

# Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Elektronenbanden und die chemisch-physikalischen Grundlagen

W. LIPTAY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforschg. 20 a, 1441—1471 [1965]; eingegangen am 1. Juni 1965)

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl der Absorption und Emission wird wesentlich durch Polarisations- und Dispersionswechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen bestimmt, soweit spezifische Wechselwirkungen wie z. B. Bildung von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen oder Wasserstoffbrückenassoziaten ausgeschlossen werden können. Die Polarisations- und Dispersionswechselwirkungen werden ausführlich untersucht. Die Mediumigenschaften der Lösungsmittel werden durch Funktionen der Dielektrizitätskonstanten und der Brechungsindizes approximiert. Die klassische Behandlung der Polarisationswechselwirkungen unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls führt zu Gleichungen, die zeigen, daß der Polarisationsanteil der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption (Emission) im allgemeinen durch das Dipolmoment im Grundzustand (Anregungszustand) und durch die Veränderung des Dipolmoments bei der Anregung (Emission) wesentlich bestimmt wird. Die quantenmechanische Behandlung des Problems ergibt Gleichungen, die mit den klassischen gliedweise identisch sind, nur wird zusätzlich eine explizite Gleichung für die Lösungsmittelabhängigkeit durch Dispersionswechselwirkungen erhalten. Es wird gezeigt, daß die Dispersionswechselwirkungen immer zu einer Rotverschiebung der Absorption und Emission in einer Lösung relativ zur Gasphase führen müssen und daß die Verschiebung als Summe von zwei Gliedern dargestellt werden kann, wobei eines der Glieder im wesentlichen von den Energieniveaus des gelösten Moleküls und das zweite Glied zusätzlich von der Intensität der Bande abhängig ist. Nach einigen Anwendungsbeispielen wird das Problem der Solvatochromie der Farbstoffe vom Typ der Merocyanine behandelt.

Vergleicht man das Absorptions- oder Emissionspektrum einer Substanz in der Gasphase mit dem Spektrum in einer Lösung, dann kann eine Veränderung der Lage, der Intensität und der Form der Banden beobachtet werden; die Veränderungen sind vom Lösungsmittel abhängig. Schon sehr früh wurde versucht, eine Korrelation zwischen diesen Lösungsmittelleffekten und anderen Eigenschaften der Lösungsmittel zu finden<sup>1-3</sup>. Eine Zusammenstellung der älteren Arbeiten wurde von SHEPPARD<sup>4</sup> gegeben; viele experimentelle Ergebnisse über die Solvatochromie von Farbstoffen sind in einer Veröffentlichung von DIMROTH<sup>5</sup> aufgeführt.

Ein Maß für die Lage, die Intensität und die Form der Absorptionsbanden ist der Extinktionskoeffizient  $\epsilon(\tilde{\nu}_a)$  der Verbindung, betrachtet als Funktion der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_a$  der Absorption. Der Extinktionskoeffizient kann aus der Extinktion  $E$  bzw. der optischen Dichte  $D$  eines Gases oder einer Lösung bestimmt werden:

$$D(\tilde{\nu}_a) = (1/s) E(\tilde{\nu}_a) = (1/s) \log(I_0/I) \\ = \epsilon_0 c_0 + \epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots \quad (1)$$

$I_0$  ist die Intensität des eintretenden Lichtes,  $I$  die Intensität des nach Durchdringung einer Schichtdicke  $s$  austretenden Lichtes.  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$  sind die dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten der Komponenten 0, 1, 2,  $\dots$ , die im Gas bzw. in der Lösung mit den Konzentrationen  $c_0, c_1, c_2, \dots$  (in mol/l) vorliegen sollen. Die Größen  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$  sind vom Lösungsmittel abhängig, in hinreichend verdünnten Lösungen aber von der Konzentration unabhängig.

Der Extinktionskoeffizient einer reinen Substanz (Index 1) in einer Lösung ist im allgemeinen definiert durch

$$(D - \epsilon_0 c_0)/c_1 = \epsilon_1^*, \quad (2)$$

wobei sich der Index 0 auf das Lösungsmittel beziehen soll. Der Stern deutet an, daß die Definitionen (1) und (2) für  $\epsilon_1$  bzw.  $\epsilon_1^*$  nicht identisch sind. Der durch Gl. (1) definierte Extinktionskoeffizient  $\epsilon_1$  bezieht sich auf ein bestimmtes Molekül. In der Lösung einer reinen Substanz, die vor der Lösung aus identischen Molekülen besteht, können in der Lö-

\* Vorgetragen im 2. internationalen Farbensymposium in Schloß Elmau, Bayern, April 1964.

<sup>1</sup> A. KUNDT, Ann. Phys. Chem. 4, 34 [1878].

<sup>2</sup> H. KAUFFMANN u. A. BEISWENGER, Z. Phys. Chem. A 50, 350 [1904].

<sup>3</sup> G. SCHEIBE, E. FELGOR u. G. ROSSLER, Chem. Ber. 60, 1406 [1927].

<sup>4</sup> S. E. SHEPPARD, Rev. Mod. Phys. 14, 303 [1942].

<sup>5</sup> K. DIMROTH, Sitzber. Ges. Beförderung ges. Naturwiss. Marburg 76, Heft 3, 3 [1953].



sung die Moleküle in zwei oder mehreren verschiedenen Formen vorliegen, wobei jede dieser Formen im Sinne der Gl. (1) einer bestimmten Molekülart entspricht. So können in der Lösung eines Stoffes, der in zwei tautomeren Formen existieren kann, z. B. Keto- und Enolform, beide Isomere nebeneinander vorliegen. Die durch Gl. (1) definierten Extinktionskoeffizienten sind dann der Extinktionskoeffizient des Ketons (Index 1) und der des Enols (Index 2), welche jeweils für das spezielle Molekül charakteristisch sind. Der durch Gl. (2) definierte Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_1^*$  ist ein Mittelwert, der von  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  und vom Verhältnis der Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  abhängig ist. Im thermischen Gleichgewicht wird das Verhältnis von  $c_1$  und  $c_2$  durch die Konstante des Tautomeriegleichgewichts bestimmt. Daher wird  $\varepsilon_1^*$  für hinreichend verdünnte Lösungen ebenfalls konzentrationsunabhängig. Jedoch werden alle äußeren Veränderungen, die auf den Betrag der Gleichgewichtskonstante Einfluß haben, z. B. eine Temperaturänderung, eine Veränderung von  $\varepsilon_1^*$  verursachen. Die Gleichgewichtskonstante kann stark vom Lösungsmittel abhängig sein. In der Lösungsmittelabhängigkeit von  $\varepsilon_1^*$  überlagert sich also der Effekt der Lösungsmittelabhängigkeit von  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  und von der Gleichgewichtskonstante. Die Veränderung von  $\varepsilon_1^*$  kann bei Verwendung der Gl. (1) häufig direkt zur quantitativen Bestimmung des Gleichgewichts ausgewertet werden. Für eine Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption im engeren Sinne, d. h. der Absorption eines bestimmten Moleküls, darf aber nicht die Abhängigkeit von  $\varepsilon_1^*$ , sondern muß die von  $\varepsilon_1$  bzw.  $\varepsilon_2$  betrachtet werden. Analoges gilt im Falle einer Konfigurationsisomerie, z. B. Allopolar-Isomerie<sup>6, 7</sup> oder Valenztautomerie<sup>8</sup>.

Ähnliche Verhältnisse liegen vor, wenn das betrachtete Molekül in einer Lösung auf irgendeine Art dissoziieren oder assoziieren kann. In diesen Fällen wird häufig eine Konzentrationsabhängigkeit von  $\varepsilon_1^*$  zu beobachten sein, die bei Verwendung der Gl. (1) Rückschlüsse auf die vorliegenden Gleichgewichte ermöglichen kann<sup>9, 10</sup>.

Ein gelöstes Molekül kann mit einem oder mehreren der Lösungsmittelmoleküle ein neues Molekül mit einer bestimmten stöchiometrischen Zusammensetzung liefern, wobei eine chemische Reaktion im üblichen Sinne stattfinden kann oder sich stärker oder schwächer gebundene Aggregate bilden können, wie Durchdringungskomplexe<sup>9, 10</sup>, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe<sup>11</sup> oder Assoziate durch Wasserstoff-Brückenbindungen<sup>12</sup>. In hinreichend verdünnten Lösungen ist  $\varepsilon_1^*$  im allgemeinen wieder von der Konzentration unabhängig, jedoch muß der Wert in keiner Weise mehr für das ursprüngliche Molekül charakteristisch sein, sondern ist — bei vollständigem Umsatz — gleich dem Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_2$  des neu gebildeten Moleküls oder — bei nicht vollständigem Umsatz — ein Mittelwert von  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$ . Im Falle von schwachen Bindungen zwischen dem gelösten Molekül und den Lösungsmittelmolekülen, also von schwachen Wechselwirkungen, bleibt das Spektrum des gelösten Moleküls auch in den neuen Aggregaten häufig im wesentlichen erhalten, nur können charakteristische neue Banden auftreten, z. B. die Elektronenüberführungsbanden in den Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen<sup>11</sup>, oder es können bestimmte Banden verschoben sein, z. B. die  $n \rightarrow \pi^*$ -Banden in Wasserstoff-Brückenassoziaten (l. c.<sup>13–16</sup>). Die Veränderungen von  $\varepsilon_1^*$  in den verschiedenen Lösungsmitteln können in diesen Fällen wertvolle Aufschlüsse über die in verschiedenen Lösungsmitteln stattfindenden Reaktionen vermitteln. Eine Bestimmung der Gleichgewichte ist häufig möglich, wenn die spektrophotometrische Untersuchung in einem „inerten“ Lösungsmittel durchgeführt wird, d. h. in einem Lösungsmittel, das mit keinem der Reaktionspartner in Reaktion tritt (oder nur schwächere Assoziate bildet), denn dann steht die Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion als weitere Variable zur Verfügung, und eine quantitative Auswertung kann unter Verwendung der Gl. (1) durchgeführt werden<sup>9–11, 17</sup>.

Ein durch Absorption eines Photons angeregtes Molekül kann die Anregungsenergie strahlungslos

<sup>6</sup> L. G. S. BROOKER, Proc. 14. Intern. Congr. Pure Appl. Chem., 229 [1955].

<sup>7</sup> S. HÜNIG u. H. SCHWARZ, Ann. Chem. **599**, 131 [1956].

<sup>8</sup> R. HUISGEN u. F. MIETZSCH, Angew. Chem. **76**, 36 [1964].

<sup>9</sup> F. J. C. ROSSOTTI u. H. ROSSOTTI, The Determination of Stability Constants, McGraw-Hill Book Co., New York 1961.

<sup>10</sup> H. L. SCHLÄFER, Komplexbildung in Lösung, Springer-Verlag, Berlin 1961.

<sup>11</sup> G. BRIEGLEB, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961.

<sup>12</sup> G. C. PIMENTEL u. A. L. McCLELLAN, The Hydrogen Bond, Freeman & Co., San Francisco 1960.

<sup>13</sup> M. KASHA, Discussions Faraday Soc. **9**, 14 [1950].

<sup>14</sup> H. McCONNELL, J. Chem. Phys. **20**, 700 [1952].

<sup>15</sup> G. J. BREALEY u. M. KASHA, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4462 [1955].

<sup>16</sup> G. C. PIMENTAL, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3323 [1957].

<sup>17</sup> W. LIPTAY, Z. Elektrochem. **65**, 375 [1961].

an die Umgebung abgeben (Löschung) oder unter Emission eines Photons in den Grundzustand zurückkehren<sup>18, 19</sup>. Über die Emission eines Moleküls im Gaszustand bzw. in einer Lösung können ganz analoge Betrachtungen wie über die Absorption angestellt werden. Die im allgemeinen beobachtete Lumineszenzintensität hängt von zwei Einzelprozessen – Absorption und Emission – ab, und daher werden die zu erwartenden Lösungsmittelleffekte noch etwas komplizierter. Das Molekül muß zuerst angeregt werden; dafür gilt genau das für die Absorption Ausgeführte. Können in der Lösung irgendwelche Gleichgewichte unter Beteiligung des gelösten Moleküls vorliegen, dann werden die Gleichgewichtskonstanten im Grund- und Anregungszustand im allgemeinen verschieden sein. Bei hinreichend großer Lebensdauer des Anregungszustands wird daher die Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen möglichen Formen anders als im Grundzustand sein<sup>20–22a</sup>. Ist nur eine der Molekülararten zur Emission befähigt, dann ist die Emissionsbande für diese spezielle Molekülarart charakteristisch; können aber mehrere Arten emittieren, dann ist die beobachtete Emission eine Überlagerung und im wesentlichen nur für das vorliegende Gleichgewicht charakteristisch. Die Intensität der Emission ist in allen Fällen von mehreren Faktoren abhängig (Absorption, Löschung, Verteilung auf mehrere Molekülararten) und hängt daher auf recht komplizierte Weise vom Lösungsmittel ab<sup>23, 24</sup>.

Unter der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption oder Emission eines Moleküls im engeren Sinne wollen wir nur die Veränderungen verstehen, die bei einem Vergleich der Extinktionskoeffizienten, definiert durch Gl. (1), bzw. der Emissionsbanden *von identischen Molekülen* beobachtet werden können. Die identischen gelösten Moleküle werden durch GM, die Lösungsmittelmoleküle durch LMM abgekürzt. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl der Absorption bzw. Emission der GM wird durch die

Veränderung der *Energie des Systems GM plus umgebende LMM* gegenüber der Energie eines freien Moleküls bewirkt. Die Energieänderung kann im Grund- und Anregungszustand verschieden sein; als Folge davon wird die Anregungsenergie, die gleich der Differenz zwischen der Energie eines bestimmten Anregungszustands und der eines bestimmten Grundzustands ist, für ein Molekül von seiner Umgebung, also vom Lösungsmittel abhängen. Die Energie des Systems GM plus umgebende LMM wird vor allem durch Dispersionswechselwirkungen und durch klassische elektrostatische Wechselwirkungen bestimmt, die im folgenden näher untersucht werden sollen.

Findet keine wesentliche Überlappung der Elektronendichten des GM (im Grund- und Anregungszustand) mit den Elektronendichten der umgebenden LMM statt und ist die geometrische Ausdehnung des GM (Elektronenkonfiguration) im Anregungszustand nicht wesentlich von der des Grundzustands verschieden, dann ist die Behandlung der Dispersions- und der klassischen elektrostatischen Wechselwirkungen als Ursache für die Lösungsmittelabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten bzw. der Emissionsbanden in erster Näherung ausreichend. Die beiden Bedingungen dürften für organische Moleküle im allgemeinen hinreichend gut erfüllt sein, besonders soweit Übergänge im sichtbaren und gewöhnlichen UV-Gebiet betrachtet werden<sup>25, 26</sup>. Ausgenommen sind u. a. solche GM, die mit LMM Stoßkomplexe bilden können, in welchen eine stärkere Überlappung der Elektronendichten anzunehmen ist und die im allgemeinen eine charakteristische Elektronenüberführungsbande besitzen<sup>27, 28</sup>. Eine starke Überlappung der Elektronendichten zwischen GM und LMM ist weiterhin bei Verbindungen anzunehmen, die eine Ladungsübertragungsbande zum Lösungsmittel besitzen, z. B. Halogenidionen<sup>29–31</sup>; für solche GM wird die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption durch Dispersions- und klassische elek-

<sup>18</sup> P. PRINGSHEIM, *Fluorescence and Phosphorescence*, Interscience Publishers, New York 1949.

<sup>19</sup> TH. FÖRSTER, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.

<sup>20</sup> TH. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.* **54**, 42, 531 [1950].

<sup>21</sup> A. WELLER, *Z. Elektrochem.* **56**, 662 [1952].

<sup>22</sup> E. DÖLLER u. TH. FÖRSTER, *Z. Phys. Chem., N.F.* **34**, 132 [1962].

<sup>22a</sup> J. B. BIRKS, D. J. DYSON u. I. H. MUNRO, *Proc. Roy. Soc., London A* **275**, 575 [1963].

<sup>23</sup> E. LIPPERT, W. LÜDER u. F. MOLL, *Spectrochim. Acta* **10**, 858 [1959].

<sup>24</sup> E. LIPPERT, W. LÜDER u. H. BOOS, *Advan. Mol. Spectroscopy*, New York 1962, p. 443.

<sup>25</sup> B. VODAR, *Proc. Roy. Soc. London A* **255**, 44 [1960].

<sup>26</sup> C. A. COULSON, *Proc. Roy. Soc. London A* **255**, 69 [1960].

<sup>27</sup> R. S. MULLIKEN, *Rec. Trav. Chim.* **75**, 845 [1956].

<sup>28</sup> L. E. ORGEL u. R. S. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4839 [1957].

<sup>29</sup> R. PLATZMAN u. J. FRANCK, *Z. Phys.* **138**, 411 [1954].

<sup>30</sup> J. JORTNER, *Mol. Phys.* **5**, 257 [1962].

<sup>31</sup> I. BURAK u. A. TREININ, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 1490 [1963].



trostatische Wechselwirkungen nicht erfaßt. Eine wesentliche Vergrößerung der geometrischen Ausdehnung beim Übergang zwischen zwei Zuständen, d. h. des Bereichs, in welchem die Elektronendichte merklich von Null verschieden ist, ohne aber zu wesentlicher Überlappung mit den Elektronendichten benachbarter LMM zu führen, würde bei der Absorption eine zusätzliche Blauverschiebung und bei der Emission eine Rotverschiebung bewirken, die der Verschiebung durch Dispersions- und elektrostatische Wechselwirkungen überlagert ist.

Über die Beeinflussung von Elektronenbanden durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen GM und LMM liegen bisher fünf detaillierte Arbeiten vor; einige gehen von einer quantenmechanischen Störungsrechnung aus<sup>32-34</sup>, in den anderen wird das Problem auf klassisch-elektrostatischer Grundlage behandelt<sup>35, 36</sup>. Allen Untersuchungen liegt das gleiche Modell zugrunde, und das effektive elektrische Feld am Ort des GM wird durch das ONSAGERsche Reaktionsfeld<sup>37</sup> approximiert. Da keine dieser Veröffentlichungen ganz übereinstimmende Endgleichungen aufweisen, war es notwendig, das Problem noch einmal zu behandeln. In den nächsten Abschnitten wird zuerst die Wechselwirkung eines neutralen gelösten Moleküls mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen auf klassischer Basis behandelt. Die nachfolgende quantenmechanische Behandlung zeigt, daß die Methode der Störungsrechnung zu einem gliedweise identischen Ergebnis wie die klassische Rechnung führt, nur wird zusätzlich eine explizite Gleichung für die Dispersionswechselwirkung erhalten. Es wird gezeigt, daß die Dispersionswechselwirkungen immer zu Übergängen (Absorption und Emission) mit kleineren Wellenzahlen als die im freien Molekül führen müssen (Rotverschiebung); weiterhin wird eine auswertbare approximierte Gleichung abgeleitet. Im nachfolgenden Abschnitt werden die bekannten Veröffentlichungen diskutiert. Nach einigen Anwendungsbeispielen wird auf das Problem der Solvatochromie der Farbstoffe vom Typ der Merocyanine eingegangen.

<sup>32</sup> Y. OOSHIMA, J. Phys. Soc. Japan **9**, 594 [1954].

<sup>33</sup> E. G. McRAE, J. Phys. Chem. **61**, 562 [1957].

<sup>34</sup> L. BILOT u. A. KAWSKI, Z. Naturforsch. **17a**, 621 [1962].

<sup>35</sup> E. LIPPERT, Z. Elektrochem. **61**, 962 [1957].

<sup>36</sup> N. G. BAKHSHEV, Opt. Spectr. USSR **10**, 379 [1961].

<sup>37</sup> L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

<sup>38</sup>  $\alpha$  ist ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe;  $\mu$ ,  $F$  sind Spaltenvektoren und  $\hat{\mu}$ ,  $\hat{F}$  sind Zeilenvektoren. Es wird also z. B.  $\hat{\mu}\mu$  ein Skalar und  $\mu\mu$  ein Tensor zweiter Stufe.

## I. Klassische Behandlung der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption und Emission eines Moleküls

### 1. Energie eines Moleküls in einer Lösung im Gleichgewichtszustand mit seiner Umgebung

Das betrachtete neutrale Molekül im Elektronengrundzustand soll im freien Zustand die Energie  $E_g^0$ , ein permanentes elektrisches Dipolmoment  $\mu_g$  und die Polarisierbarkeit  $\alpha_g$  besitzen. Das Lösungsmittel wird als isotropes, homogenes dielektrisches Kontinuum betrachtet. In einem Gleichgewichtszustand soll für das ganze vom Lösungsmittel erfüllte Volumen gelten  $D = \epsilon_{DK} F$  ( $D$  = dielektrische Verschiebung,  $F$  = elektrische Feldstärke,  $\epsilon_{DK}$  = Dielektrizitätskonstante (DK)). Es werden also insbesondere Sättigungseffekte der dielektrischen Polarisation ausgeschlossen.

Das betrachtete Molekül soll sich in einem Hohlraum, über dessen Form vorerst noch keine Annahmen gemacht werden, im homogenen Dielektrikum befinden. Die Lösungen seien so verdünnt, daß eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen vernachlässigt werden kann.

Der Energieumsatz bei der Lösung eines Moleküls (aus dem freien Zustand) kann in zwei Anteile zerlegt werden: (1) Im Lösungsmittel wird ein Hohlraum gebildet, in welchen das Molekül eingebracht werden soll. Dafür muß eine Energie  $E_{Lg}$  aufgewandt werden. (2) Das Molekül wird in den Hohlraum gebracht. Dabei wird die Energie des Systems verringert (a) durch Dispersionswechselwirkungen um  $E_{Dg}$ , (b) durch Wechselwirkung des Dipols  $\mu_g$  mit dem umgebenden Dielektrikum.

Die Wechselwirkungsenergie des Dipols mit der Umgebung wird durch das gesamte Dipolmoment  $\mu_g'$  (permanentes plus induziertes Moment) des GM bestimmt. Es ist<sup>38</sup>

$$\mu_g' = \mu_g + \alpha_g F_{Rg}. \quad (3)$$

$F_{Rg}$  ist das effektive Feld im Hohlraum und wird, wenn dieses Feld nur durch das Dipolmoment selbst verursacht ist, als Reaktionsfeld bezeichnet<sup>37</sup>. Das Reaktionsfeld ist

$$F_{Rg} = f \mu_g'. \quad (4)$$

Die positive Größe  $f$  hängt von der DK des Lösungsmittels, von der Form und Größe des Hohlraums und von der detaillierten Ladungsverteilung, welche das Dipolmoment  $\mu_g$  verursacht, ab und wird in



I. 4 ausführlicher behandelt. Mit (4) wird (3)

$$\mu_g' = (1 - f\alpha_g)^{-1} \mu_g \quad (5)$$

und 
$$\mathbf{F}_{Rg} = f(1 - f\alpha_g)^{-1} \mu_g. \quad (6)$$

Die Arbeit  $W_g$ , die infolge der Wechselwirkung des Dipols  $\mu_g$  mit dem Dielektrikum frei wird, kann in zwei Anteile zerlegt werden. Es ist zuerst eine Arbeit  $\tilde{\mu}_g' \mathbf{F}_{Rg}/2$  erforderlich, um das umgebende Dielektrikum so zu polarisieren, daß im Hohlraum das Feld  $\mathbf{F}_{Rg}$  vorliegt<sup>39</sup>. Dann wird beim Hereinbringen des Moleküls infolge der Wechselwirkung des Dipols  $\mu_g'$  mit dem Feld  $\mathbf{F}_{Rg}$  eine Arbeit frei:  $-\tilde{\mu}_g' \mathbf{F}_{Rg} - \tilde{\mathbf{F}}_{Rg} \alpha_g \mathbf{F}_{Rg}/2$ . Insgesamt wird also bei Verwendung von (5) und (6)

$$\begin{aligned} W_g &= \frac{1}{2} \tilde{\mu}_g' \mathbf{F}_{Rg} - \tilde{\mu}_g' \mathbf{F}_{Rg} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_{Rg} \alpha_g \mathbf{F}_{Rg} \\ &= -\frac{1}{2} f \tilde{\mu}_g (1 - f\alpha_g)^{-1} \mu_g. \end{aligned} \quad (7)$$

Mit der Polarisation des Mediums ist eine Entropieänderung gekoppelt<sup>39</sup>:

$$\begin{aligned} \Delta S_g &= f_s \tilde{\mu}_g' \mu_g' (d\varepsilon_{DK}/dT) \\ &= f_s \tilde{\mu}_g (1 - f\alpha_g)^{-2} \mu_g (d\varepsilon_{DK}/dT). \end{aligned} \quad (8)$$

Die positive Größe  $f_s$  hängt von der DK des Lösungsmittels und der Form und Größe des Hohlraums ab (vgl. I. 4).  $d\varepsilon_{DK}/dT$  ist immer negativ und damit auch  $\Delta S_g$ .

Die Energie (= Enthalpie) eines Moleküls in einer Lösung ist also im Gleichgewichtszustand mit seiner Umgebung

$$\begin{aligned} E_g &= E_g^\circ + E_{Lg} + E_{Dg} - \frac{1}{2} f \tilde{\mu}_g (1 - f\alpha_g)^{-1} \mu_g \\ &\quad + f_s \tilde{\mu}_g (1 - f\alpha_g)^{-2} \mu_g T (d\varepsilon_{DK}/dT). \end{aligned} \quad (9)$$

Die mit dem Lösungsvorgang gekoppelte Energieänderung ( $E_g - E_g^\circ$ ) kann formal dem gelösten Molekül zugeordnet werden; tatsächlich ist aber das gesamte System GM plus umgebende LMM an der Energieänderung beteiligt. Nur in diesem Sinne soll der Ausdruck Energie eines Moleküls in einer Lösung verstanden werden.

## 2. Energie eines Moleküls in einer Lösung im FRANCK-CONDON-Anregungszustand

Bei der Elektronenanregung eines Moleküls in einer Lösung wird nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip nur die Elektronenkonfiguration des Moleküls und der Umgebung verändert, die Kernkonfiguration bleibt dagegen erhalten. Der Endzustand des

Elektronenanregungsvorgangs wird als FRANCK-CONDON(FC)-Zustand bezeichnet. Es soll jetzt die Energie eines Moleküls im FC-Anregungszustand berechnet werden. Dazu betrachten wir zuerst noch einmal den Grundzustand im Gleichgewicht mit der Umgebung.

Das auf das GM im Grundzustand wirkende elektrische Feld  $\mathbf{F}_{Rg}$  kann in zwei Anteile zerlegt werden. Der eine Anteil  $\mathbf{F}_{REg}$  wird durch die Elektronenverschiebungspolarisation im Medium verursacht und ist analog zu (4)

$$\mathbf{F}_{REg} = f' \mu_g' = f' (1 - f\alpha_g)^{-1} \mu_g. \quad (10)$$

Die positive Größe  $f'$  hängt vom Brechungsindex des Lösungsmittels und sonst wie  $f$  von Eigenschaften des GM ab (vgl. I. 4). Der andere Anteil  $\mathbf{F}_{ROg}$  von  $\mathbf{F}_{Rg}$  hängt von der Orientierungs- und Atompolarisation des umgebenden Mediums ab und muß nach (4) und (10) sein

$$\mathbf{F}_{ROg} = \mathbf{F}_{Rg} - \mathbf{F}_{REg} = (f - f') (1 - f\alpha_g)^{-1} \mu_g. \quad (11)$$

Weiterhin kann die Arbeit, die aufzuwenden ist, um die Polarisation im Medium zu erzeugen, welche das Feld  $\mathbf{F}_{Rg}$  verursacht, in zwei Anteile zerlegt werden, die zum Feld  $\mathbf{F}_{ROg}$  bzw.  $\mathbf{F}_{REg}$  korrespondieren. Die Arbeit, um die Polarisation im Medium zu erzeugen, welche  $\mathbf{F}_{ROg}$  verursacht, ist

$$W_{POg} = \frac{1}{2} \tilde{\mu}_g' \mathbf{F}_{ROg} = \frac{1}{2} (f - f') \tilde{\mu}_g (1 - f\alpha_g)^{-2} \mu_g. \quad (12)$$

Die Arbeit, um die Polarisation im Medium zu erzeugen, welche  $\mathbf{F}_{REg}$  verursacht, ist

$$W_{PEg} = \frac{1}{2} \tilde{\mu}_g' \mathbf{F}_{REg} = \frac{1}{2} f' \tilde{\mu}_g (1 - f\alpha_g)^{-2} \mu_g. \quad (13)$$

Die Energie eines freien Moleküls im betrachteten Anregungszustand sei  $E_a^\circ$ , das permanente Dipolmoment im FC-Anregungszustand sei  $\mu_a$  und die Polarisierbarkeit  $\alpha_a$ . Im FC-Anregungszustand ist die Kernkonfiguration gegenüber dem Grundzustand in der Gleichgewichtskonfiguration unverändert, also wird der Anteil  $\mathbf{F}_{ROg}$  des Reaktionsfeldes im FC-Anregungszustand gleich dem im Grundzustand sein. Weiterhin müssen der Arbeitsaufwand  $W_{POg}$ , der durch Entropieeffekte bedingte Term in (9) und die Lochbildungsarbeit  $E_{Lg}$  im Grund- und FC-Anregungszustand gleich sein.

Das gesamte Dipolmoment im FC-Anregungszustand ist

$$\mu_a' = \mu_a + \alpha_a \mathbf{F}_{Ra}^{FC} \quad (14)$$

und das Reaktionsfeld

$$\mathbf{F}_{Ra}^{FC} = \mathbf{F}_{ROg} + \mathbf{F}_{REa}^{FC}. \quad (15)$$

<sup>39</sup> C. J. F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarisation, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1952.

Analog zu (10) wird

$$\mathbf{F}_{\text{REa}}^{\text{FC}} = f' \boldsymbol{\mu}_a'. \quad (16)$$

Mit (11), (14) und (16) wird (15) zu

$$\mathbf{F}_{\text{Ra}}^{\text{FC}} = (f-f')(\mathbf{1}-f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1}(\mathbf{1}-f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\boldsymbol{\mu}_g + f'(\mathbf{1}-f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1}\boldsymbol{\mu}_a, \quad (17)$$

und mit (17) folgt aus (14)

$$\boldsymbol{\mu}_a' = (\mathbf{1}-f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1}\boldsymbol{\mu}_a + (f-f')(\mathbf{1}-f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1}(\mathbf{1}-f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\boldsymbol{\alpha}_a\boldsymbol{\mu}_g. \quad (18)$$

Die Arbeit, um die Polarisation im Medium zu erzeugen, welche  $\mathbf{F}_{\text{REa}}^{\text{FC}}$  verursacht, ist analog zu (13)

$$\mathcal{W}_{\text{PEa}}^{\text{FC}} = \frac{1}{2} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a' \mathbf{F}_{\text{REa}}^{\text{FC}}. \quad (19)$$

Die Energie eines Moleküls in einer Lösung im FC-Anregungszustand wird analog zu (9)

$$E_a^{\text{FC}} = E_a^\circ + E_{\text{Lg}} + E_{\text{Da}} + \mathcal{W}_{\text{POg}} + \mathcal{W}_{\text{PEa}}^{\text{FC}} - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a \mathbf{F}_{\text{Ra}}^{\text{FC}} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_{\text{Ra}}^{\text{FC}} \boldsymbol{\alpha}_a \mathbf{F}_{\text{Ra}}^{\text{FC}} + f_s \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (\mathbf{1}-f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-2} \boldsymbol{\mu}_g T \frac{d\varepsilon_{\text{DK}}}{dT}. \quad (20)$$

$E_{\text{Da}}$  ist die Dispersionsenergie des GM im FC-Anregungszustand. Mit (12), (17) und (18) folgt aus (20)

$$E_a^{\text{FC}} = E_a^\circ + E_{\text{Lg}} + E_{\text{Da}} - \frac{1}{2} f' \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a (\mathbf{1}-f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} \boldsymbol{\mu}_a - (f-f') \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a (\mathbf{1}-f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1}-f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\mu}_g + \frac{1}{2} (f-f') \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (\mathbf{1}-f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1}-f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-2} (\mathbf{1}-f\boldsymbol{\alpha}_a) \boldsymbol{\mu}_g + f_s \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (\mathbf{1}-f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-2} \boldsymbol{\mu}_g T (d\varepsilon_{\text{DK}}/dT). \quad (21)$$

### 3. Wellenzahl der Absorption und Emission eines Moleküls in einer Lösung

Die Energie des freien Moleküls im Elektronengrundzustand in einem bestimmten Schwingungszustand sei  $E_g^\circ = E_{0g}^\circ + E_{\text{sg}}$ .  $E_{0g}^\circ$  ist die Energie des freien Moleküls im Elektronen- und Schwingungsgrundzustand,  $E_{\text{sg}}$  ist die Schwingungsenergie. Analog sei die Energie eines Moleküls in einem bestimmten Anregungszustand  $E_a^\circ = E_{0a}^\circ + E_{\text{ta}}$ . Die zur Anregung  $E_g^\circ \rightarrow E_a^\circ$  des freien Moleküls korrespondierende Wellenzahl  $\tilde{\nu}_a^\circ$  ergibt sich aus

$$h c \tilde{\nu}_a^\circ = E_a^\circ - E_g^\circ = E_{0a}^\circ - E_{0g}^\circ + h c \delta_a = h c (\tilde{\nu}_0^\circ + \delta_a), \quad (22)$$

wobei für  $E_{\text{ta}} - E_{\text{sg}} = h c \delta_a$  (für die Absorption) gesetzt wurde.  $\tilde{\nu}_0^\circ$  ist die Wellenzahl des 0-0-Übergangs des freien Moleküls.

Für die Wellenzahl  $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}}$  der Absorption eines Moleküls in einer Lösung gilt analog zu (22) unter Verwendung von (9) und (21)

$$h c \tilde{\nu}_a^{\text{Lös}} = E_a^{\text{FC}} - E_g = h c (\tilde{\nu}_0^\circ + \delta_a) - h c D f' - \frac{1}{2} f' (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_a - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g) (\mathbf{1}-f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g) - f (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_a - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g) (\mathbf{1}-f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\mu}_g - f \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (\mathbf{1}-f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1}-f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-2} (\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g) \left[ \frac{1}{2} f (\mathbf{1}-f'\boldsymbol{\alpha}_g) \boldsymbol{\mu}_g + f' (\mathbf{1}-f\boldsymbol{\alpha}_g) (\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g) \right], \quad (23)$$

wobei für die Differenz der Dispersionswechselwirkungen im Grund und Anregungszustand

$$E_{\text{Da}} - E_{\text{Dg}} = -h c D f' \quad (24)$$

eingeführt wurde [vgl. Gl. (90)].

Analog zu (22) wird die Wellenzahl  $\tilde{\nu}_e^\circ$  der Emission des freien Moleküls

$$h c \tilde{\nu}_e^\circ = E_a^\circ - E_g^\circ = E_{0a}^\circ - E_{0g}^\circ - h c \delta_e = h c (\tilde{\nu}_0^\circ - \delta_e), \quad (25)$$

wobei für  $E_{\text{ta}} - E_{\text{sg}} = -h c \delta_e$  (für die Emission) gesetzt wurde.

Die Konfiguration der LMM in der Umgebung des GM wird im Gleichgewicht mit der Umgebung im wesentlichen durch das Dipolmoment bestimmt, also im Grundzustand durch  $\boldsymbol{\mu}_g$  und im Anregungszustand im Gleichgewicht mit der Umgebung durch  $\boldsymbol{\mu}_a$ , im FC-Anregungszustand aber ebenfalls durch  $\boldsymbol{\mu}_g$ . Im allgemeinen ist  $\boldsymbol{\mu}_g \neq \boldsymbol{\mu}_a$ , außer wenn  $\boldsymbol{\mu}_g = \boldsymbol{\mu}_a = 0$  ist. Daher ist die Konfiguration der LMM im FC-Anregungszustand von der Konfiguration der LMM in der Umgebung eines angeregten Moleküls im Gleichgewichtszustand verschieden. Die Umorientierung der LMM vom FC-Anregungszustand zum Gleichgewichtszustand bedarf einer gewissen Zeit  $\tau_R$ , der sogenannten Relaxationszeit. Ist die mittlere Lebensdauer  $\tau_e$  der Moleküle im Elektronenanregungszustand viel kleiner als  $\tau_R$ , dann erfolgt die Emission aus dem FC-Anregungszustand, und für die Emissionswellenzahl  $\tilde{\nu}_e^{\text{Lös}}$  gilt eine Gleichung, die mit (23) identisch ist, nur daß  $-\delta_e$  an Stelle von  $+\delta_a$  einzusetzen ist.

Ist dagegen  $\tau_R \ll \tau_e$ , dann findet vor der Emission eine Umorientierung der LMM statt, und die Konfiguration der LMM in der Umgebung des GM entspricht im Moment der Emission der Gleichgewichtskonfiguration um ein Molekül mit einem Dipolmoment  $\mu_a$ . Beim Emissionsvorgang bleibt nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip die Kernkonfiguration erhalten, so daß das Molekül am Ende des Emissionsvorgangs im FC-Grundzustand vorliegt. Die Berechnung der Energie  $E_a$  eines Moleküls im Anregungszustand im Gleichgewicht mit seiner Umgebung bzw. der Energie  $E_g^{FC}$  im FC-Grundzustand kann ganz analog zu I. 1 bzw. I. 2 durchgeführt werden und führt zu Gleichungen, die identisch mit (9) bzw. mit (21) sind, nur müssen alle Indizes g durch a und alle Indizes a durch g ersetzt werden. Mit diesen Gleichungen folgt für die Wellenzahl  $\tilde{\nu}_e^{L\ddot{o}s}$  der Emission eines Moleküls in einer Lösung

$$\begin{aligned} h c \tilde{\nu}_e^{L\ddot{o}s} &= E_a - E_g^{FC} \\ &= h c (\tilde{\nu}_0^o - \delta_e) - h c D f' + \frac{1}{2} f' (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) (1 - f' \alpha_g)^{-1} (\mu_a - \mu_g) - f (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) (1 - f \alpha_a)^{-1} \mu_a \\ &\quad - f \tilde{\mu}_a (1 - f' \alpha_g)^{-1} (1 - f \alpha_a)^{-2} (\alpha_a - \alpha_g) \left[ \frac{1}{2} f (1 - f' \alpha_a) \mu_a - f' (1 - f \alpha_a) (\mu_a - \mu_g) \right] \quad (26) \\ &\quad \text{(für } \tau_R \ll \tau_e \text{).} \end{aligned}$$

In der Gl. (23) sind  $\mu_g, \alpha_g, E_{Dg}$  die entsprechenden Größen für den Grundzustand im Gleichgewicht mit der Umgebung,  $\mu_a, \alpha_a, E_{Da}$  die Größen für den FC-Anregungszustand. In Gl. (26) dagegen sind  $\mu_a, \alpha_a, E_{Da}$  die entsprechenden Größen für den Anregungszustand im Gleichgewicht mit der Umgebung,  $\mu_g, \alpha_g, E_{Dg}$  die Größen für den FC-Grundzustand. Eine Kombination der Gln. (23) und (26) [vgl. z. B. Gl. (97) und (98)] setzt also voraus, daß die Werte  $\mu_g, \alpha_g, E_{Dg}$  im Grundzustand im Gleichgewicht mit der Umgebung gleich den Werten im FC-Grundzustand und die Werte  $\mu_a, \alpha_a, E_{Da}$  im FC-Anregungszustand gleich den Werten im Anregungszustand im Gleichgewicht mit der Umgebung sind. Dieses dürfte im allgemeinen gut erfüllt sein, wenn im betrachteten FC-Anregungszustand der gleiche Elektronenanregungszustand wie im emissionsfähigen Zustand vorliegt, d. h. im allgemeinen, wenn eine Anregung in den fluoreszenzfähigen Zustand mit der Fluoreszenz verglichen wird; nur wenn sich die Konfiguration des betrachteten GM im Grund- und Anregungszustand stark unterscheidet, könnte auch in diesem Fall durch die Gleichsetzung der Werte für die Gleichgewichtszustände mit den Werten für die FC-Zustände ein merklicher Fehler verursacht werden.

Ist schließlich  $\tau_R$  von gleicher Größenordnung wie  $\tau_e$ , dann wird die Emissionswellenzahl zwischen der Wellenzahl des Grenzfalles  $\tau_R \gg \tau_e$  [nach der modifizierten Gl. (23)] und der des Grenzfalles  $\tau_R \ll \tau_e$  nach Gl. (26) liegen. Im allgemeinen ist  $\tau_R$  in flüssigen Lösungen bei Raumtemperatur von der Größenordnung  $10^{-12}$  bis  $10^{-11}$  sec,  $\tau_e$  dagegen etwa  $10^{-8}$  sec, so daß meistens  $\tau_R \ll \tau_e$  erfüllt ist.  $\tau_R$  nimmt mit abnehmender Temperatur stark zu,  $\tau_e$  ist

dagegen nur geringfügig von der Temperatur abhängig. Mit abnehmender Temperatur wird daher immer ein Übergang vom Grenzfall  $\tau_R \ll \tau_e$  über  $\tau_R \approx \tau_e$  zum Grenzfall  $\tau_R \gg \tau_e$  erfolgen und in festen Lösungen ist fast immer  $\tau_R \gg \tau_e$ <sup>23, 24</sup>.

#### 4. Die Funktionen $f$ und $f'$

Die Bestimmung der Energie eines Moleküls im Gleichgewichts- und FC-Zustand und damit auch der Absorptions- und Emissionswellenzahl basiert auf einem Modell, nach welchem sich das Molekül in einem Hohlraum in einem isotropen und homogenen Dielektrikum befindet. Die eingeführten Größen  $f, f'$  und  $f_s$  hängen von der Form des Hohlraums und von der detaillierten Ladungsverteilung, welche die Ursache für das Dipolmoment  $\mu_g$  bzw.  $\mu_a$  ist, ab. Wird der Hohlraum als eine Kugel mit Radius  $a$  betrachtet und wird das Dipolmoment durch einen Punktdipol im Mittelpunkt der Kugel approximiert, dann wird<sup>37, 39</sup>

$$f_{(1)} = \frac{2}{a^3} \frac{\epsilon_{DK} - 1}{2 \epsilon_{DK} + 1}, \quad (27)$$

$$f'_{(1)} = \frac{2}{a^3} \frac{n^2 - 1}{2 n^2 + 1}, \quad (28)$$

$$f_{s(1)} = \frac{3}{a^3 (2 \epsilon_{DK} + 1)^2}. \quad (29)$$

$\epsilon_{DK}$  ist die DK des Lösungsmittels und  $n$  der optische Brechungsindex, extrapoliert auf die Wellenzahl  $\tilde{\nu} = 0$ . Die Funktion  $(\epsilon_{DK} - 1)/(2 \epsilon_{DK} + 1)$  nimmt bei kleinen Werten  $\epsilon_{DK}$  sehr schnell zu, erreicht schon bei  $\epsilon_{DK} = 2,5$  ihren halben Maximalwert, bei  $\epsilon_{DK} = 4$  etwa 67% und bei  $\epsilon_{DK} = 7$  etwa 80% ihres Maximalwertes, der mit  $\epsilon_{DK} \rightarrow \infty$  asymptotisch er-



reicht wird. Die den Gln. (27) bis (29) zugrunde liegende Näherung – Kugel mit Punktdipol im Zentrum – ist sicherlich im allgemeinen nur schlecht erfüllt. Besser sollte als Modell ein Ellipsoid mit getrennten Ladungen betrachtet werden. Wir beschränken uns darauf, zwei Grenzfälle zu untersuchen<sup>35</sup>.

Wird als Hohlraum eine Kugel mit Radius  $a$  angenommen, und wird der Dipol durch Ladungen  $+e$  und  $-e$  an den Punkten  $z = +s$  und  $z = -s$  verursacht, dann wird

$$f_{(2)} = f_{(1)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2 \varepsilon_{DK} + 1}{2 \varepsilon_{DK} + (l+1)^{-1}} \left( \frac{s}{a} \right)^{4l}. \quad (30)$$

Betrachten wir als Beispiel den Fall einer relativ starken Ladungstrennung  $s/a = 0,7$ . Für  $\varepsilon_{DK} = 2$  wird  $f_{(2)} = f_{(1)} \cdot 1,27$  und für  $\varepsilon_{DK} = 80$  wird  $f_{(2)} = f_{(1)} \cdot 1,24$ . Im Falle der betrachteten Ladungsverteilung ist also  $f_{(2)}$  etwa 25% größer als  $f_{(1)}$ . Jedoch bewirkt eine Variation des Lösungsmittels über den gesamten DK-Bereich nur eine Veränderung des Korrekturwertes um 10%. Also kann die Abhängigkeit von  $f$  von der DK auch in diesem Fall mit einer Genauigkeit von 2% durch (27) dargestellt werden, nur müßte die vom Lösungsmittel unabhängige Konstante  $2/a^3$  um 25% vergrößert werden, also für  $a$  ein kleinerer Wert eingesetzt werden.

Wird als Hohlraum ein Ellipsoid mit den Hauptachsen  $2a$ ,  $2b$ ,  $2c$  angenommen, in welchen sich ein Punktdipol parallel zur  $a$ -Achse befindet, dann wird<sup>39, 40</sup>

$$f_{(3)} = f_{(1)} \frac{a^3}{a b c} F(\varepsilon_{DK}, A) \quad (31)$$

$$\text{mit} \quad F(\varepsilon_{DK}, A) = \frac{3}{2} \frac{A(1-A)(2\varepsilon_{DK}+1)}{(1-A)\varepsilon_{DK}+A},$$

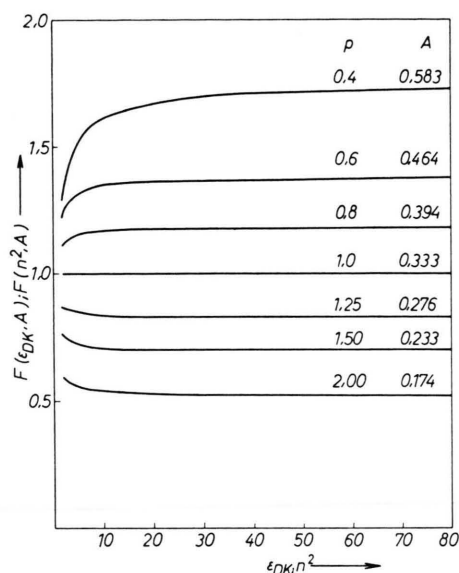
$$A = \frac{a b c}{2} \int_0^{\infty} \frac{ds}{(s+a^2)^{3/2}(s+b^2)^{1/2}(s+c^2)^{1/2}}. \quad (32)$$

Für ein Rotationsellipsoid  $b = c = a/p$  ergeben sich die in Tab. 1 aufgeführten Werte.

$\varepsilon_{DK}$	$p = 0,4$	0,6	0,8	1,0	1,25	1,5	2,0
	$A = 0,583$	0,464	0,394	0,333	0,276	0,233	0,174
2	$F(\varepsilon_{DK}, A) = 1,29$	1,22	1,11	1,00	0,87	0,76	0,59
80	$F(\varepsilon_{DK}, A) = 1,73$	1,38	1,18	1,00	0,83	0,70	0,52

Tab. 1.

Für ein gestrecktes Rotationsellipsoid ( $p > 1$ ) ist also  $f_{(3)}$  kleiner als der Wert  $f_{(1)}$  für eine Kugel. Der von  $\varepsilon_{DK}$  abhängige Korrekturfaktor  $F(\varepsilon_{DK}, A)$ , der in Abb. 1 dargestellt und für  $\varepsilon_{DK}$ -Grenzwerte in Tab. 1 aufgeführt ist, ändert sich bei  $p = 2,0$  im üblichen DK-Bereich ( $\varepsilon_{DK} = 2$  bis 80) von 0,59 bis

Abb. 1. Darstellung von  $F(\varepsilon_{DK}, A)$  bzw.  $F(n^2, A)$  als Funktion von  $\varepsilon_{DK}$  bzw.  $n^2$ .

0,52, also um etwa 15%. Für ein abgeflachtes Rotationsellipsoid ( $p < 1$ ) wird  $f_{(3)}$  größer als  $f_{(1)}$ . Bei  $p = 0,4$  ändert sich  $F(\varepsilon_{DK}, A)$  im Bereich  $\varepsilon_{DK} = 2$  bis 80 um etwa 30%. Also ist bei Molekülen, bei denen der Hohlraum durch ein gestrecktes Rotationsellipsoid approximiert werden kann (Dipolmoment parallel zur langen Achse), die Verwendung von  $f = f_{(1)}$  nach Gl. (27) in erster Näherung auf etwa 5 bis 10% brauchbar, wenn für  $a$  ein empirischer Parameter verwendet wird. Muß aber der Hohlraum als stärker abgeflachtes Rotationsellipsoid betrachtet werden (Dipolmoment parallel zur kurzen Achse), dann kann  $f$  nicht mehr ausreichend durch  $f_{(1)}$  approximiert werden, auch wenn für  $a$  ein empirischer Parameter verwendet wird.

Insgesamt ergibt sich als brauchbare einfache Näherung für  $f$

$$f = f_{(1)} F(\varepsilon_{DK}, A) = \frac{2}{a^3} \frac{2\varepsilon_{DK}+1}{\varepsilon_{DK}-1} F(\varepsilon_{DK}, A). \quad (33)$$

Der Wert  $p$  kann aus der Form des Moleküls abgeschätzt werden; damit ergibt sich dann  $F(\varepsilon_{DK}, A)$  als Funktion von  $\varepsilon_{DK}$  nach (32).  $a$  muß als empiri-

<sup>40</sup> Th. G. SCHOLTE, Physica 15, 437 [1949].

scher Parameter betrachtet werden, der etwa die Größenordnung des Molekülradius haben wird und nach einem Vorschlag von LIPPERT als Wechselwirkungsradius bezeichnet werden soll. Da das Dipolmoment im betrachteten GM im allgemeinen nur mäßig durch einen Punktdipol approximiert wird, sollte  $a$  kleiner als der geometrische Radius sein. Tatsächlich kann das Lösungsmittel in der Umgebung des GM aber nicht als ein dielektrisches Kontinuum behandelt werden. Daher sollte  $a$  nicht der Radius des GM sein, sondern besser etwa der Abstand zwischen dem Mittelpunkt des GM und den nächsten benachbarten Punktdipolen, durch welche die Dipolmomente der LMM approximiert werden können (vgl. II). Daraus ergibt sich, daß für  $a$  ein größerer Wert als der geometrische Radius des GM einzusetzen wäre. Das zeigt weiterhin, daß  $a$  nicht streng vom Lösungsmittel unabhängig sein kann, so daß auch bei Verwendung der Gl. (33) mit einem empirischen Wert für  $a$  keine strenge Gültigkeit aller von  $f$  abhängigen Gleichungen erwartet werden kann.

Analoge Betrachtungen wie für  $f$  gelten auch für  $f'$ , nur muß in allen Gleichungen  $\varepsilon_{DK}$  durch  $n^2$  ersetzt werden. Es wird also

$$f' = f'_{(1)} F(n^2, A) = \frac{2}{a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} F(n^2, A). \quad (34)$$

$a$  ist der gleiche empirische Parameter wie in Gl. (33). Da  $n^2$  für die meisten Lösungsmittel etwa  $2,2 \pm 20\%$  ist, kann bei Molekülen, die nicht zu stark von der Kugelform abweichen, die Variation von  $F(n^2, A)$  mit wechselnden Lösungsmitteln vernachlässigt werden und für  $F(n^2, A)$  der Wert für  $n^2 = 2,2$  verwendet werden.

## II. Quantenmechanische Behandlung der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption und Emission eines Moleküls

Betrachtet wird ein neutrales GM in einer Lösung von  $N$  LMM. Der HAMILTON-Operator des Systems wird

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^u + \sum_{p=1}^N \mathcal{H}^{v(p)} + \mathcal{H}'. \quad (35)$$

$\mathcal{H}^u$  ist der HAMILTON-Operator des GM im freien Zustand,  $\mathcal{H}^{v(p)}$  der des  $p$ -ten LMM im freien Zustand und  $\mathcal{H}'$  ist der Wechselwirkungsoperator. Wird die Überlappung der Elektronendichten jedes Moleküls mit allen Nachbarn vernachlässigt<sup>41</sup>, dann kann  $\mathcal{H}'$  durch einen Dipolwechselwirkungsoperator approximiert werden:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & \sum_{p=1}^N \frac{1}{R_p^3} [ (\overline{A_u \mathcal{M}^u}) (A_p \mathcal{M}^v) \\ & - 3 (\tilde{\mathbf{R}}_p^\circ A_u \mathcal{M}^u) (\tilde{\mathbf{R}}_p^\circ A_p \mathcal{M}^v) ] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{q=1}^N \sum_{\substack{p=1 \\ q \neq p}}^N \frac{1}{R_{pq}^3} [ (\overline{A_p \mathcal{M}^v}) (A_q \mathcal{M}^v) \\ & - 3 (\tilde{\mathbf{R}}_{pq}^\circ A_p \mathcal{M}^v) (\tilde{\mathbf{R}}_{pq}^\circ A_q \mathcal{M}^v) ]. \end{aligned} \quad (36)$$

$R_p$  ist der Abstand zwischen einem Punkt im GM (Ort des Punktdipols, durch welchen der wirkliche Dipol approximiert wird) und einem Punkt im  $p$ -ten LMM;  $R_{pq}$  ist der analoge Abstand zwischen einem Punkt im  $p$ -ten und einem Punkt im  $q$ -ten LMM; die zugehörigen Einheitsvektoren sind  $\mathbf{R}_p^\circ$  bzw.  $\mathbf{R}_{pq}^\circ$ .  $\mathcal{M}^u$  ist der Operator des elektrischen Dipolmoments des GM im molekülfesten Koordinatensystem.  $A_u$  ist die Matrix einer orthogonalen Transformation, welche die Transformation vom molekülfesten Koordinatensystem des GM in ein ortsfestes Koordinatensystem des gesamten Systems bewirkt;  $A_p$  bewirkt eine analoge Transformation am  $p$ -ten LMM. Mit den Abkürzungen<sup>42</sup>

$$- [\tilde{A}_u (\mathbf{1} - 3 \mathbf{R}_p^\circ \tilde{\mathbf{R}}_p^\circ) A_p] / R_p^3 = B_p, \quad (37)$$

$$- [\tilde{A}_p (\mathbf{1} - 3 \mathbf{R}_{pq}^\circ \tilde{\mathbf{R}}_{pq}^\circ) A_q] / R_{pq}^3 = B_{pq} \quad (38)$$

wird (36) zu

$$\mathcal{H}' = - \sum_{p=1}^N \tilde{\mathcal{M}}^u B_p \mathcal{M}^v - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N \tilde{\mathcal{M}}^v B_{pq} \mathcal{M}^v. \quad (39)$$

Im allgemeinen sind die in  $\mathcal{H}'$  dargestellten Wechselwirkungen klein relativ zu den Wechselwirkungen dargestellt in  $\mathcal{H}^u$  und  $\mathcal{H}^{v(p)}$ . Daher kann  $\mathcal{H}'$  als Störungsoperator betrachtet werden und die Energie des Systems GM plus umgebende LMM durch eine Störungsrechnung ermittelt werden<sup>32, 33</sup>.

Es sei

$$\mathcal{H}^u \varphi_j = E_j^u \varphi_j, \quad \mathcal{H}^{v(p)} \varphi_a^p = E_a^v \varphi_a^p. \quad (40)$$

<sup>41</sup> Mit dieser Vernachlässigung werden Elektronen-Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen GM und LMM ausgeschlossen (vgl. S. 1443).

<sup>42</sup> Die Wechselwirkungsenergie eines Dipols mit Moment  ${}^u\mu$  am Ort des GM mit einem Dipol  ${}^v(p)\mu$  am Ort des  $p$ -ten LMM (jeweils im molekülfesten Koordinatensystem) wird unter Verwendung von Gl. (37) in Punktdipolapproximation:  $-{}^u\mu B_p {}^v\mu$ .

$\varphi_j$ ,  $\varphi_a^p$  sind also die Eigenfunktionen eines freien GM im Zustand  $j$ , bzw. des freien  $p$ -ten LMM im Zustand  $a$  mit den dazugehörigen Energieeigenwerten  $E_j^u$  bzw.  $E_a^v$ . Die Wellenfunktionen des Systems GM plus umgebende LMM können in nullter Ordnung durch Produktfunktionen approximiert werden<sup>33, 42a</sup>:

$$\Phi_{0j} = \varphi_0^1 \dots \varphi_0^N \varphi_j, \quad (41)$$

$$\Phi_{a(p)j} = \varphi_0^1 \dots \varphi_a^p \dots \varphi_0^N \varphi_j, \quad (42)$$

$$\Phi_{a(p)b(q)j} = \varphi_0^1 \dots \varphi_a^p \dots \varphi_b^q \dots \varphi_0^N \varphi_j, \quad (43)$$

$$(p=1, \dots, N; \quad q=1, \dots, N; \quad j=0, 1, \dots; \\ a=0, 1, \dots; \quad b=0, 1, \dots)$$

mit den korrespondierenden Energien in nullter Ordnung:

$$E_{0j}^{(0)} = E_j^u + N E_0^v, \quad (44)$$

$$E_{a(p)j}^{(0)} = E_j^u + (N-1) E_0^v + E_a^v, \quad (45)$$

$$E_{a(p)b(q)j}^{(0)} = E_j^u + (N-2) E_0^v + E_a^v + E_b^v. \quad (46)$$

$\Phi_{0j}$  korrespondiert zu einem Zustand, in welchem alle LMM im Grundzustand vorliegen und das GM im Zustand  $j$ ;  $\Phi_{a(p)j}$  korrespondiert zu einem Zustand, der gleich dem von  $\Phi_{0j}$  ist, nur daß das  $p$ -te LMM im Anregungszustand  $a$  vorliegt;  $\Phi_{a(p)b(q)j}$  schließlich korrespondiert zum gleichen Zustand, aber mit dem  $p$ -ten LMM im Zustand  $a$  und dem

$q$ -ten LMM im Zustand  $b$ . Unter der obigen Annahme – Vernachlässigung der Überlappung zwischen den Molekülen – sind die Funktionen  $\varphi_0^p$ ,  $\varphi_a^p$ ,  $\varphi_j$  usw. orthogonal zueinander.

Die Energie des Systems GM plus  $N$  umgebende LMM wird nach der SCHRÖDINGER-Störungsrechnung in zweiter Ordnung

$$E_{0j} = E_{0j}^{(0)} + H_{0j,0j} - \sum_{rk \neq 0j} \frac{H_{rk,0j} H_{0j,rk}}{E_{rk}^{(0)} - E_{0j}^{(0)}} \quad (47)$$

mit den Matrixelementen

$$H_{sl,rk} = \langle \Phi_{sl} | \mathcal{H} | \Phi_{rk} \rangle. \quad (48)$$

Unter Verwendung von (39) und mit den Abkürzungen

$$\langle \varphi_j | \mathfrak{M}^u | \varphi_k \rangle = {}^u \mu_{jk}, \quad \langle \varphi_a^p | \mathfrak{M}^v | \varphi_b^p \rangle = {}^v \mu_{ab} \quad (49)$$

werden die Matrixelemente

$$H_{0k,0j} = - \sum_{p=1}^N {}^u \tilde{\mu}_{kj} B_p {}^v \mu_{00} - \delta_{kj} \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N {}^v \tilde{\mu}_{00} B_{pq} {}^v \mu_{00}, \quad (50)$$

$$H_{a(p)k,0j} = - {}^u \tilde{\mu}_{kj} B_p {}^v \mu_{a0} - \delta_{kj} \sum_{q=1}^N {}^v \tilde{\mu}_{a0} B_{pq} {}^v \mu_{00}, \quad (51)$$

$$H_{a(p)b(q)j,0j} = - {}^v \tilde{\mu}_{a0} B_{pq} {}^v \mu_{b0}. \quad (52)$$

Alle anderen Matrixelemente des Typs  $H_{rk,0j}$  werden Null.

Die Summe des dritten Terms in (47) (Störung zweiter Ordnung) kann in vier Teilsummen zerlegt werden, die zu den verschiedenen Typen der Matrixelemente korrespondieren

$$\sum_{rk \neq 0j} \frac{H_{rk,0j} H_{0j,rk}}{E_{rk}^{(0)} - E_{0j}^{(0)}} = \sum_{k \neq j} \frac{H_{0k,0j} H_{0j,0k}}{E_k^u - E_j^u} + \sum_{p=1}^N \sum_{a \neq 0} \frac{H_{a(p)j,0j} H_{0j,a(p)j}}{E_a^v - E_0^v} \\ + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{H_{a(p)b(q)j,0j} H_{0j,a(p)b(q)j}}{E_a^v + E_b^v - 2 E_0^v} + \sum_{p=1}^N \sum_{a \neq 0} \sum_{k \neq j} \frac{H_{a(p)k,0j} H_{0j,a(p)k}}{E_k^u - E_j^u + E_a^v - E_0^v}, \quad (53)$$

wobei (44) bis (46) verwendet wurde.

Führen wir die Polarisierbarkeiten des freien GM im Zustand  $j$  und des freien LMM im Grundzustand ein

$${}^u \alpha_j = 2 \sum_{k \neq j} ({}^u \mu_{jk} {}^u \tilde{\mu}_{kj}) / (E_k^u - E_j^u), \quad {}^v \alpha_0 = 2 \sum_{a \neq 0} ({}^v \mu_{a0} {}^v \tilde{\mu}_{a0}) / (E_a^v - E_0^v), \quad (54), (55)$$

dann wird (47) mit (44) und (50) bis (55) zu

$$E_{0j} = E_j^u + N E_0^v - \sum_{p=1}^N {}^u \tilde{\mu}_{jj} B_p {}^v \mu_{00} - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N {}^v \tilde{\mu}_{00} B_{pq} {}^v \mu_{00} - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N {}^v \tilde{\mu}_{00} \tilde{B}_{pq} {}^u \alpha_j B_q {}^v \mu_{00} \\ - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N {}^u \tilde{\mu}_{jj} B_p {}^v \alpha_j B_p {}^u \mu_{jj} - \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N {}^u \tilde{\mu}_{jj} B_p {}^v \alpha_0 B_{pq} {}^v \mu_{00} - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N {}^v \tilde{\mu}_{00} \tilde{B}_{pq} {}^v \alpha_0 B_{pr} {}^v \mu_{00} \\ - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{{}^v \tilde{\mu}_{b0} \tilde{B}_{pq} {}^v \mu_{a0} {}^v \tilde{\mu}_{a0} B_{pq} {}^u \mu_{0b}}{E_a^v + E_b^v - 2 E_0^v} - \sum_{p=1}^N \sum_{a \neq 0} \sum_{k \neq j} \frac{{}^v \tilde{\mu}_{a0} B_p {}^u \mu_{kj} {}^u \tilde{\mu}_{jk} B_p {}^v \mu_{0a}}{E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_j^u}. \quad (56)$$

<sup>42a</sup> Eine Antisymmetrisierung der Produktwellenfunktionen ist nicht notwendig, da im folgenden nur Matrixelemente von Ein-Teilchen-Operatoren gebildet werden.



Für eine bestimmte Konfiguration des Systems, bestehend aus einem GM und  $N$  LMM, also für bestimmte feste Werte von  $B_p$  (37) und  $B_{pq}$  (38), kann die Energie des Systems nach (56) berechnet werden. In flüssigen Lösungen gibt es aber immer viele verschiedene Konfigurationen, deren Energien nach (56) um weniger als die Temperaturenergie  $kT$  voneinander verschieden sind. In einer verdünnten Lösung der betrachteten Moleküle kann eines der GM und seine umgebenden LMM als ein System des diskutierten Typs betrachtet werden. Die verschiedenen GM plus umgebende LMM werden sich statistisch auf die möglichen Konfigurationen verteilen. Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Konfiguration könnte bei Kenntnis der statistischen Gewichte und der Energien aller möglichen Konfigurationen nach der Statistik berechnet werden. Alle Observablen der Lösung, die nur von der Energie abhängen, könnten dann durch eine geeignete Mittelwertbildung berechnet werden<sup>43</sup>. Jedoch ist die Berechnung der Energien über alle möglichen Konfigurationen besonders wegen der ein- und mehrfachen Summation über alle  $N$  LMM aussichtslos. Wir müssen uns daher darauf beschränken, zu untersuchen, wie weit das quantenmechanische Modell dem klassischen Modell (Abschnitt I) entspricht.

Dazu wollen wir eine Gleichung bilden, die mit Gl. (9) bzw. (20) verglichen werden kann. Die Energie eines Systems, bestehend aus nur  $N$  LMM (ohne GM), wird analog zu (56)

$$E_{0(\text{LM})} = N E_0^v - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{q \neq p}^v \tilde{\mu}_{00} \tilde{B}_{pq}^v [\mu_{00}^v + \alpha_0 \sum_{r=1}^N \sum_{r \neq p} B_{pr}^v \mu_{00}^v] - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{a \neq 0}^v \sum_{b \neq 0}^v \frac{\tilde{\mu}_{b0} \tilde{B}_{pq}^v \mu_{a0}^v \tilde{\mu}_{0a} B_{pq}^v \mu_{0b}^v}{E_a^v + E_b^v - 2 E_0^v}. \quad (57)$$

$B_{pq}^v$  sind die Größen, definiert durch Gl. (38), für das System bestehend aus nur  $N$  LMM. Berücksichtigt man, daß die in (56) und (57) aufgeführten Energieterme tatsächlich freien Enthalpien entsprechen, dann wird die Energie (= Enthalpie) eines gelösten Moleküls in dem nach Gl. (9) diskutierten Sinne

$$\begin{aligned} E_j &= E_{0j} - E_{0(\text{LM})} + T \Delta S_g \\ &= E_j^u - {}^u \tilde{\mu}_{jj} \sum_{p=1}^N B_p [\mu_{00}^v + \alpha_0 (\tilde{B}_p^u \mu_{jj}^u + \sum_{q=1}^N \sum_{q \neq p} B_{pq}^v \mu_{00}^v)] - \frac{1}{2} {}^v \tilde{\mu}_{00} \sum_{p=1}^N \tilde{B}_p^u \alpha_j \sum_{q=1}^N B_q^v \mu_{00}^v \\ &\quad + \frac{1}{2} {}^u \tilde{\mu}_{jj} \sum_{p=1}^N B_p^v \alpha_j \tilde{B}_p^u \mu_{jj}^u - \sum_{p=1}^N \sum_{a \neq 0}^v \sum_{k \neq j}^u \frac{{}^v \tilde{\mu}_{a0} \tilde{B}_p^u B_p^u \mu_{kj}^u \tilde{\mu}_{jk} B_p^v \mu_{0a}^v}{E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_j^u} \\ &\quad + \frac{1}{2} {}^v \tilde{\mu}_{00} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N [\tilde{B}_{pq}^v (1 + \alpha_0 \sum_{r=1}^N B_{pr}^v) - \tilde{B}_{pq}^v (1 + {}^v \alpha_0 \sum_{r=1}^N B_{pr}^v)] {}^v \mu_{00}^v \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{a \neq 0}^v \sum_{b \neq 0}^v \frac{{}^v \tilde{\mu}_{b0} [\tilde{B}_{pq}^v \mu_{a0}^v \tilde{\mu}_{0a} B_{pq}^v - \tilde{B}_{pq}^v \mu_{a0}^v \tilde{\mu}_{0a} B_{pq}^v] {}^v \mu_{0b}^v}{E_a^v + E_b^v - 2 E_0^v} + T \Delta S_g. \end{aligned} \quad (58)$$

Für den Grundzustand im Gleichgewicht mit der Umgebung ist in (58) und den folgenden Gleichungen  $j=g$  und für den FC-Anregungszustand  $j=a$  zu setzen.

Nach Gl. (37) ist  $B_p^v \mu_{0'}^v$  das elektrische Feld am Ort des GM, verursacht durch das gesamte Dipolmoment  ${}^v \mu_{0'}^v$  des  $p$ -ten LMM. Das elektrische Feld am Ort des GM wird also  $\sum_{p=1}^N B_p^v \mu_{0'}^v$ , und dieses ist mit dem Reaktionsfeld, gegeben durch Gl. (6) bzw. (17) zu identifizieren:

$$\mathbf{F}_{Rj} = \sum_{p=1}^N B_p^v \mu_{0'}^v. \quad (59)$$

Das gesamte Dipolmoment des GM im Zustand  $j$  wird dann

$${}^u \mu_j' = {}^u \mu_{jj} + {}^u \alpha_j \sum_{p=1}^N B_p^v \mu_{0'}^v. \quad (60)$$

<sup>43</sup> Die Verteilung der Moleküle über die verschiedenen Konfigurationen ist eine wesentliche Ursache für die Verbreiterung der Absorptionsbanden von Substanzen in Lösungen.

Analog wird das gesamte Dipolmoment des  $p$ -ten LMM unter Verwendung von (38)

$${}^v\mu_0' = {}^v\mu_{00} + {}^v\alpha_0(\tilde{B}_p {}^u\mu_j' + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N B_{pq} {}^v\mu_0'). \quad (61)$$

Mit (60) und (61) wird (59) zu

$$\mathbf{F}_{Rj} = \sum_{p=1}^N B_p \left[ {}^v\mu_{00} + {}^v\alpha_0 \left\{ \tilde{B}_p ({}^u\mu_{jj} + {}^u\alpha_j \sum_{t=1}^N B_t {}^v\mu_0') + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N B_{pq} [{}^v\mu_{00} + {}^v\alpha_0 (\tilde{B}_q {}^u\mu_j' + \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq q}}^N B_{qs} {}^v\mu_0')] \right\} \right]. \quad (62)$$

$B_p$  und  $B_{pq}$  hängen nur von den Kernkoordinaten und nicht von den Elektronenkoordinaten ab; also sind  $B_p$  und  $B_{pq}$  für den Grundzustand und für den FC-Anregungszustand gleich. Der Anteil  $\mathbf{F}_{\text{ROg}}$  des Reaktionsfeldes, verursacht durch Orientierungs- und Atompolarisation des Lösungsmittels, ist also der von  ${}^u\mu_{jj}$  und  ${}^u\alpha_j$  unabhängige Anteil von  $\mathbf{F}_{Rj}$ :

$$\mathbf{F}_{\text{ROg}} = \sum_{p=1}^N B_p [{}^v\mu_{00} + {}^v\alpha_0 \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N B_{pq} ({}^v\mu_{00} + {}^v\alpha_0 \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq q}}^N B_{qs} {}^v\mu_0')]. \quad (63)$$

Der zweite Anteil  $\mathbf{F}_{\text{REj}}$  von  $\mathbf{F}_{Rj}$  wird nach (11) bzw. (15)

$$\mathbf{F}_{\text{REj}} = \mathbf{F}_{Rj} - \mathbf{F}_{\text{ROg}} = \sum_{p=1}^N B_p {}^v\alpha_0 [\tilde{B}_p ({}^u\mu_{jj} + {}^u\alpha_j \sum_{t=1}^N B_t {}^v\mu_0') + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N B_{pq} {}^v\alpha_0 B_q {}^u\mu_{jj}']. \quad (64)$$

Die Arbeit, die bei der Wechselwirkung des GM mit dem permanenten Moment  ${}^u\mu_{jj}$  und der Polarisierbarkeit  ${}^u\alpha_j$  mit dem Reaktionsfeld  $\mathbf{F}_{Rj}$  frei wird, ist bei Entwicklung bis zu in  $\alpha$  linearen Gliedern unter Verwendung der Gl. (62)

$$-{}^u\tilde{\mu}_{jj} \mathbf{F}_{Rj} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_{Rj} {}^u\alpha_j \mathbf{F}_{Rj} = -{}^u\tilde{\mu}_{jj} \sum_{p=1}^N B_p [{}^v\mu_{00} + {}^v\alpha_0 (\tilde{B}_p {}^u\mu_{jj} + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N B_{pq} {}^v\mu_0')] - \frac{1}{2} {}^v\tilde{\mu}_{00} \sum_{p=1}^N \tilde{B}_p {}^u\alpha_j \sum_{q=1}^N B_q {}^v\mu_0. \quad (65)$$

Die Arbeit, die aufzuwenden ist, um die Polarisation im Medium zu erzeugen, welche  $\mathbf{F}_{\text{REj}}$  verursacht, ist bei Entwicklung bis zu in  $\alpha$  linearen Gliedern nach (13) bzw. (19)

$$\mathcal{W}_{\text{PEj}} = \tilde{\mu}_j' \mathbf{F}_{\text{REj}} = \frac{1}{2} {}^u\tilde{\mu}_{jj} \sum_{p=1}^N \tilde{B}_p {}^v\alpha_0 B_p {}^u\mu_{jj}. \quad (66)$$

Vergleichen wir jetzt die Gl. (20) mit Gl. (58) [für  $j=a$ ] bzw. (9) mit (58) [für  $j=g$ ], wobei wir uns (65) und (66) in (20) bzw. (9) eingesetzt denken. Der zweite, dritte und vierte Term der Gl. (58) ist exakt gleich den rechten Seiten der Gln. (65) und (66). Der fünfte Term in (58) stellt die Dispersionswechselwirkung  $E_{Dj}$  zwischen dem GM und den umgebenden LMM dar. Der sechste Term in (58) ist von  ${}^u\mu_{jj}$  und  ${}^u\alpha_j$  unabhängig und ist daher im wesentlichen mit der Arbeit  $\mathcal{W}_{\text{POg}}$  nach Gl. (12) zu identifizieren, die aufzuwenden ist, um die Polarisation im Medium zu erzeugen, welche  $\mathbf{F}_{\text{ROg}}$  verursacht. Der siebente Term in (58) stellt die Differenz der Dispersionswechselwirkungen zwischen den LMM im System ohne und mit GM dar und ist (mit einem Anteil des sechsten Terms zusammen) mit der Lochbildungsarbeit  $E_{Lg}$  zu identifizieren. Der sechste und siebente Term ist – da von  ${}^u\mu_{jj}$  und  ${}^u\alpha_j$  unabhängig – im Grund- und FC-Anregungszustand gleich groß, also für das Problem der Wellenzahlabhängigkeit ohne Bedeutung.

Der Vergleich des Ergebnisses der quantenmechanischen Störungsrechnung in Dipolapproximation mit dem Ergebnis der Berechnung nach dem klassischen Modell zeigt also, daß die quantenmechanische Rechnung zu Gleichungen führt, die mit den Gleichungen der klassischen Rechnung identisch sind, wenn in letzterer nur in  $\alpha$  lineare Glieder berücksichtigt werden. Als wesentliches Ergebnis der quantenmechanischen Behandlung ergibt sich eine explizite Gleichung für die Dispersionsenergie  $E_{Dj}$ .

### III. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption und Emission verursacht durch Dispersionswechselwirkungen

Die Dispersionswechselwirkung eines GM im Zustand  $j$  mit den umgebenden LMM führt nach (58) zu folgender Dispersionsenergie

$$E_{Dj} = - \sum_{p=1}^N \sum_{b \neq 0} \sum_{k \neq j} \frac{{}^v \tilde{\mu}_{b0} \tilde{B}_p^u \mu_{kj}^u \tilde{\mu}_{jk} B_p^v \mu_{0b}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_j^u}. \quad (67)$$

Die Wellenzahlverschiebung einer Elektronenbande verursacht durch Dispersionswechselwirkung ist proportional zur Differenz der Dispersionsenergien im Grund- und FC-Anregungszustand:

$$E_{Da} - E_{Dg} = - \sum_{p=1}^N \sum_{b \neq 0} {}^v \tilde{\mu}_{b0} \tilde{B}_p \left[ \frac{{}^u \mu_{ga}^u \tilde{\mu}_{ag}}{E_b^v - E_0^v + E_g^u - E_a^u} - \frac{{}^u \mu_{ag}^u \tilde{\mu}_{ga}}{E_b^v - E_0^v + E_a^u - E_g^u} \right. \\ \left. + \sum_{k \neq g, a} \left( \frac{{}^u \mu_{ka}^u \tilde{\mu}_{ak}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_a^u} - \frac{{}^u \mu_{kg}^u \tilde{\mu}_{gk}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_g^u} \right) \right] B_p^v \mu_{0b}. \quad (68)$$

Gl. (68) oder ähnliche Gleichungen wurden schon mehrfach zur weiteren Auswertung verwendet<sup>32, 33, 44-46</sup>. Im allgemeinen wurde postuliert, daß die Differenz  $E_{Da} - E_{Dg}$  immer negativ ist, daß also die Dispersionswechselwirkungen eine Rotverschiebung der Elektronenbanden bewirken müssen. Im ersten Teil dieses Abschnitts soll dieses Postulat bewiesen werden; im zweiten Teil wird eine approximierende Behandlung durchgeführt, die zu einer Gleichung führt, welche eine quantitative Abschätzung der Verschiebung erlaubt und experimentell überprüft werden kann.

Nach einigen Umformungen folgt aus (68)

$$E_{Da} - E_{Dg} = - \sum_{k \neq g, a} \sum_{p=1}^N \sum_{b \neq 0} \left( 1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^{-1} \frac{{}^u \tilde{\mu}_{ka} B_p^v \mu_{b0} {}^v \tilde{\mu}_{0b} \tilde{B}_p^u \mu_{ak} - {}^u \tilde{\mu}_{kg} B_p^v \mu_{b0} {}^v \tilde{\mu}_{0b} \tilde{B}_p^u \mu_{gk}}{E_b^v - E_0^v} \\ - 2(E_a^u - E_g^u) {}^u \tilde{\mu}_{ga} \sum_{p=1}^N \sum_{b \neq 0} [(E_b^v - E_0^v)^2 - (E_a^u - E_g^u)^2]^{-1} B_p^v \mu_{b0} {}^v \tilde{\mu}_{0b} \tilde{B}_p^u \mu_{ag} \\ - (E_a^u - E_g^u) \sum_{k \neq g, a} \sum_{p=1}^N \sum_{b \neq 0} [(E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_g^u)(E_b^v - E_0^v - E_k^u - E_a^u)]^{-1} {}^u \tilde{\mu}_{ka} B_p^v \mu_{b0} {}^v \tilde{\mu}_{0b} \tilde{B}_p^u \mu_{ak}. \quad (69)$$

Es ist  $E_a^u > E_g^u$ ,  $E_b^v > E_0^v$  und im üblichen Fall ist weiterhin  $(E_b^v - E_0^v) > (E_a^u - E_g^u)$ . Also sind alle Faktoren im zweiten und dritten Term der Gl. (69) positiv, und beide Terme liefern einen negativen Beitrag zur Verschiebung  $E_{Da} - E_{Dg}$ . Es muß also nur noch bewiesen werden, daß auch der erste Term einen negativen Beitrag liefert. Mit Gl. (55) wird der erste Term von Gl. (69):

$$\Delta E_D(1) = - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^{-1} \sum_{k \neq g, a} \sum_{p=1}^N [{}^u \tilde{\mu}_{ka} B_p^v \alpha_0 \tilde{B}_p^u \mu_{ak} - {}^u \tilde{\mu}_{kg} B_p^v \alpha_0 \tilde{B}_p^u \mu_{gk}]. \quad (70)$$

$(1 + (E_k^u - E_g^u)/(E_b^v - E_0^v))^{-1}$  ist der Mittelwert dieses Faktors über alle Terme der Doppelsumme über  $k$  und über  $b$ . Der Vergleich von Gl. (16) und Gl. (64) zeigt, daß in einem isotropen, homogenen Dielektrikum in guter Näherung gilt

$$\sum_{p=1}^N B_p^v \alpha_0 \tilde{B}_p^u = f'. \quad (71)$$

Nach I. 4 hängt  $f'$  von der speziellen Ladungsverteilung ab, welche das entsprechende Dipolmoment im GM verursacht, also nach Gl. (70) von den Momenten  ${}^u \mu_{gk}$  und  ${}^u \mu_{ak}$ . Da diese Momente verschiedene Richtungen haben können, müßten verschiedene  $f'$  verwendet werden. Einen brauchbaren Mittelwert dürfte die Kugel-Punktdipol-Approximation nach Gl. (28) liefern. Dann wird (70) mit (71) zu

$$\Delta E_D(1) = - \frac{1}{2} f' \left( 1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^{-1} \sum_{k \neq g, a} [{}^u \tilde{\mu}_{ka} {}^u \mu_{ak} - {}^u \tilde{\mu}_{kg} {}^u \mu_{gk}]. \quad (72)$$

<sup>44</sup> N. S. BAYLISS, J. Chem. Phys. **18**, 292 [1950].

<sup>45</sup> H. C. LONGUET-HIGGINS u. J. A. POPE, J. Chem. Phys. **27**, 192 [1957].

<sup>46</sup> O. E. WEIGANG, J. Chem. Phys. **33**, 892 [1960].



Nach dem THOMAS-REICHE-KUHNschen Summensatz ist

$$\sum_k [(E_k^u - E_a^u) {}^u\tilde{\mu}_{ka} {}^u\mu_{ak} - (E_k^u - E_g^u) {}^u\tilde{\mu}_{kg} {}^u\mu_{gk}] = 0 \quad (73)$$

$$\text{oder} \quad (\overline{E_k^u} - E_g^u) \sum_{k \neq g, a} [{}^u\tilde{\mu}_{ka} {}^u\mu_{ak} - {}^u\tilde{\mu}_{kg} {}^u\mu_{gk}] = (E_a^u - E_g^u) [2 {}^u\tilde{\mu}_{ag} {}^u\mu_{ga} + \sum_{k \neq g, a} {}^u\tilde{\mu}_{ka} {}^u\mu_{ak}]. \quad (74)$$

$\overline{E_k^u}$  ist der Mittelwert dieses Faktors gemittelt über alle Terme der Summe über  $k$ . Mit Gl. (74) folgt aus Gl. (72)

$$\Delta E_D(1) = -\frac{1}{2} f' \left( 1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^{-1} \frac{E_a^u - E_g^u}{E_k^u - E_g^u} [2 {}^u\tilde{\mu}_{ag} {}^u\mu_{ga} + \sum_{k \neq g, a} {}^u\tilde{\mu}_{ka} {}^u\mu_{ak}]. \quad (75)$$

Wenn der Anfangszustand  $g$  der betrachteten Elektronenanregung (oder der Endzustand im Falle einer Emission) der Elektronengrundzustand ist, dann ist  $E_k^u > E_g^u$  für alle  $k \neq g$  und folglich auch  $\overline{E_k^u} > E_g^u$  und  $(1 + (E_k^u - E_g^u)/(E_b^v - E_0^v))^{-1} > 0$ . Also sind alle Faktoren in  $\Delta E_D(1)$  positiv, und der erste Term  $\Delta E_D(1)$  in Gl. (69) liefert ebenfalls einen negativen Beitrag zur Verschiebung der Elektronenbanden durch Dispersionswechselwirkungen. Dieses vervollständigt den Beweis, daß die Dispersionswechselwirkungen zwischen dem GM und den umgebenden LMM zu einer Rotverschiebung der Absorption und Emission führen müssen, mindestens solange einer der beteiligten Zustände der Elektronengrundzustand ist – was üblicherweise der Fall ist – und wenn die Anregungsenergie der betrachteten Bande kleiner ist als die Elektronenanregungsenergie des Lösungsmittels – was ebenfalls in den meisten Fällen erfüllt ist.

Für eine Abschätzung der Wellenzahlverschiebung müssen einige Näherungen eingeführt werden. Die Wellenfunktionen des gelösten Moleküls im freien Zustand seien  $\Psi_g$ ,  $\Psi_a$  und  $\Psi_k$  im betrachteten Grund- und Anregungszustand und in irgendeinem der Anregungszustände. Die Wellenfunktionen können durch SLATER-Determinanten approximiert werden, die aus Molekül-Spin-Orbitalen (MSO) aufgebaut sind:

$$\Psi_g = \mathcal{A} \{ \psi_1(1) \dots \psi_{n-1}(n-1) \psi_n(n) \}, \quad (76)$$

$$\Psi_a = \mathcal{A} \{ \psi_1(1) \dots \psi_{n-1}(n-1) \psi_{n+r}(n) \}, \quad (77)$$

$$\Psi_{j(l_j)} = \mathcal{A} \{ \psi_1(1) \dots \psi_{n+l_j}(j) \dots \psi_{n-1}(n-1) \psi_n(n) \}, \quad (78)$$

$$\Psi_{ai(l_i)} = \mathcal{A} \{ \psi_1(1) \dots \psi_{n+l_j}(j) \dots \psi_{n-1}(n-1) \psi_{n+r}(n) \}, \quad (79)$$

mit den korrespondierenden Energien:  $E_g^u$ ,  $E_a^u$ ,  $E_{j(l_j)}^u$  und  $E_{ai(l_i)}^u$ .  $\mathcal{A}$  ist der Antisymmetrisierungsoperator.  $\Psi_a$  stellt den Anregungszustand dar, in welchem ein Elektron aus dem MSO  $\psi_n$  in das MSO  $\psi_{n+r}$  angeregt wurde;  $\Psi_{j(l_j)}$  stellt einen Anregungszustand dar, in welchem ein Elektron aus dem MSO  $\psi_j$  in das MSO  $\psi_{n+l_j}$  angeregt wurde;  $\Psi_{ai(l_i)}$  stellt einen Anregungszustand dar, in welchem ein Elektron aus dem MSO  $\psi_n$  in das MSO  $\psi_{n+r}$  und ein Elektron aus  $\psi_i$  in  $\psi_{n+l_i}$  angeregt wurde. Mit Gln. (76) bis (79) werden die Matrixelemente

$${}^u\mu_{j(l_j), g} = \langle \Psi_{j(l_j)} | \mathcal{M}^u | \Psi_g \rangle = -e \langle \psi_{n+l_j} | \mathbf{r} | \psi_j \rangle \quad (j=1, 2, \dots, n; l_j=1, 2, \dots). \quad (80)$$

Alle Matrixelemente  ${}^u\mu_{k, g}$  werden Null, wenn  $\Psi_k$  einen Zustand mit zwei oder mehr angeregten Elektronen darstellt. Analog werden

$${}^u\mu_{j(l_j), a} = \langle \Psi_{j(l_j)} | \mathcal{M}^u | \Psi_a \rangle = -\delta_{jn} e \langle \psi_{n+l_j} | \mathbf{r} | \psi_{n+r} \rangle \quad (l_j=1, 2, \dots), \quad (81)$$

$${}^u\mu_{ai(l_i), a} = \langle \Psi_{ai(l_i)} | \mathcal{M}^u | \Psi_a \rangle = -e \langle \psi_{n+l} | \mathbf{r} | \psi_i \rangle \quad (i=1, 2, \dots, n-1; l_i=1, 2, \dots). \quad (82)$$

Mit Gln. (80) bis (82) wird die Summe über  $k \neq g, a$  in Gl. (68)

$$\begin{aligned} \sum_{k \neq g, a} \left( \frac{{}^u\mu_{ka} {}^u\tilde{\mu}_{ak}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_a^u} - \frac{{}^u\mu_{kg} {}^u\tilde{\mu}_{gk}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_g^u} \right) = e^2 \left[ \sum_{l_1 \neq 0} \frac{\langle \psi_{n+l_1} | \mathbf{r} | \psi_1 \rangle \langle \psi_1 | \tilde{\mathbf{r}} | \psi_{n+l_1} \rangle}{E_b^v - E_0^v + E_{a1(l_1)}^u - E_a^u} + \dots \right. \\ + \sum_{l_{n-1} \neq 0} \frac{\langle \psi_{n+l_{n-1}} | \mathbf{r} | \psi_{n-1} \rangle \langle \psi_{n-1} | \tilde{\mathbf{r}} | \psi_{n+l_{n-1}} \rangle}{E_b^v - E_0^v + E_{a(n-1)(l_{n-1})}^u - E_a^u} + \sum_{l_n \neq 0, r} \frac{\langle \psi_{n+l_n} | \mathbf{r} | \psi_{n+r} \rangle \langle \psi_{n+r} | \tilde{\mathbf{r}} | \psi_{n+l_n} \rangle}{E_b^v - E_0^v + E_{n(l_n)}^u - E_a^u} \\ - \sum_{l_1 \neq 0} \frac{\langle \psi_{n+l_1} | \mathbf{r} | \psi_1 \rangle \langle \psi_1 | \tilde{\mathbf{r}} | \psi_{n+l_1} \rangle}{E_b^v - E_0^v + E_{1(l_1)}^u - E_g^u} - \dots - \sum_{l_{n-1} \neq 0} \frac{\langle \psi_{n+l_{n-1}} | \mathbf{r} | \psi_{n-1} \rangle \langle \psi_{n-1} | \tilde{\mathbf{r}} | \psi_{n+l_{n-1}} \rangle}{E_b^v - E_0^v + E_{n-1(l_{n-1})}^u - E_g^u} \\ \left. - \sum_{l_n \neq 0, r} \frac{\langle \psi_{n+l_n} | \mathbf{r} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \tilde{\mathbf{r}} | \psi_{n+l_n} \rangle}{E_b^v - E_0^v + E_{n(l_n)}^u - E_g^u} \right]. \quad (83) \end{aligned}$$

Näherungsweise ist 
$$E_b^v - E_0^v + E_{a/(l_i)}^u - E_a^u = E_b^v - E_0^v + E_{j(l_i)}^u - E_g^u \quad (84)$$

und damit wird (83) vereinfacht zu

$$\sum_{k \neq g, a} \left( \frac{{}^u \mu_{ka} {}^u \tilde{\mu}_{ak}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_a^u} - \frac{{}^u \mu_{kg} {}^u \tilde{\mu}_{gk}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_g^u} \right) = \sum_{l_n \neq 0, r} \left( \frac{{}^v \mu_{n(l_n), a} {}^u \tilde{\mu}_{a, n(l_n)}}{E_b^v - E_0^v + E_{n(l_n)}^u - E_a^u} - \frac{{}^v \mu_{n(l_n), g} {}^u \tilde{\mu}_{g, n(l_n)}}{E_b^v - E_0^v + E_{n(l_n)}^u - E_g^u} \right). \quad (85)$$

Die Summe über alle angeregten Zustände  $k \neq g, a$  reduziert sich also in der betrachteten Näherung auf die Summe über alle Zustände, in welchen nur ein einziges MSO angeregt ist, und zwar das MSO, das auch im Anregungszustand  $a$  angeregt ist.

Unter Verwendung der Gln. (71), (85) und

$$2 \sum_{b \neq 0} \frac{{}^v \mu_{b0} {}^v \tilde{\mu}_{0b}}{(E_b^v - E_0^v)^2} = \frac{2}{(E_b^v - E_0^v)} \sum_{b \neq 0} \frac{{}^v \mu_{b0} {}^v \tilde{\mu}_{0b}}{E_b^v - E_0^v} = \frac{{}^v \alpha_0}{(E_b^v - E_0^v)} \quad (86)$$

folgt aus (68)

$$\begin{aligned} E_{Da} - E_{Dg} = & -\frac{1}{2} f' \left\{ \left[ 1 + \frac{E_{n(l_n)}^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right]^{-1} \sum_{l_n \neq 0, r} [{}^u \tilde{\mu}_{n(l_n), a} {}^u \mu_{a, n(l_n)} - {}^u \tilde{\mu}_{n(l_n), g} {}^u \mu_{g, n(l_n)}] \right. \\ & + 2 \frac{E_a^u - E_g^u}{(E_b^v - E_0^v)} \left[ 1 - \left( \frac{E_a^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^2 \right]^{-1} {}^u \tilde{\mu}_{ga} {}^u \mu_{ag} \\ & \left. + \frac{E_a^u - E_g^u}{(E_b^v - E_0^v)} \left[ 1 - \frac{E_{n(l_n)}^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right]^{-1} \left[ 1 - \frac{E_{n(l_n)}^u - E_a^u}{E_b^v - E_0^v} \right]^{-1} \sum_{l_n \neq 0, r} {}^u \tilde{\mu}_{n(l_n), a} {}^u \mu_{a, n(l_n)} \right\} \end{aligned} \quad (87)$$

wobei durch  $(\overline{\quad})$  die Mittelwerte über die entsprechenden Summen bezeichnet sind.

In der betrachteten Ein-Elektronen-Approximation wird nach dem THOMAS-REICHE-KUHNschen Summensatz

$$\sum_{l_n \neq 0, r} (E_{n(l_n)}^u - E_g^u) {}^u \tilde{\mu}_{n(l_n), g} {}^u \mu_{g, n(l_n)} = \frac{3}{2} (\hbar^2 e^2 / m) k - (E_a^u - E_g^u) {}^u \tilde{\mu}_{ga} {}^u \mu_{ag}, \quad (88)$$

$$\sum_{l_n \neq 0, r} (E_{n(l_n)}^u - E_a^u) {}^u \tilde{\mu}_{n(l_n), a} {}^u \mu_{a, n(l_n)} = \frac{3}{2} (\hbar^2 e^2 / m) k + (E_a^u - E_g^u) {}^u \tilde{\mu}_{ga} {}^u \mu_{ag}. \quad (89)$$

$k$  ist eine Konstante von der Größenordnung 1. In (88) und (89) werden auf der linken Seite wieder die Mittelwerte eingeführt:  $(E_{n(l_n)}^u - E_g^u) = \overline{E_{n(l_n)}^u} - E_g^u$  und  $(E_{n(l_n)}^u - E_a^u) = \overline{E_{n(l_n)}^u} - E_a^u$ ; damit wird (87) zu

$$E_{Da} - E_{Dg} = -f' h c D \quad (90)$$

mit

$$\begin{aligned} h c D = & \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{E_{n(l_n)}^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right]^{-1} \left[ \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 e^2}{m} k \left( \frac{1}{\overline{E_a^u} - E_g^u} - \frac{1}{\overline{E_g^u} - E_g^u} \right) \right. \\ & + \left( \frac{1}{\overline{E_a^u} - E_a^u} + \frac{1}{\overline{E_g^u} - E_g^u} \right) (E_a^u - E_g^u) {}^u \tilde{\mu}_{ga} {}^u \mu_{ag} \left. + \frac{E_a^u - E_g^u}{(E_b^v - E_0^v)} \left[ 1 - \left( \frac{E_a^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^2 \right]^{-1} {}^u \tilde{\mu}_{ga} {}^u \mu_{ag} \right. \\ & + \frac{1}{2} \frac{E_a^u - E_g^u}{(E_b^v - E_0^v)} \left[ 1 - \frac{E_{n(l_n)}^u - E_a^u}{E_b^v - E_0^v} \right]^{-1} \left[ 1 - \frac{E_{n(l_n)}^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right]^{-1} \\ & \left. \cdot \left[ \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 e^2}{m} k + (E_a^u - E_g^u) {}^u \tilde{\mu}_{ga} {}^u \mu_{ag} \right] (\overline{E_a^u} - E_a^u)^{-1} \right]. \end{aligned} \quad (91)$$

Im nächsten Abschnitt wird an einer Modellbetrachtung gezeigt, daß das zweite und dritte Glied in (91) gegenüber dem ersten Glied im allgemeinen näherungsweise vernachlässigt werden können und daß näherungsweise gilt:  $[1 + (E_{n(l_n)}^u - E_g^u) / (E_b^v - E_0^v)]^{-1} = 1$ . Damit wird

$$h c D = \frac{E_a^u - E_g^u}{2(\overline{E_a^u} - E_a^u)(\overline{E_g^u} - E_g^u)} \left[ \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 e^2}{m} k \left( 1 - \frac{\overline{E_a^u} - \overline{E_g^u}}{\overline{E_a^u} - E_g^u} \right) + (\overline{E_a^u} - E_a^u + \overline{E_g^u} - E_g^u) |{}^u \mu_{ag}|^2 \right]. \quad (92)$$

Wird weiterhin angenommen:  $k=1$ ,  $\overline{E_a^u} = \overline{E_g^u} = \overline{E^u}$ , wobei  $\overline{E^u}$  für die ersten Elektronenbanden von der Größenordnung der Ionisierungsenergie ist [vgl. Gl. (99)], dann resultiert als einfachste Näherung

$$h c D = \frac{E_a^u - E_g^u}{2(\overline{E^u} - E_a^u)(\overline{E^u} - E_g^u)} \left[ \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 e^2}{m} + (2\overline{E^u} - E_a^u - E_g^u) |\mu_{ag}|^2 \right]. \quad (93)$$

Die Rotverschiebung der Absorption und Emission durch Dispersionswechselwirkungen zwischen dem GM und den umgebenden LMM ist also nach (90) näherungsweise eine lineare Funktion von  $f'$ , gegeben durch Gl. (28), und wird nach (92) oder (93) durch zwei Glieder bestimmt. Das erste Glied hängt nur von Energiegrößen, das zweite zusätzlich wesentlich von der Übergangswahrscheinlichkeit der betrachteten Bande ab. Näherungsweise nimmt die Rotverschiebung also mit zunehmender Intensität der Absorption zu; sie bleibt aber infolge des ersten Gliedes auch für beliebig schwache Banden endlich, was mit der experimentellen Erfahrung in guter Übereinstimmung steht<sup>47, 48</sup>. Einige quantitative Anwendungsbeispiele werden in Abschnitt VI gebracht.

#### IV. Modellmäßige Betrachtungen zur Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption und Emission

Mit  $f$  nach Gl. (27) oder (33) und  $f'$  nach Gl. (28) oder (34) und  $D$  nach Gl. (92) oder (93) stellen die Gln. (23) und (26) die Abhängigkeit der Wellenzahl der Absorption bzw. Emission eines Moleküls von der DK und dem Brechungsindex des Lösungsmittels dar.

Im allgemeinen wird  $2\alpha/\alpha^3$  von der Größenordnung 0,2 bis 1,0 sein, also wird  $f'\alpha$  etwa 0,04 bis 0,2 und  $f\alpha$  wird von 0,04 bis 0,1 bzw. von 0,1 bis 0,5 mit zunehmender DK des Lösungsmittels ansteigen. Daher wird in den Gln. (23) und (26) immer  $f\alpha < 1$ , jedoch dürfte eine Vernachlässigung der Polarisierbarkeitsterme im allgemeinen nicht gerechtfertigt sein.

Über die Größe der Polarisierbarkeit im Grundzustand  $\alpha_g$  liegen in vielen Fällen Messungen vor; zumindest kann  $\alpha_g$  aber näherungsweise abgeschätzt werden. Dagegen gibt es über  $\alpha_a$  nur sehr wenige experimentelle Untersuchungen<sup>49</sup> und  $\alpha_a - \alpha_g$  kann bisher nicht einmal dem Vorzeichen nach vorhergesagt werden. Man kann aber annehmen, daß  $\alpha_g$  und  $\alpha_a$  im allgemeinen von gleicher Größenordnung sein werden und daher  $\Delta\alpha = \alpha_a - \alpha_g$  klein sein wird. Entwickelt man  $(1 - f'\alpha_a)^{-1}$  in einer Reihe, dann folgt aus Gl. (23) bei Entwicklung bis zu in  $\Delta\alpha$  linearen Gliedern

$$\begin{aligned} h c \tilde{\nu}_a^{\text{Lös}} &= h c (\tilde{\nu}_0^\circ + \delta_a) - f' h c D - \frac{1}{2} f' (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) (1 - f'\alpha_g)^{-1} [1 + f' (1 - f'\alpha_g)^{-1} \Delta\alpha] (\mu_a - \mu_g) \\ &\quad - f' \tilde{\mu}_a (1 - f'\alpha_g)^{-1} [1 + f' (1 - f'\alpha_g)^{-1} \Delta\alpha] \mu_g \\ &\quad + f' \tilde{\mu}_g (1 - f'\alpha_g)^{-1} \{1 + \frac{1}{2} [2f' - f(1 + f'\alpha_g)] (1 - f'\alpha_g)^{-1} (1 - f'\alpha_g)^{-1} \Delta\alpha\} \mu_g. \end{aligned} \quad (94)$$

Eine experimentell auswertbare Gleichung erhält man, wenn alle von  $\Delta\alpha$  abhängigen Glieder vernachlässigt werden, also  $\alpha_g = \alpha_a = \alpha$  gesetzt wird:

$$h c \tilde{\nu}_a^{\text{Lös}} = h c (\tilde{\nu}_0^\circ + \delta_a) - f' h c D - \frac{1}{2} f' (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) (1 - f'\alpha)^{-1} (\mu_a - \mu_g) - f (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) (1 - f\alpha)^{-1} \mu_g. \quad (95)$$

Unter den gleichen Voraussetzungen folgt aus Gl. (26):

$$h c \tilde{\nu}_e^{\text{Lös}} = h c (\tilde{\nu}_0^\circ - \delta_e) - f' h c D + \frac{1}{2} f' (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) (1 - f'\alpha)^{-1} (\mu_a - \mu_g) - f (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) (1 - f\alpha)^{-1} \mu_a, \quad (\tau_R \ll \tau_e). \quad (96)$$

Durch Kombination der Gln. (95) und (96) erhalten wir zwei weitere Gleichungen, die für experimentelle Auswertungen geeignet sind:

$$h c \Delta = h c (\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}} - \tilde{\nu}_e^{\text{Lös}}) = h c (\delta_a + \delta_e) + (f - f') (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) (1 - f'\alpha)^{-1} (1 - f\alpha)^{-1} (\mu_a - \mu_g) \quad (\tau_R \ll \tau_e), \quad (97)$$

$$h c \Sigma = h c (\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}} + \tilde{\nu}_e^{\text{Lös}}) = h c (2\tilde{\nu}_0^\circ + \delta_a - \delta_e) - 2f' h c D - f (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) (1 - f\alpha)^{-1} (\mu_a + \mu_g) \quad (\tau_R \ll \tau_e). \quad (98)$$

<sup>47</sup> D. F. EVANS, Proc. Chem. Soc. **1963**, 378.

<sup>48</sup> N. S. BAYLISS u. L. HULME, Australian J. Chem. **6**, 257 [1953].

<sup>49</sup> VON LABHART<sup>50</sup> wurde die Polarisierbarkeitsänderung von Bixindimethylester und Crocetindimethylester mittels der Beeinflussung der optischen Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld bestimmt und eine starke Zunahme der Polarisierbarkeit im ersten Elektronenanregungszustand

gefunden. Für Pyridinium-cyclopentadien-ylid ist nach Berechnungen von KUHN und SCHWEIG<sup>51</sup> eine Abnahme der Polarisierbarkeit im ersten Elektronenanregungszustand zu erwarten.

<sup>50</sup> H. LABHART, Helv. Chim. Acta **44**, 457 [1961]; Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 223 [1963].

<sup>51</sup> H. KUHN u. A. SCHWEIG, Vortrag im 2. internationalen Farbensymposium, Schloß Elmau, April 1964.



Die Gln. (97) und (98) setzen voraus, daß die betrachtete Absorption in den emissionsfähigen Elektronenanregungszustand erfolgt [vgl. Absatz nach Gl. (26)]; daher werden die Gleichungen im allgemeinen nur für eine Kombination von Absorptions- und Fluoreszenzmessungen zu verwenden sein und

nur ausnahmsweise für Absorptions- und Phosphoreszenzmessungen.

In den Abb. 2 und 3 sind die Energieniveaudigramme für zwei Fälle dargestellt, wobei  $\alpha_g = \alpha_a = 0$ ,  $f = 2 f'$  (z. B.  $n^2 = 2$ ,  $\varepsilon_{DK} = 7$ ),  $d\varepsilon_{DK}/dT = -0,025$  und  $\mu_a = 2 \mu_g$  bzw.  $\mu_g = 2 \mu_a$  gesetzt wurde und

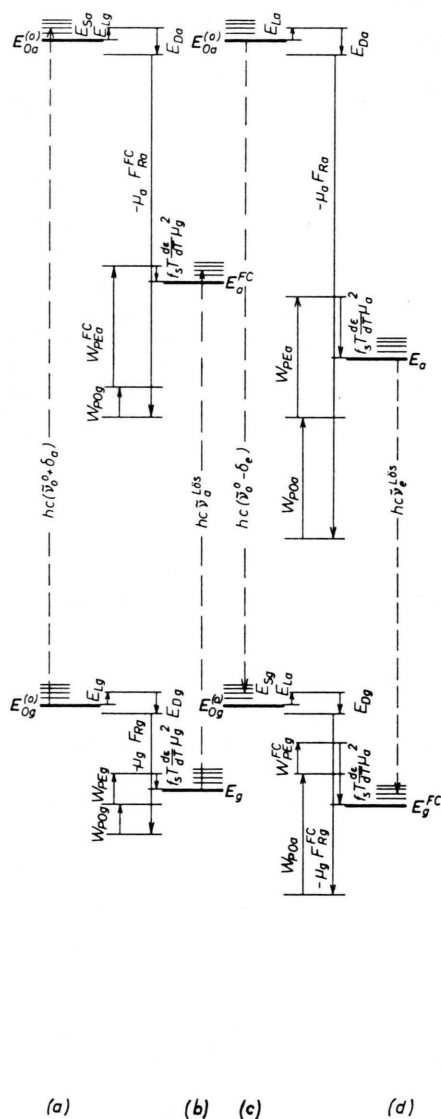


Abb. 2. Energieniveaudiagramm zur Darstellung der Absorptions- und Emissionswellenzahl eines Moleküls in einer Lösung für den Fall der Zunahme des Dipolmoments bei der Anregung ( $\mu_a = 2\mu_g$ ). (a) Absorption im Gaszustand, (b) Absorption in einer Lösung, (c) Emission im Gaszustand, (d) Emission in einer Lösung.

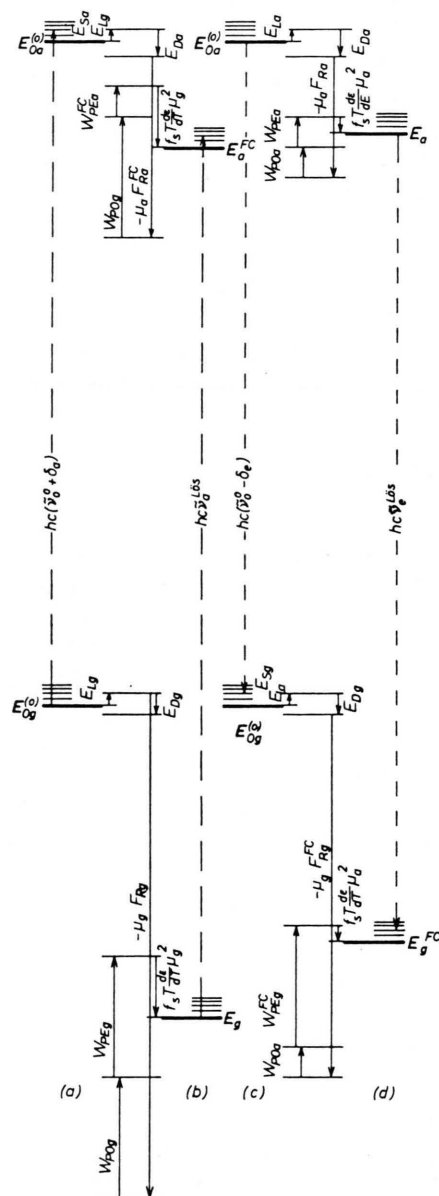


Abb. 3. Energieniveaudigramm zur Darstellung der Absorptions- und Emissionswellenzahl eines Moleküls in einer Lösung für den Fall einer Abnahme des Dipolmoments bei der Anregung ( $2\mu_a = \mu_g$ ). (a) Absorption im Gaszustand, (b) Absorption in einer Lösung, (c) Emission im Gaszustand, (d) Emission in einer Lösung.

$\tau_R \ll \tau_e$  angenommen wurde. Die Abbildungen ermöglichen einen Überblick über die relativen Größen der verschiedenen Energieanteile.

Die Abhängigkeit der Wellenzahl der Absorption und Emission vom Lösungsmittel kann nach dem Dipolmoment des GM im Grund- und Anregungszustand klassifiziert werden.

$$A) \mu_g = \mu_a = 0$$

Die Abhängigkeit von  $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}}$  und  $\tilde{\nu}_e^{\text{Lös}}$  vom Lösungsmittel wird nach Gl. (23) bzw. (26) nur durch die Differenz der Dispersionsenergien  $D$ , gegeben durch Gl. (91) oder (92), bestimmt. Die Wellenzahl des 0-0-Übergangs der Absorption soll in allen Lösungsmitteln mit der des 0-0-Übergangs der Emission zusammenfallen<sup>52</sup>. Es soll jetzt die Größenordnung von  $D$  nach Gl. (91) abgeschätzt werden.

Die Mittelwerte in (91) können unter Verwendung der folgenden Beziehungen abgeschätzt werden. Es gilt

$$E_1^u - E_g^u > (\overline{E_{n(l_n)}^u} - E_g^u) \gg E_{a1}^u - E_g^u$$

und  $E_1^u - E_a^u > (\overline{E_{n(l_n)}^u} - E_a^u) \gg E_{a1}^u - E_a^u$ , (99)

wobei  $E_1^u$  die Ionisierungsenergie des Elektrons ist, dessen Anregung in Zustand  $a$  betrachtet wird;  $E_{a1}^u$  ist die Anregungsenergie in den ersten angeregten Zustand.  $(\overline{E_b^v} - E_0^v)$  ist ein Mittelwert über alle möglichen Anregungszustände eines LMM, und zwar auch über die hochangeregten (mehrfach ionisierten) Zustände. Daher wird  $(\overline{E_b^v} - E_0^v)$  immer sehr groß sein, und es kann im allgemeinen, besonders wenn die Absorption des Lösungsmittels erst bei hinreichend großen Wellenzahlen gegenüber der betrachteten Absorption beginnt, sicher angenommen werden, daß gilt:

$$E_a^u - E_g^u < 0,05 (\overline{E_b^v} - E_0^v).$$

Aus den gleichen Gründen kann angenommen werden, daß die Mittelwerte

$$\left[ 1 + \frac{E_{n(l_n)}^u - E_g^u}{\overline{E_b^v} - E_0^v} \right]^{-1}, \quad \left[ 1 - \left( \frac{E_a^u - E_g^u}{\overline{E_b^v} - E_0^v} \right)^2 \right]^{-1},$$

$$\left[ 1 - \frac{E_{n(l_n)}^u - E_g^u}{\overline{E_b^v} - E_0^v} \right]^{-1} \left[ 1 - \frac{E_{n(l_n)}^u - E_a^u}{\overline{E_b^v} - E_0^v} \right]^{-1}$$

<sup>52</sup> Die experimentelle Wellenzahl des 0-0-Übergangs der Absorption zeigt im allgemeinen eine Differenz zu der des 0-0-Übergangs der Fluoreszenz, die von der Konzentration abhängig ist<sup>53-56</sup>. Die kleineren Differenzen in verdünnten Lösungen können durch Reabsorption der Fluoreszenz verursacht sein, bei höheren Konzentrationen kann zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen vorliegen. Größere Differenzen in verdünnten Lösungen können auftreten, wenn die Molekülstruktur im

nur wenig von Eins verschieden sind und daher besonders vom Lösungsmittel nahezu unabhängig sind.

Das Betragsquadrat des Übergangsmoments  $|\mu_{ag}|^2$  ergibt sich aus dem Integral über den Extinktionskoeffizienten geteilt durch die Wellenzahl der betrachteten Elektronenanregungsbande. Nehmen wir als Beispiel drei Elektronenbanden mit verschiedenen Oszillatorenstärken  $f_{ag}$  bei  $30\,000\text{ cm}^{-1}$ .

Absorptionsbande	$f_{ag}$	$ \mu_{ag} ^2$
stark	1	$7 \cdot 10^{-35}$
mittelstark	0,1	$7 \cdot 10^{-36}$
schwach	0,001	$7 \cdot 10^{-38}$

$$\text{Mit } 3 \hbar^2 e^2 / (2 m h c) = 213 \cdot 10^{-32},$$

$$(E_{n(l_n)}^u - E_g^u) / (h c) = 60\,000\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{und } (E_{n(l_n)}^u - E_a^u) / (h c) = 30\,000\text{ cm}^{-1}$$

[abgeschätzt nach Gl. (99)],

$$k=1 \quad \text{und} \quad E_a^u - E_g^u = 0,05 (\overline{E_b^v} - E_0^v)$$

wird  $D$  nach Gl. (91) (erstes plus zweites plus drittes Glied) für die drei betrachteten Fälle ( $f_{ag}=1; 0,1; 0,001$ ):

$$h c D = \left\{ \begin{array}{c} 70+3,6 \\ 22+0,4 \\ 18+0,004+0,9 \end{array} \right\} \cdot 10^{-36} = \left\{ \begin{array}{c} 75 \\ 23 \\ 19 \end{array} \right\} \cdot 10^{-36}.$$

Für  $a=5 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$  und  $n^2=2$  wird nach Gl. (28)  $f'/(h c) = 16,1 \cdot 10^{36}$ , und nach Gl. (90) wird die Rotverschiebung durch Dispersionswechselwirkungen:

$$(E_{Da} - E_{Dg}) / (h c) = -f' D = \left\{ \begin{array}{c} -1210 \\ -370 \\ -310 \end{array} \right\} \text{ cm}^{-1}.$$

Dieses stimmt der Größenordnung nach mit den experimentell gefundenen Verschiebungen (etwa  $-70$  bis  $-3000\text{ cm}^{-1}$ ) überein. Weiterhin zeigt die Abschätzung, daß das zweite und dritte Glied in Gl. (91) wohl im allgemeinen näherungsweise gegenüber dem ersten Glied vernachlässigt werden darf.

$$B) \mu_g \neq \mu_a$$

Die  $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}}$  und  $\tilde{\nu}_e^{\text{Lös}}$ -Lösungsmittelabhängigkeit wird nach Gl. (23) bzw. (26) durch die Beträge und Richtungen der Momente  $\mu_g$  und  $\mu_a$ , durch  $\alpha_g$  und  $\alpha_a$  und durch  $D$  bestimmt. Bei GM mit kleinen

Anregungszustand wesentlich von der Struktur im Grundzustand verschieden ist<sup>56</sup>.

<sup>53</sup> G. KORTÜM u. B. FINCKH, Z. physik. Chem. B **52**, 263 [1942].

<sup>54</sup> S. SAMBURY u. G. WOLFSOHN, Trans. Faraday Soc. **36**, 427 [1940].

<sup>55</sup> J. W. SIDMAN, J. Chem. Phys. **25**, 115 [1956].

<sup>56</sup> M. NAKAMIZO u. Y. KANDA, Spectrochim. Acta **19**, 1235 [1963].

Dipolmomenten ist der durch  $\mu_g$  und  $\mu_a$  bestimmte Anteil der Wellenzahlverschiebung kleiner oder von gleicher Größenordnung wie der durch Dispersionswechselwirkungen  $D$  verursachte Anteil. Größere Veränderungen der  $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös.}}$ - und  $\tilde{\nu}_e^{\text{Lös.}}$ -Werte mit Variation des Lösungsmittels sind nur bei größeren Dipolmomenten zu erwarten, und zwar eine starke Abhängigkeit der Absorptionswellenzahl, wenn  $\mu_g$  groß ist, und eine starke Abhängigkeit der Emissionswellenzahl, wenn  $\mu_a$  groß ist. Bei großen Dipolmomentänderungen können die Absorptions- bzw. Emissionsverschiebungen sehr groß werden, z. B. bei einem Molekül mit  $a = 6 \cdot 10^{-8}$  cm und  $\mu_g$  bzw.  $\mu_a$  gleich 6 Debye und einer Momentänderung um 30 Debye vom Gaszustand bis zu einem Lösungsmittel mit kleiner DK ( $\epsilon_{\text{DK}} = 2$ ) eine Verschiebung um etwa  $4000 \text{ cm}^{-1}$  und vom Lösungsmittel mit kleiner DK bis zu einem Lösungsmittel mit mittlerer DK ( $\epsilon_{\text{DK}} = 30$ ) eine Verschiebung um etwa  $12\,000 \text{ cm}^{-1}$ . In diesen Fällen kann  $f' h c D$  in grober Näherung als lösungsmittelunabhängig betrachtet werden.

Für die weitere Diskussion wollen wir vorerst  $\Delta\alpha = 0$  voraussetzen, also die vereinfachten Gl. (95) und (96) zugrunde legen. Es ist immer  $f\alpha < 1$ , daher bewirken die Polarisierbarkeitsglieder nur eine Veränderung der Beträge der verschiedenen Terme in (95) und (96), jedoch keine Veränderung des Vorzeichens.

In nichtpolaren Lösungsmitteln ( $f' \approx f$ ) hängt die  $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös.}}$ - und  $\tilde{\nu}_e^{\text{Lös.}}$ -Lösungsmittelabhängigkeit von den Beträgen  $|\mu_g|$  und  $|\mu_a|$  ab, aber nicht von den Richtungen der Momente. Die Verschiebung der Absorptionswellenzahl ist gleich der Verschiebung der Emissionswellenzahl, der 0–0-Übergang der Absorption soll also mit dem 0–0-Übergang der Emission zusammenfallen. Im Falle  $|\mu_g| < |\mu_a|$  wird die Wellenzahl mit zunehmendem Brechungsindex des Lösungsmittels kleiner, im Falle  $|\mu_g| > |\mu_a|$  größer.

In polaren Lösungsmitteln ist die Verschiebung der Absorption von der Verschiebung der Emission verschieden. Die Werte  $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös.}}$  und  $\tilde{\nu}_e^{\text{Lös.}}$  hängen von Betrag und Richtung der Momente  $\mu_g$  und  $\mu_a$  ab und sind monotone Funktionen von  $f$  und  $f'$ , also von DK und Brechungsindex der Lösungsmittel. Zur Veranschaulichung des allgemeinen Verlaufs wurden

in den Abb. 4 bis 7  $\tilde{\nu}_0^{\text{Lös.}} - \tilde{\nu}_0^\circ$  in Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels für einige Grenzfälle dargestellt. Alle Kurven basieren auf Gl. (95) bzw. (96), wobei  $\delta_a = \delta_e = 0$  (also 0–0-Übergang),  $D = 0$  und  $\alpha = 0$  gesetzt wurde. Weiterhin wurde  $n^2 = 2$  angenommen<sup>57</sup> und  $f$  und  $f'$  nach (27) bzw. (28) mit  $a = 6 \cdot 10^{-8}$  cm berechnet.

Besonders erwähnenswert ist, daß, wenn  $\mu_g$  und  $\mu_a$  nicht parallel zueinander sind,  $\tilde{\nu}_0^{\text{Lös.}} - \tilde{\nu}_0^\circ$  bei kleiner DK positiv (negativ) sein und mit zunehmender DK negativ (positiv) werden kann (Abb. 6 und auch im Falle betrachtet auf Abb. 7, wenn andere Werte von  $\mu_g$ ,  $\mu_a$  verwendet werden). Weiterhin zeigt die Abb. 7, daß unter bestimmten Umständen die  $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös.}}$ - bzw.  $\tilde{\nu}_e^{\text{Lös.}}$ -Werte bei kleiner DK merklich vom Gaswert abweichen und sich mit zunehmender DK den Gaswerten nähern können. Allgemein ist aus diesen Abbildungen zu erkennen, daß starke Wellenzahlabhängigkeiten hauptsächlich im Bereich kleiner DK auftreten. Im Bereich von  $\epsilon_{\text{DK}} = 2$  bis  $\epsilon_{\text{DK}} = 4$  ändert sich  $\tilde{\nu}_0^{\text{Lös.}} - \tilde{\nu}_0^\circ$  etwa um den gleichen Betrag wie im Bereich  $\epsilon_{\text{DK}} = 4$  bis  $\epsilon_{\text{DK}} = \infty$ .

Bei Berücksichtigung von  $\Delta\alpha$  ist nach Gl. (94) eine graduelle Beeinflussung, aber keine prinzipielle Veränderung der Lösungsmittelabhängigkeit zu erwarten.

### C) $\mu_g = \mu_a \neq 0$

In diesem Falle hängt  $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös.}}$  und  $\tilde{\nu}_e^{\text{Lös.}}$  nach Gl. (23) bzw. (26) von  $D$  und  $\Delta\alpha$ , von  $\mu_g$  und  $\mu_a$  aber nur über Glieder vom Typ  $\mu_g^2 f \Delta\alpha$  und  $\mu_a^2 f \Delta\alpha$  ab. Daher wird die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption und Emission wie im Falle A) im allgemeinen durch die Dispersionswechselwirkungen  $D$  bestimmt.

## V. Diskussion vorhergegangener Arbeiten

Auf die Bedeutung des Dipolmoments der angeregten Zustände und die dadurch verursachten verschiedenen Dipolwechselwirkungen im Grund- und Anregungszustand wurde schon von COGGESHALL und LANG<sup>59</sup> hingewiesen. In einer Veröffentlichung, in welcher der Einfluß der Dispersionswechselwirkungen auf die Spektren behandelt wurde, diskutierte BAYLISS<sup>44</sup> einige Anwendungen des FRANCK-CONDON-

<sup>57</sup> Der Einfluß von veränderlichen Brechungsindizes wird an einem anderen Ort diskutiert<sup>58</sup>.

<sup>58</sup> S. HÜNIG, G. BERNHARD, W. LIPTAY u. W. BRENNINGER, *Ann. Chem.*, im Druck.

<sup>59</sup> N. D. COGGESHALL u. E. M. LANG, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3283 [1948].

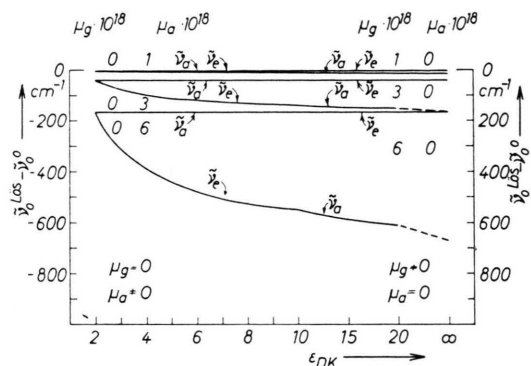


Abb. 4. Wellenzahlverschiebung der Absorption ( $\tilde{\nu}_a$ ) und Emission ( $\tilde{\nu}_e$ ) in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels. Linke Ordinate:  $\mu_g=0$ ,  $\mu_a=1,3 \cdot 10^{-18}$ ; rechte Ordinate:  $\mu_a=0$ ,  $\mu_g=1,3 \cdot 10^{-18}$ .

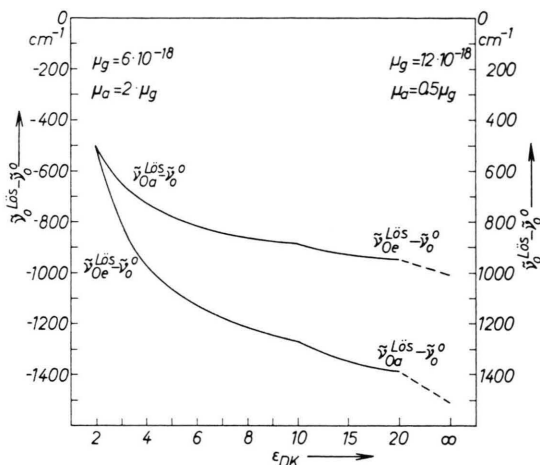


Abb. 5. Wellenzahlverschiebung der Absorption ( $\tilde{\nu}_a^L - \tilde{\nu}_a^0$ ) und Emission ( $\tilde{\nu}_e^L - \tilde{\nu}_e^0$ ) in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ( $\mu_a$  parallel zu  $\mu_g$ ). Linke Ordinate:  $\mu_g=6 \cdot 10^{-18}$ ,  $\mu_a=2 \mu_g$  (Zunahme des Dipolmoments bei der Anregung); rechte Ordinate:  $\mu_g=12 \cdot 10^{-18}$ ,  $\mu_a=0,5 \mu_g$  (Abnahme des Dipolmoments bei der Anregung).

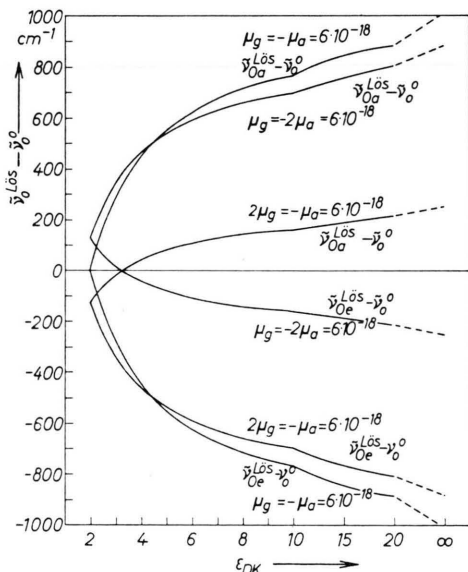


Abb. 6. Wellenzahlverschiebung der Absorption ( $\tilde{\nu}_a^L - \tilde{\nu}_a^0$ ) und Emission ( $\tilde{\nu}_e^L - \tilde{\nu}_e^0$ ) in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ( $\mu_a$  antiparallels zu  $\mu_g$ ).  $\mu_g = -\mu_a = 6 \cdot 10^{-18}$ ;  $\mu_g = -2 \mu_a = 6 \cdot 10^{-18}$ ;  $2 \mu_g = -2 \mu_a = 6 \cdot 10^{-18}$ .

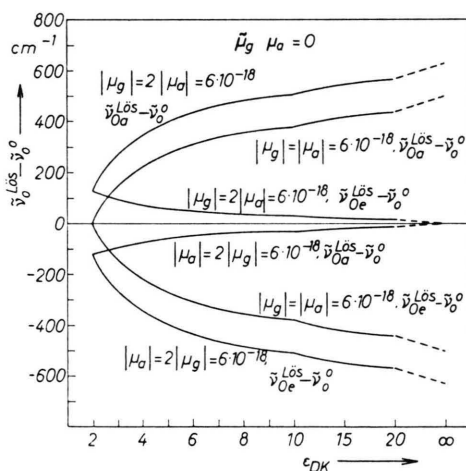


Abb. 7. Wellenzahlverschiebung der Absorption ( $\tilde{\nu}_a^L - \tilde{\nu}_a^0$ ) und Emission ( $\tilde{\nu}_e^L - \tilde{\nu}_e^0$ ) in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ( $\mu_a$  senkrecht zu  $\mu_g$ ).  $|\mu_g| = 2 |\mu_a| = 6 \cdot 10^{-18}$ ;  $|\mu_g| = |\mu_a| = 6 \cdot 10^{-18}$ ;  $|\mu_g| = 2 |\mu_a| = 6 \cdot 10^{-18}$ ;  $|\mu_g| = |\mu_a| = 6 \cdot 10^{-18}$ .

Prinzips auf die Spektren von Substanzen in Lösungen. In einer weiteren Arbeit von BAYLISS und McRAE<sup>60</sup> wird der Einfluß der Polarisation durch Dipolwechselwirkungen vom Einfluß durch Disper-

sionswechselwirkungen separiert und das Zusammenspiel von Dipolwechselwirkung und FRANCK-CONDON-Prinzip qualitativ untersucht.

Die erste quantitative Berechnung der Veränderung der Energieniveaus von gelösten Molekülen durch das umgebende Medium wurde von OOSHIMA<sup>32</sup>

<sup>60</sup> N. S. BAYLISS u. E. G. McRAE, J. phys. Chem. **58**, 1002 [1954].

durchgeführt. Das effektive elektrische Feld am Ort des GM wird, wie in allen diskutierten Arbeiten, durch das ONSAGERSche Reaktionsfeld für eine Kugel mit einem Punktdipol im Zentrum approximiert, also werden für  $f$  und  $f'$  die Gln. (27) bzw. (28) verwendet. Für die quantenmechanische Störungsrechnung wurden als Wellenfunktionen nullter Ordnung Produkte der Wellenfunktionen des GM und der Wellenfunktionen des Lösungsmittels als eine Gesamtheit verwendet. Bei Wahl dieser Wellenfunktionen nullter Ordnung treten Arbeitsbeträge, die zur Polarisierung des Lösungsmittels durch das GM am Lösungsmittel geleistet werden müssen, in der betrachteten Näherung nicht auf, so daß die Größen  $W_{\text{POg}}$ ,  $W_{\text{PEg}}$ ,  $W_{\text{PEa}}^{\text{FC}}$  in den Gleichungen für die Energie eines GM fehlen [vgl. Gl. (20)]. Dadurch werden auch die Gleichungen für die Wellenzahlverschiebungen von z. B. Gl. (23) bzw. (26) verschieden, und zwar auch dann, wenn alle Polarisierbarkeitsanteile vernachlässigt werden, die bei OOSHICA im wesentlichen ebenfalls nicht korrekt sind. Die Gleichung für  $\Delta$  bei OOSHICA stimmt mit der Gl. (97) überein, wenn sämtliche Polarisierbarkeitsterme vernachlässigt werden, also  $\alpha_g = \alpha_a = 0$  gesetzt wird.

Das Ergebnis von OOSHICA wurde im wesentlichen von LIPPERT<sup>61</sup> und von MATAGA<sup>62, 63</sup> übernommen und zur Bestimmung der Dipolmomente von Molekülen in angeregten Zuständen verwendet. Diese Anwendungen basierten alle auf einer Gleichung für  $\Delta$ , die auch nach dieser Arbeit, bei Vernachlässigung der Polarisierbarkeitsterme, korrekt ist.

Eine erneute quantenmechanische Behandlung wurde von McRAE<sup>33</sup> durchgeführt; die dort verwendeten Wellenfunktionen nullter Ordnung und der Störoperator wurden in dieser Arbeit wieder verwendet [Gln. (39), (41), (42) und (43)]. Im zweiten Glied des Matrixelementes  $H_{a(p)k, 0j}$  [Gl. (51)] fehlt bei McRAE  $\delta_{kj}$  und es tritt ein Faktor 1/2 auf; weiterhin unterscheidet sich das Matrixelement  $H_{a(p)b(q)j, 0j}$  von (52), was aber für die Wellenzahlverschiebung ohne Belang ist. Die von den Polarisierbarkeiten abhängigen Terme wurden teilweise von McRAE etwas willkürlich eingeführt, so z. B. die Reaktionsfelder  $F_{\text{ROg}}$ ,  $F_{\text{REg}}$ ,  $F_{\text{REa}}^{\text{FC}}$ . Insgesamt ergibt sich in der Arbeit von McRAE und in dieser Arbeit bei Vernachlässigung der Polarisierbarkeits-

terme eine vollständige Übereinstimmung der elektrostatischen Wechselwirkungseffekte. Die Polarisierbarkeitsanteile weichen dagegen in beiden Arbeiten wesentlich voneinander ab. So tritt in den Gleichungen von McRAE ein Term proportional zu  $\Delta\alpha$  auf, der zur Deutung des von BROOKER<sup>64</sup> beobachteten Effekts verwendet wird, daß bei einigen Farbstoffen mit zunehmender DK eine Verschiebung der Absorption nach kleineren Wellenzahlen und bei großer DK eine Verschiebung nach größeren Wellenzahlen eintritt. Diese Deutung dürfte nach den Gleichungen dieser Arbeit nicht zu halten sein [vgl. Abschnitt VII und <sup>58</sup>].

In einer weiteren Arbeit führt LIPPERT<sup>35</sup> eine klassische Behandlung der verschiedenen Arbeitsbeträge durch, die während des Absorptions- bzw. Emissionsprozesses eines Moleküls in einer Lösung verändert werden. Den Berechnungen legte er das ONSAGERSche Reaktionsfeld zugrunde; Polarisierbarkeitsanteile wurden nicht berücksichtigt. Das Ergebnis steht in vollständiger Übereinstimmung zu den Gln. (95) und (96), wenn alle Polarisierbarkeitsglieder vernachlässigt werden. In einer neueren Veröffentlichung verwendet LIPPERT<sup>65</sup> wieder die Beziehungen von OOSHICA<sup>32</sup>. Außer der Gleichung für  $\Delta$  [vgl. Gl. (97)] wird jetzt aber auch eine Gleichung für  $\Sigma$  [vgl. Gl. (98)] aus  $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}}$  und  $\tilde{\nu}_e^{\text{Lös}}$  nach <sup>32</sup> gebildet, die wegen der bei OOSHICA fehlenden Glieder nicht ganz korrekt ist.

In einer Veröffentlichung betont BAKHSHIEV<sup>36</sup>, daß die Polarisierbarkeitsterme im allgemeinen nicht vernachlässigt werden dürfen, und führt eine klassische Ableitung der Wellenzahlabhängigkeit der Absorption und Emission vom Lösungsmittel unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeitsterme durch. Leider sind bei der etwas umständlichen Ableitung einige Fehler unterlaufen; so wurde der Arbeitsaufwand, der zur Veränderung des im GM durch das Reaktionsfeld induzierten Dipolmoments von  $\alpha_g F_{\text{Rg}}$  (im Grundzustand) nach  $\alpha_a F_{\text{Ra}}^{\text{FC}}$  (im FC-Anregungszustand) notwendig ist oder frei wird, nicht berücksichtigt und in zwei Gleichungen [(11) bzw. (12)<sup>36</sup>]  $\mu_g$  bzw.  $\mu_a$  an Stelle von  $\mu_g'$  bzw.  $\mu_a'$  verwendet. Weiterhin wurde approximiert  $\alpha_g = \alpha_a = \alpha$  und für  $\alpha = a^3/2$  eingeführt; letzteres dürfte häufig unzureichend sein.

<sup>61</sup> E. LIPPERT, Z. Naturforsch. **10a**, 541 [1955].

<sup>62</sup> N. MATAGA, Y. KAIFU u. M. KOIZUMI, Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 465 [1956].

<sup>63</sup> Es sind einige Druckfehler (?) zu beachten.

<sup>64</sup> L. G. S. BROOKER, G. H. KEYES u. D. W. HESELTINE, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5350 [1951].

<sup>65</sup> E. LIPPERT, Angew. Chem. **73**, 695 [1961].



Eine weitere quantenmechanisch-klassische Berechnung der Wellenzahlabhängigkeit unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeitsglieder wurde von BILOT und KAWSKI<sup>34</sup> veröffentlicht und für die Bestimmung von Dipolmomenten angeregter Moleküle verwendet. Bei diesen Berechnungen wurde vergessen, den Arbeitsaufwand zu berücksichtigen, der zur Veränderung der Polarisation des Mediums während der Anregung zu leisten ist oder frei wird [ $\mathcal{W}_{\text{PEa}}^{\text{FC}} - \mathcal{W}_{\text{PEg}}$ ], so daß die Gleichungen für  $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}}$  und  $\tilde{\nu}_e^{\text{Lös}}$  auch bei Vernachlässigung der Polarisierbarkeitsglieder nicht mehr mit (23) oder (26) übereinstimmen. Die Gleichung, die zur Bestimmung der Dipolmomente angeregter Moleküle verwendet wurde, war wieder eine Gleichung für  $\Delta$ , die bei Vernachlässigung der Polarisierbarkeitsglieder mit Gl. (97) übereinstimmt und damit auch mit der Gleichung, die von LIPPERT<sup>35, 61</sup> und von MATAGA<sup>62</sup> verwendet wurde. Mit Polarisierbarkeitsgliedern ist die Gleichung für  $\Delta$  nach BILOT und KAWSKI dagegen aus den gebrachten Gründen nicht korrekt.

Zur Bestimmung der Wellenzahlveränderung eines Elektronenübergangs durch Dispersionswechselwirkung führte BAYLISS<sup>44</sup> ein einfaches quantenmechanisches und ein einfaches klassisches Modell ein und erhielt

$$E_{\text{Da}} - E_{\text{Dg}} = -\frac{1}{2} f'(\tilde{\nu}_{\text{ag}}) |\mu_{\text{ag}}|^2,$$

wobei für  $f'(\tilde{\nu}_{\text{ag}})$  die Gl. (28) mit dem Brechungsindex des Lösungsmittels bei der Wellenzahl des Übergangs  $g \rightarrow a$  zu verwenden ist. Nach dieser Gleichung sollte die Verschiebung der Wellenzahl proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmoments sein, was aber im Widerspruch zu den auch bei sehr intensitätsschwachen Banden beobachteten Verschiebungen steht<sup>66</sup> [vgl. auch Absatz nach Gl. (93)].

OOSHIKA<sup>32</sup> geht von einer Gleichung aus, die im wesentlichen mit (67) gleich ist. Nach Approximationen, die aber sehr undurchsichtig sind, resultiert:  $E_{\text{Da}} - E_{\text{Dg}} = -f' 2 |\mu_{\text{ag}}|^2 \cdot [(E_a^u - E_g^u) / (\bar{E}^v - E_0^v)]$ . Demnach sollte die Verschiebung der Wellenzahl der Absorption und Emission proportional zur Intensität der Bande sein, ein davon unabhängiges Glied fehlt ebenfalls.

Eine andere Approximation der Gl. (67) wird von McRAE<sup>33</sup> durchgeführt und folgende Gleichung erhalten:

$$E_{\text{Da}} - E_{\text{Dg}} = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{k \neq a} [1 - (E_k^u - E_a^u) L_{ka}] \cdot |\mu_{ka}|^2 f'(\tilde{\nu}_{ka}) - \sum_{k \neq g} [1 - (E_k^u - E_g^u) L_{kg}] |\mu_{kg}|^2 f'(\tilde{\nu}_{kg}) \right\};$$

$L_{kg}$ ,  $L_{ka}$  sind Mittelwerte über Summen über  $b$  und  $k$ , die von  $(E_b^v - E_0^v)^2$ ,  $(E_k^u - E_g^u)^2$  bzw.  $(E_k^u - E_a^u)^2$  und von  $|\mu_{b0}|^2$  abhängen, also vom Lösungsmittel und von der gelösten Substanz. Eine Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung von McRAE ist, daß  $(E_b^v - E_0^v)^2 \gg (E_k^u - E_a^u)^2$  für alle Zustände  $b$  eines LMM und alle Zustände  $k$  des GM, was sicher nicht erfüllt ist. Der Koeffizient  $f'$  wird daher nicht, wie McRAE annimmt, ganz mit  $f'$  nach Gl. (28) (unter Verwendung des Brechungsindex bei der Wellenzahl des Übergangs  $g \rightarrow k$  bzw.  $a \rightarrow k$ ) zu identifizieren sein, sondern eine zusätzliche, wenn häufig auch geringe Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der gelösten Substanz beinhalten. Durch eine Umformung folgt aus obiger Gleichung

$$E_{\text{Da}} - E_{\text{Dg}} = -\frac{1}{2} \left\{ 2 f'(\tilde{\nu}_{\text{ag}}) (E_a^u - E_g^u) |\mu_{\text{ag}}|^2 L_{\text{ag}} + \sum_{k \neq g, a} [f'(\tilde{\nu}_{ka}) (1 - [E_k^u - E_a^u] L_{ka}) |\mu_{ka}|^2 - f'(\tilde{\nu}_{kg}) (1 - [E_k^u - E_g^u] L_{kg}) |\mu_{kg}|^2] \right\}.$$

Diese Gleichung ist ähnlich dem ersten Term in Gl. (69) in der Form der Gl. (75). Sie zeigt, daß  $E_{\text{Da}} - E_{\text{Dg}}$  aus einem Glied besteht, das wesentlich von der Intensität der betrachteten Elektronenbande abhängig ist, und einem weiteren Glied, das von den Übergangsmomenten zu allen anderen möglichen Zuständen abhängt. Jedoch kann aus der Gleichung von McRAE in obiger Form weder die Größenordnung von  $E_{\text{Da}} - E_{\text{Dg}}$  abgeschätzt noch das Vorzeichen von  $E_{\text{Da}} - E_{\text{Dg}}$  vorhergesagt werden.

Von LONGUET-HIGGINS und POPLE<sup>45</sup> wird von einer Gleichung ähnlich zu (67) ausgehend  $E_{\text{Da}} - E_{\text{Dg}}$  gebildet und eine Näherung für den Spezialfall  ${}^u\mu_g = {}^u\mu_a = {}^v\mu_0 = 0$  entwickelt. Dafür wird eine Gleichung ähnlich zu Gl. (68) gebildet, jedoch werden die Summen über  $k$  in einen Anteil von  $k=0$  bis  $k=\infty$  und einen Rest zerlegt, so daß  $E_{\text{Da}} - E_{\text{Dg}}$  eine Summe von drei Gliedern wird, die wieder Summen über  $k$  und  $b$  bzw. nur über  $b$  sind. Für jede dieser Summen wird ein Mittelwert des Nenners vor die jeweilige Summe gezogen, ähnlich wie es z. B. bei Gl. (70) durchgeführt wurde:

$$\begin{aligned} (E_k^u - E_a^u + E_b^v - E_0^v) &\rightarrow (\overline{E_k^u})_1 - E_a^u + (\overline{E_b^v})_1 - E_0^v; \\ (E_k^u - E_g^u + E_b^v - E_0^v) &\rightarrow (\overline{E_k^u})_2 - E_g^u + (\overline{E_b^v})_2 - E_0^v; \\ (E_g^u - E_a^u + E_b^v - E_0^v) &\rightarrow E_g^u - E_a^u + (\overline{E_b^v})_3 - E_0^v. \end{aligned}$$

Weiterhin werden die Gln. (54) und (55) verwendet, und der Mittelwert des Nenners wird wieder vor die jeweilige Summe gezogen:

<sup>66</sup> D. F. EVANS, Proc. Roy. Soc. London A 255, 55 [1960].

$$(E_k^u - E_g^u) \rightarrow (\overline{E_k^u})_4 - E_g^u;$$

$$(E_k^u - E_a^u) \rightarrow (\overline{E_k^u})_5 - E_a^u;$$

$$(E_b^v - E_0^v) \rightarrow (\overline{E_b^v})_6 - E_0^v.$$

Mit den Annahmen, daß gilt:

$$\sum_k |{}^u\mu_{ak}|^2 = \sum_k |{}^u\mu_{gk}|^2;$$

$$(\overline{E_k^u})_1 = (\overline{E_k^u})_2 = (\overline{E_k^u})_5 = \overline{E^u};$$

$$(\overline{E_b^v})_1 = (\overline{E_b^v})_2 = (\overline{E_b^v})_3 = (\overline{E_b^v})_6 = \overline{E^v}$$

resultiert eine Gleichung

$$E_{Da} - E_{Dg} \sim f' \frac{\overline{E^v}(E^u - E_g^u)}{E^v - E_0^v + E^u - E_a^u} \cdot \left[ \frac{1}{2} {}^u\alpha_g \frac{E_a^u - E_g^u}{E^v - E_0^v + E^u - E_g^u} + \frac{\overline{E^u} - E_g^u}{E^v + E_0^v + E_a^u - E_g^u} |{}^u\mu_{ag}|^2 \right].$$

Jedoch dürften die Annahmen nicht gerechtfertigt sein. Läßt man die Annahme „Gleichsetzung der Mittelwerte“ fallen, dann resultiert eine Gleichung, die formal der Gl. (90) mit dem ersten Glied der Gl. (91) sehr ähnlich ist; man kann aber nicht einmal mehr das Vorzeichen der einzelnen Glieder auf einfache Weise erkennen. Die einzelnen Mittelwerte sind weiterhin vom Lösungsmittel und von der gelösten Substanz abhängig, so daß die mit  $f'$ ,  ${}^u\alpha_g$  und  ${}^u\mu_{ag}$  gekoppelten Faktoren weder bezüglich der Variation des Lösungsmittels noch bezüglich der Variation des gelösten Moleküls konstant sein müssen. Daher dürften die Gleichungen für Anwendungen ungeeignet sein.

Zur Berechnung der Dispersionswechselwirkungen verwendet WEIGANG<sup>46</sup> eine Multipol-Approximation der Übergangsmomente. Er nimmt an, daß nur eine Wechselwirkung zwischen  $\sigma$ -Bindungsdipolen der LMM und den Übergangsmomenten des GM berücksichtigt werden muß. Die Bindungsdipole werden tatsächlich häufig einen größeren Anteil liefern, aber im allgemeinen wird der Anteil der Dispersionswechselwirkungen, verursacht durch alle anderen Elektronen der LMM, nicht zu vernachlässigen sein. Er erhält eine Gleichung, nach der  $E_{Da} - E_{Dg}$  proportional zur Summe der Bindungsdichten (Zahl der Bindungen eines Typs in der Volumeinheit) der LMM multipliziert mit der Polarisierbarkeit der Bindung und einer vom Lösungsmittel und der Substanz abhängigen Größe ist. Diese Summe der Bindungsdichten, multipliziert mit den weiteren Größen, ist im wesentlichen proportional zu  $f'$ , so daß eine Dar-

stellung nach WEIGANG sich kaum von einer Darstellung von  $E_{Da} - E_{Dg}$  als Funktion von  $f'$  bzw. von  $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$  unterscheidet. Die Gleichungen ermöglichen keine quantitativen Aussagen.

## VI. Experimentelle Prüfung des Modells

Den in den vorhergehenden Abschnitten durchgeführten Berechnungen liegt ein Modell zugrunde, welches gegenüber dem wirklichen System in mehreren Punkten wesentlich vereinfacht ist. Die vereinfachenden Annahmen seien noch einmal aufgeführt: (1) Es wird die Absorption und Emission von nur „identischen“ Molekülen in den verschiedenen Lösungsmitteln betrachtet [Extinktionskoeffizient durch Gl. (1) definiert]. (2) Die Berechnung der Wechselwirkung zwischen dem GM und den umgebenden LMM erfolgt nach der statistischen Theorie. Diese Methode ist brauchbar, solange die zeitliche Veränderung der Wechselwirkung hinreichend langsam gegenüber dem betrachteten Prozeß ist<sup>67</sup>, was bei Elektronenanregungen in Lösungen im allgemeinen gut erfüllt sein dürfte. (3) Die Wechselwirkung zwischen dem GM und den LMM wird durch die Wechselwirkung zwischen Punktdipolen approximiert. Dieses dürfte ausreichen, solange keine wesentliche Überlappung der Elektronendichte des GM mit den Elektronendichten der LMM vorliegt, also wenn besonders Elektronen-Donator-Akzeptor-Prozesse zwischen GM und LMM ausgeschlossen werden und wenn mit der Elektronenanregung keine wesentliche Veränderung der Konfiguration des GM gekoppelt ist. Eine Vergrößerung der Konfiguration des GM würde eine Blauverschiebung der Absorption verursachen, wie sie z. B. bei RYDBERG-Anregungen beobachtet wurde<sup>47</sup>. (4) Die Umgebung des GM wird als homogenes, isotropes dielektrisches Kontinuum betrachtet. Diese Annahme bringt die im allgemeinen größte Unsicherheit des Modells mit sich. Im Falle von LMM mit einem kleinen Gesamtdipolmoment (oder Moment Null), aber mehreren großen Partialmomenten, z. B. Dioxan oder  $\text{CCl}_4$ , wird das effektive Reaktionsfeld, verursacht durch die Partialmomente, größer als bei Verwendung der makroskopischen DK berechnet wird. Weiterhin kann bei Verwendung von Mischlösungsmitteln sich eine Komponente in der Umgebung des GM anreichern, was im allgemeinen wieder eine Vergrößerung des

<sup>67</sup> H. MARGENAU, Phys. Rev. **82**, 156 [1951].

Reaktionsfeldes zur Folge hat. Ist die Anreicherung durch eine schwache spezifische Wechselwirkung verursacht, z. B. durch eine schwache Wasserstoffbrücke, dann kann es sehr schwierig werden zwischen „identischen“ Molekülen [vgl. (1) oben] und verschiedenartigen Molekülen bei Variation des Lösungsmittels zu unterscheiden. Weiterhin können besonders im Falle von größeren Dipolmomenten des GM im umgebenden Lösungsmittel Sättigungseffekte auftreten, die eine Verringerung des effektiven Reaktionsfeldes bewirken. Und schließlich kann auch die Größe  $\alpha$  vom Lösungsmittel abhängen [vgl. Absatz nach Gl. (33)].

Es kann daher nicht erwartet werden, daß die erhaltenen Gleichungen über die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptions- und Emissionswellenzahl exakt erfüllt sind. Bei Wahl von hinreichend vielen Lösungsmitteln mit einem genügend großen Variationsbereich der  $\epsilon_{DK}$ - und  $n$ -Werte kann man aber hoffen, daß sich diese Fehler zum Teil herausmitteln, so daß an geeigneten Darstellungen das Modell geprüft werden kann.

Die Gleichungen für die Veränderungen der Absorptions- und Emissionswellenzahlen beziehen sich immer auf den Übergang zwischen zwei bestimmten Zuständen, also dem 0–0-Übergang ( $\delta_a = \delta_e = 0$ ) oder einen bestimmten Schwingungsübergang. Bei komplizierten Molekülen kann häufig keine Schwingungsstruktur beobachtet und damit ein bestimmter Übergang nicht festgelegt werden. In diesen Fällen wird im allgemeinen angenommen, daß der Abstand zwischen dem Absorptionsmaximum bzw. dem Emissionsmaximum und dem nicht bekannten 0–0-Übergang vom Lösungsmittel unabhängig ist und gleich  $\delta_a$  bzw.  $\delta_e$  gesetzt werden kann [z. B. in den Gln. (95) bis (98)]. Weiterhin wird in diesen Fällen häufig angenommen, daß  $\delta_a = \delta_e$  ist. Diese beiden Annahmen dürften meistens in brauchbarer Näherung erfüllt sein, bedingen aber eine weitere Unsicherheit.

Für den Brechungsindex  $n$  sollte in allen betrachteten Gleichungen der Wert für den optischen Brechungsindex extrapoliert auf die Frequenz 0 eingesetzt werden, der aber in vielen Fällen nicht bekannt ist; daher wird meistens  $n_D$ , der Brechungsindex bei

der Frequenz der gelben Natrium-Linie verwendet, was im allgemeinen eine brauchbare Näherung sein dürfte.

### 1. Verschiebung der Absorption durch Dispersionswechselwirkungen

In dipolfreien gelösten Molekülen wird die Verschiebung der Absorption nach dem betrachteten Modell nur durch Dispersionswechselwirkungen zwischen dem GM und den umgebenden LMM bewirkt. Nach Gl. (95) mit Gl. (28) soll  $\tilde{\nu}_a^{L\ddot{o}s}$  eine lineare Funktion von  $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$  sein. Die Brauchbarkeit dieser Beziehung wurde an mehreren Verbindungen bestätigt<sup>46, 48, 68–72</sup>. In Abb. 8 ist als Beispiel die Abhängigkeit der Absorptionsmaxima von drei Schwingungsbanden von Lycopin<sup>70</sup> als Funktion von  $(n_D^2 - 1)/(2n_D^2 + 1)$  dargestellt. Die Steigungen für die verschiedenen Schwingungsbanden sind nahezu konstant; eine geringe Abhängigkeit von den Schwingungsbanden kann durch Beeinflussung der Schwingungsenergieniveaus durch das umgebende Lösungsmittel verursacht sein.

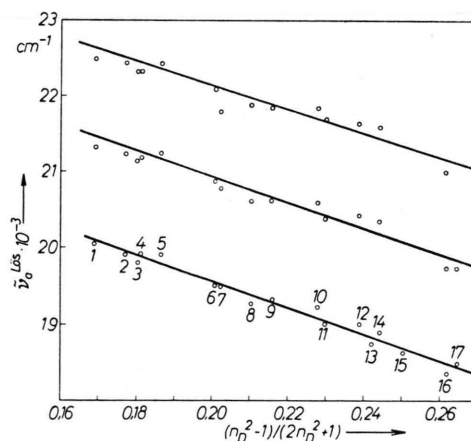


Abb. 8. Wellenzahl der Absorptionsmaxima von drei Schwingungsbanden von Lycopin<sup>70</sup> in Abhängigkeit von  $(n_D^2 - 1)/(2n_D^2 + 1)$ . 1 Methanol, 2 Äther, 3 Aceton, 4 Äthanol, 5 Ligroin, 6 Äthylbromid, 7 Dioxan, 8 Chloroform, 9 Tetrachlorkohlenstoff, 10 Benzol, 11 Pyridin, 12 Tetralin, 13 Nitrobenzol, 14 Brombenzol, 15 Anilin, 16 Schwefelkohlenstoff, 17 sym. Tetrabromäthan.

Nach Gl. (93) sollte  $\bar{E}^u$  für die ersten Elektronenanregungsbanden eines Moleküls näherungsweise konstant und etwa gleich der Ionisierungsenergie  $E_I^u$

<sup>68</sup> G. M. BADGER u. R. S. PEARCE, Spectrochim. Acta **4**, 280 [1951].

<sup>69</sup> N. D. COGGESHALL u. A. POZETSKY, J. Chem. Phys. **19**, 980 [1951].

<sup>70</sup> A. L. LERSEN u. C. E. REID, J. Chem. Phys. **20**, 233 [1952].

<sup>71</sup> O. E. WEIGANG u. D. D. WILD, J. Chem. Phys. **37**, 1180 [1962].

<sup>72</sup> A. BALASUBRAMANIAN u. C. N. R. RAO, Spectrochim. Acta **18**, 1337 [1962].

des Moleküls sein. Von WEIGANG<sup>46, 71</sup> wurde die Abhängigkeit der Absorptionsmaxima von bestimmten Schwingungsbanden der  $^1L_b$ ,  $^1L_a$ - und  $^1B_b$ -Bande von Naphthalin und Phenanthren in 17 gesättigten Kohlenwasserstoffen und in 21 gesättigten und ungesättigten halogenierten Kohlenwasserstoffen bestimmt. Diese Werte genügen der Darstellung nach Gl. (95) (mit  $n = n_D$ ,  $\mu_g = \mu_a = 0$ ); ein Beispiel ist auf Abb. 9 dargestellt. Die ermittelten  $D$ -Werte, die zum Teil mit relativ großen Unsicherheiten behaftet sind, wurden in Tab. 2 zusammengestellt. Die aus  $D$  und  $\bar{\nu}_a^{L\ddot{o}s}$  berechneten Werte für den Gaszustand  $\bar{\nu}_a^\circ$  fallen innerhalb des Fehlerbereichs gerade noch mit den experimentellen Werten zusammen (möglicherweise liegt auch eine systematische Abweichung vor, was mit den vorliegenden Meßdaten aber nicht mit hinreichender Sicherheit entschieden werden kann). Aus den  $D$ -Werten mit Berücksichtigung des Gaswertes  $\bar{\nu}_a^\circ$  und den angegebenen Werten für die Oszillatorenstärke  $f_{ag}$  bzw.  $|\mu_{ag}|^2$  wird  $\bar{E}^u/(hc)$  aus Gl. (93) bestimmt. Die Werte  $\bar{E}^u/(hc)$  sind tatsächlich auf etwa 20% konstant und liegen in der Nähe der Ionisierungsenergie  $E_I^u/(hc)$  (letzteres wird entscheidend durch die Wahl des Wechselwirkungsradius  $a$  beeinflusst, so daß nur die näherungsweise Konstanz der Werte für die Aussage charakteristisch ist). Der Variationsbereich der Werte  $D$  ist dagegen etwa 1 bis 6 und der der Werte  $|\mu_{ag}|^2$  etwa 1 bis 500; daher dürfte das Ergebnis das Modell bestäti-

gen und die eingeführten Näherungen dürften gerechtfertigt sein.

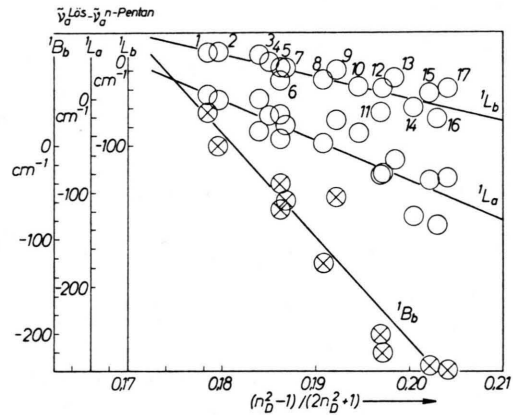


Abb. 9. Wellenzahlverschiebung je einer Schwingungsbande der ersten drei Singulett-Elektronenanregungsbanden von Naphthalin ( $^1L_b$ ,  $^1L_a$ ,  $^1B_b$ ) bezüglich n-Pentan als Lösungsmittel ( $\bar{\nu}_a^{L\ddot{o}s} - \bar{\nu}_a^{n-Pentan}$ ) in Abhängigkeit von  $(n_D^2 - 1)/(2n_D^2 + 1)$ . 1 Isopentan, 2 n-Pentan, 3 2,2-Dimethylbutan, 4 2-Methylpentan, 5 2,3-Dimethylbutan, 6 n-Hexan, 7 3-Methylpentan, 8 n-Heptan, 9 2,2,4-Trimethylpentan, 10 2,2,5-Trimethylhexan, 11 n-Nonan, 12 Cyclopentan, 13 Methylcyclopentan, 14 n-Undecan, 15 Methylcyclohexan, 16 n-Tridecan, 17 Cyclohexan.

## 2. Verschiebung der Absorption und Emission durch Polarisations- und Dispersionswechselwirkungen

Die Absorptions- bzw. Emissionswellenzahl eines Moleküls in einer Lösung wird durch Gl. (95) bzw.

	Naphthalin			Phenanthren		
	$^1L_b$	$^1L_a$	$^1B_b$	$^1L_b$	$^1L_a$	$^1B_b$
$2D/a^3$ (in Kohlenwasserstoffen) [cm <sup>-1</sup> ]	2 360 ± 800	4 280 ± 800	11 100 ± 1000	2 300 ± 1000	7 550 ± 2000	11 000 ± 3000
$2D/a^3$ (in halogenierten Kohlenwasserstoffen) [cm <sup>-1</sup> ]	3 000 ± 1600	8 400 ± 3000	—	2 900 ± 1200	8 700 ± 2400	13 500 ± 5000
$(E_a^u - E_g^u)/(hc)$ (Gas) [cm <sup>-1</sup> ]	32456	35919	47481	29163	35260	41314
$(E_a^u - E_g^u)/(hc)$ (berechnet aus $2D/a^3$ in Kohlenwasserstoffen) [cm <sup>-1</sup> ]	32620 ± 160	35820 ± 160	47430 ± 200	29370 ± 200	35650 ± 400	41990 ± 600
$(E_a^u - E_g^u)/(hc)$ (berechnet aus $2D/a^3$ in halogen. Kohlenw.) [cm <sup>-1</sup> ]	32730 ± 320	*	—	29520 ± 240	35770 ± 480	42360 ± 1000
$2D/a^3$ (mit Berücksichtigung des Gaswertes $E_a^u - E_g^u$ ) [cm <sup>-1</sup> ]	1500	4800	11300	1300	5600	8000
$f_{ag}$ [ese <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> ]	0,002	0,18	1,70	0,003	0,18	1,09
$ \mu_{ag} ^2 \cdot 10^{36}$ [cm <sup>2</sup> ]	0,130	10,6	73,8	0,212	10,6	54
$a \cdot 10^8$ [cm]	4,6	4,6	4,6	5	5	5
$\bar{E}^u/(hc)$ [cm <sup>-1</sup> ]	68000	56000	75000	61000	50000	63000
$E_I^u/(hc)$ [cm <sup>-1</sup> ]	65000			64000		

Tab. 2. Meßdaten zur Auswertung der Lösungsmittelabhängigkeit durch Dispersionswechselwirkungen von Schwingungsbanden des Naphthalins und Phenanthrens. \* Es dürfte wahrscheinlich von WEIGANG<sup>71</sup> eine falsche Schwingungsbande im Gaszustand angegeben sein.

(96) gegeben. Für den Spezialfall  $\mu_g$  parallel zu  $\mu_a$ , z. B. für Moleküle mit (näherungsweise) Symmetrie

$C_{2v}$ , folgt für die Absorptionswellenzahl unter Verwendung der Gln. (33) und (34) in guter Näherung

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_a^{\text{Lös}} = \tilde{\nu}_0^\circ + \delta_a - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} F(n^2, A) (1 - f' \alpha_\mu)^{-1} \frac{1}{a^3 h c} [(\mu_a - \mu_g)^2 + 2 h c D] \\ - \frac{\epsilon_{DK} - 1}{2 \epsilon_{DK} + 1} F(\epsilon_{DK}, A) (1 - f \alpha_\mu)^{-1} \frac{2}{a^3 h c} (\mu_a - \mu_g) \mu_g \end{aligned} \quad (100)$$

und analog für die Emissionswellenzahl

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_e^{\text{Lös}} = \tilde{\nu}_0^\circ - \delta_e + \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} F(n^2, A) (1 - f' \alpha_\mu)^{-1} \frac{1}{a^3 h c} [(\mu_a - \mu_g)^2 - 2 h c D] \\ - \frac{\epsilon_{DK} - 1}{2 \epsilon_{DK} + 1} F(\epsilon_{DK}, A) (1 - f \alpha_\mu)^{-1} \frac{2}{a^3 h c} (\mu_a - \mu_g) \mu_a \quad (\tau_R \ll \tau_e). \end{aligned} \quad (101)$$

$\alpha_\mu$  ist die Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls in Richtung von  $\mu_g$ .

Für experimentelle Auswertungen sind die Gleichungen für die Differenz und für die Summe der Absorptions- und Emissionswellenzahl günstiger:

$$\begin{aligned} \Delta = \tilde{\nu}_a^{\text{Lös}} - \tilde{\nu}_e^{\text{Lös}} = \delta_a + \delta_e + \left[ \frac{\epsilon_{DK} - 1}{2 \epsilon_{DK} + 1} F(\epsilon_{DK}, A) - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} F(n^2, A) \right] \cdot (1 - f' \alpha_\mu)^{-1} (1 - f \alpha_\mu)^{-1} \frac{2}{a^3 h c} (\mu_a - \mu_g)^2, \end{aligned} \quad (102)$$

$$\begin{aligned} \Sigma = \tilde{\nu}_a^{\text{Lös}} + \tilde{\nu}_e^{\text{Lös}} = 2 \tilde{\nu}_0^\circ + \delta_a - \delta_e - \frac{4}{a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} D \\ - \frac{\epsilon_{DK} - 1}{2 \epsilon_{DK} + 1} \cdot F(\epsilon_{DK}, A) (1 - f \alpha_\mu)^{-1} \frac{2}{a^3 h c} (\mu_a^2 - \mu_g^2) \quad (\tau_R \ll \tau_e). \end{aligned} \quad (103)$$

Die Größen  $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}}$  und  $\tilde{\nu}_e^{\text{Lös}}$  bzw.  $\Delta$  und  $\Sigma$  hängen über folgende Werte von Eigenschaften des gelösten Moleküls ab:  $\tilde{\nu}_0^\circ$ ,  $\delta_a$ ,  $\delta_e$ ,  $\mu_g$ ,  $\mu_a$ ,  $D$ ,  $a$  und  $\alpha_\mu$ . Bei experimenteller Bestimmung der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption und Emission stehen zwei unabhängige Gleichungen zur Verfügung, aus denen einige der molekülabhängigen Größen bei Kenntnis der weiteren Größen ermittelt werden können. Die Werte  $\tilde{\nu}_0^\circ$ ,  $\delta_a$  und  $\delta_e$  können prinzipiell durch Messungen im Gaszustand bestimmt werden, jedoch ist dieses besonders bei komplizierten Molekülen häufig experimentell nicht möglich.  $\mu_g$  kann aus der Abhängigkeit der DK von verdünnten Lösungen in nichtpolaren Lösungsmitteln auf übliche Weise ermittelt werden<sup>39</sup>,  $\mu_a$  aus der Abhängigkeit der Absorption oder Fluoreszenz von einem äußeren elektrischen Feld<sup>50, 73-77</sup>.  $\alpha_\mu$  kann experimentell bestimmt oder näherungsweise abgeschätzt werden.  $a$  ist ein empirischer Parameter von der Größenordnung des Molekülradius.

Für Moleküle, in welchen  $\mu_g$  und  $\mu_a$  nicht parallel zueinander sind, können zu den Gln. (100) bis (103) ganz analoge Gleichungen aus (95) und (96) gebildet werden, nur tritt als weitere Unbekannte der Winkel zwischen  $\mu_g$  und  $\mu_a$  auf. Weiterhin sind die Polarisierbarkeitsglieder etwas komplizierter, können aber im allgemeinen durch die mittlere Polarisierbarkeit brauchbar approximiert werden.

Zur Auswertung der Gln. (102) und (103) kann in nullter Näherung  $F(\epsilon_{DK}, A) = F(n^2, A) = 1$  und  $\alpha_\mu = 0$  gesetzt und die Lösungsmittelabhängigkeit des Dispersionsgliedes vernachlässigt werden. Aus der Lösungsmittelabhängigkeit von  $\Delta$  folgt dann sofort  $(\mu_a - \mu_g)^2 / (a^3 h c)$ , und aus der Lösungsmittelabhängigkeit von  $\Sigma$  folgt  $(\mu_a^2 - \mu_g^2) / (a^3 h c)$ . Bei Kenntnis von  $\mu_g$  könnte aus diesen beiden Werten  $\mu_a$  und  $a$  bestimmt werden<sup>65</sup>. Jedoch sind die Vernachlässigungen nur schlecht gerechtfertigt. Eine Verbesserung dürfte erreicht werden, wenn die Polarisierbarkeitsglieder unter Verwendung der Approxi-

<sup>73</sup> W. LIPTAY u. L. CZEKALLA, Z. Elektrochem. **65**, 721 [1961].

<sup>74</sup> J. CZEKALLA u. G. WICK, Z. Elektrochem. **65**, 727 [1961].

<sup>75</sup> W. LIPTAY, Z. Naturforschg. **18a**, 705 [1963].

<sup>76</sup> J. CZEKALLA, W. LIPTAY u. K.-O. MEYER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 465 [1963].

<sup>77</sup> W. LIPTAY, Z. Naturforschg. **20a**, 272 [1965].



mation  $\alpha = a^3/2$  berücksichtigt werden<sup>34, 36</sup>. Schließlich kann auch  $f$  und  $f'$  unter Verwendung eines abgeschätzten  $a$  berechnet werden, und mit einem abgeschätzten oder ermittelten Wert für  $\alpha_\mu$  folgen die Polarisierbarkeitsglieder. Soweit notwendig, können die Werte  $F(\epsilon_{DK}, A)$  und  $F(n^2, A)$  ebenfalls näherungsweise berücksichtigt werden (vgl. I. 4). Kann man noch  $D$  abschätzen, z. B. nach Gl. (93), dann folgt aus der Lösungsmittelabhängigkeit von  $\Delta$  nach Gl. (102)  $\delta_a + \delta_e$  und  $(\mu_a - \mu_g)^2/(a^3 h c)$ , und aus der Lösungsmittelabhängigkeit von  $\Sigma - 4D(n^2 - 1)/[a^3(2n^2 + 1)]$  folgt nach Gl. (103)  $2\tilde{\nu}_0^0 + \delta_a - \delta_e$  und  $(\mu_a^2 - \mu_g^2)/(a^3 h c)$ . Bei Kenntnis von  $\mu_g$  folgt wieder  $\mu_a$  und  $a$ . Weicht der erhaltene Wert  $a$  von dem zur Berechnung der Polarisierbarkeitsglieder verwendeten Wert  $a$  ab, dann kann die Rechnung mit dem neuen  $a$ -Wert wiederholt werden. Der Wert von  $2\tilde{\nu}_0^0 + \delta_a - \delta_e$  kann mit dem Ergebnis von Messungen im Gaszustand verglichen werden und die Abschätzung von  $D$  verbessert werden. Durch Rekursion kann eine selbstkonsistente Lösung erhalten werden.

Als Beispiel betrachten wir trans-4-Dimethylamino-4'-nitrostilben. Das Dipolmoment dieser Verbindung ist im Grundzustand  $\mu_g = 7,2 \cdot 10^{-18}$  und im fluoreszenzfähigen Anregungszustand – bestimmt aus der Beeinflussung der Absorption und der Fluoreszenz durch ein äußeres elektrisches Feld<sup>73, 76</sup> –  $\mu_a = 26 \cdot 10^{-18}$ .  $\mu_a$  ist in guter Näherung parallel zu  $\mu_g$ . Von LIPPERT<sup>35</sup> wurde die Wellenzahl des Absorptions- und Fluoreszenzmaximums in einer größeren Anzahl von Lösungsmitteln bestimmt. Unter Verwendung der abgeschätzten Werte  $\alpha_\mu = 70 \cdot 10^{-24}$ ,  $p = 2$ ,  $A = 0,174$  [vgl. Gl. (32)],  $a = 5 \cdot 10^{-8}$  cm,  $2D/a^3 = 2100$  [nach Gl. (93)] kann nach Gl. (102)  $\tilde{\nu}_a^{L\ddot{o}s} - \tilde{\nu}_e^{L\ddot{o}s}$  als Funktion von

$$\left[ \frac{\epsilon_{DK} - 1}{2\epsilon_{DK} + 1} F(\epsilon_{DK}, A) - \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} F(n_D^2, A) \right] \cdot (1 - f' \alpha_\mu)^{-1} (1 - f \alpha_\mu)^{-1}$$

und nach Gl. (103)

$$\tilde{\nu}_a^{L\ddot{o}s} + \tilde{\nu}_e^{L\ddot{o}s} + [(n_D^2 - 1)/(2n_D^2 + 1)] (4D/a^3)$$

als Funktion von  $\frac{\epsilon_{DK} - 1}{2\epsilon_{DK} + 1} F(\epsilon_{DK}, A) (1 - f \alpha_\mu)^{-1}$

dargestellt werden. Aus diesen Darstellungen in Abb. 10 und 11 ergibt sich

$$2(\mu_a - \mu_g)^2/(a^3 h c) = 30,0 \cdot 10^3$$

und

$$2(\mu_a^2 - \mu_g^2)/(a^3 h c) = 43,3 \cdot 10^3.$$

Mit den unabhängig bestimmten Werten  $\mu_g$  und  $\mu_a$  folgt aus der ersten Darstellung  $a = 5,1 \cdot 10^{-8}$  cm und aus der zweiten Darstellung  $a = 5,2 \cdot 10^{-8}$  cm.

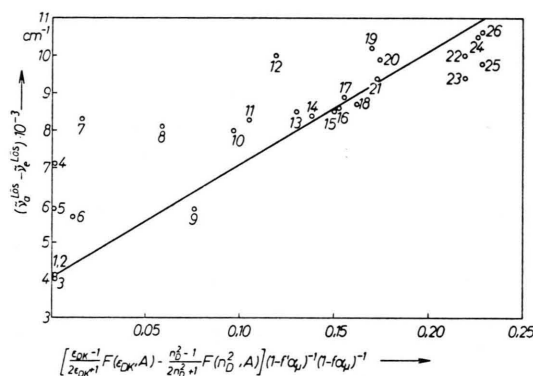


Abb. 10. Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption und Fluoreszenz von trans-4-Dimethylamino-4'-nitrostilben. Darstellung von  $\tilde{\nu}_a^{L\ddot{o}s} - \tilde{\nu}_e^{L\ddot{o}s}$  als Funktion von

$$\left[ \frac{\epsilon_{DK} - 1}{2\epsilon_{DK} + 1} F(\epsilon_{DK}, A) - \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} F(n_D^2, A) \right] \cdot (1 - f' \alpha_\mu)^{-1} (1 - f \alpha_\mu)^{-1}$$

1 Cyclohexan, 2 n-Heptan, 3 Isooktan, 4 Benzol, 5 Tetrachlorkohlenstoff, 6 Cyclohexen, 7 Dioxan, 8 Trichloräthylen, 9 Triäthylamin, 10 Brombenzol, 11 Chlorbenzol, 12 Chloroform, 13 Diäthyläther, 14 Diäthylsulfid, 15 o-Dichlorbenzol, 16 n-Butylbromid, 17 Äthylacetat, 18 n-Butylchlorid, 19 Methylchlorid, 20 Methylacetat, 21 Trifluortoluol, 22 iso-Butanol, 23 n-Butanol, 24 Methyläthylketten, 25 iso-Propanol, 26 Aceton.

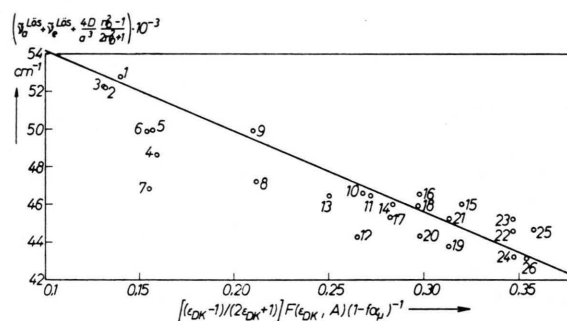


Abb. 11. Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption und Fluoreszenz von trans-4-Dimethylamino-4'-nitrostilben. Darstellung von  $\tilde{\nu}_a^{L\ddot{o}s} + \tilde{\nu}_e^{L\ddot{o}s} + 4D(n_D^2 - 1)/(2n_D^2 + 1)a^3$  als Funktion von  $(1 - f' \alpha_\mu)^{-1} F(\epsilon_{DK}, A) (\epsilon_{DK} - 1)/(2\epsilon_{DK} + 1)$ . Numerierung der Lösungsmittel wie in Abb. 10.

Demnach kann die Wellenzahlabhängigkeit der Absorption und der Fluoreszenz der betrachteten Verbindung durch die Gln. (100) bzw. (102) unter Verwendung des empirischen Parameters  $a = 5,1 \cdot 10^{-8}$  cm hinreichend gut gedeutet werden. Die Lösungsmittel, die in beiden Darstellungen stark von der „theoretischen“ Geraden abweichen, sind

Dioxan,  $\text{CCl}_4$ , Trichloräthylen,  $\text{CHCl}_3$ <sup>78</sup>, also Moleküle mit relativ kleinem Dipolmoment, aber mehreren großen Partialmomenten, bei denen eine schlechte Approximation durch ein homogenes, isotropes Medium zu erwarten ist. Weiterhin weicht Benzol wesentlich und auch Cyclohexen von der Geraden ab, was möglicherweise durch Überlappung der Elektronendichten dieser Lösungsmittelmoleküle mit der des gelösten Moleküls verursacht sein kann<sup>79</sup>. Bei einigen Alkoholen könnte die Abweichung durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen bedingt sein.

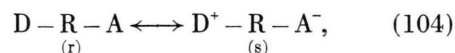
Die Linearität der Darstellungen in den Abb. 10 und 11 ist bezüglich der gewählten Parameter  $\alpha_\mu$ ,  $a$  und  $D$  nicht empfindlich, so daß die mehr oder weniger gute Linearität kaum als Kriterium für richtig gewählte Parameter verwendet werden kann.

Zur Bestimmung von  $\mu_a$  aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption und Fluoreszenz wurde bisher am häufigsten die Differenz  $\Delta$  nach Gl. (102) oder einer vereinfachten Form verwendet, wobei für  $a$  ein geschätzter Wert eingesetzt wurde<sup>34-36, 61, 62, 65, 72, 79-85</sup>. Diese Methode ermöglicht eine einfache Bestimmung der Größenordnung von  $\mu_a$ . Jedoch kann  $a$  im allgemeinen wohl nicht genauer als ca. 10% abgeschätzt werden (häufig aber schlechter), so daß für die nach dieser Methode bestimmten Werte  $\mu_a$  ein Fehler von 20% oder mehr angenommen werden muß. Es erscheint daher nicht sinnvoll, kleinere Unterschiede der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Dipolmomente in Elektronenanregungszuständen zu diskutieren. Aus der Lösungsmittelabhängigkeit von  $\Delta$  und  $\Sigma$  könnte, wie bereits erwähnt, prinzipiell  $\mu_a$  und  $a$  ermittelt werden. Jedoch verhindert der durch die Streuungen bedingte unvermeidliche Fehler der Steigungen eine genaue Bestimmung von  $a$ , und als Folge resultiert ebenfalls eine große Unsicherheit von  $\mu_a$ . Bei Kenntnis aller Werte, außer  $\mu_a$  und dem Winkel zwischen  $\mu_a$  und  $\mu_g$ , könnte aus Gleichungen ähnlich zu (102) und (103)  $\mu_a$  und der Winkel zwischen  $\mu_a$  und  $\mu_g$  bestimmt werden<sup>81, 84</sup>. Jedoch dürfte die Bestimmung des Winkels – wieder besonders wegen mangelnder Kenntnis von  $a$  – mit sehr großen Fehlern behaftet sein.

Für Elektronenanregungen, welche nur mit einer kleinen Dipolmomentänderung gekoppelt sind, wird für die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptions- bzw. Emissionswellenzahl nach (95) bzw. (96) das Dispersionsglied wesentlich. Für intensitätsschwache Banden ( $|\mu_{ag}|^2$  klein) wird  $D$  nach Gl. (93) nur durch das erste Glied bestimmt, das von der Intensität der Bande unabhängig ist. Einfach substituierte Benzole besitzen eine Absorptionsbande, die bezüglich der Wellenzahl nur wenig von der ersten Singulett-Bande des Benzols (bei etwa  $38\,000\text{ cm}^{-1}$ ) verschieden ist und die eine wesentlich erhöhte Intensität zeigt, aber doch noch so schwach ist, daß das zweite Glied in Gl. (93) gegenüber dem ersten Glied klein ist. Für diese Verbindungen ist zu erwarten, daß der erste Term in Gl. (93) nahezu unabhängig vom speziellen Molekül ist und damit  $D$  für die erste Bande im wesentlichen für alle Verbindungen dieses Typs gleich ist. Weiterhin kann man annehmen, daß mit der Anregung nur eine kleine Dipoländerung gekoppelt ist, so daß die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums relativ zum Gaszustand für diese Verbindungen etwa gleich groß sein soll, wie es auch von FERGUSON<sup>86</sup> gefunden wurde (vgl. auch<sup>25</sup>).

## VII. Die Solvatochromie der Farbstoffe vom Typ der Merocyanine

Eine große Anzahl von Verbindungen, in welchen eine Elektronen-Donatorgruppe (D) mit einer -Akzeptorgruppe (A) über ein konjugiertes System (R) verbunden ist, z. B. p-Nitranilin, besitzen im sichtbaren Bereich eine intensive Elektronenbande, und die Absorption und Fluoreszenz ist durch eine ausgeprägte Solvatochromie gekennzeichnet. Nach FÖRSTER<sup>87</sup> wird der Zustand dieser Verbindungen häufig in erster Näherung durch eine Resonanz zwischen einer nichtpolaren Grenzform und einer polaren Grenzform beschrieben



und die Wellenfunktionen werden durch eine Linearkombination approximiert

$$\Psi_i = c_{ir} \Psi_r + c_{is} \Psi_s, \quad (105)$$

<sup>78</sup> Möglicherweise spielt bei den Lösungsmitteln  $\text{CHCl}_3$  und Trichloräthylen auch eine Wasserstoffbrückenbindung eine Rolle<sup>72</sup>.

<sup>79</sup> T. KUBOTA u. M. YAMAKAWA, Bull. Chem. Soc. Japan **35**, 555 [1962].

<sup>80</sup> N. G. BAKHSHIEV, Opt. Spectrosc. USSR **13**, 24 [1962].

<sup>81</sup> N. G. BAKHSHIEV, Opt. Spectrosc. USSR **13**, 104 [1962].

<sup>82</sup> L. BIŁOT u. A. KAWSKI, Acta Phys. Polon. **22**, 289 [1962].

<sup>83</sup> L. BIŁOT u. A. KAWSKI, Z. Naturforsch. **18 a**, 10 [1963].

<sup>84</sup> L. BIŁOT u. A. KAWSKI, Z. Naturforsch. **18 a**, 256 [1963].

<sup>85</sup> W. W. ROBERTSON, A. D. KING u. O. E. WEIGANG, J. Chem. Phys. **35**, 464 [1961].

<sup>86</sup> J. FERGUSON, J. Chem. Phys. **24**, 1263 [1956].

<sup>87</sup> Th. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **45**, 548 [1939].

wobei sich der Index  $r$  auf die nichtpolare und  $s$  auf die polare mesomere Grenzform bezieht. Für im wesentlichen unpolare Verbindungen wird im Grundzustand ( $i = g$ )  $|c_{gr}| > |c_{gs}|$ , für stark polare Verbindungen wird  $|c_{gr}| < |c_{gs}|$ . Mit der Anregung in der intensiven langwelligen Elektronenbande soll häufig eine Überführung von Ladung zwischen den Gruppen D und A gekoppelt sein, was eine wesentliche Veränderung des Dipolmoments bei der Anregung zur Folge hat. Im angeregten Zustand ( $i = a$ ) wird im Falle der wenig polaren Verbindungen  $|c_{ar}| < |c_{gr}|$  (Zunahme des Dipolmoments bei der Anregung), und für stark polare Verbindungen kann  $|c_{ar}| > |c_{gr}|$  werden (Abnahme des Dipolmoments bei der Anregung).

Nach FÖRSTER<sup>87</sup> kann die Solvatochromie dieser Verbindungen durch die verschiedene Energieerniedrigung der Moleküle im Grund- und Anregungszustand als Folge des verschieden großen zwitterionischen Charakters verursacht sein. Die Solvatochromie dieser Verbindungen wurde schon früher von DILTHEY und WIZINGER<sup>88</sup> beobachtet und darauf zurückgeführt, daß in Medien höherer DK der für die Farbe wesentliche innermolekulare ionische Zustand begünstigt sei<sup>87</sup>. Die starke Solvatochromie besonders der Merocyanine wurde unabhängig voneinander von DIMROTH<sup>5, 89–92</sup>, von BROOKER<sup>6, 64, 93</sup> und von KIPRIANOW<sup>94–97</sup> an einer großen Anzahl von Verbindungen untersucht. Nach diesen Autoren soll die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption durch eine Veränderung der Mesomerie bewirkt werden. In einem polaren Lösungsmittel soll die polare mesomere Grenzform stabilisiert werden, d. h. die Koeffizienten  $c_{gr}$ ,  $c_{gs}$  in (105) sollen vom Lösungsmittel abhängig sein, und  $c_{gs}$  soll mit „zunehmend polarisierender Kraft“ des Lösungsmittels zunehmen. Diese Vorstellung, die von weiteren Forschern übernommen wurde<sup>7, 98–100</sup>, ermöglichte eine qualitative Deutung der beobachteten Solvatochromieeffekte. Ein

Versuch einer theoretischen Behandlung wurde von SIMPSON<sup>101</sup> durchgeführt. Von BAYLISS und McRAE (l. c.<sup>102, 103</sup>) wurde die Absorption einiger der von BROOKER untersuchten Merocyanine in mehreren Lösungsmitteln neu vermessen. Es wurde festgestellt, daß keine allgemeine Relation zur DK des Lösungsmittels zu erkennen ist, daß aber die Lösungsmittel nach Lage der Spektren in zwei Gruppen eingeteilt werden können: (1) Lösungsmittel, welche Wasserstoffbrücken zum gelösten Molekül bilden können, (2) Lösungsmittel, die keine Wasserstoffbrücken bilden können. Dieses Ergebnis deutet bereits auf einen Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen hin.

Die im vorhergehenden ausführlich behandelten Theorien von OOSHIMA<sup>32</sup> und von McRAE<sup>33</sup> ermöglichen eine alternative Deutung der Solvatochromie der Merocyanine. Nach LIPPERT<sup>35, 104</sup> soll der Faktor  $c_{gr}$  und damit die Mesomerie vom Lösungsmittel abhängen, und die Solvatochromie der Absorption und Fluoreszenz soll durch Überlagerung der Mesomerieveränderung und der Wechselwirkung der effektiven Dipolmomente mit dem Lösungsmittel verursacht sein. Das Modell, nach welchem eine Bestimmung der Dipolmomente im angeregten Zustand durchgeführt wird, basiert aber tatsächlich darauf, daß nur letzteres für die Solvatochromie verantwortlich ist. In einer größeren Arbeit stellt PLATT<sup>105</sup> Beziehungen zur Deutung der Absorptionsspektren der BROOKER-Farbstoffe auf. Er führt Energiegrößen  $b$  ein, die mit dem Koeffizienten  $c_{ir}$  in Gl. (105) zusammenhängen und die ebenfalls vom Lösungsmittel abhängen sollen. Weiterhin diskutiert PLATT die Verschiebung der Absorption bei Veränderung des Dipolmoments bei der Anregung, verursacht durch die Wechselwirkung mit dem umgebenden Lösungsmittel. Bei der Bestimmung der Lösungsmittelabhängigkeit der  $b$ -Werte wird der Dipol-Lösungsmittel-Effekt aber nicht berücksichtigt. LONGUET-HIGGINS<sup>106</sup> deutet die Solvatochromie der Merocyanine ebenfalls

<sup>88</sup> R. WIZINGER, Organische Farbstoffe, Verlag Ferd. Dümmler, Berlin und Bonn 1933.

<sup>89</sup> K. DIMROTH, Angew. Chem. A **60**, 70 [1948].

<sup>90</sup> K. DIMROTH, Angew. Chem. **72**, 783 [1960].

<sup>91</sup> K. DIMROTH, Chimia **15**, 80 [1961].

<sup>92</sup> K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN u. F. BOHLMANN, Ann. Chem. **661**, 1 [1963].

<sup>93</sup> L. G. S. BROOKER, Chimia **15**, 87 [1961].

<sup>94</sup> A. I. KIPRIANOW u. W. J. PETRUNKIN, J. Gen. Chem. USSR **10**, 613 [1940].

<sup>95</sup> A. I. KIPRIANOW u. E. S. TIMOSCHENKO, J. Gen. Chem. USSR **17**, 1468 [1947].

<sup>96</sup> A. I. KIPRIANOW u. E. S. TIMOSCHENKO, Ukrain. Khim. Zh. **18**, 347 [1952].

<sup>97</sup> A. I. KIPRIANOW, Usp. Khim. **29**, 1336 [1960].

<sup>98</sup> H. E. UNGNADE, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 432 [1953].

<sup>99</sup> S. HÜNIG u. O. ROSENTHAL, Ann. Chem. **592**, 161 [1955].

<sup>100</sup> S. HÜNIG u. H. HERRMANN, Ann. Chem. **636**, 32 [1960].

<sup>101</sup> W. T. SIMPSON, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5359 [1951].

<sup>102</sup> N. S. BAYLISS u. E. G. McRAE, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5803 [1952].

<sup>103</sup> E. G. McRAE, Spectrochim. Acta **12**, 192 [1958].

<sup>104</sup> F. MOLL u. E. LIPPERT, Z. Elektrochem. **58**, 853 [1954].

<sup>105</sup> J. R. PLATT, J. Chem. Phys. **25**, 80 [1956].

<sup>106</sup> H. C. LONGUET-HIGGIN, Proc. Roy. Soc., London A **255**, 63 [1960].

durch eine Veränderung der Mesomerie und auch COULSON<sup>26</sup> nimmt an, daß für Übergänge zwischen  $\pi$ -Elektronenniveaus in aromatischen oder konjugierten Systemen makroskopische Volumeigenschaften, wie z. B. die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, nicht wesentlich sind. In einer neueren Arbeit diskutiert DIMROTH<sup>107</sup> einige Effekte, die Ursache einer Solvatochromie sein können und nimmt jetzt an, daß die Orientierungspolarisation für die Solvatochromie überwiegend verantwortlich ist.

Nachdem also zwei Ansichten über die Ursache der Solvatochromie zur Diskussion stehen, soll versucht werden, die beiden Ansichten zu analysieren und zu vergleichen.

Das Modell, das der Deutung der Solvatochromie durch Beeinflussung der Mesomerie zugrunde liegt, entspricht nicht explizit, aber doch wohl implizit völlig dem in den vorhergehenden Abschnitten dieser Arbeit verwendeten Modell. Insbesondere werden spezifische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen und Elektronen-Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen GM und LMM auszuschließen sein. Sieht man weiterhin von den Dispersionswechselwirkungen ab, dann bleibt in erster Näherung nur die polarisierende Wirkung des Dipolmoments des GM auf die umgebenden LMM und die Wechselwirkung des dadurch induzierten Reaktionsfelds am Ort des GM mit dem GM. Dieses elektrische Feld soll nun eine Veränderung der Mesomerie des GM bewirken<sup>107</sup>.

Das Reaktionsfeld ist bezüglich des GM ein äußeres elektrisches Feld. Ein äußeres Feld induziert im GM auf bekannte Weise ein Dipolmoment, dessen Größe von der Polarisierbarkeit  $\alpha$  des GM abhängt. Das Molekül im elektrischen Feld könnte formal tatsächlich durch eine Veränderung der Koeffizienten  $c_{ir}$ ,  $c_{is}$  in Gl. (105) beschrieben werden; es dürfte aber günstiger sein, in diesem Zusammenhang nicht einen neuen Begriff „Mesomerieveränderung“ zu verwenden, sondern beim Begriff der Polarisation bzw. der Polarisierbarkeit zu bleiben.

Die Grundvorstellung, die zur Aufstellung der These der Mesomerieveränderung führte, ist wohl gewesen, daß in einem Merocyanin die Elektronen nur locker gebunden sind und daher durch ein äußeres elektrisches Feld leicht eine Deformation der Elektronenverteilung verursacht werden kann. Mit

dieser Deformation der Elektronenverteilung müßte eine Energieänderung gekoppelt sein, die, wenn sie im Grund- und Anregungszustand verschieden groß ist, die Solvatochromie zur Folge hat. Es wurde also angenommen, daß *die Solvatochromie mit einer wesentlichen Veränderung des GM gekoppelt ist*.

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß für die Energieänderung eines gelösten Moleküls das System GM plus umgebende LMM wesentlich ist [vgl. Absatz nach Gl. (9)]. Eine starke Solvatochromie der Absorption (Emission) ist nur zu erwarten, wenn das Dipolmoment im Grundzustand (Anregungszustand) groß ist und eine starke Veränderung des Dipolmoments mit der Anregung (Emission) gekoppelt ist. Der dadurch verursachte Beitrag zur Solvatochromie, der im Falle einer großen Lösungsmittelabhängigkeit im allgemeinen der überwiegende Beitrag ist, wird nur durch Wechselwirkungen zwischen dem GM und den umgebenden LMM verursacht, *ohne daß die Elektronen- und Kernkonfiguration des GM dadurch gegenüber der Konfiguration eines freien Moleküls verändert wird*.

Einen zusätzlichen Beitrag zur Solvatochromie liefert die Wechselwirkung des durch das Reaktionsfeld induzierten Dipolmoments des GM mit den umgebenden LMM, die in den von  $\alpha_g$  und  $\alpha_a$  abhängigen Gliedern der entwickelten Gleichungen dargestellt ist. Dieser Beitrag ist im allgemeinen klein – wenn auch nicht vernachlässigbar – gegenüber dem Effekt durch das permanente Dipolmoment. Selbst eine große Polarisierbarkeit würde nur bei starker Veränderung des permanenten Dipols bei der Anregung eine wesentliche Rolle bei der Solvatochromie spielen. Nur wenn ein großes permanentes Dipolmoment im GM vorhanden ist, das sich bei der Anregung nicht oder nur wenig ändert, und sich die Polarisierbarkeit bei der Anregung sehr stark ändert, könnte die Polarisierbarkeit (und damit die „Mesomerieänderung“) für die Solvatochromie ausschlaggebend sein. Dieser Fall dürfte, wenn überhaupt, aber nur sehr selten wirklich vorliegen.

In diesem Zusammenhang wären bei den Merocyaninen noch zwei Probleme zu klären: (1) Sind die Merocyanine durch eine extrem große Polarisierbarkeit besonders in Richtung des konjugierten Systems ausgezeichnet? (2) Ist mit der Anregung eine große Veränderung der Polarisierbarkeit gekoppelt und welches Vorzeichen hat diese Veränderung? Nach den wenigen vorliegenden Messungen ist eine geringe zusätzliche Vergrößerung der Polarisierbar-

<sup>107</sup> K. DIMROTH, C. REICHARDT u. A. SCHWEIG, *Ann. Chem.* **669**, 95 [1963].

keit gegenüber der aus den Polarisierbarkeiten der Gruppen des betrachteten Moleküls durch Addition erhaltenen Polarisierbarkeit wahrscheinlich. Ein Anzeichen für eine extrem große Polarisierbarkeit ist mir aber nicht bekannt. Über die Veränderung der Polarisierbarkeit bei der Anregung gibt es noch kaum eine experimentelle oder theoretische Aussage<sup>49</sup>. Es scheint aber, daß die Veränderungen höchstens in Ausnahmefällen sehr groß sind, im allgemeinen aber keinen wesentlichen Einfluß auf die Solvatochromie haben.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption und Emission durch Dispersions- und Polarisationswechselwirkungen, die in den vorhergehenden Abschnitten ausführlich dargestellt wurde, muß also bei der Betrachtung von Solvatochromieeffekten in allen

Fällen berücksichtigt werden. Bei den Merocyaninen und ähnlichen Verbindungen mit großen Dipolmomenten und großen Momentänderungen wird der Anteil, verursacht durch die permanenten Dipolmomente, im allgemeinen ausschlaggebend sein. Bei eventuellen Abweichungen der Solvatochromie von den nach den angegebenen Gleichungen zu erwartenden Effekten müßte nach zusätzlichen Ursachen gesucht werden, die im betrachteten Modell nicht erfaßt sind, wobei besonders Wasserstoffbrückenbindungen eine entscheidende Rolle spielen können<sup>58</sup>.

Herrn Professor G. BRIEGLEB danke ich herzlich für wertvolle Diskussionen und Anregungen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung.