Werte mit dem Faktor 2 multipliziert werden. Wie bei den Acenen²⁵ und beim Stilben⁶ werden jedoch auch beim Diphenyl die gemessenen Oszillatorenstärken durch das eindimensionale Elektronengasmodell am besten unter Annahme eines Einelektronen-Übergangs wiedergegeben.

¹⁸ G. KORTÜM u. P. HAUG, Z. Naturforschg. **8a**, 372 [1953].

¹⁹ A. R. DEB, Indian J. Phys. **27**, 305 [1953].

²⁰ A. V. KRISHNAN RAO, J. Sci. Industr. Res. **B 21**, 231 [1962].

²¹ H. LUTHER u. G. PÖCKELS, Z. Elektrochem. **59**, 163 [1955].

²² H. STEGEMEYER, Diplomarbeit 1958, T.H. Hannover.

²³ W. LUCK, Z. Elektrochem. **64**, 676 [1960].

²⁴ H. KUHN, J. Chem. Phys. **29**, 958 [1958]; Angew. Chem. **74**, 74 [1962].

²⁵ H.-H. PERKAMPUS, Z. Naturforschg. **7a**, 9 [1952]; Z. physik. Chem., N. F. **2**, 160 [1954].