

Die Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein äußeres elektrisches Feld

III. Berücksichtigung der direkten Feldstärkeabhängigkeit des Übergangsmoments und des inneren Feldes in einer Lösung

W. LIPTAY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforschg. **20 a**, 272–289 [1965]; eingegangen am 14. August 1964)

Die früher mitgeteilte Theorie der Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein äußeres elektrisches Feld^{1, 2} wird durch die Berücksichtigung der direkten Feldabhängigkeit des Übergangsmoments erweitert. Es wird gezeigt, daß dieser Effekt im wesentlichen durch zwei Vektoren $\mathbf{R}^{(1)}$ und $\mathbf{R}^{(2)}$ beschrieben werden kann. Der Vektor $\mathbf{R}^{(1)}$ kann aus den experimentellen Daten der Feld-Absorptionsmessungen bestimmt werden und in verschiedenen Fällen auch $\mathbf{R}^{(2)}$. Für Moleküle mit der Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} gibt es eine einfache (genäherte) Beziehung zwischen $\mathbf{R}^{(1)}$ und $\mathbf{R}^{(2)}$, so daß der Effekt der direkten Feldstärkeabhängigkeit des Übergangsmoments quantitativ erfaßt werden kann.

Weiterhin wird der Einfluß des Reaktionsfeldes, das durch die Polarisation des Lösungsmittels durch das Dipolmoment des untersuchten Moleküls verursacht wird, auf die Abhängigkeit der Absorption von einem äußeren Feld untersucht. Nach diesen Rechnungen ist die bisher übliche Verwendung des LORENTZ-Feldes für das effektive innere Feld unzureichend; es müßte statt dessen ein Hohlraumfeld verwendet werden. Die experimentellen Daten der Feld-Absorptionsmessungen führen nicht direkt zu den Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten im Grund- und Anregungszustand, sondern diese Größen sind mit Faktoren verbunden, die von der Polarisierbarkeit des untersuchten Moleküls und von der Dielektrizitätskonstanten oder dem Brechungsindex des Lösungsmittels abhängig sind und die eine Absolutbestimmung der Dipolmomente erschweren können. Dieses ist in vollständiger Analogie zu den Schwierigkeiten, die bei der Bestimmung der Dipolmomente aus der Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von verdünnten Lösungen auftreten, wie sie besonders in der ONSAGER-Theorie dargestellt sind.

Es werden einige Auswertemethoden ausführlich dargestellt, und es wird gezeigt, daß alle Größen, welche die Feldabhängigkeit der optischen Absorption bestimmen, bei Molekülen mit geeigneter Symmetrie auch prinzipiell experimentell gemessen werden können.

In den vorangegangenen Arbeiten^{1, 2} wurde die Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein äußeres elektrisches Feld theoretisch untersucht. Die Rechnungen basierten auf einem Modell eines hinreichend starren Moleküls, dessen Dipolmomente und Polarisierbarkeiten jeweils für alle Unterzustände des Elektronengrundzustandes und des betrachteten Anregungszustandes gleich sind.

Bei den experimentellen Untersuchungen des Feld-einflusses mißt man entweder den Polarisationsgrad p_F , den natürliches Licht nach Durchlaufen einer im Feld befindlichen Lösung der absorbierenden Moleküle aufweist^{3, 4} oder bestimmt den relativen Extinktionsunterschied q_z der Lösung mit und ohne

Feld für linear polarisiertes Licht mit einer bestimmten Polarisationsrichtung z relativ zur Richtung des elektrischen Feldes⁴.

Die experimentellen Größen p_F und q_z hängen nach den durchgeführten Rechnungen² vom Dipolmoment und der Polarisierbarkeit des Moleküls im Grund- und Anregungszustand und von der Übergangsmomentrichtung der betrachteten Absorptionsbande ab. Für Moleküle mit genügend großem Dipolmoment (etwa größer als 2 Debye) ist die Feldstärkeabhängigkeit der Absorption, verursacht durch die Polarisierbarkeit, im allgemeinen klein gegenüber den Dipoleffekten, so daß für Moleküle mit geeigneter Symmetrie nach Abschätzung der Polarisierbarkeitsglieder das Dipolmoment im Grund- und

¹ W. LIPTAY u. J. CZEKALLA, Z. Naturforschg. **15 a**, 1072 [1960].

² W. LIPTAY u. J. CZEKALLA, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **65**, 721 [1961].

³ J. CZEKALLA u. G. WICK, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **65**, 727 [1961].

⁴ H. LABHART, Chimia **15**, 20 [1961].



Anregungszustand und die Übergangsmomentrichtung der Bande aus p_F und q_z bestimmt werden können¹⁻⁶.

Vernachlässigt wurde bei den vorangegangenen Untersuchungen die direkte Feldstärkeabhängigkeit des Übergangsmoments, die — wie LABHART⁷ gezeigt hat — durch eine Störungsrechnung berücksichtigt werden kann. Bisher wurde angenommen, daß die dadurch verursachten Effekte wesentlich kleiner als die Dipoleffekte sind und daher im allgemeinen in guter Näherung vernachlässigt werden können. Die fortschreitende Entwicklung der Meßtechnik und -genauigkeit zeigte aber, daß eine generelle Vernachlässigung der direkten Feldstärkeabhängigkeit nicht gerechtfertigt ist. Daher mußte die Theorie der Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch die Berücksichtigung der direkten Feldstärkeabhängigkeit des Übergangsmoments erweitert werden.

Weiterhin wurde der Einfluß des Reaktionsfeldes, das durch die Polarisation des Lösungsmittels durch

das Dipolmoment des untersuchten Moleküls verursacht wird, auf die Abhängigkeit der Absorption vom äußeren Feld bisher nicht untersucht, wie überhaupt der Zusammenhang zwischen dem äußeren Feld und dem inneren, am Molekül wirkenden Feld noch nicht näher betrachtet wurde. Die theoretische Behandlung im Abschnitt II zeigt, daß bei Berücksichtigung des inneren Feldes in einer Lösung die Form der früher erhaltenen Beziehungen^{1,2} erhalten bleibt, wenn die auftretenden Größen entsprechend definiert werden. Es ergibt sich weiterhin, daß die bisher übliche Verwendung der LORENTZ-Approximation für das effektive Feld am Ort des Moleküls unzureichend ist und es besser durch ein Hohlraumfeld approximiert werden sollte.

In den Abschnitten III und IV werden schließlich einige Auswertemethoden etwas ausführlicher behandelt; erst dadurch können die experimentellen Möglichkeiten der Feld-Absorptionsmessungen und ihre Grenzen übersichtlich dargestellt werden.

I. Berücksichtigung der direkten Feldstärkeabhängigkeit des Übergangsmoments

1. Übergangsmoment eines Moleküls in einem äußeren elektrischen Feld

Für das ungestörte Molekül sei der HAMILTON-Operator H , die Eigenfunktionen seien ψ_m und die korrespondierenden Energieeigenwerte E_m . Für ein Molekül in einem homogenen elektrischen Feld \mathbf{F}_e wird der HAMILTON-Operator H^F

$$H^F = H - \tilde{\mathbf{F}}_e \mathfrak{M} \quad (1)$$

\mathfrak{M} ist der Operator des elektrischen Moments des Moleküls⁸.

Nach der Störungsrechnung zweiter Ordnung ist die gestörte Wellenfunktion ψ_m^F eines nichtentarteten Zustands m im elektrischen Feld

$$\psi_m^F = \psi_m - \sum_{t \neq m} \frac{H_{tm}}{E_t - E_m} \psi_t + \sum_{t \neq m} \sum_{s \neq m} \frac{H_{sm}(H_{ts} - H_{mm} \delta_{ts})}{(E_t - E_m)(E_s - E_m)} \psi_t - \frac{1}{2} \sum_{t \neq m} \frac{H_{mt} H_{tm}}{(E_t - E_m)^2} \psi_m \quad (2)$$

mit den Matrixelementen

$$H_{st} = -\tilde{\mathbf{F}}_e \langle \psi_s | \mathfrak{M} | \psi_t \rangle = -\tilde{\mathbf{F}}_e \boldsymbol{\mu}_{st} \quad (3)$$

$\boldsymbol{\mu}_{st}$ ist das Übergangsmoment des ungestörten Moleküls zwischen den Zuständen s und t .

Das Übergangsmoment $\boldsymbol{\mu}_{nm}^F$ zwischen den gestörten Zuständen n und m im elektrischen Feld wird mit Gl. (2) und Gl. (3) in zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_{nm}^F = \langle \psi_n^F | \mathfrak{M} | \psi_m^F \rangle = & \boldsymbol{\mu}_{nm} + \tilde{\mathbf{F}}_e \left[\sum_{t \neq m} \frac{\boldsymbol{\mu}_{tm} \boldsymbol{\mu}_{nt}}{E_t - E_m} + \sum_{t \neq n} \frac{\boldsymbol{\mu}_{nt} \boldsymbol{\mu}_{tm}}{E_t - E_n} \right] + \tilde{\mathbf{F}}_e \sum_{t \neq m} \sum_{s \neq m} \frac{\boldsymbol{\mu}_{sm} (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ts} - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{mm} \delta_{ts})}{(E_t - E_m)(E_s - E_m)} \mathbf{F}_e \boldsymbol{\mu}_{nt} \\ & + \tilde{\mathbf{F}}_e \sum_{t \neq n} \sum_{s \neq n} \frac{\boldsymbol{\mu}_{ns} (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{st} - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{nn} \delta_{st})}{(E_t - E_n)(E_s - E_n)} \mathbf{F}_e \boldsymbol{\mu}_{tm} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_e \left[\sum_{t \neq m} \frac{\boldsymbol{\mu}_{mt} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{tm}}{(E_t - E_m)^2} + \sum_{t \neq n} \frac{\boldsymbol{\mu}_{tn} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{nt}}{(E_t - E_n)^2} \right] \mathbf{F}_e \boldsymbol{\mu}_{nm} \\ & + \tilde{\mathbf{F}}_e \sum_{t \neq m} \sum_{s \neq n} \frac{\boldsymbol{\mu}_{ns} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{tm}}{(E_t - E_m)(E_s - E_n)} \mathbf{F}_e \boldsymbol{\mu}_{st} \end{aligned} \quad (4)$$

⁵ H. LABHART u. G. WAGNIERE, Helv. Chim. Acta **46**, 1314 [1963].

⁶ H. LABHART, Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 223 [1963].

⁷ H. LABHART, Helv. Chim. Acta **44**, 447 [1961].

⁸ \mathfrak{M} , \mathbf{F}_e sind Spaltenvektoren und $\tilde{\mathfrak{M}}$, $\tilde{\mathbf{F}}_e$ sind Zeilenvektoren. Es wird also z. B. $\tilde{\mathbf{F}}_e \mathfrak{M}$ ein Skalar und $\mathfrak{M} \tilde{\mathfrak{M}}$ ein Tensor zweiter Ordnung.

Das erste Glied der rechten Seite in Gl. (4) ist das Übergangsmoment ohne Feld, das zweite Glied beschreibt eine lineare Feldabhängigkeit und die weiteren Glieder eine quadratische Feldabhängigkeit. Die ersten beiden Glieder resultieren in der gleichen Form, wenn die Störungsrechnung nur in erster Ordnung durchgeführt wird⁷.

2. Die Feldstärkeabhängigkeit der mittleren Übergangswahrscheinlichkeit

Die weitere Ableitung erfolgt in enger Anlehnung an die frühere Veröffentlichung². Die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit π^0 eines Moleküls zwischen allen Energiezuständen, die an der Absorption bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ beteiligt sind, ist unter der Voraussetzung, daß alle Übergangsmomente die gleiche Richtung mit dem Einheitsvektor \mathbf{m} besitzen, ohne elektrisches Feld nach Gl. (II. 15)⁹

$$\pi^0(\tilde{\nu}_a, \mathbf{e}) = B(\varepsilon/\tilde{\nu}_a) |\tilde{\mathbf{e}} \mathbf{m}|^2. \quad (5)$$

\mathbf{e} ist ein Einheitsvektor in Polarisationsrichtung des Lichtes, ε ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient ohne äußeres Feld und B ist eine Konstante

$$B = (3 \cdot 2,303 \cdot 1000)/(N_A h) \quad (6)$$

mit N_A , der AVOGADROSCHEN Zahl, und h , dem PLANCKSCHEN Wirkungsquantum.

Unter der weiteren Voraussetzung, daß alle an der Absorption bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ (ohne Feld) beteiligten Übergänge die gleiche Feldabhängigkeit des Übergangsmoments μ_{ag} besitzen, wird die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit zwischen diesen Zuständen im elektrischen Feld unter Verwendung der Gl. (4)

$$B \frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}_a} \frac{|\tilde{\mathbf{e}} \mu_{ag}^*|^2}{|\mu_{ga}^*|^2} = B \frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}_a} \left[\sum_{i,j} l'_i l'_j m_i m_j + F_e \sum_{i,j,k} l'_i l'_j l'_k R_{ijk} + F_e^2 \sum_{i,j,k,l} l'_i l'_j l'_k l_l S_{ijkl} \right]. \quad (7)$$

l_i ist der Richtungskosinus zwischen der i -Achse eines molekülfesten kartesischen Koordinatensystems und der Richtung des Feldes \mathbf{F}_e , l'_i der Richtungskosinus zwischen der i -Achse und der Polarisationsrichtung \mathbf{e} des einfallenden Lichtes, m_i ist die Komponente des Einheitsvektors \mathbf{m} (in Richtung des Übergangsmoments μ_{ag}) in Richtung der i -Achse ($i, j, k, l = 1, 2, 3$). μ_{ga}^* ist das Übergangsmoment des Moleküls in der Lösung ohne äußeres Feld (vgl. S. 280). Die Größen R_{ijk} und S_{ijkl} sind die Komponenten eines Tensors dritter bzw. vierter Ordnung:

$$R_{ijk} = \frac{2}{|\mu_{ga}^*|^2} \operatorname{Re} \left[\left(\sum_{t \neq g} \frac{(\mu_{tg})_k (\mu_{at})_j}{E_t - E_g} + \sum_{t \neq a} \frac{(\mu_{at})_k (\mu_{tg})_j}{E_t - E_a} \right) (\mu_{ga}^*)_i \right], \quad (8)$$

$$S_{ijkl} = \frac{1}{|\mu_{ga}^*|^2} \left\{ 2 \operatorname{Re} \left[\left(\sum_{t \neq g} \sum_{s \neq g} \frac{(\mu_{sg})_l [(\mu_{ts})_k - (\mu_{gg})_k \delta_{ts}] (\mu_{at})_j}{(E_t - E_g)(E_s - E_g)} \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \sum_{t \neq a} \sum_{s \neq a} \frac{(\mu_{as})_l [(\mu_{st})_k - (\mu_{aa})_k \delta_{st}] (\mu_{tg})_j}{(E_t - E_a)(E_s - E_a)} + \sum_{t \neq g} \sum_{s \neq a} \frac{(\mu_{as})_l (\mu_{tg})_k (\mu_{st})_j}{(E_t - E_g)(E_s - E_a)} \right) (\mu_{ga}^*)_i \right] \right. \\ \left. - \left[\sum_{t \neq g} \frac{(\mu_{gt})_l (\mu_{tg})_k}{(E_t - E_g)^2} + \sum_{t \neq a} \frac{(\mu_{ta})_l (\mu_{at})_k}{(E_t - E_a)^2} \right] (\mu_{ag})_j (\mu_{ga}^*)_i + \sum_{t \neq g} \sum_{s \neq g} \frac{(\mu_{tg})_l (\mu_{gs})_k (\mu_{at})_j (\mu_{sa})_i}{(E_t - E_g)(E_s - E_g)} \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{t \neq a} \sum_{s \neq a} \frac{(\mu_{at})_l (\mu_{sa})_k (\mu_{tg})_j (\mu_{gs})_i}{(E_t - E_a)(E_s - E_a)} + \sum_{t \neq g} \sum_{s \neq a} \frac{(\mu_{tg})_l (\mu_{sa})_k (\mu_{at})_j (\mu_{gs})_i + (\mu_{as})_l (\mu_{gt})_k (\mu_{sg})_j (\mu_{ta})_i}{(E_t - E_g)(E_s - E_a)} \right] \right\}. \quad (9)$$

$(\mu_{st})_i$ ist die Komponente des Übergangsmoments μ_{st} in der Richtung der i -Achse des molekülfesten Koordinatensystems.

Für ein Molekül mit einer bestimmten Orientierung wird bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit bei Berücksichtigung der direkten Feldstärkeabhängigkeit von μ_{ag} in Erweiterung von Gl. (II. 16) bzw. (II. 17)

$$\pi = [\pi(\text{II. 17})] + B F_e \frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}_a} \sum_{i,j,k} l'_i l'_j l'_k R_{ijk} \\ + \frac{B F_e^2}{h c} \left(\frac{d\varepsilon/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a} \sum_{i,j,k,l} l'_i l'_j l'_k l_l R_{ijk} \Delta\mu_l + B F_e^2 \frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}_a} \sum_{i,j,k,l} l'_i l'_j l'_k l_l S_{ijkl}. \quad (10)$$

⁹ Die durch (II. ...) bezeichneten Gleichungen beziehen sich auf die Veröffentlichung².

Durch [...] ist in Gl. (10) und in der folgenden Gleichung die rechte Seite der in der Klammer angegebenen Gleichung der Veröffentlichung² abgekürzt. $\Delta\mu_i$ ist die i -Komponente der Veränderung $\Delta\boldsymbol{\mu}$ des Dipolmoments bei der Anregung [vgl. Gl. (55)]. c ist die Lichtgeschwindigkeit.

Für eine Gesamtheit von Molekülen mit statistisch verteilter Orientierung wird die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit $\Pi_x(\bar{\nu}_a)$ eines Moleküls im elektrischen Feld \mathbf{F}_e bei Bestrahlung mit Licht mit der Wellenzahl $\bar{\nu}_a$ und einer Fortpflanzungsrichtung senkrecht zum Feld und mit einer Polarisationsrichtung \mathbf{e} mit einem Winkel χ zum Feld in Weiterentwicklung von Gl. (II. 26)

$$\Pi_x(\bar{\nu}_a) = [\Pi_x(\text{II. 26})] + \frac{B F_e^2 \varepsilon}{30 \bar{\nu}_a} \sum_{i,j,k,l} \left\{ \left[\beta R_{ijk} \mu_l + \frac{1}{h c} \left(\frac{d \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d \bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a} R_{ijk} \Delta \mu_l + S_{ijkl} \right] \cdot [2(\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{jk} \delta_{il}) \cos^2 \chi + (4 \delta_{ij} \delta_{kl} - \delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{jk} \delta_{il}) \sin^2 \chi] \right\}. \quad (11)$$

β ist gleich $1/kT$ mit k , der BOLTZMANN-Konstanten, und T , der absoluten Temperatur.

In Gl. (11) treten die Komponenten R_{ijk} und S_{ijkl} nur gekoppelt an Produktschümen der Form $\delta_{ij} \delta_{kl}$ auf ($\delta_{ij} = 1$ für $i = j$, $\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$). Daher kann der Tensor R durch zwei Vektoren, $\mathbf{R}^{(1)}$ und $\mathbf{R}^{(2)}$, und der Tensor S durch zwei Skalare, $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$, dargestellt werden. Diese Vektoren und Skalare sind definiert durch¹⁰

$$\mathbf{R}_0^{(1)} = \left\{ \sum_j R_{jj1}, \sum_j R_{jj2}, \sum_j R_{jj3} \right\}, \quad \mathbf{R}_0^{(2)} = \left\{ \sum_j (R_{j1j} + R_{1jj}), \sum_j (R_{j2j} + R_{2jj}), \sum_j (R_{j3j} + R_{3jj}) \right\}, \quad (12), (13)$$

$$S_0^{(1)} = \sum_{i,j} S_{iijj}, \quad S_0^{(2)} = \sum_{i,j} (S_{ijij} + S_{ijji}). \quad (14), (15)$$

Unter Verwendung von Gl. (8) wird

$$\mathbf{R}_0^{(1)} = \frac{2}{|\mu_{ga}^*|^2} \text{Re} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_{ag} (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{aa} - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{gg})}{E_a - E_g} + \sum_{t \neq g, a} \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{tg} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{at}}{E_t - E_g} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{at} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{tg}}{E_t - E_a} \right) \right] \boldsymbol{\mu}_{ga}^* \quad (16)$$

und

$$\mathbf{R}_0^{(2)} = \frac{2}{|\mu_{ga}^*|^2} \text{Re} \left[\frac{(\boldsymbol{\mu}_{aa} - \boldsymbol{\mu}_{gg}) \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ga}^* + \boldsymbol{\mu}_{ga}^* (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{aa} - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{gg})}{E_a - E_g} \boldsymbol{\mu}_{ag} + \sum_{t \neq g, a} \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{at} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ga}^* + \boldsymbol{\mu}_{ga}^* \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{at}}{E_t - E_g} \boldsymbol{\mu}_{at} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{tg} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ga}^* + \boldsymbol{\mu}_{ga}^* \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{tg}}{E_t - E_a} \boldsymbol{\mu}_{at} \right) \right]. \quad (17)$$

Ähnlich können unter Verwendung der Gl. (9) die Skalare $S_0^{(1)}$ und $S_0^{(2)}$ nach Gl. (14) bzw. (15) als Summe von doppelten skalaren Produkten dargestellt werden, was aber nicht durchgeführt werden soll.

Mit Gln. (12) bis (15) wird Gl. (11) zu

$$\begin{aligned} \Pi_x(\bar{\nu}_a) &= \frac{B \varepsilon}{3 \bar{\nu}_a} + F_e^2 \frac{B \varepsilon}{3 \bar{\nu}_a} \left\{ \frac{1}{3} (\beta \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \boldsymbol{\mu} + S^{(1)}) \right. \\ &\quad + \frac{1}{30} (3 \cos^2 \chi - 1) \{ \beta^2 [3 (\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu})^2 - \mu^2] + 3 \beta (\alpha_m - \bar{\alpha}) - \beta (2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \boldsymbol{\mu} - 2 S^{(1)} + 3 S^{(2)} \} \\ &\quad + \frac{1}{15 h c} \left(\frac{d \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d \bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a} \left[5 \beta (\tilde{\boldsymbol{\mu}} \Delta \boldsymbol{\mu}) + \frac{15}{2} \Delta \bar{\alpha} + 5 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \Delta \boldsymbol{\mu} \right. \\ &\quad \left. + (3 \cos^2 \chi - 1) \{ \beta [3 (\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu}) (\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu}) - (\tilde{\boldsymbol{\mu}} \Delta \boldsymbol{\mu})] + \frac{3}{2} (\Delta \alpha_m - \Delta \bar{\alpha}) - \frac{1}{2} (2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \Delta \boldsymbol{\mu} \} \right] \\ &\quad \left. + \frac{1}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d \bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d \bar{\nu}^2} \right)_{\bar{\nu}_a} \right] \{ 5 (\Delta \mu)^2 + (3 \cos^2 \chi - 1) [3 (\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu})^2 - (\Delta \mu)^2] \} \right\}. \quad (18) \end{aligned}$$

Näherungsweise ist $\boldsymbol{\mu}$ das Dipolmoment des Moleküls, $\bar{\alpha}$ die mittlere Polarisierbarkeit und α_m die Polarisierbarkeit in Richtung \mathbf{m} des Übergangsmoments $\boldsymbol{\eta}_{ag}$ im Grundzustand; $\Delta \boldsymbol{\mu}$, $\Delta \bar{\alpha}$ und $\Delta \alpha_m$ sind die Veränderungen der Größen bei der Anregung. Eine exakte Definition von $\boldsymbol{\mu}$, $\Delta \boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\alpha}$, $\Delta \boldsymbol{\alpha}$, $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{R}^{(2)}$, $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ wird in den Gln. (53) bis (61) gegeben.

3. Der KUHNsche dichroitische Koeffizient K und die Größe L_x

Der KUHNsche dichroitische Koeffizient ist definiert durch¹

$$K = - \frac{p_F}{2,303 \cdot D \cdot F_e^2} = - \frac{1}{2,303 \cdot D \cdot F_e^2} \frac{I_{\chi=0} - I_{\chi=90}}{I_{\chi=0} + I_{\chi=90}}. \quad (19)$$

¹⁰ Der Zusammenhang zwischen R und R_0 bzw. S und S_0 wird durch die Gln. (58) und (61) gegeben.

D ist die Extinktion der Lösung bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ ohne Feld; F_e ist die Feldstärke am Ort des Moleküls, verursacht durch das äußere Feld (vgl. II); $I_{\chi=0}$, $I_{\chi=90}$ ist die Intensität des aus der Lösung austretenden Lichtes mit der Polarisationsrichtung $\chi=0^\circ$ bzw. $\chi=90^\circ$ relativ zur Feldrichtung, wenn sich die Lösung in einem homogenen elektrischen Feld befindet und senkrecht zur Feldrichtung mit natürlichem nichtpolarisiertem Licht durchstrahlt wird.

Die Größe L_χ ist definiert durch ¹

$$L_\chi = - \frac{q_\chi}{2,303 \cdot D \cdot F_e^2} = - \frac{1}{2,303 \cdot D \cdot F_e^2} \frac{I_\chi - I_{\chi, F_e=0}}{I_{\chi, F_e=0}}. \quad (20)$$

I_χ ist die Intensität des aus der Lösung austretenden Lichtes, wenn sich die Lösung in einem homogenen elektrischen Feld befindet und senkrecht zur Feldrichtung mit linear polarisiertem Licht mit der Polarisationsrichtung χ relativ zur Feldrichtung durchstrahlt wird, $I_{\chi, F_e=0}$ ist die gleiche Größe ohne äußeres Feld.

Mit Gl. (18) wird K nach Gl. (19) bei Entwicklung bis zu in F_e quadratischen Gliedern analog zu (II. 31), jedoch mit Berücksichtigung der direkten Feldabhängigkeit von μ_{ag}

$$\begin{aligned} K = & \frac{1}{20} \{ \beta^2 [3 (\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu})^2 - \mu^2] + 3 \beta (\alpha_m - \bar{\alpha}) - \beta (2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \boldsymbol{\mu} - 2 S^{(1)} + 3 S^{(2)} \} \\ & + \frac{1}{10 h c} \left(\frac{d \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a} \{ \beta [3 (\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu}) (\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu}) - (\tilde{\boldsymbol{\mu}} \Delta \boldsymbol{\mu})] + \frac{3}{2} (\Delta \alpha_m - \Delta \bar{\alpha}) - \frac{1}{2} (2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \Delta \boldsymbol{\mu} \} \\ & + \frac{1}{20 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} \right] [3 (\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu})^2 - (\Delta \mu)^2]. \end{aligned} \quad (21)$$

Analog zu (II. 34), jedoch mit Berücksichtigung der direkten Feldabhängigkeit von μ_{ag} , folgt aus Gl. (20) unter Verwendung von Gl. (18)

$$\begin{aligned} L_\chi = & \frac{1}{3} (\beta \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \boldsymbol{\mu} + S^{(1)}) + \frac{1}{30} (3 \cos^2 \chi - 1) \{ \beta^2 [3 (\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu})^2 - \mu^2] + 3 \beta (\alpha_m - \bar{\alpha}) - \beta (2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \boldsymbol{\mu} \\ & - 2 S^{(1)} + 3 S^{(2)} \} \\ & + \left(\frac{1}{15 h c} \right) \left(\frac{d \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a} \left[5 \beta (\tilde{\boldsymbol{\mu}} \Delta \boldsymbol{\mu}) + \frac{15}{2} \Delta \bar{\alpha} + 5 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \Delta \boldsymbol{\mu} \right. \\ & \left. + (3 \cos^2 \chi - 1) \{ \beta [3 (\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu}) (\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu}) - (\tilde{\boldsymbol{\mu}} \Delta \boldsymbol{\mu})] + \frac{3}{2} (\Delta \alpha_m - \Delta \bar{\alpha}) - \frac{1}{2} (2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \Delta \boldsymbol{\mu} \} \right] \\ & + \frac{1}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} \right] \{ 5 (\Delta \mu)^2 + (3 \cos^2 \chi - 1) [3 (\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu})^2 - (\Delta \mu)^2] \}. \end{aligned} \quad (22)$$

Die Werte von K und L_χ sind nicht unabhängig voneinander, sondern es gilt:

$$K = \frac{3}{4} (L_{\chi=0} - L_{\chi=54,7}). \quad (23)$$

Ebenfalls sind die Werte L_χ nur für zwei Winkel χ linear unabhängig; es ist

$$L_{\chi(3)} = [L_{\chi(1)} (\cos^2 \chi_{(3)} - \cos^2 \chi_{(2)}) + L_{\chi(2)} (\cos^2 \chi_{(1)} - \cos^2 \chi_{(3)})] / [\cos^2 \chi_{(1)} - \cos^2 \chi_{(2)}]. \quad (24)$$

II. Berücksichtigung des inneren Feldes

Bei der Ableitung der Beziehungen, welche die Beeinflussung der optischen Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld beschreiben, wurde folgende Gl. (II. 19) verwendet:

$$\Delta E_g(F_a) = - \tilde{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{F}_e - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_e \boldsymbol{\alpha} \mathbf{F}_e. \quad (25)$$

$\Delta E_g(F_a)$ ist die Energieänderung des Systems durch die Wechselwirkung mit dem äußeren Feld F_a . Für Moleküle in einem hinreichend verdünnten Gas ist $\boldsymbol{\mu}$ das permanente Dipolmoment und $\boldsymbol{\alpha}$ die Polarisierbarkeit eines Moleküls im Grundzustand, und \mathbf{F}_e kann gleich der äußeren Feldstärke gesetzt werden.

In einer Lösung wirkt das äußere Feld F_a nicht nur auf das betrachtete Molekül, sondern auch auf alle umgebenden Lösungsmittelmoleküle. Die dadurch induzierte Polarisation des Mediums bewirkt am Ort des gelösten Moleküls ein zusätzliches elektrisches Feld. Das gelöste Molekül besitzt im elektrischen Feld ein Dipolmoment, das als Summe des permanenten Moments und des durch das Feld induzierten Moments dargestellt werden kann. Das gesamte Dipolmoment des gelösten Moleküls bewirkt ebenfalls eine Polarisation des umgebenden Mediums, wodurch wieder ein zusätzliches Feld am Ort des gelösten Moleküls verursacht wird. Das am Ort des gelösten Moleküls vorhandene Feld hängt

also vom äußeren Feld und von dem durch das Dipolmoment des Moleküls induzierten Feld ab.

Bei der Untersuchung der Beeinflussung der optischen Absorption durch ein äußeres Feld kann nur die äußere Feldstärke direkt aus Spannung und Elektrodenabstand bestimmt werden. Tatsächlich wirksam und damit für die Veränderung der Absorption bestimmend ist aber der gesamte Anteil des am Ort des Moleküls vorliegenden Feldes, der vom äußeren Feld abhängig ist. Dieser Anteil soll im folgenden berechnet werden.

Das Lösungsmittel betrachten wir als ein isotropes, homogenes dielektrisches Kontinuum. Das gelöste Molekül befinde sich in einem Hohlraum im umgebenden Dielektrikum. Für das ganze vom Lösungsmittel erfüllte Volumen soll gelten $\mathbf{D} = \epsilon_{\text{DK}} \mathbf{F}$ (\mathbf{D} = dielektrische Verschiebung, ϵ_{DK} = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels). Es werden also insbesondere Sättigungseffekte der dielektrischen Polarisation ausgeschlossen.

Das gesamte am Ort des gelösten Moleküls vorhandene Feld \mathbf{F}_{sg} können wir in zwei Anteile zerlegen: 1. Das Feld \mathbf{F}_{h} , welches durch die Ladungen auf den Elektroden und durch die Polarisation des Mediums durch das äußere Feld \mathbf{F}_{a} verursacht wird; 2. das Feld \mathbf{F}_{Rg} , welches durch die Polarisation des Mediums durch das Dipolmoment der gelösten Substanz verursacht wird und das nach ONSAGER¹¹ als Reaktionsfeld bezeichnet wird. Es sei also

$$\mathbf{F}_{\text{sg}} = \mathbf{F}_{\text{h}} + \mathbf{F}_{\text{Rg}}. \quad (26)$$

Der Anteil \mathbf{F}_{h} ist also das Feld am Ort des gelösten Moleküls, das vorliegen würde, wenn das Molekül keinen permanenten Dipol besäße und nicht polarisierbar wäre, also wenn das Molekül überhaupt nicht vorhanden wäre, sondern nur der entsprechende leere Raum im dielektrischen Kontinuum. Das Feld in diesem Raum ist das Hohlraumfeld, für welches in einem isotropen, homogenen Dielektrikum gilt¹²:

$$\mathbf{F}_{\text{h}} = \mathbf{f}_e \mathbf{F}_{\text{a}}. \quad (27)$$

\mathbf{f}_e hängt von der Dielektrizitätskonstanten (DK) des Lösungsmittels ab, von der Form des Hohlraums und von der Lage relativ zur äußeren Feldrichtung und ist für beliebige Formen des Hohlraums ein komplizierter Tensor. Nur wenn der Hohlraum eine

Kugel ist, wird eine einfache Beziehung erhalten

$$\mathbf{f}_e = f_e = 3 \epsilon_{\text{DK}} / (2 \epsilon_{\text{DK}} + 1). \quad (28)$$

Das Reaktionsfeld \mathbf{F}_{Rg} hängt nach obiger Definition vom Dipolmoment des gelösten Moleküls ab, und für ein isotropes, homogenes Dielektrikum gilt¹²:

$$\mathbf{F}_{\text{Rg}} = f \boldsymbol{\mu}_{\text{g}}'. \quad (29)$$

Der Faktor f hängt von der DK des Lösungsmittels, von der Größe und Form des Hohlraums und von der detaillierten Ladungsverteilung, welche das Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{\text{g}}'$ verursacht, ab¹². Nimmt man wieder den Hohlraum als eine Kugel mit dem Radius a an und approximiert den Dipol durch einen Punktdipol im Zentrum der Kugel, dann wird

$$f = (2/a^3) [(\epsilon_{\text{DK}} - 1) / (2 \epsilon_{\text{DK}} + 1)]. \quad (30)$$

Diese Näherung ist häufig brauchbar, wenn a als empirischer Wechselwirkungsradius betrachtet wird (vgl. 13).

Das gesamte Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{\text{g}}'$ des gelösten Moleküls wird in einem äußeren Feld

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{g}}' = \boldsymbol{\mu}_{\text{g}} + \boldsymbol{\alpha}_{\text{g}} \mathbf{F}_{\text{sg}}. \quad (31)$$

$\boldsymbol{\mu}_{\text{g}}$ ist das permanente Dipolmoment und $\boldsymbol{\alpha}_{\text{g}}$ der Polarisierbarkeitstensor des gelösten Moleküls im Grundzustand. Unter Verwendung der Gln. (31) und (26) wird (29) zu

$$\mathbf{F}_{\text{Rg}} = f(\mathbf{1} - f\boldsymbol{\alpha}_{\text{g}})^{-1} (\boldsymbol{\mu}_{\text{g}} + \boldsymbol{\alpha}_{\text{g}} \mathbf{F}_{\text{h}}) \quad (32)$$

und mit (26) und (32) folgt aus Gl. (31)

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{g}}' = (\mathbf{1} - f\boldsymbol{\alpha}_{\text{g}})^{-1} \boldsymbol{\mu}_{\text{g}} + \boldsymbol{\alpha}_{\text{g}} (\mathbf{1} - f\boldsymbol{\alpha}_{\text{g}})^{-1} \mathbf{F}_{\text{h}} \quad (33)$$

und aus Gl. (26)

$$\mathbf{F}_{\text{sg}} = (\mathbf{1} - f\boldsymbol{\alpha}_{\text{g}})^{-1} \mathbf{F}_{\text{h}} + f(\mathbf{1} - f\boldsymbol{\alpha}_{\text{g}})^{-1} \boldsymbol{\mu}_{\text{g}}. \quad (34)$$

Für die Berechnung der optischen Absorption in einem äußeren elektrischen Feld benötigen wir die Energie $\Delta E_{\text{g}}(F_{\text{a}})$ nach Gl. (25). Wir bestimmen zuerst die Veränderung der Energie (freie Enthalpie) ΔE_{g} eines gelösten Moleküls im Lösungsmittel im Feld gegenüber einem freien Molekül ohne Feld und dem Lösungsmittel (ohne gelöstes Molekül) im Feld. Die von F_{a} abhängigen Terme in ΔE_{g} sind dann der gesuchte Ausdruck für $\Delta E_{\text{g}}(F_{\text{a}})$.

Wie in einer anderen Arbeit¹³ kürzlich ausgeführt wurde, ist

$$\Delta E_{\text{g}} = W_{\text{Pg}} - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{\text{g}} \mathbf{F}_{\text{sg}} - \frac{1}{2} \mathbf{F}_{\text{sg}} \boldsymbol{\alpha}_{\text{g}} \mathbf{F}_{\text{sg}}. \quad (35)$$

¹¹ L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

¹² C. J. F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarisation, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1952.

¹³ W. LIPTAY, 2. Internationales Farbensymposium in Elmau, Verlag Chemie, Heidelberg, im Druck.

W_{Pg} ist die Arbeit, welche zur Polarisation des Mediums, die durch das Dipolmoment μ_g' verursacht wird, geleistet werden muß und für welche gilt

$$W_{Pg} = \frac{1}{2} \tilde{\mu}_g' \mathbf{F}_{Rg}. \quad (36)$$

Das zweite Glied in Gl. (35) stellt die Wechselwirkung des permanenten Dipols mit dem Feld \mathbf{F}_{sg} am Ort des Moleküls dar und das dritte Glied die Energierniedrigung im Feld infolge der Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls. Weitere Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen, die in der Veröffentlichung¹³ aufgeführt sind, können als feldunabhängig betrachtet und daher für das untersuchte Problem vernachlässigt werden.

Mit den Gln. (32), (33), (34) und (36) wird Gl. (35) zu¹⁴

$$\begin{aligned} \Delta E_g = & -\frac{1}{2} f \tilde{\mu}_g (\mathbf{1} - f \alpha_g)^{-1} \mu_g - \tilde{\mu}_g (\mathbf{1} - f \alpha_g)^{-1} \mathbf{F}_h \\ & - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_h (\mathbf{1} - f \alpha_g)^{-1} \alpha_g \mathbf{F}_h \end{aligned} \quad (37)$$

und damit wegen Gl. (27)

$$\begin{aligned} \Delta E_g(F_a) = & -\tilde{\mu}_g (\mathbf{1} - f \alpha_g)^{-1} \mathbf{F}_h \\ & - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_h (\mathbf{1} - f \alpha_g)^{-1} \alpha_g \mathbf{F}_h. \end{aligned} \quad (38)$$

Für die Wellenzahlverschiebung einer Anregung zwischen zwei bestimmten Zuständen im äußeren elektrischen Feld nach Gl. (II. 11)

$$\begin{aligned} h c \Delta \tilde{\nu}_F = & \Delta E_a^{FC}(F_a) - \Delta E_g(F_a) \\ = & -\Delta \tilde{\mu} \mathbf{F}_e - \frac{1}{2} \mathbf{F}_e \Delta \alpha \mathbf{F}_e \end{aligned} \quad (39)$$

muß auch der Wert von $\Delta E_a^{FC}(F_a)$ im Anregungszustand bekannt sein. Zur Berechnung dieses Wertes können *nicht* einfach die Größen im Grundzustand durch die entsprechenden Größen im Anregungszustand ersetzt werden, denn im Grundzustand befindet sich ein gelöstes Molekül in einem stationären Gleichgewichtszustand mit seiner Umgebung, im Anregungszustand dagegen liegt das System infolge des FRANCK-CONDON-Prinzips zuerst in einem nichtstationären Zustand vor.

Bei der Elektronenanregung eines Moleküls in einer Lösung wird nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip nur die Elektronenkonfiguration des Moleküls und der Umgebung verändert, die Kernkonfigura-

tion bleibt dagegen erhalten. Der Endzustand des Elektronenanregungsvorgangs wird als FRANCK-CONDON-Anregungszustand bezeichnet. Zur Berechnung von ΔE_a^{FC} , das analog zu ΔE_g , aber für den FRANCK-CONDON-Anregungszustand, definiert ist, zerlegen wir die Polarisation des Mediums durch das Dipolmoment des gelösten Moleküls in zwei Anteile: 1. Die Elektronenverschiebungspolarisation, 2. die Orientierungs- und Atomverschiebungspolarisation. Die Orientierungs- und Atomverschiebungspolarisation des Mediums bleibt wegen des FRANCK-CONDON-Prinzips beim Anregungsvorgang erhalten, demzufolge auch der dadurch verursachte Anteil \mathbf{F}_{ROg} des Reaktionsfeldes. Die Elektronenverschiebungspolarisation wird sich dagegen bei der Anregung ändern. Der durch Elektronenverschiebungspolarisation verursachte Anteil \mathbf{F}_{REa}^{FC} des Reaktionsfeldes im FRANCK-CONDON-Anregungszustand wird¹³

$$\mathbf{F}_{REa}^{FC} = f' \mu_a'. \quad (40)$$

Der Faktor f' hängt vom Brechungsindex n des Lösungsmittels ab und sonst wie f von Größe und Ladungsverteilung des gelösten Moleküls. Für eine Kugel-Punktdipol-Approximation wird f' analog zu f nach Gl. (30)

$$f' = (2/a^3) [(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)]. \quad (41)$$

μ_a' ist das gesamte Dipolmoment des gelösten Moleküls im FRANCK-CONDON-Anregungszustand:

$$\mu_a' = \mu_a + \alpha_a \mathbf{F}_{sa}^{FC}. \quad (42)$$

μ_a ist das permanente Dipolmoment und α_a die Polarisierbarkeit des Moleküls im Elektronenanregungszustand, \mathbf{F}_{sa}^{FC} ist das gesamte Feld am Ort des gelösten Moleküls im FRANCK-CONDON-Anregungszustand, also

$$\mathbf{F}_{sa}^{FC} = \mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Ra}^{FC} \quad (43)$$

mit dem Reaktionsfeld im FRANCK-CONDON-Anregungszustand

$$\mathbf{F}_{Ra}^{FC} = \mathbf{F}_{ROg} + \mathbf{F}_{REa}^{FC}, \quad (44)$$

wobei \mathbf{F}_{ROg} nach obiger Definition und nach Gl. (32) ist

$$\mathbf{F}_{ROg} = (f - f') (\mathbf{1} - f \alpha_g)^{-1} (\mu_g + \alpha_g \mathbf{F}_h) \quad (45)$$

Unter Verwendung der Gln. (40) und (42) bis (45) wird

$$\begin{aligned} \mu_a' = & (\mathbf{1} - f' \alpha_a)^{-1} \mu_a + (f - f') \alpha_a (\mathbf{1} - f \alpha_g)^{-1} (\mathbf{1} - f' \alpha_a)^{-1} \mu_g \\ & + \alpha_a [\mathbf{1} + (f - f') \alpha_g (\mathbf{1} - f \alpha_g)^{-1}] (\mathbf{1} - f' \alpha_a)^{-1} \mathbf{F}_h \end{aligned} \quad (46)$$

¹⁴ Eine quantenmechanische Behandlung des Problems durch eine Störungsrechnung zweiter Ordnung in Dipolapproximation führt zu einer identischen Gleichung¹³.

und
$$\mathbf{F}_{sa}^{\text{FC}} = [\mathbf{1} + (f-f') \boldsymbol{\alpha}_g (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}] (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} \mathbf{F}_h + (f-f') (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\mu}_g + f' (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} \boldsymbol{\mu}_a. \quad (47)$$

Analog zu Gl. (35) wird für den FRANCK-CONDON-Anregungszustand

$$\Delta E_a^{\text{FC}} = W_{\text{POg}} + W_{\text{PEa}}^{\text{FC}} - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a \mathbf{F}_{sa}^{\text{FC}} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_{sa}^{\text{FC}} \boldsymbol{\alpha}_a \mathbf{F}_{sa}^{\text{FC}}. \quad (48)$$

In Gl. (48) ist die Arbeit, die zur Polarisation des Mediums, verursacht durch das Dipolmoment, aufzuwenden ist, in zwei Anteile zerlegt, die zur Elektronenverschiebungspolarisation ($W_{\text{PEa}}^{\text{FC}}$) bzw. zur Orientierungs- und Atomverschiebungspolarisation (W_{POg}) korrespondieren. Letzterer ist im FRANCK-CONDON-Anregungszustand gegenüber dem Grundzustand unverändert,

$$W_{\text{POg}} = \frac{1}{2} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g' \mathbf{F}_{\text{ROg}} \quad \text{und für } W_{\text{PEa}}^{\text{FC}} \text{ gilt } W_{\text{PEa}}^{\text{FC}} = \frac{1}{2} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a' \mathbf{F}_{\text{REa}}^{\text{FC}}. \quad (49), (50)$$

Mit den Gln. (40), (43) bis (47), (49) und (50) wird (48) zu¹⁵

$$\begin{aligned} \Delta E_a^{\text{FC}} = & -\frac{1}{2} f' \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} \boldsymbol{\mu}_a - (f-f') \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\mu}_g \\ & + \frac{1}{2} (f-f') \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-2} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_a) \boldsymbol{\mu}_g \\ & - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (f-f') (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-2} (\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g) \mathbf{F}_h - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_g) \mathbf{F}_h \\ & - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_h (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \{ \boldsymbol{\alpha}_a (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_g) + (f-f') \boldsymbol{\alpha}_g [\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_a)] \} \mathbf{F}_h. \end{aligned} \quad (51)$$

Für die Wellenzahlverschiebung in einem äußeren Feld nach Gl. (39) muß die Differenz $\Delta E_a^{\text{FC}} - \Delta E_g$ gebildet werden:

$$\begin{aligned} \Delta E_a^{\text{FC}} - \Delta E_g = & -\frac{1}{2} f' (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_a - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g) (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g) - f (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_a - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g) (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\mu}_g \\ & - f \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-2} (\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g) [\frac{1}{2} f (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_g) \boldsymbol{\mu}_g + f' (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g) (\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g)] \\ & + \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-2} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_a) (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g) \mathbf{F}_h \\ & - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_g) \mathbf{F}_h \\ & - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_h (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \{ \boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g + (f-f') \boldsymbol{\alpha}_g [\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_a)] \} \mathbf{F}_h. \end{aligned} \quad (52)$$

Die ersten drei Glieder in Gl. (52) sind von F_a unabhängig und liefern einen wesentlichen Beitrag zur Lösungsmittelabhängigkeit der optischen Absorption, die an einem anderen Ort ausführlich behandelt wurde¹³. Die letzten drei Glieder beschreiben die Wellenzahlverschiebung einer Anregung zwischen zwei bestimmten Zuständen in Abhängigkeit vom äußeren Feld.

Die Gleichungen, welche die Feldabhängigkeit der Absorption beschreiben, z. B. die Gln. (18), (21) oder (22), basieren auf den Gln. (25) und (39). Durch die Gln. (25) und (39) werden die Größen $\boldsymbol{\mu}$, $\Delta \boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\alpha}$, $\Delta \boldsymbol{\alpha}$ und \mathbf{F}_e eingeführt und die Feldabhängigkeit wird dann z. B. in den Gln. (18), (21) oder (22) durch diese Größen dargestellt. Die Gl. (38) ist mit der Gl. (25) identisch, jedoch sind die in (25) nicht näher definierten Größen $\boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\alpha}$ und \mathbf{F}_e in Gl. (38) durch die definierten Molekülkonstanten $\boldsymbol{\mu}_g$, $\boldsymbol{\alpha}_g$ und das äußere Feld \mathbf{F}_a und durch die lösungsmittelabhängigen Funktionen f und f_e ersetzt. Analog sind die Größen $\Delta \boldsymbol{\mu}$ und $\Delta \boldsymbol{\alpha}$ in Gl. (39) in

den drei letzten Gliedern der Gl. (52) durch die definierten Größen $\boldsymbol{\mu}_g$, $\boldsymbol{\mu}_a$, $\boldsymbol{\alpha}_g$, $\boldsymbol{\alpha}_a$, f und f' dargestellt. Durch einen Vergleich der Gl. (38) mit (25) und der Gl. (52) mit (39) und unter Verwendung der Gl. (27) werden also die Größen $\boldsymbol{\mu}$, $\Delta \boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\alpha}$, $\Delta \boldsymbol{\alpha}$ und \mathbf{F}_e definiert:

$$\boldsymbol{\mu} = (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\mu}_g, \quad (53)$$

$$\boldsymbol{\alpha} = (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\alpha}_g, \quad (54)$$

$$\Delta \boldsymbol{\mu} = (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_g) \cdot [\boldsymbol{\mu}_a - (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_a) \boldsymbol{\mu}_g], \quad (55)$$

$$\Delta \boldsymbol{\alpha} = (\mathbf{1} - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \{ \boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g + (f-f') \boldsymbol{\alpha}_g [\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_a)] \}, \quad (56)$$

$$\mathbf{F}_e = f_e \mathbf{F}_a. \quad (57)$$

Die Funktionen f_e , f und f' sind in Kugel-Punkt-dipol-Approximation durch die Gln. (28), (30) und (41) gegeben. Weiterhin muß der Vektor \mathbf{m} in der Gl. (18) und den folgenden Gleichungen mit der Übergangsmomentrichtung und ε mit dem Extinktionskoeffizienten des gelösten Moleküls ohne äußeres Feld identifiziert werden.

¹⁵ Hier gilt dasselbe, was zu Gl. (37) gesagt wurde¹⁴.

Außer in Gl. (25) und Gl. (39) wurde F_e noch in Gl. (7) bei der Berechnung der Feldstärkeabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit verwendet. Eine exakte Berücksichtigung des Einflusses des inneren Feldes auf die Feldabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit ist wesentlich komplizierter, da das Feld sich während des Anregungsvorganges verändert. In guter Näherung kann die Veränderung des Feldes aber vernachlässigt werden und in Gl. (7) für $F_e = F_{sg}$ nach Gl. (34) gesetzt werden. Wird die Rechnung durchgeführt, dann resultiert, daß in den Gln. (18), (21) und (22) zu setzen ist

$$\mathbf{R}^{(1)} = (\mathbf{1} - f\alpha_g)^{-1} \mathbf{R}_0^{(1)}, \quad \mathbf{R}^{(2)} = (\mathbf{1} - f\alpha_g)^{-1} \mathbf{R}_0^{(2)}, \quad (58, 59)$$

$$S^{(1)} = (1 - f\bar{\alpha}_g)^{-1} S_0^{(1)}, \quad S^{(2)} = (1 - f\bar{\alpha}_g)^{-1} S_0^{(2)}, \quad (60, 61)$$

und für μ_{ga}^* der Wert für das Übergangsmoment des gelösten Moleküls zu verwenden ist. $\mathbf{R}_0^{(1)}$ und $\mathbf{R}_0^{(2)}$ sind durch Gl. (16) bzw. (17) gegeben; $S_0^{(1)}$ und $S_0^{(2)}$ wurden durch Gl. (14) bzw. (15) definiert. Für die Herleitung der Gln. (60) und (61) wurde vorausgesetzt, daß die Polarisierbarkeit α_g des gelösten Moleküls isotrop sei; die Gleichungen für den allgemeinen Fall sind wesentlich komplizierter. Da die Größen S aber nach den bisherigen Erfahrungen für das untersuchte Problem nur kleine Korrekturgrößen sind, kann auf die Angabe der allgemeinen Gleichungen für $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ verzichtet werden. Weiterhin wurden kleine, lösungsmittelabhängige Glieder in den Gleichungen für \mathbf{R} und S vernachlässigt.

Die experimentellen Größen μ , $\Delta\mu$, α , $\Delta\alpha$ usw. hängen also mit den Molekülkonstanten μ_g , μ_a , α_g , α_a , usw. über einen Faktor von der Form $(1 - f\alpha)^{-1}$ zusammen. Dieses ist in vollkommener Analogie zu den Ergebnissen bei der Bestimmung der Dipolmomente aus der Konzentrationsabhängigkeit der DK, bei welchen nach der ONSAGER-Beziehung^{11, 12} die experimentellen Größen μ und $\bar{\alpha}$ ebenfalls mit einem Faktor $(1 - f\alpha)^{-1}$ gekoppelt sind [vgl. Gl. (75)].

Die Komponenten der Tensoren $f\alpha$ und $f'\alpha$ sind in nichtpolaren Lösungsmitteln etwa 0,05 bis 0,2,

und in polaren Lösungsmitteln kann $f\alpha$ etwa 0,5 werden. Also kann auch in nichtpolaren Lösungsmitteln $f\alpha$ nur in mäßiger Approximation gegenüber $\mathbf{1}$ vernachlässigt werden, und μ und α werden nach Gl. (53) bzw. (54) bis zu 20% größer als das permanente Dipolmoment μ_g bzw. die Polarisierbarkeit α_g .

Zur Verknüpfung von F_e mit F_a wurde bisher die LORENTZ-Approximation $F_e = F_a(\epsilon_{DK} + 2)/3$ verwendet. Für nichtpolare Lösungsmittel gibt die LORENTZ-Approximation ein Feld F_e , das etwa 10 bis 20% größer ist als das Feld F_e unter Verwendung der Hohlraumapproximation nach Gl. (57) mit (28). Die zwei Effekte, Vernachlässigung von $f\alpha$ und $f'\alpha$ und Verwendung des LORENTZ-Feldes an Stelle von F_h , beeinflussen die Werte μ_g , α_g usw. gerade gegenläufig um etwa den gleichen Betrag, so daß die bisher berechneten Werte aus Messungen der Feldabhängigkeit der Absorption in Lösungsmitteln mit kleiner DK zufällig im wesentlichen richtig sein dürften, obwohl die Rechnungen auf inkorrekten Gleichungen basierten¹⁶.

III. Die Auswertung der Messungen an isolierten Absorptionsbanden

Infolge der komplizierten Form der Gl. (22) dürfte es zweckmäßig sein, die Auswertung der Feld-Absorptionsmessungen etwas ausführlicher zu behandeln. Erst dadurch können die experimentellen Möglichkeiten und ihre Grenzen übersichtlich dargestellt werden.

Im folgenden wird angenommen, daß die betrachtete Elektronenbande ein oder mehrere Wellenzahlintervalle besitzt, in welchen die Bande eine einzige Übergangsmomentrichtung hat und in welcher eine Überlagerung durch andere Banden vernachlässigt werden kann. Ein Kriterium für diese Bedingungen kann ein Anisotropiegradspektrum der Fluoreszenz¹⁷ liefern und die Linearität der weiter unten aufgeführten Beziehungen.

1. Die Auswertung unter Verwendung der Wellenzahl- und Winkel(χ)-Abhängigkeit von L_χ

Mit einer geeigneten Meßanordnung kann die Größe q_χ in Abhängigkeit von der Absorptions-

Approximation in nichtpolaren Lösungsmitteln zu brauchbaren Ergebnissen führt.

¹⁷ J. CZEKALLA, W. LIPTAY u. E. DÖLLEFELD, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **68**, 80 [1964].

¹⁶ Diese Gegenläufigkeit der zwei sich näherungsweise kompensierenden Fehler dürfte auch die Ursache sein, daß die Bestimmung von Dipolmomenten aus der Konzentrationsabhängigkeit der DK unter Verwendung der LORENTZ-

wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ und vom Winkel χ , der von der Feldrichtung und der Polarisationsrichtung \mathbf{e} des einfallenden Lichtes eingeschlossen wird, bestimmt werden^{4, 18}. Unter Verwendung von Gl. (20) und Gl. (57) definieren wir eine Größe L'_x :

$$L'_x = L_x f_e^2 = -q_x / (2,303 \cdot D \cdot F_a^2). \quad (62)$$

L'_x kann ohne Annahmen direkt aus experimentellen Daten bestimmt werden. Nach Gl. (22) ist

$$L'_x = A + \frac{1}{15 h c} \left(\frac{d \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a} B + \frac{1}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}^2 + \frac{d^2 \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}^2} \right]_{\tilde{\nu}_a} C \quad (63)$$

mit

$$A = \frac{1}{3} D + \frac{1}{30} (3 \cos^2 \chi - 1) E, \quad (64)$$

$$B = 5 F + (3 \cos^2 \chi - 1) G, \quad (65)$$

$$C = 5 H + (3 \cos^2 \chi - 1) I, \quad (66)$$

$$D = f_e^2 (\beta \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \boldsymbol{\mu} + S^{(1)}), \quad (67)$$

$$E = f_e^2 \{ \beta^2 [3 (\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu})^2 - \mu^2] + 3 \beta (\alpha_m - \bar{\alpha}) - \beta (2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \boldsymbol{\mu} - 2 S^{(1)} + 3 S^{(2)} \}, \quad (68)$$

$$F = f_e^2 \{ \beta (\tilde{\boldsymbol{\mu}} \Delta \boldsymbol{\mu}) + \frac{3}{2} \Delta \bar{\alpha} + \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \Delta \boldsymbol{\mu} \}, \quad (69)$$

$$G = f_e^2 \{ \beta [3 (\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu}) (\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu}) - (\tilde{\boldsymbol{\mu}} \Delta \boldsymbol{\mu})] + \frac{3}{2} (\Delta \alpha_m - \Delta \bar{\alpha}) - \frac{1}{2} (2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \Delta \boldsymbol{\mu} \}, \quad (70)$$

$$H = f_e^2 (\Delta \mu)^2, \quad (71)$$

$$I = f_e^2 [3 (\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu})^2 - (\Delta \mu)^2]. \quad (72)$$

Die erste und zweite Ableitung von $\ln \varepsilon / \tilde{\nu}_a$ nach $\tilde{\nu}$ bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ kann aus den Absorptionskurven ($\log \varepsilon / \tilde{\nu}_a$ oder $\log \varepsilon$ als Funktion von $\tilde{\nu}_a$) numerisch durch eine Ausgleichsrechnung ermittelt werden, im allgemeinen mit ausreichender Genauigkeit, wenn die Absorptionskurve stückweise durch ein Polynom dritten Grades approximiert wird. Aus der Abhängigkeit von L'_x von der ersten und zweiten Ableitung von $\ln \varepsilon / \tilde{\nu}_a$ nach $\tilde{\nu}$ folgen nach Gl. (63) die Werte von A , B und C . Die Werte von A , B und C werden für mehrere Winkel χ bestimmt; eine Darstellung von A , B oder C als Funktion von $(3 \cos^2 \chi - 1)$ führt nach Gl. (64), (65) bzw. (66) zu den Größen D , E , F , G , H und I .

Die vollständige Auswertung einer Meßreihe führt also maximal zu sechs linear unabhängigen Beziehungen, den Gln. (67) bis (72), die von den elf

Größen $\boldsymbol{\mu}$, $\Delta \boldsymbol{\mu}$, \mathbf{m} , $\bar{\alpha}$, α_m , $\Delta \bar{\alpha}$, $\Delta \alpha_m$, $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{R}^{(2)}$, $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ abhängen und die alle mit dem Faktor f_e^2 behaftet sind. Infolge beschränkter Meßgenauigkeit können aber häufig nicht alle Gln. (67) bis (72) für eine Bestimmung der unbekanntenen Größen ausgenutzt werden, besonders gilt das für die Gln. (71) und (72). Zur Auswertung müssen immer mehrere der aufgeführten Größen mittels anderer Methoden bestimmt oder abgeschätzt werden.

Der Zusammenhang der Größen $\boldsymbol{\mu}$, $\Delta \boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\alpha}$, $\Delta \boldsymbol{\alpha}$, $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{R}^{(2)}$, $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ mit den Molekülkonstanten $\boldsymbol{\mu}_g$, $\boldsymbol{\mu}_a$, $\boldsymbol{\alpha}_g$, $\boldsymbol{\alpha}_a$, $\mathbf{R}_0^{(1)}$, $\mathbf{R}_0^{(2)}$, $S_0^{(1)}$ und $S_0^{(2)}$ ist durch die Gln. (53) bis (56) und (58) bis (61) gegeben. Werden die Messungen in einem nichtpolaren Lösungsmittel ausgeführt, für welches näherungsweise gilt $f = f'$, dann vereinfachen sich die Beziehungen (55) und (56) zu

$$\Delta \boldsymbol{\mu} = (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} \boldsymbol{\mu}_a - (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\mu}_g, \quad (73)$$

$$\Delta \boldsymbol{\alpha} = (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} (\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g). \quad (74)$$

Zur Berechnung der Werte $\boldsymbol{\mu}_g$, $\boldsymbol{\mu}_a$, $\boldsymbol{\alpha}_g$, $\boldsymbol{\alpha}_a$ usw. aus den Werten $\boldsymbol{\mu}$, $\Delta \boldsymbol{\mu}$ usw. muß nach den Gln. (30) bzw. (41) ein bestimmter Wert für den Wechselwirkungsradius a angenommen werden. Solange $f a$ klein gegen 1 ist, hängen die Größen $\boldsymbol{\mu}$, $\Delta \boldsymbol{\mu}$ usw. nur wenig von a ab, und es kann in brauchbarer Näherung etwa der größte Radius des Moleküls verwendet werden, oder es kann gesetzt werden $a^3 = 3 M / (4 \pi N_A \rho)$ (M = Molekulargewicht, ρ = Dichte). Bei größerem $f a$ wird die Genauigkeit der experimentellen Werte aber durch die mangelnde Kenntnis von a stark beschränkt. In verschiedenen Fällen kann umgekehrt aus den experimentellen Daten a ermittelt werden, wenn eine genügende Anzahl von anderen Werten aus unabhängigen Messungen bekannt sind.

Aus Gl. (8) oder Gl. (16) bzw. Gl. (17) kann abgeschätzt werden, daß $\beta \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \boldsymbol{\mu}$ und $\beta \mathbf{R}^{(2)} \boldsymbol{\mu}$ etwa die Größenordnung 10^{-10} hat (für $\mu \approx 1$ Debye, $T = 293$ °K). Nach Gl. (9) ist $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ etwa von der Größenordnung 10^{-11} oder kleiner. Die Meßgenauigkeit der Größen D bis G mit der derzeitigen Apparatur¹⁸ ist etwas besser als 10^{-10} , so daß die von $\mathbf{R}^{(1)}$ und $\mathbf{R}^{(2)}$ abhängigen Terme berücksichtigt werden müssen, dagegen können die Größen $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ in den Gln. (67) und (68) im allgemeinen vernachlässigt werden. Eine experimentelle Überprüfung dieser Annahme ist in einigen der nachfolgend geschilderten Fällen möglich.

¹⁸ W. LIPTAY u. W. EBERLEIN, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., im Druck.

Die Behandlung des Problems des Zusammenhangs zwischen äußerem Feld und innerem effektivem Feld am Ort des Moleküls erfolgte unter den gleichen Voraussetzungen, die auch von ONSAGER¹¹ für die Bestimmung der Beziehungen zwischen Dipolmoment, Polarisierbarkeit und DK verwendet wurden. Die Berechnung des Mittelwerts der Komponente des Dipolmoments in Feldrichtung F_a unter Verwendung der BOLTZMANN-Statistik und der Gln. (33) und (38) führt daher sofort zu der ONSAGER-Beziehung

$$\frac{\epsilon_{DK}-1}{4\pi} = f_e \frac{1}{3} \sum_k N_k [\beta ({}^k\mu)^2 + 3 {}^k\bar{\alpha}]. \quad (75)$$

N_k ist die Anzahl der k -ten Partikel pro Volumeneinheit, ${}^k\mu$ hängt mit dem permanenten Dipolmoment der k -ten Partikel über die Beziehung (53) und ${}^k\bar{\alpha}$ mit der mittleren Polarisierbarkeit über die Beziehung (54) zusammen. Für eine verdünnte Lösung folgt aus (75)

$$\frac{\epsilon_{L\ddot{o}s}-1}{\varrho_{L\ddot{o}s}} - \frac{\epsilon_{LM}-1}{\varrho_{LM}} w_0 = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A}{M_1} w_1 f_e [\beta \mu^2 + 3 \bar{\alpha}]. \quad (76)$$

ϵ_{LM} , $\epsilon_{L\ddot{o}s}$ ist die DK und ϱ_{LM} , $\varrho_{L\ddot{o}s}$ die Dichte des reinen Lösungsmittels bzw. der Lösung; w_0 , w_1 ist der Gewichtsbruch des Lösungsmittels bzw. der gelösten Verbindung mit dem Molekulargewicht M_1 in der Lösung.

Analog gilt für den Brechungsindex $n_{L\ddot{o}s}$ in verdünnten Lösungen¹⁹

$$\frac{n_{L\ddot{o}s}^2-1}{\varrho_{L\ddot{o}s}} - \frac{n_{LM}^2-1}{\varrho_{LM}} w_0 = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A}{M_1} w_1 f_e' 3 \bar{\alpha}'. \quad (77)$$

Unter der Annahme der Gültigkeit von (28) und mit

$$f_e' = 3 n_{LM}^2 / (2 n_{LM}^2 + 1) \quad (78)$$

folgen also aus den Gln. (76) und (77) für $w_1 \rightarrow 0$ die durch (53) und (54) definierten Werte μ und $\bar{\alpha}$, so daß diese Werte in den meisten Fällen unabhängig von den Feldmessungen bestimmt werden können. Für Moleküle mit geeigneter Symmetrie kann dann, wie weiter unten ausgeführt wird, f_e aus der Feldabhängigkeit der Absorption bestimmt werden. Sollte dieser Wert von dem in (76) zur Be-

stimmung von μ verwendeten Wert abweichen, dann kann das Ergebnis durch Rekursion verbessert werden.

Fall A

Zuerst betrachten wir Moleküle mit einem Symmetriezentrum im Grund- und Anregungszustand, deren Dipolmoment also in beiden Zuständen (ohne äußeres Feld) Null ist. Die Orientierungsverteilung der Moleküle sei isotrop, was z. B. bei der Messung der Feldabhängigkeit der Absorption einer Lösung in einem starren Glas erreicht werden kann. Für eine isotrope Orientierungsverteilung muß in allen Gleichungen $\beta = 0$ gesetzt werden. Nach den Voraussetzungen für Fall A ist $C = 0$ und eine Darstellung von L_x' als Funktion von $[(d \ln \epsilon / \bar{\nu}) / d \bar{\nu}]_{\bar{\nu}_a}$ führt nach Gl. (63) zu A und B . Aus der χ -Abhängigkeit von A und B folgen nach Gl. (64) bzw. (65) bei Kenntnis von f_e folgende Werte:

$$S^{(1)}, 2 S^{(1)} - 3 S^{(2)}, \Delta \bar{\alpha}, (\Delta \alpha_m - \Delta \bar{\alpha}).$$

Also kann für Moleküle mit Symmetriezentrum unter diesen Meßbedingungen die Veränderung der mittleren Polarisierbarkeit $\Delta \bar{\alpha}$, die Veränderung der Polarisierbarkeit $\Delta \alpha_m$ in Richtung des Übergangsmoments m und der Wert von $S^{(1)}$ und von $S^{(2)}$ bestimmt werden. Weiterhin kann ein Vergleich von $\Delta \bar{\alpha}$ und $\Delta \alpha_m$ unter Umständen die Bestimmung der Richtung von m ermöglichen.

Fall B

Wir betrachten wieder Moleküle mit einem Symmetriezentrum im Grund- und Anregungszustand. Die Orientierungsverteilung der gelösten Moleküle sei aber jetzt anisotrop, und zwar sei die Anisotropie durch das äußere Feld bestimmt, wie es in einer flüssigen Lösung der Fall ist. Wie im Fall A ist $C = 0$, und aus der Wellenzahl- und χ -Abhängigkeit von L_x' folgen über die Werte A und B die Werte D , E , F und G . Nimmt man f_e nach Gl. (28) als bekannt an, dann resultiert aus

$$\begin{aligned} D: & S^{(1)}, & E: & 3 \beta (\alpha_m - \bar{\alpha}) - 2 S^{(1)} + 3 S^{(2)}, \\ F: & \Delta \bar{\alpha}, & G: & \Delta \alpha_m - \Delta \bar{\alpha}. \end{aligned}$$

eine weitere Komplikation der Gleichungen bedingen; jedoch sind in fast allen interessierenden Fällen die dadurch verursachten zusätzlichen Glieder klein, so daß auf die Berücksichtigung der im allgemeinen kleinen Unterschiede von α und α' verzichtet wurde.

¹⁹ α' ist der durch Elektronenverschiebung bedingte Anteil der gesamten Polarisierbarkeit α . Streng genommen müßte auch in Gl. (42) und den folgenden Gleichungen, welche sich auf den FRANCK-CONDON-Anregungszustand beziehen, zwischen α und α' unterschieden werden. Dieses würde

In diesem Fall kann also ebenfalls $\Delta\bar{\alpha}$ und $\Delta\alpha_m$ bestimmt werden. Vernachlässigt man $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ oder verwendet die nach der Methode A bestimmten Werte, dann resultiert weiterhin $\alpha_m - \bar{\alpha}$. Der Wert von $\bar{\alpha}$ kann im allgemeinen aus der Konzentrationsabhängigkeit der Brechungsindizes der Lösungen bestimmt werden, so daß auch α_m ermittelt werden kann. Häufig kann die anisotrope Polarisierbarkeit des untersuchten Moleküls nach anderen Methoden gemessen oder abgeschätzt werden, dann kann α_m weiterhin die Bestimmung der Übergangsmomentrichtung \mathbf{m} ermöglichen ($\alpha_m = \tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\alpha} \mathbf{m}$, $\boldsymbol{\alpha}$ = Polarisierbarkeitstensor).

Fall C

Wir betrachten Moleküle mit einem Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}_g$ im Grundzustand. Die Orientierungsverteilung der Moleküle sei isotrop analog zu Fall A, also $\beta = 0$. Bei Vernachlässigung von $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ ist nach den Gln. (64), (67) und (68) $A = 0$ und nach Gl. (63) ist $L'_z / [(d \ln \varepsilon / \bar{\nu}) / d\bar{\nu}]_{\bar{\nu}_a}$ eine lineare Funktion von

$$\left[\left(\frac{d \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d\bar{\nu}^2} \right)_{\bar{\nu}_a} \right] / \left(\frac{d \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a}.$$

Aus einer entsprechenden Darstellung folgen die Werte von B und C , deren χ -Abhängigkeit nach Gl. (65) bzw. (66) zu den Werten F , G , H und I führt. Bei Kenntnis von f_e folgt aus

$$\begin{aligned} F: & \Delta\bar{\alpha} + 2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \Delta \boldsymbol{\mu}, \\ G: & \Delta\alpha_m - \Delta\bar{\alpha} - (2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \Delta \boldsymbol{\mu}, \\ H: & (\Delta\mu)^2, \quad I: \quad 3(\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu})^2 - (\Delta\mu)^2. \end{aligned}$$

Aus diesen Messungen kann also die Veränderung $\Delta\mu$ des Dipolmoments bei der Anregung bestimmt werden und (aus D und I) der Wert $(\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu})$ und damit auch der Winkel zwischen \mathbf{m} und $\Delta \boldsymbol{\mu}$. Allerdings ist für eine ausreichend genaue Bestimmung dieser Größen eine gute Meßgenauigkeit der Größe L'_z erforderlich.

Die Veränderungen der Polarisierbarkeit $\Delta\bar{\alpha}$ und $\Delta\alpha_m$ sind mit den Größen $\mathbf{R}^{(1)}$ und $\mathbf{R}^{(2)}$ gekoppelt; die Glieder können von gleicher Größenordnung sein. Eine weitere Auswertung ist bei Kombination dieser Messungen mit den im folgenden behandelten Fällen möglich.

Für die Auswertemethode wurde vorausgesetzt, daß $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ vernachlässigbar sind. Andernfalls kann die Methode als Auswertung in erster Nähe-

runge betrachtet werden. Unter Verwendung der erhaltenen Größe $C^{(1)}$ (in 1. Näherung) kann

$$L'_z - \frac{1}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d\bar{\nu}^2} \right)_{\bar{\nu}_a} \right] C^{(1)}$$

als Funktion von $[(d \ln \varepsilon / \bar{\nu}) / d\bar{\nu}]_{\bar{\nu}_a}$ dargestellt werden, woraus nach Gl. (63) $A^{(1)}$ und $B^{(2)}$ resultiert. Mit diesem Wert von $A^{(1)}$ kann

$$(L'_z - A^{(1)}) / \left(\frac{d \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a}$$

gebildet werden, und eine Darstellung davon als Funktion von

$$\left[\left(\frac{d \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d\bar{\nu}^2} \right)_{\bar{\nu}_a} \right] / \left(\frac{d \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a}$$

führt zu $B^{(3)}$ und $C^{(2)}$ in nächster Näherung. Durch eine oder mehrere Rekursionen kann die gewünschte Genauigkeit erreicht werden. Aus der χ -Abhängigkeit der Werte A , B , C in bester Näherung folgen dann die Werte D bis I . Die weitere Auswertung der Werte F bis I wurde oben behandelt; aus D und E ergibt sich

$$D: S^{(1)}, \quad E: 2 S^{(1)} - 3 S^{(2)}.$$

Demnach können die Werte $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ nach dieser Methode getrennt experimentell ermittelt werden.

Fall D

Die untersuchten Moleküle sollen ein Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}_g$ im Grundzustand besitzen. Die Orientierungsverteilung der Moleküle sei anisotrop analog zu Fall B. Die Symmetrie der Moleküle sei im Grund- und Anregungszustand so, daß die Veränderung des Dipolmoments $\Delta \boldsymbol{\mu}$ parallel zu $\boldsymbol{\mu}$ und die Übergangsmomentrichtung \mathbf{m} parallel oder senkrecht zu $\boldsymbol{\mu}$ ist. Dieses ist z. B. erfüllt für Moleküle, die im Grund- und Anregungszustand die Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} besitzen.

Zuerst nehmen wir an, daß die betrachteten Moleküle auch nach der Methode C untersucht wurden. Aus diesen Messungen resultierte C und damit kann

$$L'_z - \frac{1}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon / \bar{\nu}}{d\bar{\nu}^2} \right)_{\bar{\nu}_a} \right] C$$

aus den nach der Methode D erhaltenen Werten gebildet werden, wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß f_e für beide Methoden verschiedene Werte haben kann. Die Darstellung dieser Größe

als Funktion von $[(d \ln \varepsilon / \bar{\nu}) / d\bar{\nu}]_{\bar{\nu}_a}$ führt nach Gl. (63) zu A und B , und aus der χ -Abhängigkeit dieser Werte resultieren nach Gl. (64) bzw. (65) die Werte D , E , F und G . Aus diesen Werten folgt schließlich bei Kenntnis von f_e

$$\begin{aligned} D: & \beta \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \boldsymbol{\mu} + S^{(1)}, \\ E: & \beta^2 [3(\mathbf{m} \boldsymbol{\mu})^2 - \mu^2] + 3\beta(\alpha_m - \bar{\alpha}) \\ & - \beta(2\tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3\tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \boldsymbol{\mu} - 2S^{(1)} + 3S^{(2)}, \\ F: & \beta(\tilde{\boldsymbol{\mu}} \Delta \boldsymbol{\mu}) + \frac{1}{2} \Delta \bar{\alpha} + \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \Delta \boldsymbol{\mu}, \\ G: & \beta[3(\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu})(\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu}) - (\tilde{\boldsymbol{\mu}} \Delta \boldsymbol{\mu})] \\ & + \frac{1}{2}(\Delta \alpha_m - \Delta \bar{\alpha}) - \frac{1}{2}(2\tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3\tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \Delta \boldsymbol{\mu}. \end{aligned}$$

Die Werte $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ sind aus Messungen nach der Methode C bekannt (oder können vernachlässigt werden). Ebenfalls kennt man $\Delta \mu$ aus diesen Messungen. Zuerst nehmen wir an, daß das Dipolmoment μ nach anderen Methoden bestimmt sei. Bei hinreichend großem Dipolmoment (μ größer als 1 Debye) ist im allgemeinen das erste Glied in E größer als die weiteren Glieder. Nach der Voraussetzung für Fall D kann $(\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu})$ nur gleich μ (\mathbf{m} parallel zu $\boldsymbol{\mu}$) oder gleich 0 (\mathbf{m} senkrecht zu $\boldsymbol{\mu}$) sein. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann aus dem Vorzeichen von E sofort entschieden werden. Im Falle \mathbf{m} parallel zu $\boldsymbol{\mu}$ ist damit auch die Richtung von \mathbf{m} eindeutig bestimmt, im Falle \mathbf{m} senkrecht zu $\boldsymbol{\mu}$ dagegen nur die Ebene, in welcher \mathbf{m} liegt. Häufig genügt dieses aber zur eindeutigen Festlegung der Richtung von \mathbf{m} , z. B. in ebenen aromatischen Molekülen. Kann nun weiterhin die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ und die Polarisierbarkeit α_m in Richtung von \mathbf{m} nach anderen Methoden bestimmt oder abgeschätzt werden, dann folgt aus den Werten

D : $R_\mu^{(1)}$ (d. h. die Komponente von $\mathbf{R}^{(1)}$ in Richtung von $\boldsymbol{\mu}$),

D, E : $R_\mu^{(2)}$, D, F : $\Delta \bar{\alpha}$, D, E, F : $\Delta \alpha_m$.

Es wäre also eine vollständige Bestimmung der Größen \mathbf{m} , $\Delta \mu$, $\Delta \bar{\alpha}$, $\Delta \alpha_m$, $R_\mu^{(1)}$, $R_\mu^{(2)}$, $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ aus den Daten der Feldabhängigkeit der Absorption zu erreichen, vorausgesetzt, daß die Werte μ , $\bar{\alpha}$, α_m und f_e nach anderen Methoden bestimmt werden können.

Dieses dürfte aber bisher wegen der Unsicherheit des Wertes f_e nur beschränkt möglich sein. Ein anderer Weg zur Auswertung ergibt sich, wenn wir wieder voraussetzen, daß μ aus unabhängigen Messungen bekannt ist und wenn das Molekül ein ebenes aromatisches System mit der Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} ist, so daß der Anregungszustand zur Darstellung A_1 (\mathbf{m} parallel zu $\boldsymbol{\mu}$ und parallel zur z -Achse) oder zur Darstellung B_2 (\mathbf{m} senkrecht zu $\boldsymbol{\mu}$, in der Molekülebene parallel zur y -Achse) gehört. Zwischen diesen beiden Fällen kann wieder aus dem Vorzeichen von E entschieden werden.

Für den Fall, daß der Anregungszustand zur Darstellung A_1 gehört, wird nach Gl. (16)

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{R}}_0^{(1)} \boldsymbol{\mu}_g = & \frac{2 \mu_{gg} (\mu_{aa} - \mu_{gg})}{E_a - E_g} \frac{\mu_{ag}}{\mu_{ga}^*} \\ & + \frac{2 \mu_{gg}}{\mu_{ga}^*} \sum_{t \neq g, a}^{(A_1)} \left(\frac{1}{E_t - E_g} + \frac{1}{E_t - E_a} \right) (\mu_{tg})_z (\mu_{at})_z, \end{aligned} \quad (79)$$

wobei die Summe über alle Zustände $t \neq g, a$ zu erstrecken ist, die zur Darstellung A_1 gehören. Aus Gl. (17) folgt unter Verwendung von Gln. (79), (58) und (59)

$$\tilde{\mathbf{R}}^{(2)} \boldsymbol{\mu} = 2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \boldsymbol{\mu}, \quad (80)$$

so daß also gilt

$$R_\mu^{(2)} = 2 R_\mu^{(1)} \text{ (für einen Übergang } A_1 \rightarrow A_1). \quad (81)$$

Für den Fall, daß der Anregungszustand zur Darstellung B_2 gehört, wird nach Gl. (16)

$$\tilde{\mathbf{R}}_0^{(1)} \boldsymbol{\mu}_g = \frac{2 \mu_{gg}}{\mu_{ga}^*} \left(\sum_{t \neq g, a}^{(A_1)} \frac{(\mu_{tg})_z (\mu_{at})_y}{E_t - E_g} + \sum_{t \neq g, a}^{(B_2)} \frac{(\mu_{at})_z (\mu_{tg})_y}{E_t - E_a} \right). \quad (82)$$

Analog folgt aus Gl. (17)

$$\tilde{\mathbf{R}}_0^{(2)} \boldsymbol{\mu}_g = \frac{2 \mu_{gg} (\mu_{aa} - \mu_{gg})}{E_a - E_g} \frac{\mu_{ag}}{\mu_{ga}^*} + \frac{2 \mu_{gg}}{\mu_{ga}^*} \left(\sum_{t \neq g, a}^{(A_1)} \frac{(\mu_{tg})_z (\mu_{at})_y}{E_t - E_a} + \sum_{t \neq g, a}^{(B_2)} \frac{(\mu_{at})_z (\mu_{tg})_y}{E_t - E_g} \right). \quad (83)$$

In Gl. (82) und Gl. (83) ist die erste Summe über alle Zustände zu erstrecken, die zur Darstellung A_1 gehören, und die zweite Summe über alle Zustände, die zur Darstellung B_2 gehören. Nach Gl. (82) und

Gl. (83) ist es also für eine Anregung $A_1 \rightarrow B_2$ nicht möglich, eine einfache exakte Beziehung zwischen $R^{(1)}$ und $R^{(2)}$ zu finden. Eine approximiertere Beziehung ergibt sich, wenn man die Summen in

(82) gleich den Summen in (83) setzt (also formal $E_t - E_g \approx E_t - E_a$ für alle $t \neq g$, a einführt):

$$R_\mu^{(2)} = \frac{2 \Delta\mu}{E_a - E_g} \frac{\mu_{ag}}{\mu_{ga}^*} + R_\mu^{(1)} \quad (\text{für einen Übergang } A_1 \rightarrow B_2). \quad (84)$$

Aus D kann $\tilde{R}^{(1)} \mu$ erhalten werden, wobei für f_e ein genäherter Wert, z. B. Gl. (28), verwendet wird, und unter Verwendung von Gl. (81) bzw. (84) folgt $\tilde{R}^{(2)} \mu$. Kann weiterhin \bar{a} und α_m unabhängig bestimmt oder abgeschätzt werden, dann kann unter Verwendung von μ der Wert von f_e aus E bestimmt werden. Mit $\Delta\mu$, bestimmt nach Methode C, folgt aus F und G der Wert von $\Delta\bar{a}$ und $\Delta\alpha_m$. Bei dieser Auswertmethode können also die Werte \mathbf{m} , $\Delta\mu$, $\Delta\bar{a}$, $\Delta\alpha_m$, $R_\mu^{(1)}$, $S^{(1)}$, $S^{(2)}$ und f_e aus der Abhängigkeit der Absorption von einem äußeren Feld bestimmt werden.

Ist schließlich das Dipolmoment μ der untersuchten Verbindung nicht bekannt, dann muß für eine Auswertung die Kenntnis von f_e vorausgesetzt werden. Die Auswertung erfolgt analog zum zuletzt betrachteten Fall, wobei aber aus E unter Verwendung eines vorgegebenen Wertes f_e der Betrag von μ bestimmt werden kann.

Stehen Messungen nach der Methode C nicht zur Verfügung, dann müssen zur Auswertung die Größen $\Delta\bar{a}$, $\Delta\alpha_m$, $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ im allgemeinen vernachlässigt werden. Das dritte Glied von Gl. (63) ist mindestens bei kleinen ersten und zweiten Ableitungen von $\ln \varepsilon/\bar{\nu}_a$ nach $\bar{\nu}$ näherungsweise gegenüber den anderen beiden Gliedern zu vernachlässigen, so daß eine Darstellung von L_x' als Funktion von $[(d \ln \varepsilon/\bar{\nu})/d\bar{\nu}]_{\bar{\nu}_a}$ über ein geeignetes Intervall nach Gl. (63) zu $A^{(1)}$ und $B^{(1)}$ in erster Näherung führt. Aus der χ -Abhängigkeit von $A^{(1)}$ und $B^{(1)}$ folgen $D^{(1)}$, $E^{(1)}$, $F^{(1)}$ und $G^{(1)}$ in erster Näherung. Aus $D^{(1)}$ kann $\tilde{R}^{(1)} \mu$, und aus $E^{(1)}$ kann, wie vorher dargestellt ist, \mathbf{m} , und bei Kenntnis von μ , \bar{a} und α_m der Wert von f_e oder mit vorgegebenem f_e der Wert von μ erhalten werden. In $F^{(1)}$ (oder $G^{(1)}$) wird zunächst neben $\Delta\bar{a}$ (und $\Delta\alpha_m$) auch $R^{(1)}$ (und $R^{(2)}$) vernachlässigt und so $\Delta\mu$ in nullter Näherung bestimmt. Mit diesem Wert wird $\tilde{R}^{(1)} \Delta \mu$ (und $\tilde{R}^{(2)} \Delta \mu$) berechnet, und es folgt $\Delta\mu$ in erster Näherung. Damit kann $C^{(1)}$ nach Gln. (66), (71) und (72) in erster Näherung berechnet werden. Eine Darstellung von

$$L_x' - \frac{1}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}^2} \right)_{\bar{\nu}_a} \right] \cdot C^{(1)}$$

als Funktion von $[(d \ln \varepsilon/\bar{\nu})/d\bar{\nu}]_{\bar{\nu}_a}$ führt zu $A^{(2)}$ und $B^{(2)}$ in zweiter Näherung. Durch Rekursionen kann die gewünschte Genauigkeit erreicht werden und somit \mathbf{m} , $\Delta\mu$, $R_\mu^{(1)}$ und f_e oder μ bestimmt werden. Bei ausreichender Meßgenauigkeit kann im Falle \mathbf{m} parallel zu μ aus $G - 2F$ der Wert $(\Delta\alpha_m - 3 \Delta\bar{a})$ und im Falle \mathbf{m} senkrecht zu μ aus $G + F$ der Wert von $\Delta\alpha_m$ erhalten werden.

Fall E

Über die Methode soll das im Fall D Ausgeführte gelten, jedoch sollen die Richtungen von μ , $\Delta\mu$ und \mathbf{m} nicht durch Symmetrieeigenschaften des Moleküls beschränkt sein.

Aus Messungen nach der Methode C können die Werte $S^{(1)}$, $S^{(2)}$, $\Delta\mu$ und $(\tilde{\mathbf{m}} \Delta \mu)$ erhalten werden. Daher kann wieder

$$L_x' - \frac{1}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}^2} \right)_{\bar{\nu}_a} \right] C$$

gebildet werden (wobei die Unterschiede der Werte f_e in Methode C und E berücksichtigt werden müssen), und eine Darstellung als Funktion von $[(d \ln \varepsilon/\bar{\nu})/d\bar{\nu}]_{\bar{\nu}_a}$ führt zu A und B . Aus der χ -Abhängigkeit von A und B folgen die Werte D , E , F und G . Bei Kenntnis von f_e kann aus D der Wert von $R_\mu^{(1)}$ erhalten werden. Bei Vernachlässigung aller Glieder außer dem ersten in E , Gl. (68), und bei Kenntnis von μ kann $(\tilde{\mathbf{m}} \mu)$ und damit der Winkel zwischen \mathbf{m} und μ bestimmt werden. In bestimmten Molekülen, z. B. ebenen aromatischen Systemen, kann die Richtung von μ unter Verwendung von Partialmomenten abgeschätzt werden, und für $\pi - \pi^*$ -Übergänge muß \mathbf{m} in der Molekülebene liegen, so daß die Richtung von \mathbf{m} bis auf zwei Möglichkeiten festgelegt werden kann. Dann kann häufig α_m und mit \bar{a} auch $(\alpha_m - \bar{a})$ abgeschätzt werden. Über $R_\mu^{(2)}$ können keine sicheren Aussagen gemacht werden; zur Abschätzung des dadurch verursachten Fehlers kann $R_\mu^{(2)}$ etwa gleich $2 R_\mu^{(1)}$ gesetzt werden. Eine erneute Berechnung von $(\tilde{\mathbf{m}} \mu)$ aus E unter Berücksichtigung der α - und R -Glieder erlaubt eine Aussage über den durch die nicht sicher bestimmbareren Glieder bedingten Fehler von $(\tilde{\mathbf{m}} \mu)$. Ebenfalls muß in F , Gl. (69), und in G , Gl. (70), $\Delta\bar{a}$ und $\Delta\alpha_m$ und $\tilde{R}^{(1)} \Delta \mu$ und $\tilde{R}^{(2)} \Delta \mu$ vernachlässigt werden; unter Verwendung von $R_\mu^{(1)}$ kann höchstens der dadurch bedingte Fehler und damit die Unsicherheit der Ergebnisse abgeschätzt werden. Dann folgt aus F oder G der Wert von $(\tilde{\mu} \Delta \mu)$, und

mit $\Delta\mu$ (bestimmt nach Methode C) kann der Winkel zwischen μ und $\Delta\mu$ erhalten werden. In diesem Fall muß also das erste Glied in E und in F oder G hinreichend groß sein, so daß eine Vernachlässigung der anderen Glieder keinen wesentlichen Fehler bedingt. Dann können zusätzlich zu den nach Methode C bestimmten Größen $\Delta\mu$ und $(\tilde{m}\Delta\mu)$ bei Kenntnis von f_e und μ auch noch $(\tilde{m}\mu)$ und $(\tilde{\mu}\Delta\mu)$ bestimmt werden, also die Winkel zwischen m und $\Delta\mu$, zwischen m und μ und zwischen μ und $\Delta\mu$.

Wird für eine Auswertung im Falle E auf Messungen nach der Methode C verzichtet, dann kann wieder, wie bei Methode D beschrieben, in geeigneten Intervallen das dritte Glied in Gl. (63) vernachlässigt werden, und eine Darstellung von L_x' als Funktion von $[(d \ln \varepsilon/\tilde{\nu})/d\tilde{\nu}]_{\tilde{\nu}_a}$ führt zu $A^{(1)}$ und $B^{(1)}$ und deren χ -Abhängigkeit zu $D^{(1)}$, $E^{(1)}$, $F^{(1)}$ und $G^{(1)}$ in erster Näherung. Sind die ersten Glieder in E , F und G hinreichend groß gegenüber den anderen Gliedern, die abgeschätzt werden können, dann führt bei Kenntnis von μ und f_e die Größe $E^{(1)}$ zu $(\tilde{m}\mu)$ und damit zum Winkel zwischen m und μ , und $F^{(1)}$ und $G^{(1)}$ zu $(\tilde{\mu}\Delta\mu)$ und $(\tilde{m}\Delta\mu)$. Eine weitergehende Auswertung ist nur möglich, wenn eine zusätzliche Relation gegeben ist. In ebenen aromatischen Systemen kann für π - π^* -Übergänge z. B. angenommen werden, daß m , μ und $\Delta\mu$ in der Molekülebene liegen. Für solche Moleküle muß also gelten

$$\sphericalangle(\mu, \Delta\mu) = \sphericalangle(m, \mu) \pm \sphericalangle(m, \Delta\mu), \quad (85)$$

wobei $\sphericalangle(\mu, \Delta\mu)$ den von μ und $\Delta\mu$ eingeschlossenen Winkel bedeutet usw. Aus

$$(\tilde{m}\mu)/\mu = \cos \sphericalangle(m, \mu) \quad (86)$$

folgt der Winkel $\sphericalangle(m, \mu)$. Aus

$$\frac{1}{\sin \sphericalangle(m, \mu)} \left[\frac{(\tilde{\mu}\Delta\mu)}{\mu(\tilde{m}\Delta\mu)} - \cos \sphericalangle(m, \mu) \right] = \mp \tan \sphericalangle(m, \Delta\mu) \quad (87)$$

folgt der Winkel $\sphericalangle(m, \Delta\mu)$. Nach (85) kann der Winkel $\sphericalangle(\mu, \Delta\mu)$ bestimmt werden und aus

$$(\tilde{m}\Delta\mu) = \Delta\mu \cos \sphericalangle(m, \mu) \quad (88)$$

$$\text{oder} \quad (\tilde{\mu}\Delta\mu) = \mu \Delta\mu \cos \sphericalangle(\mu, \Delta\mu) \quad (89)$$

folgt schließlich $\Delta\mu$.

Damit kann $C^{(1)}$ nach den Gln. (66), (71) und (72) in erster Näherung bestimmt werden. Eine Darstellung von

$$L_x' - \frac{1}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \varepsilon/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} \right] C^{(1)}$$

als Funktion von $[(d \ln \varepsilon/\tilde{\nu})/d\tilde{\nu}]_{\tilde{\nu}_a}$ führt zu $A^{(2)}$ und $B^{(2)}$ und deren χ -Abhängigkeit zu $D^{(2)}$, $E^{(2)}$, $F^{(2)}$ und $G^{(2)}$ in zweiter Näherung. Durch Rekursionen kann die gewünschte Genauigkeit erreicht werden.

Bei allen gebrachten Auswertemethoden ist es unbedingt erforderlich, die Genauigkeit aller Meßdaten und aller errechneten Größen zu berücksichtigen. Infolge apparativ bedingter Meßfehler können die Fehler mancher Werte so groß werden, daß nur ein Teil der idealerweise berechenbaren Werte tatsächlich bestimmt werden kann. Einige neuere Anwendungsbeispiele werden an anderem Ort veröffentlicht²⁰.

2. Die Auswertung unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Werte L_x'

Die Größen D , E , F und G sind nach den Gln. (67) bis (70) über $\beta = 1/kT$ von der Temperatur abhängig. Die Bestimmung von L_x' in Abhängigkeit von der Temperatur (neben der Bestimmung in Abhängigkeit von $\tilde{\nu}_a$ und χ) würde bei hinreichender Meßgenauigkeit eine weitere Aufschlüsselung der Ergebnisse erlauben. Aus der Temperaturabhängigkeit der Werte D , E , F und G würde folgen:

$$\begin{aligned} D f_e^{-2}: & \tilde{R}^{(1)}\mu \quad \text{und} \quad S^{(1)}, \\ E f_e^{-2} + 2 S^{(1)} - 3 S^{(2)}: & 3(\tilde{m}\mu)^2 - \mu^2 \\ & \text{und} \quad 3(a_m - \bar{a}) - (2\tilde{R}^{(1)} - 3\tilde{R}^{(2)})\mu, \\ F f_e^{-2}: & (\tilde{\mu}\Delta\mu) \quad \text{und} \quad (\Delta\bar{a} + 2\tilde{R}^{(1)}\Delta\mu), \\ G f_e^{-2}: & 3(\tilde{m}\mu)(\tilde{m}\Delta\mu) - (\tilde{\mu}\Delta\mu) \\ & \text{und} \quad (\Delta a_m - \Delta\bar{a}) - (2\tilde{R}^{(1)} - 3\tilde{R}^{(2)})\Delta\mu. \end{aligned}$$

Im Falle D können dann z. B. zusätzlich $(a_m - \bar{a})$ bestimmt werden und – wenn f_e nicht von der Temperatur abhängt bzw. wenn die Temperaturabhängigkeit von f_e genügend genau bekannt ist – auch μ und f_e . Im Falle E können die Größen $(\tilde{m}\mu)^2$, $(\tilde{\mu}\Delta\mu)$ und $|(\tilde{m}\Delta\mu)|$ unabhängig von den von R und α abhängigen Gliedern bestimmt werden.

IV. Die Auswertung der Messungen bei Bandenüberlagerung

In den vorhergehenden Ausführungen wurde immer vorausgesetzt, daß die betrachtete Bande isoliert

²⁰ W. LIPTAY u. W. EBERLEIN, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., im Druck.

ist und eine bestimmte Übergangsmomentrichtung besitzt. Können bei einer Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ mehrere verschiedene Übergänge angeregt werden, dann kann der gesamte experimentelle Extinktionskoeffizient ε als Summe der Extinktionskoeffizienten κ_ε , die zu den verschiedenen Übergängen korrespondieren, dargestellt werden:

$$\varepsilon(\tilde{\nu}_a) = \sum_K \kappa_\varepsilon(\tilde{\nu}_a). \quad (90)$$

Dabei ist angenommen, daß alle Übergänge vom gleichen Ausgangszustand (Grundzustand) ausgehen.

Bei einer Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ ist also die Bande K in einem relativen Anteil $\kappa_\varepsilon/\varepsilon$ an der gesamten Absorption beteiligt.

Die durch Gl. (62) definierte Größe L'_z hängt bei Bandenüberlagerung von allen beteiligten Übergängen ab und es gilt²¹:

$$L'_z = \frac{1}{\varepsilon} \sum_K \kappa_\varepsilon \kappa L'_z, \quad (91)$$

$\kappa L'_z$ ist die durch Gl. (63) definierte Größe für die spezielle Bande K .

Mit Gl. (63) folgt

$$L'_z = \frac{1}{\varepsilon} \sum_K \left\{ \kappa_\varepsilon \kappa A + \frac{\kappa_\varepsilon}{15 h c} \left(\frac{d \ln \kappa_\varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a} \kappa B + \frac{\kappa_\varepsilon}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \kappa_\varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \kappa_\varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} \right] \kappa C \right\}. \quad (92)$$

κA , κB und κC sind die durch die Gln. (64) bis (72) definierten Größen, wobei jeweils die speziellen Werte für die Bande K einzusetzen sind. Der Wert L'_z hängt also bei Bandenüberlagerungen von $\kappa_\varepsilon/\varepsilon$, von den ersten und zweiten Ableitungen von $\ln(\kappa_\varepsilon/\tilde{\nu})$ nach $\tilde{\nu}$, für welche gilt

$$\left(\frac{d \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a} = \sum_K \frac{\kappa_\varepsilon}{\varepsilon} \left(\frac{d \ln \kappa_\varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}, \quad \left(\frac{d \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} = \sum_K \frac{\kappa_\varepsilon}{\varepsilon} \left[\left(\frac{d \ln \kappa_\varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \kappa_\varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} \right], \quad (93, 94)$$

und von κA , κB und κC ab. Im allgemeinen werden keine dieser Größen bekannt sein, so daß generell eine Auswertung bei Bandenüberlagerung nicht oder nur sehr unsicher möglich ist.

Eine Methode zur Auswertung bei Bandenüberlagerung wurde von LABHART⁴ verwendet. Jedoch ist diese Methode beschränkt auf Moleküle, in welchen $\boldsymbol{\mu}$ parallel zu $\Delta \boldsymbol{\mu}$ ist und in welchen eine Bande mit \boldsymbol{m} parallel zu $\boldsymbol{\mu}$ mit einer Bande mit \boldsymbol{m} senkrecht zu $\boldsymbol{\mu}$ überlagert ist, was aber z. B. bei Molekülen mit der Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} häufig anzutreffen ist. Es wird eine Größe δ definiert:

$$\delta = 10 K - 6 L_z = 54,7^\circ. \quad (95)$$

Unter Verwendung von (23) und (62) folgt

$$\delta' = \delta f_e^2 = \frac{3}{2} (5 L'_{z=0} - 9 L'_{z=54,7}). \quad (96)$$

Für eine isolierte Bande folgt nach Gln. (63) bis (72)

$$\begin{aligned} \delta' f_e^{-2} &= \frac{1}{2} \beta^2 [3 (\tilde{\boldsymbol{m}} \boldsymbol{\mu})^2 - \mu^2] + \frac{3}{2} \beta (\alpha_m - \bar{\alpha}) - \frac{3}{2} \beta (2 \tilde{\boldsymbol{R}}^{(1)} - \tilde{\boldsymbol{R}}^{(2)}) \boldsymbol{\mu} - \frac{3}{2} (2 S^{(1)} - S^{(2)}) \\ &+ \frac{3}{h c} \left(\frac{d \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a} \{ \beta [\tilde{\boldsymbol{m}} \boldsymbol{\mu}] (\tilde{\boldsymbol{m}} \Delta \boldsymbol{\mu}) - (\tilde{\boldsymbol{\mu}} \Delta \boldsymbol{\mu}) \} + \frac{1}{2} (\Delta \alpha_m - 3 \Delta \bar{\alpha}) - \frac{1}{2} (2 \tilde{\boldsymbol{R}}^{(1)} - \tilde{\boldsymbol{R}}^{(2)}) \Delta \boldsymbol{\mu} \\ &+ \frac{3}{2 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} \right] [(\tilde{\boldsymbol{m}} \Delta \boldsymbol{\mu})^2 - (\Delta \boldsymbol{\mu})^2]. \end{aligned} \quad (97)$$

²¹ In einer neueren Arbeit bringt LABHART⁶ Beziehungen, die für den betrachteten Spezialfall zu der Gl. (II, 34), also bei Vernachlässigung der \boldsymbol{R} - und \boldsymbol{S} -Glieder, zu obiger Gl. (22) äquivalent sein sollen. Die Gl. (22) gilt für eine isolierte Absorptionsbande mit einer einheitlichen Übergangsmomentrichtung, aber für beliebige Winkel zwischen \boldsymbol{m} , $\boldsymbol{\mu}$ und $\Delta \boldsymbol{\mu}$. Die von LABHART angegebenen Beziehungen [Gl. (21) und Gl. (21')⁶] gelten für eine Überlagerung von drei Absorptionsbanden, deren Übergangsmomente senkrecht zueinander stehen müssen. Für einen Vergleich mit den Beziehungen von LABHART darf daher nicht Gl. (22), sondern muß die obige Gl. (91) mit $K=1, 2, 3$ verwendet werden. Bei Vernachlässigung der von $\boldsymbol{\alpha}$, \boldsymbol{R} und \boldsymbol{S} abhängigen Terme und unter den Voraussetzungen, daß das Übergangsmoment der einen der überlagernden Ban-

den $^1 \boldsymbol{m}$ parallel zu $\boldsymbol{\mu}$, der zweiten und dritten Bande $^2 \boldsymbol{m}$ bzw. $^3 \boldsymbol{m}$ senkrecht zu $\boldsymbol{\mu}$ und $^2 \boldsymbol{m}$ senkrecht zu $^3 \boldsymbol{m}$ ist (letzteres spielt allerdings nur in den von $\Delta \boldsymbol{\alpha}$ abhängigen Gliedern eine Rolle), werden die Beziehungen von LABHART mit der Gl. (91) mit Gl. (63) äquivalent. Dafür muß allerdings noch zusätzlich vorausgesetzt werden, daß auch die Veränderung $\Delta \boldsymbol{\mu}$ des Dipolmoments parallel zu $\boldsymbol{\mu}$ ist und $\Delta \boldsymbol{\mu}$ und $\Delta \boldsymbol{\alpha}$ für die drei zu den überlagerten Banden korrespondierenden Anregungszustände gleich sind. Demnach können, auch wenn die Vernachlässigungen in Kauf genommen werden, die Beziehungen von LABHART nur für ganz spezielle Bandenüberlagerungen verwendet werden, die diesen Voraussetzungen genügen, aber nicht im allgemeinen Fall, wie er z. B. in der Arbeit⁵ untersucht wurde.

Für den Spezialfall eines Moleküls mit $\boldsymbol{\mu}$ parallel zu $\Delta \boldsymbol{\mu}$ und der Überlagerung einer Bande mit ${}^1\mathbf{m}$ parallel zu $\boldsymbol{\mu}$ mit einer Bande mit ${}^2\mathbf{m}$ senkrecht zu $\boldsymbol{\mu}$ und den relativen Extinktionskoeffizienten ${}^1\varepsilon$ bzw. ${}^2\varepsilon$ wird nach Gl. (90)

$$\varepsilon = {}^1\varepsilon + {}^2\varepsilon \quad (98)$$

und nach Gl. (96) mit (81), (91) und (97)

$$\begin{aligned} \delta' f_e^{-2} = & \frac{1}{2} \frac{{}^2{}^1\varepsilon - {}^2\varepsilon}{\varepsilon} \beta^2 \mu^2 \\ & + \frac{3}{2\varepsilon} [\beta({}^1\varepsilon {}^1\alpha_m + {}^2\varepsilon {}^2\alpha_m - \varepsilon \bar{\alpha}) - {}^2\varepsilon \beta (2 {}^2\tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 2\tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \boldsymbol{\mu} - {}^1\varepsilon (2 {}^1S^{(1)} - 1S^{(2)}) - {}^2\varepsilon (2 {}^2S^{(1)} - 2S^{(2)})] \\ & - \frac{{}^2\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3}{2hc} \left(\frac{d \ln {}^2\varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a} [2\beta(\mu \Delta^2\mu) + 3\Delta\bar{\alpha} - \Delta^2\alpha_m + (2 {}^2\tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 2\tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \Delta^2\boldsymbol{\mu}] \\ & - \frac{{}^1\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3}{2hc} \left(\frac{d \ln {}^1\varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a} [3\Delta\bar{\alpha} - \Delta^1\alpha_m] - \frac{{}^2\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3}{h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln {}^2\varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a} + \left(\frac{d^2 \ln {}^2\varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}^2} \right)_{\bar{\nu}_a} \right] (\Delta^2\mu)^2. \end{aligned} \quad (99)$$

Die von $\boldsymbol{\alpha}$, $\Delta\boldsymbol{\alpha}$, \mathbf{R} und S abhängigen Glieder werden häufig in guter Näherung zu vernachlässigen sein, so daß nur noch das erste Glied, der erste Faktor im dritten Glied und das fünfte Glied wesentlich sind. Ist weiterhin die Veränderung des Dipolmoments $\Delta^2\mu$ bei der Anregung in der zweiten Bande (${}^2\mathbf{m}$ senkrecht zu $\boldsymbol{\mu}$) genügend klein, dann können auch die von $\Delta^2\mu$ abhängigen Glieder vernachlässigt werden und δ' wird näherungsweise ausschließlich durch

das erste Glied bestimmt. In diesem Falle kann bei Kenntnis von μ und f_e aus δ' das Verhältnis $(2 {}^1\varepsilon - {}^2\varepsilon)/\varepsilon$ bestimmt werden, und unter Verwendung von Gl. (98) kann ${}^1\varepsilon$ und ${}^2\varepsilon$ näherungsweise getrennt erhalten werden.

Ist $\Delta^2\mu$ groß, aber $\Delta^1\mu$ klein, dann kann es günstiger sein, von der Beziehung

$$\gamma' = \gamma f_e^2 = 5 L'_{\chi=0} - 3 L'_{\chi=54.7} \quad (100)$$

auszugehen. Für eine isolierte Bande wird nach den Gln. (63) bis (72)

$$\begin{aligned} \gamma' f_e^{-2} = & \frac{1}{3} \beta^2 [3(\tilde{\mathbf{m}}\boldsymbol{\mu})^2 - \mu^2] + \beta(\alpha_m - \bar{\alpha}) + \beta \tilde{\mathbf{R}}^{(2)} \boldsymbol{\mu} + S^{(2)} \\ & + \frac{1}{hc} \left(\frac{d \ln \varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a} [2\beta(\tilde{\mathbf{m}}\boldsymbol{\mu})(\tilde{\mathbf{m}}\Delta\boldsymbol{\mu}) + \Delta\alpha_m + \tilde{\mathbf{R}}^{(2)} \Delta\boldsymbol{\mu}] \\ & + \frac{1}{h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}^2} \right)_{\bar{\nu}_a} \right] [\tilde{\mathbf{m}}\Delta\boldsymbol{\mu}]^2. \end{aligned} \quad (101)$$

Bei einer Bandenüberlagerung folgt für die gleichen Bedingungen, die für Gl. (99) vorausgesetzt wurden:

$$\begin{aligned} \gamma' f_e^{-2} = & \frac{1}{3} \frac{{}^2{}^1\varepsilon - {}^2\varepsilon}{\varepsilon} \beta^2 \mu^2 \\ & + \frac{1}{\varepsilon} [\beta({}^1\varepsilon {}^1\alpha_m + {}^2\varepsilon {}^2\alpha_m - \varepsilon \bar{\alpha}) + \beta({}^1\varepsilon {}^1\tilde{\mathbf{R}}^{(2)} + {}^2\varepsilon {}^2\tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \boldsymbol{\mu} + {}^1\varepsilon {}^1S^{(2)} + {}^2\varepsilon {}^2S^{(2)}] \\ & + \frac{{}^1\varepsilon}{\varepsilon} \frac{1}{hc} \left(\frac{d \ln {}^1\varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a} [2\beta(\mu \Delta^1\mu) + \Delta^1\alpha_m + {}^1\tilde{\mathbf{R}}^{(2)} \Delta^1\boldsymbol{\mu}] \\ & + \frac{{}^2\varepsilon}{\varepsilon} \frac{1}{hc} \left(\frac{d \ln {}^2\varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a} [\Delta^2\alpha_m + {}^2\tilde{\mathbf{R}}^{(2)} \Delta^2\boldsymbol{\mu}] \\ & + \frac{{}^1\varepsilon}{\varepsilon} \frac{1}{h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln {}^1\varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}} \right)_{\bar{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln {}^1\varepsilon/\bar{\nu}}{d\bar{\nu}^2} \right)_{\bar{\nu}_a} \right] (\Delta^1\mu)^2. \end{aligned} \quad (102)$$

In Gl. (102) können die von $\boldsymbol{\alpha}$, $\Delta\boldsymbol{\alpha}$, \mathbf{R} und S abhängigen Glieder häufig ebenfalls in guter Näherung vernachlässigt werden. Ist weiterhin die Veränderung des Dipolmoments $\Delta^1\mu$ bei der Anregung in der ersten Bande (${}^1\mathbf{m}$ parallel zu $\boldsymbol{\mu}$) genügend klein, dann kann aus γ' ganz analog wie vorher aus δ' der Wert von $(2 {}^1\varepsilon - {}^2\varepsilon)/\varepsilon$ und mit Gl. (98)

${}^1\varepsilon$ und ${}^2\varepsilon$ näherungsweise getrennt ermittelt werden.

Unbedingt erforderlich für die Anwendung von Gl. (99) ist aber, daß $\Delta^2\mu$ bzw. für Gl. (102), daß $\Delta^1\mu$ hinreichend klein ist, andernfalls kann die Methode zu falschen Schlüssen führen. Diese Voraussetzung kann im allgemeinen aber nicht leicht geprüft werden; daher bedürfen die Ergebnisse dieser

Auswertemethode bei Bandenüberlagerung einer kritischen Diskussion. Eine Bestätigung ist möglich, wenn sowohl $\Delta^2\mu$ als auch $\Delta^1\mu$ klein ist und die Auswertung von δ' nach Gl. (99) und von γ' nach Gl. (102) zum gleichen Ergebnis führt.

Die von LABHART⁴ nach dieser Methode untersuchten Verbindungen besitzen alle mindestens näherungsweise die Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} . Wenn weiterhin die Veränderungen $\Delta^2\mu$ der Dipolmomente (bei Anregung in eine Bande mit 2m senkrecht zu μ) klein genug sind und auch die von α , $\Delta\alpha$, R und S abhängigen Glieder vernachlässigt werden können, darf die oben dargestellte Methode zur Bandenseparierung verwendet werden. Bei den ausführlich gebrachten experimentellen Beispielen

dürften diese Bedingungen erfüllt sein, so daß die durch die Separierung erhaltenen Banden tatsächlich existieren werden. Allerdings könnte in 1,8-Dichloranthrachinon die Zunahme von δ im Bereich bei $28\,000\text{ cm}^{-1}$ durch das dritte Glied in Gl. (99) verursacht sein, wenn $\Delta^2\mu$ für die Bande bei ca. $30\,000\text{ cm}^{-1}$ (2m senkrecht zu μ) negativ ist. In diesem Falle wäre die Bande bei ca. $29\,000\text{ cm}^{-1}$ (mit 1m parallel zu μ) nur vorgetäuscht. Eine Aussage über das Vorzeichen von $\Delta^2\mu$ ist auf Grund der veröffentlichten Daten aber nicht möglich.

Herrn Prof. G. BRIGLEB und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Schwingungsspektrum des hexagonalen Lanthanäthylsulfats $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

H. P. GESERICH *, K. H. HELLWEGE und G. SCHAACK

Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **20 a**, 289—296 [1965]; eingegangen am 20. November 1964)

Infrared reflection spectra and RAMAN-spectra of single crystals of $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ have been studied between 400 cm^{-1} and 4000 cm^{-1} at 90°K and at 300°K , using polarized radiation. Frequencies and symmetry species of the active vibrational modes ($f=0$) have been determined.

The observed transitions are assigned to internal and external vibrations of the water of crystallization and to internal vibrations of the ethylsulfate ion. The orientation of the water dipoles surrounding the rare earth ion, which cannot be determined by X-ray methods, is derived from the RAMAN-spectra of the crystalline water.

Die Deutung des Absorptionsspektrums eines kristallinen Salzes einer Seltenen Erde (SE) im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich wird häufig erschwert durch das Auftreten von „Schwingungslinien“, die als Kombinationen von elektronischen Übergängen innerhalb der 4f-Schale des SE-Ions und Änderungen des Schwingungszustandes der das SE-Ion umgebenden Hydrathülle oder eines Molekelkomplexes oder des Gitters gedeutet werden müssen. Derartige Schwingungslinien wurden erstmals von JOOS und EWALD¹ erkannt und seither in einer Reihe von Arbeiten anderer Autoren analysiert. Für eine sichere Deutung einer beobachteten Absorptionslinie ist demnach die Kenntnis von Lage und Symmetrie-

typ der Schwingungsterme des Kristalls notwendig. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Ergebnisse einer Untersuchung dieser Terme im Lanthanäthylsulfat (vgl.²) für Werte $f=0$ der Ausbreitungsvektoren der Kristallschwingungen.

Die isomorphe Reihe der hochsymmetrischen Äthylsulfate der SE stellt eine für die Bestimmung der Zustände der dreiwertigen Ionen dieser Elemente sehr wichtige Verbindungsgruppe dar. Die optischen, magnetischen und kalorischen Eigenschaften dieser Salze sind in zahlreichen Arbeiten eingehend untersucht. Die niedrig liegenden Frequenzen der äußeren Gitterschwingungen sind aus dem im optischen Absorptionsspektrum des Praseodym-, Neodym- und

* Jetzt Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe.

¹ G. JOOS u. H. EWALD, Naturwiss. **25**, 636 [1937]. — H. EWALD, Ann. Phys., Lpz. **34**, 209 [1939].

² H. G. HÄFELE, Z. Phys. **148**, 262 [1957].