

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von Elektronenbanden. I. Theorie

W. LIPTAY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. 21 a, 1605–1618 [1966]; eingegangen am 24. März 1966)

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von Elektronenbanden wird auf eine Lösungsmittelabhängigkeit der Übergangsmomente zurückgeführt. Eine Störungsrechnung zweiter Ordnung in Dipol-Dipol-Approximation zeigt, daß die Lösungsmittelabhängigkeit des Übergangsmoments wesentlich durch die Beeinflussung des Übergangsmoments durch ein äußeres elektrisches Feld gedeutet werden kann. Für gelöste Moleküle, die ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzen, wirkt das durch das Dipolmoment induzierte Reaktionsfeld wie ein äußeres elektrisches Feld. Der Betrag des effektiven Reaktionsfeldes hängt von der Dielektrizitätskonstante und dem Brechungsindex des Lösungsmittels ab, wodurch schließlich der Hauptanteil der Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von Elektronenbanden verursacht wird. Einen im allgemeinen kleinen Beitrag liefert ein weiteres Glied, das durch Dispersionswechselwirkungen erklärt werden kann und das bei der meist geringen Lösungsmittelabhängigkeit von dipollosen Molekülen oder von Molekülen mit einem kleinen Dipolmoment eine Rolle spielen kann. Größere Lösungsmittelabhängigkeiten der Intensität sind nur bei Molekülen mit größeren Dipolmomenten zu erwarten. Die Ursachen sind von ähnlicher Natur wie die Ursachen der Bandenverschiebung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel¹.

Vergleicht man das Absorptions- oder Emissionsspektrum 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.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage, d. h. der Wellenzahl von Elektronenbanden wurde kürzlich ausführlich untersucht¹. Im Anschluß daran soll in dieser Arbeit die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von Banden detailliert behandelt werden.

Die Veränderung der Intensität der Banden kann durch spezifische Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und einem oder mehreren der Lösungsmittelmoleküle verursacht sein, so z. B. wenn sich Wasserstoffbrückenassoziate oder Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe bilden können. Bei höheren Konzentrationen kann auch eine Wechselwirkung der gelösten Moleküle untereinander eine Rolle spielen; bei hinreichend geringen Konzentrationen wird das Spektrum eines gelösten Moleküls aber nur durch dieses und durch die Wechselwirkungen mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen bestimmt. Weiterhin kann ein Molekül in verschiedenen isomeren Formen vorliegen und der relative Anteil der Isomeren kann vom Lösungsmittel abhängig sein, was eine Lösungsmittelabhängigkeit der experimentellen Absorption bzw. Emission zur Folge haben

kann¹. Diese Ursachen einer Lösungsmittelabhängigkeit der Elektronenbanden sollen genau so wie in der vorhergehenden Arbeit¹ von den weiteren Betrachtungen ausgeschlossen werden. Unter der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption oder Emission eines Moleküls im engeren Sinne sollen nur die Veränderungen verstanden werden, die bei einem Vergleich der Absorptions- bzw. Emissionsbanden von *identischen Molekülen* beobachtet werden können (vgl. ¹). Die identischen gelösten Moleküle werden durch GM, die Lösungsmittelmoleküle durch LMM abgekürzt.

Als Maß für die Intensität einer Absorptionsbande wird häufig die Oszillatorstärke f der korrespondierenden Elektronenanregung verwendet²:

$$f = \frac{2,303 \cdot 1000 \cdot m \cdot c^2}{N_A \pi e^2 g_a} \int_{(\text{Bande})} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}. \quad (1)$$

m und e ist die Masse bzw. Ladung eines Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, N_A die AVOGADROSCHESCHE Zahl und g_a der Entartungsgrad des Anregungszustands. $\epsilon(\tilde{\nu})$ ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient [definiert in Gl. (1)¹], dargestellt als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Das Integral ist über die gesamte Absorptionsbande der betrachteten Elektronenanregung zu erstrecken.

Eine klassische Behandlung der Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von Elektronenbanden

¹ W. LIPTAY, Z. Naturforsch. 20 a, 1441 [1965].

² R. S. MULLIKEN u. C. A. RIEKE, Rep. Progr. Physics 8, 231 [1941].



wurde von CHAKO³ und von KORTÜM⁴ durchgeführt und folgende Beziehung erhalten:

$$f_{\text{Lös}} = \frac{(n_r^2 + 2)^2}{9 n_r} f_0. \quad (2)$$

n_r ist der Brechungsindex der Lösung bei der (mittleren) Wellenzahl der Absorptionsbande. $f_{\text{Lös}}$ ist die in der Lösung beobachtete Oszillatorstärke, bestimmt nach Gl. (1) unter Verwendung des Extinktionskoeffizienten $\epsilon^{\text{Lös}}(\tilde{\nu})$ in der Lösung; f_0 ist die Oszillatorstärke eines freien Moleküls, bestimmt nach Gl. (1) mit dem Extinktionskoeffizienten $\epsilon^0(\tilde{\nu})$ im Gaszustand.

Der Gl. (2) liegt die klassische Dispersionstheorie zugrunde. Die einfallende Lichtwelle wird als ebene elektromagnetische Welle angenommen. Die ebene Welle polarisiert die LMM, die das GM umgeben, und diese Polarisation verursacht ein zusätzliches elektrisches Feld am Ort des GM, das durch die LORENTZ-Näherung dargestellt wird. Die Felderhöhung bewirkt die Vergrößerung der Oszillatorstärke, die in Gl. (2) wiedergegeben ist. Eine Verbesserung der LORENTZ-Näherung wurde von SCHUYER⁵ unter Verwendung des ONSAGER-BÖTTCHER-Reaktionsfeldes versucht.

Von JACOBS und PLATT⁶ wurde die Absorption einiger Diene im Gaszustand und in Lösungen in n-Heptan untersucht. Für dieses Lösungsmittel wird $(n_r^2 + 2)^2 / (9 n_r) = 1,30$; experimentell ergab sich aber für alle Diene nahezu $f_{\text{Lös}}/f_0 = 1,0$ (innerhalb der Meßgenauigkeit). Demnach ist die Intensität dieser Absorptionsbanden im Widerspruch zu der klassischen Gl. (2) nahezu lösungsmittelunabhängig. Zu einem analogen Schluß kam auch MULLIKEN² auf Grund anderer Messungen.

Woran liegt der Fehler der klassischen Theorie? Diese Theorie nimmt das elektromagnetische Wechselfeld des einfallenden Lichtes als eine ebene Welle an, was aber eine Idealisierung ist. Die transversale Dimension des Wellenfeldes ist durch die Lichtquelle und die Spalte der Apparatur begrenzt, die longitudinale Dimension durch die Unschärfe der Energie, d. h. durch die Breite des einfallenden Bandes. Daher muß das einfallende Licht durch Photonen beschrie-

ben werden, die jeweils durch ein Wellenpaket dargestellt werden können, d. h. durch Überlagerung von ebenen Wellen mit etwas verschiedener Frequenz und etwas verschiedener Richtung. Die Anzahl der Photonen in einer Phasenzelle ist beliebig, d. h. der Entartungsparameter der Photonen kann beliebig groß sein. Bei Verwendung thermischer Lichtquellen ist der Entartungsparameter aber höchstens 10^{-3} ; im Mittel befindet sich also nur in jeder 1000. Zelle des Phasenraums ein Photon. Daher wird nur ein Photon am Absorptionsakt beteiligt sein, und nur dieses wird eine Polarisation der umgebenden LMM bewirken, die wieder einen Beitrag zum Feld am Ort des GM liefern kann. Alle anderen Photonen können eine Polarisation von LMM bewirken; der dadurch verursachte Beitrag zum Feld am Ort des GM verschwindet aber infolge der zufälligen Verteilung der Phasen der Photonen. Das eine Photon, das absorbiert wird, verschwindet aber beim Absorptionsprozeß, so daß es keinen Beitrag zum Feld mehr liefern und daher auch keine Polarisation der umgebenden LMM bewirken kann. Demnach ist zu erwarten, daß der mittels der klassischen Dispersionstheorie nach Gl. (2) erfaßte Effekt keine Rolle für die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität der Banden spielt⁷.

Im folgenden wird gezeigt, daß die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von Elektronenbanden wesentlich durch die Lösungsmittelabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit bedingt ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit W_{ji} pro Zeiteinheit für einen Übergang zwischen den Zuständen j und i unter Emission eines Photons mit der Energie $h c \tilde{\nu}_{ji}$, der Polarisationsrichtung \mathbf{e} und dem Fortpflanzungsvektor \mathbf{k}_{ji} ($|\mathbf{k}_{ji}| = 2 \pi c \tilde{\nu}_{ji}$) in das Raumelement $d\Omega$ ist⁸

$$W_{ji}(\mathbf{k}_{ji}, \mathbf{e}) d\Omega = \frac{h \tilde{\nu}_{ji}}{2 \pi m^2 c^2} |\tilde{\mathbf{e}} \mathbf{D}_{ji}^k|^2 d\Omega. \quad (3)$$

Das Matricelement \mathbf{D}_{ji}^k ist in Gl. (7) ausgeführt. Die Gl. (3) gibt die Übergangswahrscheinlichkeit für einen bestimmten Übergang ($j \rightarrow i$), also für eine bestimmte Wellenzahl $\tilde{\nu}_{ji}$. Da die Wellenzahlen, die zu einem Übergang zwischen zwei bestimmten Zu-

³ N. Q. CHAKO, J. Chem. Phys. **2**, 644 [1934].

⁴ G. KORTÜM, Z. Physik. Chem. **33**, 243 [1936].

⁵ J. SCHUYER, Rec. Trav. Chim. **72**, 933 [1953].

⁶ L. E. JACOBS u. J. R. PLATT, J. Chem. Phys. **16**, 1137 [1948].

⁷ Andere Verhältnisse können vorliegen, wenn als Lichtquelle ein Laser verwendet wird. Dann kann der Entartungsparameter des einfallenden Lichtes sehr groß sein,

d. h. in einer Zelle des Phasenraums können sehr viele Photonen vorliegen. In diesem Fall muß der Beitrag des Feldes am Ort des GM, verursacht durch die Polarisation der umgebenden LMM, von Null verschieden sein.

⁸ H. A. BETHE u. E. E. SALPETER, Handbuch der Physik, Bd. 35/I, S. 334; Springer-Verlag, Berlin 1957.

ständen korrespondieren, ebenfalls vom Lösungsmittel abhängig sind ¹ und im allgemeinen nicht scharfe Linien, sondern nur breite Banden beobachtet werden können, muß als Maß für die Intensität der Bande eine integrale Größe über die gesamte Elektronenbande eingeführt werden. Für eine Emissionsbande gilt im allgemeinen in guter Näherung ⁹:

$$\int_{\text{Bande } (a \rightarrow g)} \frac{I^{\text{Lös}}(\tilde{\nu}, \mathbf{k}, \mathbf{e})}{\tilde{\nu}^3} d\Omega d\tilde{\nu} = \frac{h N_a}{2 \pi m^2 c^2 \tilde{\nu}_{ga}^2} |\tilde{\mathbf{e}} \mathbf{D}_{ga}^k|^2 d\Omega. \quad (4)$$

$I^{\text{Lös}}(\tilde{\nu}, \mathbf{k}, \mathbf{e})$ ist die Intensität des emittierten Lichtes (in Zahl der Quanten) mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, der Polarisationsrichtung \mathbf{e} und dem Fortpflanzungsvektor \mathbf{k} in das Raumelement $d\Omega$. Das Integral muß über die gesamte Emissionsbande erstreckt werden, welche zum Elektronenübergang vom Anregungszustand a zum Grundzustand g korrespondiert. N_a ist die Anzahl der gelösten Moleküle mit einer bestimmten Orientierung im Elektronenanregungszustand a , h ist das PLANCKSche Wirkungsquantum.

Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß auch für ein im gelösten Zustand vorliegendes Molekül das Matricelement \mathbf{D}_{ga}^k für spontane elektrische Dipolübergänge durch das Übergangsmoment $\boldsymbol{\mu}_{ga}^{\text{Lös}}$ approximiert werden kann [vgl. Gl. (63) und (65)]. Damit wird Gl. (4) zu [Definition von A_u nach Gl. (12)]:

$$\int_{\text{Bande } (a \rightarrow g)} \frac{I^{\text{Lös}}(\tilde{\nu}, \mathbf{k}, \mathbf{e})}{\tilde{\nu}^3} d\Omega d\tilde{\nu} = \frac{8 \pi^3}{h} N_a |\tilde{\mathbf{e}} A_u \boldsymbol{\mu}_{ga}^{\text{Lös}}|^2 d\Omega. \quad (5)$$

Analog muß als Maß für die Intensität einer Absorptionsbande eine integrale Größe über die gesamte Elektronenbande definiert werden. Unter Annahme der Gültigkeit der EINSTEINSchen Beziehungen zwischen dem Übergangskoeffizienten für spontane Emission und dem für Absorption gilt für elektrische Dipolübergänge bei isotroper Verteilung der gelösten Moleküle im allgemeinen in guter Näherung ⁹

$$\int_{\text{Bande } (g \rightarrow a)} \frac{\epsilon^{\text{Lös}}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{8 \pi^3 N_A}{2,303 \cdot 1000 \cdot 3 \cdot h c} |\boldsymbol{\mu}_{ga}^{\text{Lös}}|^2. \quad (6)$$

$\epsilon^{\text{Lös}}(\tilde{\nu})$ ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient des gelösten Moleküls [definiert durch Gl. (1)¹] bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Das Integral muß über die gesamte Absorptionsbande erstreckt werden, soweit diese zum Elektronenübergang vom Grundzustand g zum Elektronenanregungszustand a korrespondiert.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der in Gl. (5) bzw. Gl. (6) definierten *integralen Emission* bzw. *integralen Absorption* wird durch die Lösungsmittelabhängigkeit des Übergangsmoments $\boldsymbol{\mu}_{ga}^{\text{Lös}}$ des GM verursacht. Das Übergangsmoment $\boldsymbol{\mu}_{ga}^{\text{Lös}}$ wird durch eine Störungsrechnung zweiter Ordnung bestimmt, wobei nur die Störungen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Störungsrechnung wurden vorher ¹ ausführlich diskutiert und sollen nicht wiederholt werden; es sei nur darauf hingewiesen, daß die Lösungsmittelabhängigkeit (Schweratom-effekt) multiplizitätsverbotener Übergänge (z. B. Triplett-Singulett-Phosphoreszenz) nicht erfaßt wird. Die nachfolgenden detaillierten Rechnungen ergeben, daß die Lösungsmittelabhängigkeit von $\boldsymbol{\mu}_{ga}^{\text{Lös}}$ hauptsächlich durch die Veränderung des Übergangsmoments durch ein elektrisches Feld verursacht wird. Diese Feldabhängigkeit des Übergangsmoments wurde auch bei der Untersuchung der Beeinflussung der Absorption von Molekülen durch ein äußeres elektrisches Feld beobachtet ¹⁰. Für gelöste Moleküle, die ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzen, wirkt das durch das Dipolmoment induzierte Reaktionsfeld wie ein äußeres elektrisches Feld. Der Betrag des Reaktionsfeldes hängt von der Dielektrizitätskonstanten und dem Brechungsindex des Lösungsmittels ab, wodurch schließlich die Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption [Gl. (6)] bzw. der integralen Emission [Gl. (5)] wesentlich verursacht wird. Einen im allgemeinen kleinen Beitrag zur Lösungsmittelabhängigkeit von (6) und (5) liefert ein weiteres Glied, das durch Dispersionswechselwirkungen erklärt werden kann.

Größere Lösungsmittelabhängigkeiten der integralen Absorption bzw. Emission sind daher nur bei Molekülen mit größeren Dipolmomenten zu erwarten. Die Ursachen sind von ähnlicher Natur, wie die Ursachen der Bandenverschiebung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ¹.

I. Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit der Emission eines gelösten Moleküls vom Lösungsmittel

Betrachtet wird ein neutrales gelöstes Molekül (GM) in einer Lösung von N Lösungsmittelmolekülen (LMM).

schiedenen Schwingungszuständen, die an der Elektronenbande beteiligt sind, vernachlässigt werden darf (vgl. ²).

¹⁰ W. LIPTAY, Z. Naturforsch. **20 a**, 272 [1965].

⁹ Die Näherung gilt, solange die Abhängigkeit der Elektronenwellenfunktionen von den Kernkoordinaten in den ver-

Es seien Φ_{0j} bzw. Φ_{0i} die exakten Wellenfunktionen und E_{0j} bzw. E_{0i} die Energien des Systems bestehend aus N LMM im Grundzustand und einem GM im Zustand j bzw. im Zustand i . Das Matrixelement D_{ji}^k , das die Übergangswahrscheinlichkeit nach Gl. (3) bestimmt, ist ⁸

$$D_{ji}^k = \langle \Phi_{0j} | \sum_l e_l \exp(i \tilde{\mathbf{k}}_{ji} \mathbf{r}_l) \text{grad}_l | \Phi_{0i} \rangle. \quad (7)$$

Die Summe l über alle Kerne und Elektronen mit den Ladungen e_l und den Ortsvektoren \mathbf{r}_l kann in

$$D_{ji}^k = \langle \Phi_{0j} | \sum_l^{(\text{GM})} \exp(i \tilde{\mathbf{k}}_{ji} \mathbf{r}_l) e_l \text{grad}_l + \sum_{p=1}^N \exp(i \tilde{\mathbf{k}}_{ji} \mathbf{R}_p) \sum_m^{(\text{LMM})} [\exp(i \tilde{\mathbf{k}}_{ji} \mathbf{r}_m) e_m \text{grad}_m]_p | \Phi_{0i} \rangle. \quad (9)$$

Das erste Glied des Operators bezieht sich auf das GM, das zweite Glied auf die N LMM.

Da $\tilde{\mathbf{k}}_{ji} \mathbf{r}_l \ll 1$, wird in erster Näherung (elektrische Dipolapproximation)

$$D_{ji}^k = \frac{4 \pi^2 m c \tilde{r}_{ji}}{h} \left[\langle \Phi_{0j} | \sum_l^{(\text{GM})} e_l \mathbf{r}_l | \Phi_{0i} \rangle + \sum_{p=1}^N \exp(i \tilde{\mathbf{k}}_{ji} \mathbf{R}_p) \langle \Phi_{0j} | \sum_m^{(\text{LMM})} (e_m \mathbf{r}_m)_p | \Phi_{0i} \rangle \right] \quad (10)$$

oder unter Verwendung von $\sum_l^{(\text{GM})} e_l \mathbf{r}_l = A_u \mathfrak{M}^u$, $\sum_m^{(\text{LMM})} (e_m \mathbf{r}_m)_p = A_p \mathfrak{M}^v$, (11)

$$D_{ji}^k = \frac{4 \pi^2 m c \tilde{r}_{ji}}{h} \left[A_u \langle \Phi_{0j} | \mathfrak{M}^u | \Phi_{0i} \rangle + \sum_{p=1}^N \exp(i \tilde{\mathbf{k}}_{ji} \mathbf{R}_p) A_p \langle \Phi_{0j} | \mathfrak{M}^v | \Phi_{0i} \rangle \right]. \quad (12)$$

\mathfrak{M}^u ist der Operator des elektrischen Dipolmoments des GM im molekülfesten Koordinatensystem; \mathfrak{M}^v ist der analoge Operator eines der LMM im jeweiligen molekülfesten Koordinatensystem. A_u ist die Matrix einer orthogonalen Transformation, welche die Drehung der Koordinaten des molekülfesten Koordinatensystems des GM in die eines ortsfesten Koordinatensystems des gesamten Systems bewirkt. A_p bewirkt eine analoge Drehung der Koordinaten des molekülfesten Koordinatensystems des p -ten LMM.

Die Wellenfunktionen Φ_{0j} , Φ_{0i} sind Eigenfunktionen des HAMILTON-Operators

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^u + \sum_{p=1}^N \mathcal{H}^{v(p)} + \mathcal{H}'. \quad (13)$$

\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. Der Wechselwirkungsoperator wird in Dipol-Dipol-Approximation ¹¹

$$\mathcal{H}' = - \sum_{p=1}^N \tilde{\mathfrak{M}}^u B_p \mathfrak{M}^v - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N \tilde{\mathfrak{M}}^v B_{pq} \mathfrak{M}^v \quad (14)$$

mit $B_p = -R_p^{-3} \tilde{A}_u (1 - 3 \mathbf{R}_p^0 \tilde{\mathbf{R}}_p^0) A_p$, $B_{pq} = -R_{pq}^{-3} \tilde{A}_p (1 - 3 \mathbf{R}_{pq}^0 \tilde{\mathbf{R}}_{pq}^0) A_q$. (15)

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^0 bzw. \mathbf{R}_{pq}^0 .

Für ein isoliertes GM bzw. LMM ist

$$\mathcal{H}^u \varphi_j = E_j^u \varphi_j, \quad \mathcal{H}^{v(p)} \varphi_a^p = E_a^v \varphi_a^p. \quad (16)$$

φ_j bzw. φ_a^p sind also die Eigenfunktionen des 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 betrachteten Systems können in nullter Ordnung durch Produktfunktionen approximiert werden ¹²:

¹¹ \mathfrak{M} ist ein Spaltenvektor, $\tilde{\mathfrak{M}}$ ein Zeilenvektor. Es ist also z. B. $\tilde{\mathfrak{M}} \mathfrak{M}$ ein skalares Produkt und $\mathfrak{M} \tilde{\mathfrak{M}}$ ein Tensor zweiter Stufe.

¹² Eine Antisymmetrisierung der Produktwellenfunktion ist nicht notwendig, da im folgenden nur Matrixelemente von Ein-Teilchen-Operatoren gebildet werden und eine Überlappung zwischen Wellenfunktionen verschiedener Moleküle vernachlässigt wird.

$$\Phi_{0j}^{(0)} = \varphi_0^1 \dots \varphi_0^N \varphi_j, \quad \Phi_{a(p)j}^{(0)} = \varphi_0^1 \dots \varphi_a^p \dots \varphi_0^N \varphi_j, \quad \Phi_{a(p)b(q)j}^{(0)} = \varphi_0^1 \dots \varphi_a^p \dots \varphi_b^q \dots \varphi_0^N \varphi_j, \\ (p=1, \dots, N; \quad q=1, \dots, N; \quad j=0, 1, \dots; \quad a=0, 1, \dots; \quad b=0, 1, \dots), \quad (17), (18), (19)$$

mit den dazugehörigen Energieeigenwerten:

$$E_{0j}^{(0)} = E_j^u + N E_0^v, \quad E_{a(p)j}^{(0)} = E_j^u + (N-1) E_0^v + E_a^v, \quad E_{a(p)b(q)j}^{(0)} = E_j^u + (N-2) E_0^v + E_a^v + E_b^v. \quad (20), (21), (22)$$

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

Unter Verwendung der Produktfunktionen (17), (18) und (19) und des Störoperators \mathcal{H}' nach Gl. (14) kann die Wellenfunktion Φ_{0j} nach der SCHRÖDINGER-Störungsrechnung approximiert werden. In zweiter Ordnung wird:

$$\Phi_{0j}^{(2)} = \Phi_{0j}^{(0)} - \sum_{rk \neq 0j} \frac{H_{rk, 0j}}{E_{rk}^{(0)} - E_{0j}^{(0)}} \Phi_{rk}^{(0)} + \sum_{rk \neq 0j} \sum_{sl \neq 0j} \frac{H_{sl, 0j} [H_{rk, sl} - \delta_{rk, sl} H_{0j, 0j}]}{(E_{rk}^{(0)} - E_{0j}^{(0)}) (E_{sl}^{(0)} - E_{0j}^{(0)})} \Phi_{rk}^{(0)} - \frac{1}{2} \sum_{rk \neq 0j} \frac{H_{rk, 0j} H_{0j, rk}}{(E_{rk}^{(0)} - E_{0j}^{(0)})^2} \Phi_{0j}^{(0)} \quad (23)$$

$$\text{mit den Matrixelementen} \quad H_{sl, rk} = \langle \Phi_{sl}^{(0)} | \mathcal{H}' | \Phi_{rk}^{(0)} \rangle. \quad (24)$$

Unter Verwendung von (14) und der Abkürzungen

$$\langle \varphi_j | \mathfrak{M}^u | \varphi_k \rangle = {}^u \mu_{jk}, \quad \langle \varphi_a^p | \mathfrak{M}^v | \varphi_b^q \rangle = {}^v \mu_{ab} \quad (25), (26)$$

folgt

$$H_{0k, 0j} = - \sum_{p=1}^N {}^u \tilde{\mu}_{kj} B_p {}^v \mu_{00} - \frac{1}{2} \delta_{kj} \sum_{p=1}^N \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N {}^v \tilde{\mu}_{00} B_{pq} {}^v \mu_{00}, \quad (27)$$

$$H_{a(p)k, 0j} = - {}^u \tilde{\mu}_{kj} B_p {}^v \mu_{a0} - \delta_{kj} \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N {}^v \tilde{\mu}_{a0} B_{pq} {}^v \mu_{00}, \quad (28)$$

$$H_{a(p)b(q)j, 0j} = - {}^v \tilde{\mu}_{a0} B_{pq} {}^v \mu_{b0}. \quad (29)$$

Alle anderen Matrixelemente des Typs $H_{sl, 0j}$ sind Null.

Es werden weiterhin folgende Abkürzungen eingeführt:

$$A_{ij} = \sum_{p=1}^N \frac{{}^u \tilde{\mu}_{ij} B_p {}^v \mu_{00}}{E_i^u - E_j^u}, \quad B_{kj} = \sum_{p=1}^N \frac{{}^u \tilde{\mu}_{kj} B_p {}^v \mu_{00}}{E_k^u - E_j^u}, \quad C_{a(p)j} = \frac{{}^u \tilde{\mu}_{jj} B_p {}^v \mu_{a0} + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N {}^v \tilde{\mu}_{a0} B_{pq} {}^v \mu_{00}}{E_a^v - E_0^v}, \quad (30), (31), (32)$$

$$D_{a(p)b(q)j} = \frac{{}^v \tilde{\mu}_{a0} B_{pq} {}^v \mu_{b0}}{E_a^v + E_b^v - 2 E_0^v}, \quad E_{a(p)ij} = \frac{{}^u \tilde{\mu}_{ij} B_p {}^v \mu_{a0}}{E_a^v - E_0^v + E_i^u - E_j^u}, \quad F_{a(p)kj} = \frac{{}^u \tilde{\mu}_{kj} B_p {}^v \mu_{a0}}{E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_j^u} \quad (33), (34), (35)$$

$$G_j = - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \left\{ \sum_{q=1}^N \sum_{k \neq j} \frac{{}^u \tilde{\mu}_{kj} B_p {}^v \mu_{00} {}^u \tilde{\mu}_{jk} B_q {}^v \mu_{00}}{(E_k^u - E_j^u)^2} \right. \\ \left. + \sum_{a \neq 0} \left[\frac{({}^u \tilde{\mu}_{jj} B_p {}^v \mu_{a0} + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N {}^v \tilde{\mu}_{a0} B_{pq} {}^v \mu_{00}) ({}^u \tilde{\mu}_{jj} B_p {}^v \mu_{0a} + \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq p}}^N {}^v \tilde{\mu}_{0a} B_{pr} {}^v \mu_{00})}{(E_a^v - E_0^v)^2} \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{k \neq j} \frac{{}^u \tilde{\mu}_{kj} B_p {}^v \mu_{a0} {}^u \tilde{\mu}_{jk} B_p {}^v \mu_{0a}}{(E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_j^u)^2} + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N \sum_{b \neq 0} \frac{{}^v \tilde{\mu}_{a0} B_{pq} {}^v \mu_{b0} {}^v \tilde{\mu}_{0a} B_{pq} {}^v \mu_{0b}}{(E_a^v + E_b^v - 2 E_0^v)^2} \right] \right\}, \quad (36)$$

$$\begin{aligned}
H_{ij} = & \sum_{p=1}^N \left\{ \sum_{q=1}^N \left[\frac{{}^u \tilde{\mu}_{ij} B_p {}^v \mu_{00} ({}^u \tilde{\mu}_{ii} - {}^u \tilde{\mu}_{jj}) B_q {}^v \mu_{00}}{(E_i^u - E_j^u)^2} + \sum_{k \neq j, i} \frac{{}^u \tilde{\mu}_{kj} B_p {}^v \mu_{00} {}^u \tilde{\mu}_{ik} B_q {}^v \mu_{00}}{(E_i^u - E_j^u) (E_k^u - E_j^u)} \right] \right. \\
& + \sum_{a \neq 0} \left[\frac{({}^u \tilde{\mu}_{ij} B_p {}^v \mu_{a0} + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N {}^v \tilde{\mu}_{0a} B_{pq} {}^v \mu_{00}) {}^u \tilde{\mu}_{ij} B_p {}^v \mu_{0a}}{(E_i^u - E_j^u) (E_a^v - E_0^v)} \right. \\
& \left. \left. + \frac{{}^u \tilde{\mu}_{ij} B_p {}^v \mu_{a0} ({}^u \tilde{\mu}_{ii} B_p {}^v \mu_{0a} + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N {}^v \tilde{\mu}_{0a} B_{pq} {}^v \mu_{00})}{(E_i^u - E_j^u) (E_a^v - E_0^v + E_i^u - E_j^u)} + \sum_{k \neq j, i} \frac{{}^u \tilde{\mu}_{kj} B_p {}^v \mu_{a0} {}^u \tilde{\mu}_{ik} B_q {}^v \mu_{0a}}{(E_i^u - E_j^u) (E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_j^u)} \right] \right\}, \quad (37)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K_{kj} = & \sum_{p=1}^N \left\{ \sum_{q=1}^N \sum_{l \neq j} \frac{{}^u \tilde{\mu}_{lj} B_p {}^v \mu_{00} ({}^u \tilde{\mu}_{kl} B_q {}^v \mu_{00} - \delta_{kl} {}^u \tilde{\mu}_{jj} B_q {}^v \mu_{00})}{(E_k^u - E_j^u) (E_l^u - E_j^u)} \right. \\
& + \sum_{a \neq 0} \left[\frac{({}^u \tilde{\mu}_{jj} B_p {}^v \mu_{a0} + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N {}^v \tilde{\mu}_{a0} B_{pq} {}^v \mu_{00}) {}^u \tilde{\mu}_{kj} B_p {}^v \mu_{0a}}{(E_a^v - E_0^v) (E_k^u - E_j^u)} \right. \\
& \left. \left. + \frac{{}^u \tilde{\mu}_{lj} B_p {}^v \mu_{a0} ({}^u \tilde{\mu}_{kl} B_p {}^v \mu_{0a} + \delta_{kl} \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N {}^v \tilde{\mu}_{0a} B_{pq} {}^v \mu_{00})}{(E_a^v - E_0^v + E_l^u - E_j^u) (E_k^u - E_j^u)} \right] \right\}, \quad (38)
\end{aligned}$$

$$N_{a(p)ij} = \sum_{sl \neq 0j} \frac{H_{sl, 0j} [H_{a(p)i, sl} - \delta_{a(p)i, sl} H_{0j, 0j}]}{(E_a^v - E_0^v + E_i^u - E_j^u) (E_{sl}^{(0)} - E_{0j}^{(0)})}. \quad (39)$$

Unter Verwendung der Gln. (23) bis (39) werden die Matricelemente in Gl. (12) in zweiter Ordnung:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{0j}^{(2)} | \mathfrak{M}^u | \Phi_{0i}^{(2)} \rangle = & {}^u \mu_{ji} + A_{ij}^* {}^u \mu_{ii} + A_{ji} {}^u \mu_{jj} + \sum_{k \neq j, i} (B_{kj}^* {}^u \mu_{ki} + B_{ki} {}^u \mu_{jk}) \\
& + (A_{ij}^* A_{ji} + G_j^* + G_i) {}^u \mu_{ij} + H_{ij}^* {}^u \mu_{ii} + H_{ji} {}^u \mu_{jj} \\
& + \sum_{k \neq j, i} [A_{ij}^* B_{ki} {}^u \mu_{ik} + A_{ji} B_{kj}^* {}^u \mu_{kj} + K_{kj}^* {}^u \mu_{ki} + K_{ki} {}^u \mu_{jk} + \sum_{l \neq j, i} B_{kj}^* B_{li} {}^u \mu_{kl}] \quad (40) \\
& + \sum_{p=1}^N \sum_{a \neq 0} [C_{a(p)j}^* C_{a(p)i} {}^u \mu_{ji} + C_{a(p)j}^* E_{a(p)ji} {}^u \mu_{jj} + C_{a(p)i} E_{a(p)ij}^* {}^u \mu_{ii} + E_{a(p)ij}^* E_{a(p)ji} {}^u \mu_{ij} \\
& + \sum_{k \neq j, i} (C_{a(p)j}^* F_{a(p)ki} {}^u \mu_{jk} + C_{a(p)i} F_{a(p)kj}^* {}^u \mu_{ki} + \sum_{l \neq j, k} F_{a(p)kj}^* F_{a(p)li} {}^u \mu_{kl} \\
& + E_{a(p)ij}^* F_{a(p)ki} {}^u \mu_{ik} + E_{a(p)ji} F_{a(p)kj}^* {}^u \mu_{kj}) + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N \sum_{b \neq 0} D_{a(p)b(q)j}^* D_{a(p)b(q)i} {}^u \mu_{ji}], \\
\langle \Phi_{0j}^{(2)} | \mathfrak{M}_{(p)}^v | \Phi_{0i}^{(2)} \rangle = & (A_{ij}^* + A_{ji}) {}^v \mu_{00} + \sum_{a \neq 0} (E_{a(p)ij}^* {}^v \mu_{a0} + E_{a(p)ji} {}^v \mu_{0a}) + (H_{ij}^* + H_{ji}) {}^v \mu_{00} \\
& + \sum_{a \neq 0} \{ (A_{ij}^* C_{a(p)i} + N_{a(p)ji}) {}^v \mu_{0a} + (A_{ji} C_{a(p)j} + N_{a(p)ij}) {}^v \mu_{a0} + \sum_{k \neq j, i} (B_{kj}^* F_{a(p)ki} {}^v \mu_{0a} + B_{ki} F_{a(p)j}^* {}^v \mu_{a0}) \\
& + \sum_{b \neq 0} [C_{a(p)j}^* E_{b(p)ji} {}^v \mu_{ab} + C_{a(p)i} E_{b(p)ij}^* {}^v \mu_{ba} + \sum_{k \neq j, i} F_{a(p)kj}^* F_{b(p)ki} {}^v \mu_{ab} \\
& + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N (D_{a(p)b(q)j}^* E_{b(q)ji} {}^v \mu_{a0} + D_{a(p)b(q)i} E_{b(q)ij}^* {}^v \mu_{0a}) \} \}. \quad (41)
\end{aligned}$$

Das erste Glied in Gl. (40) stellt das Übergangsmoment des ungestörten GM dar, das zweite bis vierte Glied die Störung erster Ordnung und die weiteren Glieder die Störung zweiter Ordnung.

Als nächstes soll das zweite Glied in Gl. (12) betrachtet werden. Die Entwicklung bis zu Gliedern erster Ordnung führt mit Gl. (41) zu

$$\sum_{p=1}^N \exp(i \tilde{\mathbf{k}}_{ji} \mathbf{R}_p) A_p \langle \Phi_{0j}^{(1)} | \mathfrak{M}^v | \Phi_{0i}^{(1)} \rangle = \sum_{p=1}^N \exp(i \tilde{\mathbf{k}}_{ji} \mathbf{R}_p) A_p [(A_{ij}^* + A_{ji}) {}^v\mu_{00} + \sum_{a \neq 0} (E_{a(p)ij}^* {}^v\mu_{a0} + E_{a(p)ji} {}^v\mu_{0a})] . \quad (42)$$

Nach Gl. (30) wird das erste Glied der rechten Seite von Gl. (42) Null. In der verwendeten Störungsmethode wurden keine Retardationseffekte berücksichtigt; daher darf der Exponentialfaktor, durch welchen Retardationseffekte in der zeitabhängigen Störungsrechnung berücksichtigt werden, ebenfalls nur bis zur ersten Näherung entwickelt werden, andernfalls treten Summen auf, die nur bedingt konvergent sind und die beim Übergang zu Integralen über einen unendlichen Raum divergieren¹³. In dieser Näherung wird von dem in Gl. (42) dargestellten Anteil des Matrixelements (12) nur der Anteil richtig erfaßt, der durch die Wechselwirkung mit der Umgebung im Abstand kleiner als die Lichtwellenlänge verursacht wird. Im folgenden wird gezeigt, daß dieser „Nahanteil“ in der betrachteten Näherung verschwindet, so daß die Vernachlässigung des „Fernanteils“ in Gl. (42) sicher gut gerechtfertigt ist. Unter Verwendung der Näherung $\exp(i \tilde{\mathbf{k}}_{ji} \mathbf{R}_p) = 1$ folgt aus (42) mit (34)

$$\sum_{p=1}^N \exp(i \tilde{\mathbf{k}}_{ji} \mathbf{R}_p) A_p \langle \Phi_{0j}^{(1)} | \mathfrak{M}^v | \Phi_{0i}^{(1)} \rangle = \sum_{p=1}^N A_p {}^v\beta_{ji} \tilde{B}_p {}^u\mu_{ji} \quad (43)$$

mit

$${}^v\beta_{ji} = \sum_{a \neq 0} \left[\frac{{}^v\mu_{a0} {}^v\tilde{\mu}_{0a}}{(E_a^v - E_0^v + E_i^u - E_j^u)} + \frac{{}^v\mu_{0a} {}^v\tilde{\mu}_{a0}}{(E_a^v - E_0^v + E_j^u - E_i^u)} \right] . \quad (44)$$

Da für nahezu alle Anregungszustände eines LMM $E_a^v - E_0^v \gg |E_i^u - E_j^u|$, wird der Tensor ${}^v\beta_{ji}$ nach Gl. (44) nur wenig vom Polarisierbarkeitstensor ${}^v\alpha_0$ [vgl. Gl. (48)] eines LMM verschieden sein. Dem der weiteren Entwicklung zugrunde liegenden Modell nach wird das Lösungsmittel als isotrop angenommen, so daß der Tensor ${}^v\beta_{ji}$ in guter Näherung durch dessen Mittelwert ${}^v\bar{\beta}_{ji}$ ersetzt werden kann¹⁶. Unter Verwendung von Gl. (15) wird Gl. (43) zu

$$\sum_{p=1}^N \exp(i \tilde{\mathbf{k}}_{ji} \mathbf{R}_p) A_p \langle \Phi_{0j}^{(1)} | \mathfrak{M}^v | \Phi_{0i}^{(1)} \rangle = - {}^v\bar{\beta}_{ji} \sum_{p=1}^N R_p^{-3} (1 - 3 \mathbf{R}_p^0 \tilde{\mathbf{R}}_p^0) A_u {}^u\mu_{ji} . \quad (45)$$

Nimmt man das gelöste Molekül in einer Hohlkugel mit Radius a im homogenen Lösungsmittel an, dann kann die Summe über die N LMM für $N \rightarrow \infty$ durch ein Integral über den Raum ($a < R < \infty$; $0 < \vartheta < \pi$; $0 < \varphi < 2\pi$) ersetzt werden, und die Integration über ϑ zeigt, daß der Ausdruck (45) verschwindet.

Die in Gl. (42) nicht berücksichtigten Glieder der Gl. (41) (Störung zweiter Ordnung) werden entweder Null oder sie verschwinden in der betrachteten Näherung analog zu Gl. (45). Damit verschwindet näherungsweise das zweite Glied in Gl. (12):

$$\sum_{p=1}^N \exp(i \tilde{\mathbf{k}}_{ij} \mathbf{R}_p) A_p \langle \Phi_{0j} | \mathfrak{M}^v | \Phi_{0i} \rangle = 0 . \quad (46)$$

Im folgenden soll das erste Glied in Gl. (12) weiter entwickelt werden. Unter Verwendung der Gln. (30) bis (38) folgt aus Gl. (40)

$$\langle \Phi_{0j}^{(2)} | \mathfrak{M}^u | \Phi_{0i}^{(2)} \rangle = {}^u\mu_{ji} + \frac{{}^u\mu_{ii} {}^u\tilde{\mu}_{ji}}{E_i^u - E_j^u} \sum_{p=1}^N B_p \left\{ {}^v\mu_{00} + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N \sum_{a \neq 0} {}^v\mu_{0a} {}^v\tilde{\mu}_{a0} \left[\frac{\tilde{B}_p {}^u\mu_{jj} + B_{pq} {}^v\mu_{00}}{E_a^v - E_0^v} + \frac{\tilde{B}_p {}^u\mu_{ii} + B_{pq} {}^v\mu_{00}}{E_a^v - E_0^v + E_i^u - E_j^u} \right] \right\}$$

¹³ Die Berücksichtigung der Retardation würde eine schnellere Abnahme der Wechselwirkungen besonders bei größeren Abständen bewirken, so daß die Integrale wieder konvergent werden können. Vgl. z. B. ^{14, 15}.

¹⁴ H. B. G. CASIMIR u. D. POLDER, Phys. Rev. **73**, 360 [1948].

¹⁵ A. D. McLACHLAN, Proc. Roy. Soc. London A **271**, 387 [1963].

¹⁶ In der Umgebung eines GM ist die Verteilung der LMM nicht mehr isotrop, besonders dann nicht, wenn es sich um Dipolmoleküle handelt. Die durch Orientierung der Moleküle bedingte Anisotropie ist aber doch noch so klein, daß höchstens bei LMM mit extrem anisotroper Polarisierbarkeit der Ersatz von ${}^v\beta_{ji}$ durch ${}^v\bar{\beta}_{ji}$ einen merklichen Fehler verursachen kann.

$$\begin{aligned}
& - \frac{u\mu_{jj} u\tilde{\mu}_{ji}}{E_i^u - E_j^u} \sum_{p=1}^N B_p \left\{ v\mu_{00} + \sum_{q=1}^N \sum_{a \neq 0} v\mu_{a0} v\tilde{\mu}_{0a} \left[\frac{\tilde{B}_p^u \mu_{ii} + B_{pq}^v v\mu_{00}}{E_a^v - E_0^v} + \frac{\tilde{B}_p^u \mu_{jj} + B_{pq}^v v\mu_{00}}{E_a^v - E_0^v + E_j^u - E_i^u} \right] \right\} \\
& + \sum_{k \neq j, i} \frac{u\mu_{ki} u\tilde{\mu}_{jk}}{E_k^u - E_j^u} \sum_{p=1}^N B_p \left\{ v\mu_{00} + \sum_{q=1}^N \sum_{a \neq 0} v\mu_{a0} v\tilde{\mu}_{0a} \left[\frac{\tilde{B}_p^u \mu_{jj} + B_{pq}^v v\mu_{00}}{E_a^v - E_0^v} + \frac{\tilde{B}_p^u \mu_{kk} + B_{pq}^v v\mu_{00}}{E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_j^u} \right] \right\} \\
& + \sum_{k \neq j, i} \frac{u\mu_{jk} u\tilde{\mu}_{ki}}{E_k^u - E_i^u} \sum_{p=1}^N B_p \left\{ v\mu_{00} + \sum_{q=1}^N \sum_{a \neq 0} v\mu_{a0} v\tilde{\mu}_{0a} \left[\frac{\tilde{B}_p^u \mu_{ii} + B_{pq}^v v\mu_{00}}{E_a^v - E_0^v} + \frac{\tilde{B}_p^u \mu_{kk} + B_{pq}^v v\mu_{00}}{E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_i^u} \right] \right\} \\
& + \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N v\tilde{\mu}_{00} \tilde{B}_p \left[\sum_{k \neq j} \sum_{l \neq j} \frac{u\mu_{jl} u\mu_{ki} (u\tilde{\mu}_{lk} - \delta_{lk} u\tilde{\mu}_{jj})}{(E_k^u - E_j^u) (E_l^u - E_j^u)} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i} \frac{u\mu_{li} u\mu_{jk} (u\tilde{\mu}_{kl} - \delta_{kl} u\mu_{ii})}{(E_k^u - E_i^u) (E_l^u - E_i^u)} \right. \\
& \quad \left. + \sum_{k \neq j} \sum_{l \neq i} \frac{u\mu_{jk} u\mu_{kl} u\tilde{\mu}_{li}}{(E_k^u - E_j^u) (E_l^u - E_i^u)} - \sum_{k \neq j} \frac{u\mu_{jk} u\mu_{ji} u\tilde{\mu}_{kj}}{2(E_k^u - E_j^u)^2} - \sum_{k \neq i} \frac{u\mu_{ki} u\mu_{ji} u\tilde{\mu}_{ik}}{2(E_k^u - E_i^u)^2} \right] B_q^v v\mu_{00} \quad (47) \\
& + \sum_{p=1}^N \sum_{a \neq 0} \left\{ \left[\sum_{k \neq j} \sum_{l \neq j, k} \frac{u\mu_{ki} u\tilde{\mu}_{jl} B_p^v v\mu_{0a} u\tilde{\mu}_{lk}}{(E_k^u - E_j^u) (E_a^v - E_0^v + E_l^u - E_j^u)} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i, k} \frac{u\mu_{jk} u\tilde{\mu}_{li} B_p^v v\mu_{0a} u\tilde{\mu}_{kl}}{(E_k^u - E_i^u) (E_a^v - E_0^v + E_l^u - E_i^u)} \right] B_p^v v\mu_{a0} \right. \\
& \quad + \sum_{k \neq l} \frac{u\mu_{kl} v\tilde{\mu}_{0a} (\tilde{B}_p^u \mu_{jk} + \delta_{jk} \sum_{q=1}^N B_{pq}^v v\mu_{00}) v\tilde{\mu}_{a0} (\tilde{B}_p^u \mu_{li} + \delta_{li} \sum_{r=1}^N B_{pr}^v v\mu_{00})}{(E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_j^u) (E_a^v - E_0^v + E_l^u - E_i^u)} \\
& \quad - \sum_k \frac{u\mu_{ji} v\tilde{\mu}_{0a} \left[\frac{(\tilde{B}_p^u \mu_{jk} + \delta_{jk} \sum_{q=1}^N B_{pq}^v v\mu_{00}) v\tilde{\mu}_{a0} (\tilde{B}_p^u \mu_{kj} + \delta_{kj} \sum_{r=1}^N B_{pr}^v v\mu_{00})}{2(E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_j^u)^2} \right.}{\left. \frac{(\tilde{B}_p^u \mu_{ki} + \delta_{ki} \sum_{q=1}^N B_{pq}^v v\mu_{00}) v\tilde{\mu}_{a0} (\tilde{B}_p^u \mu_{ik} + \delta_{ik} \sum_{r=1}^N B_{pr}^v v\mu_{00})}{2(E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_i^u)^2} \right]}{2(E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_i^u)^2} \left. \right\}.
\end{aligned}$$

Zur Abkürzung wird der Polarisierbarkeitstensor $v\alpha_0$ eines LMM im Grundzustand eingeführt:

$$v\alpha_0 = 2 \sum_{a \neq 0} \frac{v\mu_{0a} v\tilde{\mu}_{a0}}{(E_a^v - E_0^v)}. \quad (48)$$

Da im allgemeinen für fast alle Anregungszustände a des LMM $E_a^v - E_0^v \gg |E_i^u - E_j^u|$, wird in guter Näherung

$$v\alpha_0 \approx 2 \sum_{a \neq 0} \frac{v\mu_{0a} v\tilde{\mu}_{a0}}{(E_a^v - E_0^v + E_i^u - E_j^u)} \approx 2 \sum_{a \neq 0} \frac{v\mu_{0a} v\tilde{\mu}_{a0}}{(E_a^v - E_0^v + E_j^u - E_i^u)} \quad (49)$$

und das zweite und dritte Glied der rechten Seite der Gl. (47) vereinfacht sich zu:

$$2. + 3. \text{ Glied Gl. (47)} = \frac{(u\mu_{ii} - u\mu_{jj}) u\tilde{\mu}_{ji}}{E_i^u - E_j^u} \sum_{q=1}^N B_q \left\{ v\mu_{00} + v\alpha_0 \left[\sum_{q=1}^N B_{pq}^v v\mu_{00} + \tilde{B}_p^u \frac{u\mu_{ii} + u\mu_{jj}}{2} \right] \right\}. \quad (50)$$

In den Summen über $k (\neq j, i)$ im vierten und fünften Glied der Gl. (47) sind besonders die Summanden wesentlich, für welche $E_k^u - E_j^u$ bzw. $E_k^u - E_i^u$ nicht zu groß sind. Für diese Glieder wird ebenfalls für fast alle Anregungszustände a des LMM $E_a^v - E_0^v \gg E_k^u - E_j^u$ bzw. $E_a^v - E_0^v \gg E_k^u - E_i^u$, so daß näherungsweise gilt

$$v\alpha_0 \approx 2 \sum_{a \neq 0} \frac{v\mu_{0a} v\tilde{\mu}_{a0}}{(E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_j^u)} \approx 2 \sum_{a \neq 0} \frac{v\mu_{0a} v\tilde{\mu}_{a0}}{(E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_i^u)}. \quad (51)$$

Werden weiterhin in den Summen über $k (\neq j, i)$ die Dipolmomente $u\mu_{ik}$ des GM in den Zuständen k durch einen Mittelwert dargestellt und dieser Mittelwert durch $u\mu_{ii}$ bzw. durch $u\mu_{jj}$ approximiert, dann vereinfacht

sich das vierte und fünfte Glied der Gl. (47) zu

$$4. + 5. \text{ Glied Gl. (47)} = \sum_{k \neq j, i} \left(\frac{{}^u \mu_{ki} {}^u \tilde{\mu}_{jk}}{E_k^u - E_j^u} + \frac{{}^u \mu_{jk} {}^u \tilde{\mu}_{ki}}{E_k^u - E_i^u} \right) \sum_{p=1}^N B_p \left\{ v \mu_{00} + v \alpha_0 \left[\sum_{q=1}^N B_{pq} v \mu_{00} + \tilde{B}_p \frac{{}^u \mu_{ii} + {}^u \mu_{jj}}{2} \right] \right\}. \quad (52)$$

Wie in einer vorhergehenden Arbeit¹ gezeigt wurde, kann die in den Gln. (50) und (52) auftretende Summe über p durch die verschiedenen Anteile des Reaktionsfeldes des GM dargestellt werden. Nach Gl. (63)¹ ist der Anteil \mathbf{F}_{ROA} des Reaktionsfeldes verursacht durch die Orientierungs- und Atompolarisation des Lösungsmittels näherungsweise

$$\mathbf{F}_{\text{ROA}} = \sum_{p=1}^N B_p [v \mu_{00} + v \alpha_0 \sum_{q=1}^N B_{pq} v \mu_{00}]. \quad (53)$$

Dieser Anteil des Reaktionsfeldes ist induziert durch das permanente Dipolmoment ${}^u \mu_A$ des GM, das für die im Anfangszustand des betrachteten Prozesses vorliegende Orientierungs- und Atompolarisation verantwortlich ist¹⁷. Nach Gl. (11)¹ ist

$$\mathbf{F}_{\text{ROA}} = (f - f') (1 - f' {}^u \alpha)^{-1} {}^u \mu_A. \quad (54)$$

${}^u \alpha$ ist der Polarisierbarkeitstensor des GM¹⁸. Die Funktionen f und f' hängen von der Dielektrizitätskonstante ϵ_{DK} bzw. dem Brechungsindex n der Lösungen ab und wurden in der Veröffentlichung näher untersucht. In erster Näherung gilt^{19, 20}

$$f = (2/a^3) \cdot (\epsilon_{\text{DK}} - 1) / (2 \epsilon_{\text{DK}} + 1), \quad f' = (2/a^3) \cdot (n^2 - 1) / (2 n^2 + 1). \quad (55), (56)$$

a ist ein empirischer Parameter (Wechselwirkungsradius) von der Größenordnung des Radius des GM.

Die weiteren Glieder in der Summe über p in den Gln. (50) und (52) können durch den Anteil des Reaktionsfeldes dargestellt werden, der durch die Elektronenverschiebungspolarisation der LMM verursacht ist. Nach Gl. (64)¹ ist näherungsweise

$$\frac{1}{2} (\mathbf{F}_{\text{REA}} + \mathbf{F}_{\text{REE}}) = \sum_{p=1}^N B_p v \alpha_0 \tilde{B}_p \frac{{}^u \mu_{ii} + {}^u \mu_{jj}}{2}. \quad (57)$$

\mathbf{F}_{REA} bzw. \mathbf{F}_{REE} ist der Anteil des Reaktionsfeldes verursacht durch Elektronenverschiebungspolarisation im Anfangs- bzw. im Endzustand (FRANCK-CONDON-Zustand, vgl. ¹) des betrachteten Prozesses. Unter Verwendung der Gln. (10)¹, (16)¹ und (18)¹ wird

$$\frac{1}{2} (\mathbf{F}_{\text{REA}} + \mathbf{F}_{\text{REE}}) = f' (1 - f' {}^u \alpha)^{-1} {}^u \mu_A + \frac{1}{2} f' (1 - f' {}^u \alpha)^{-1} ({}^u \mu_E - {}^u \mu_A). \quad (58)$$

${}^u \mu_E$ ist das Dipolmoment des GM im Endzustand des Prozesses.

Mit den Gln. (53), (54), (57) und (58) wird

$$\begin{aligned} \sum_{p=1}^N B_p \left\{ v \mu_{00} + v \alpha_0 \left[\sum_{q=1}^N B_{pq} v \mu_{00} + \tilde{B}_p \frac{{}^u \mu_{jj} + {}^u \mu_{ii}}{2} \right] \right\} \\ = f (1 - f {}^u \alpha)^{-1} {}^u \mu_A + \frac{1}{2} f' (1 - f' {}^u \alpha)^{-1} ({}^u \mu_E - {}^u \mu_A) = \mathbf{F}_{\text{RW}}. \end{aligned} \quad (59)$$

\mathbf{F}_{RW} ist das arithmetische Mittel des am Ort des GM wirkenden Reaktionsfeldes im Anfangs- und im Endzustand (FRANCK-CONDON-Zustand) des betrachteten Prozesses.

Die im sechsten Glied der Gl. (47) auftretenden Summen $\sum_{p=1}^N B_p v \mu_{00}$ können ebenfalls näherungsweise mit

¹⁷ Im allgemeinen ist die Relaxationszeit des Lösungsmittels kleiner als die Abklingzeit des Anregungszustandes j des GM. Dann ist für einen Emissionsprozeß ${}^u \mu_A = {}^u \mu_{jj}$, dem Dipolmoment des GM im Anregungszustand j . Ist die Relaxationszeit aber größer als die Abklingzeit, dann ist ${}^u \mu_A = {}^u \mu_g$, dem Dipolmoment des GM im Elektronengrundzustand (vgl. Abschnitt I. 3 ¹).

¹⁸ Eine Berücksichtigung der im allgemeinen kleinen Unterschiede der Polarisierbarkeit des GM in den Zuständen i und j wurde in der Gl. (54) und den folgenden Gleichungen vernachlässigt.

¹⁹ L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

²⁰ C. J. F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarisation, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1952.

dem mittleren Reaktionsfeld \mathbf{F}_{RW} am Ort des GM nach Gl. (59) identifiziert werden; die von der Polarisierbarkeit der LMM abhängigen Glieder würden wahrscheinlich in der Störungsrechnung höherer Ordnung auftreten. Werden die in der eckigen Klammer des sechsten Gliedes der Gl. (47) stehenden Summen durch \mathbf{V}_{ji} abgekürzt, dann resultiert in der betrachteten Näherung

$$\text{6. Glied Gl. (47)} = \tilde{\mathbf{F}}_{\text{RW}} \mathbf{V}_{ji} \mathbf{F}_{\text{RW}}. \quad (60)$$

Die Größe \mathbf{V}_{ji} hängt nur vom GM, dagegen nicht vom Lösungsmittel ab.

Das siebente Glied der Gl. (47) ist im allgemeinen klein und spielt nur eine Rolle, wenn die anderen Glieder [Gl. (50), (52) und (60)] alle nahezu verschwinden. Es kann ähnlich zu der Lösungsmittelabhängigkeit der Lage der Elektronenbanden verursacht durch Dispersionswechselwirkungen in folgender Form approximiert werden (vgl. Abschnitt III¹⁾)

$$\text{7. Glied Gl. (47)} = f' \mathbf{W}_{ji}, \quad (61)$$

wobei der Vektor \mathbf{W}_{ji} im wesentlichen nur vom GM, dagegen nur wenig vom Lösungsmittel abhängig sein wird.

Unter Verwendung der Gln. (50) bis (61) vereinfacht sich die Gl. (47) zu

$$\langle \Phi_{0j}^{(2)} | \mathfrak{M}^u | \Phi_{0i}^{(2)} \rangle = {}^u\mu_{ji} + \left[\frac{({}^u\mu_{ii} - {}^u\mu_{jj}) {}^u\tilde{\mu}_{ji}}{E_i^u - E_j^u} + \sum_{k \neq j, i} \left(\frac{{}^u\mu_{ki} {}^u\tilde{\mu}_{jk}}{E_k^u - E_j^u} + \frac{{}^u\mu_{jk} {}^u\mu_{ki}}{E_k^u - E_i^u} \right) \right] \mathbf{F}_{\text{RW}} + \tilde{\mathbf{F}}_{\text{RW}} \mathbf{V}_{ji} \mathbf{F}_{\text{RW}} + f' \mathbf{W}_{ji}. \quad (62)$$

Mit den Gln. (12), (46) und (62) wird das Matrixelement \mathbf{D}_{ji}^k , das die Übergangswahrscheinlichkeit eines gelösten Moleküls bestimmt,

$$\mathbf{D}_{ji}^k = (4 \pi^2 m c \tilde{\nu}_{ji}/h) A_u \langle \Phi_{0j}^{(2)} | \mathfrak{M}^u | \Phi_{0i}^{(2)} \rangle. \quad (63)$$

Für ein *isoliertes* Molekül (im hinreichend verdünnten Gaszustand) gilt in der elektrischen Dipolnäherung⁸

$$\mathbf{D}_{ji}^k (\text{isoliertes Molekül}) = (4 \pi^2 m c \tilde{\nu}_{ji}/h) A_u {}^u\mu_{ji}, \quad (64)$$

wobei ${}^u\mu_{ji}$ das elektrische Übergangsmoment eines *isolierten* Moleküls ist. In Analogie dazu kann das Matrixelement $\langle \Phi_{0j}^{(2)} | \mathfrak{M}^u | \Phi_{0i}^{(2)} \rangle$ in Gl. (63) in der betrachteten Näherung mit dem Übergangsmoment ${}^u\mu_{ji}^{\text{Lös}}$ des gelösten Moleküls identifiziert werden:

$$\langle \Phi_{0j}^{(2)} | \mathfrak{M} | \Phi_{0i}^{(2)} \rangle = {}^u\mu_{ji}^{\text{Lös}}. \quad (65)$$

Die Gl. (62) stellt also die Lösungsmittelabhängigkeit des Übergangsmoments eines GM dar. Nach Einsetzen der Gln. (62) und (63) in Gl. (3) folgt die Lösungsmittelabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit. Nach Einsetzen der Gln. (62) und (65) in Gl. (5) ergibt sich die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität der Emission für gelöste Moleküle mit einer bestimmten Orientierung bzw. nach entsprechender Integration die Intensität für Moleküle mit vorgegebener Orientierungsverteilung²¹.

II. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität der Absorption

Unter Verwendung der Gln. (62) und (65) wird die integrale Absorption eines gelösten Moleküls für eine Elektronenbande, die zu einer Anregung vom Grundzustand g zu einem Zustand a korrespondiert, nach Gl. (6)

$$\int_{\text{Bande } (g \rightarrow a)} \frac{\varepsilon^{\text{Lös}}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{8 \pi^3 N_A}{2,303 \cdot 1000 \cdot 3 \cdot h c} [|\mu_{ga}|^2 + \tilde{\mathbf{R}} \mathbf{F}_{\text{RW}} + \tilde{\mathbf{F}}_{\text{RW}} (\mathbf{P} + \mathbf{Q}) \mathbf{F}_{\text{RW}} + 2 \text{Re} \{ \tilde{\mu}_{ag} \mathbf{W}_{ga} \} f'], \quad (66)$$

²¹ Bei einem Vergleich der Emissionsintensität von GM in verschiedenen Lösungsmitteln muß noch berücksichtigt werden, daß auch die Geschwindigkeiten der strahlungslosen Prozesse — besonders die der Umwandlung aus dem primären Anregungszustand in den emissionsfähigen Zu-

stand und die der Löschung — und damit die Anzahl N_a der Moleküle im emissionsfähigen Anregungszustand vom Lösungsmittel abhängig sein können. Daher wird die Lösungsmittelabhängigkeit der experimentell meßbaren Emissionsintensität im allgemeinen noch komplizierter.

wobei \mathbf{R} zur Abkürzung des folgenden Vektors und \mathbf{P} und \mathbf{Q} zur Abkürzung der folgenden Tensoren eingeführt wurde:

$$\mathbf{R} = 2 \operatorname{Re} \left\{ \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_{ga}(\tilde{\boldsymbol{\mu}}_a - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g)}{E_a - E_g} + \sum_{k \neq g, a} \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{gk} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ka}}{E_k - E_g} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{ka} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{gk}}{E_k - E_a} \right) \right] \boldsymbol{\mu}_{ag} \right\}, \quad (67)$$

$$\mathbf{P} = \sum_{t \neq g} \sum_{s \neq g} \frac{\boldsymbol{\mu}_{tg} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{at} \boldsymbol{\mu}_{sa} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{gs}}{(E_t - E_g)(E_s - E_g)} + \sum_{t \neq a} \sum_{s \neq a} \frac{\boldsymbol{\mu}_{at} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{gt} \boldsymbol{\mu}_{gs} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{sa}}{(E_t - E_a)(E_s - E_a)} + \sum_{t \neq g} \sum_{s \neq a} \frac{\boldsymbol{\mu}_{tg} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{at} \boldsymbol{\mu}_{gs} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{sa} + \boldsymbol{\mu}_{ta} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{gt} \boldsymbol{\mu}_{as} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{gs}}{(E_t - E_g)(E_s - E_a)}, \quad (68)$$

$$\mathbf{Q} = \operatorname{Re} \left\{ 2 \sum_{t \neq g} \sum_{s \neq g} \frac{\boldsymbol{\mu}_{gs} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ag} \boldsymbol{\mu}_{ta} (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{st} - \delta_{st} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{gg})}{(E_t - E_g)(E_s - E_g)} + 2 \sum_{t \neq a} \sum_{s \neq a} \frac{\boldsymbol{\mu}_{sa} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ag} \boldsymbol{\mu}_{gt} (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ts} - \delta_{ts} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{aa})}{(E_t - E_a)(E_s - E_a)} + 2 \sum_{t \neq g} \sum_{s \neq a} \frac{\boldsymbol{\mu}_{gt} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ag} \boldsymbol{\mu}_{ts} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{sa}}{(E_t - E_g)(E_s - E_a)} - \sum_{t \neq g} \frac{\boldsymbol{\mu}_{gt} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ag} \boldsymbol{\mu}_{ga} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{tg}}{(E_t - E_g)^2} - \sum_{t \neq a} \frac{\boldsymbol{\mu}_{ta} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ag} \boldsymbol{\mu}_{ga} \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{at}}{(E_t - E_a)^2} \right\}. \quad (69)$$

Der Vektor \mathbf{W}_{ga} ist durch Gl. (61) definiert. Für eine Absorption ist nach Gl. (59)

$$\mathbf{F}_{\text{RW}} = f(\mathbf{1} - f\boldsymbol{\alpha})^{-1} \boldsymbol{\mu}_g + \frac{1}{2} f'(\mathbf{1} - f'\boldsymbol{\alpha})^{-1} (\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g). \quad (70)$$

In der Gl. (66) und allen folgenden Gln. wurden die Indizes u fallengelassen, da sämtliche auftretenden Übergangsmomente, Dipolmomente, Polarisierbarkeiten und Energien sich auf das GM im freien Zustand beziehen. $\boldsymbol{\mu}_{ga}$ ist das Übergangsmoment der betrachteten Elektronenbande, $\boldsymbol{\mu}_{gk}$ bzw. $\boldsymbol{\mu}_{ak}$ das Übergangsmoment vom Grundzustand g bzw. vom Anregungszustand a zu irgendeinem der Zustände k des isolierten Moleküls. $\boldsymbol{\mu}_g$ bzw. $\boldsymbol{\mu}_a$ ist das Dipolmoment des isolierten GM im Grund- bzw. im Anregungszustand, $\boldsymbol{\alpha}$ ist der Polarisierbarkeitstensor¹⁸. Die Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption wird nach Gl. (66) über das effektive Reaktionsfeld \mathbf{F}_{RW} , Gl. (70), durch die Funktionen f und f' bedingt, die nach Gl. (55) bzw. (56) von der Dielektrizitätskonstante bzw. vom Brechungsindex der Lösung abhängig sind. Bei manchen Molekülen könnte auch der wenig vom Lösungsmittel abhängige Vektor \mathbf{W}_{ga} einen kleinen Beitrag zur Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption liefern.

III. Diskussion

Im folgenden soll die Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption nach Gl. (66) näher betrachtet werden. Analoge Aussagen können auch für die Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Emission nach Gln. (5), (62) und (65) erhalten werden²¹.

Das erste Glied in der Klammer der Gl. (66) stellt die integrale Absorption von isolierten Molekülen dar, also von Molekülen im Gaszustand bei hin-

reichend kleinem Druck. Das zweite Glied der Gl. (66) beschreibt die Effekte verursacht durch Störung erster Ordnung, das dritte und vierte Glied die Effekte durch Störung zweiter Ordnung.

Zuerst soll die Größenordnung des zweiten Glieds in der Klammer der Gl. (66) abgeschätzt werden. Wir betrachten speziell ein Molekül mit der Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} . Für eine Anregung $g(A_1) \rightarrow a(A_1)$, wobei die Zustände g und a zur irreduziblen Darstellung A_1 gehören sollen, ist $\boldsymbol{\mu}_{ga}$ parallel zu $\boldsymbol{\mu}_g$ und zu $\boldsymbol{\mu}_a$. Dann werden in der Summe über k in Gl. (67) nur die Summanden von Null verschieden, für welche der Zustand k ebenfalls zur Darstellung A_1 gehört. Wird speziell der erste Anregungszustand betrachtet, dann ist $E_k > E_a$, und E_a in der Summe kann näherungsweise durch E_g ersetzt werden. Es wird also

$$\mathbf{R}(A_1 \rightarrow A_1) \approx 2 \left[\frac{(\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g) \cdot \boldsymbol{\mu}_{ga}}{E_a - E_g} + 2 \operatorname{Re} \left\{ \boldsymbol{\mu}_{ag} \sum_{k \neq g, a}^{(A_1)} \frac{\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ka} \boldsymbol{\mu}_{gk}}{E_k - E_g} \right\} \right]. \quad (71)$$

Es seien $(\alpha_g)_\mu$ und $(\alpha_a)_\mu$ die Polarisierbarkeiten des betrachteten Moleküls im Grund- bzw. Anregungszustand in der Richtung des Dipolmoments. Es gilt

$$(\alpha_g)_\mu + (\alpha_a)_\mu = 2 \sum_{k \neq g, a}^{(A_1)} \left(\frac{\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{kg} \boldsymbol{\mu}_{gk}}{E_k - E_g} + \frac{\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ka} \boldsymbol{\mu}_{ak}}{E_k - E_a} \right), \quad (72)$$

wobei die Summe wie in Gl. (71) nur über die Zustände k zu erstrecken ist, die zur irreduziblen Darstellung A_1 gehören. Für den ersten Anregungszustand kann wieder E_a in der Summe näherungs-

weise durch E_g ersetzt werden. Weiterhin wird $(\alpha_g)_\mu = (\alpha_a)_\mu = \alpha_\mu$ angenommen. Damit wird

$$\alpha_\mu \approx \sum_{k \neq g, a}^{(A_1)} \frac{|\mu_{gk}|^2 + |\mu_{ak}|^2}{E_k - E_g} \geq 2 \left| \sum_{k \neq g, a}^{(A_1)} \frac{\tilde{\mu}_{gk} \mu_{ka}}{E_k - E_g} \right|, \quad (73)$$

denn es ist

$$|\mu_{gk}|^2 + |\mu_{ak}|^2 \geq 2 |\tilde{\mu}_{ka} \mu_{gk}|.$$

Da in der Summe der linken Seite der Ungleichung (73) nur positive Glieder auftreten, in der Summe der rechten Seite dagegen im allgemeinen positive und negative Glieder, wird in der Ungleichung (73) häufig

$$\alpha_\mu \gg 2 \left| \sum_{k \neq g, a} \tilde{\mu}_{ka} \mu_{gk} / (E_k - E_g) \right|$$

gelten. Zur Abschätzung des maximalen (minimalen) Wertes des zweiten Glieds in Gl. (66) kann aber (73) als Gleichung betrachtet werden. Damit wird

$$\begin{aligned} [\tilde{\mathbf{R}} \mathbf{F}_{\text{RW}}]_{\text{maximal}}^{(\text{minimal})} (A_1 \rightarrow A_1) \\ = 2 \left[\frac{(\mu_a - \mu_g) |\mu_{ga}|^2}{E_a - E_g} \right]_{(-)}^{(+)} |\mu_{ga}| \alpha_\mu \mathbf{F}_{\text{RW}}. \end{aligned} \quad (74)$$

Unter den gebrachten Voraussetzungen wird für einen $A_1 \rightarrow A_1$ -Übergang der maximale (minimale) Wert von $\tilde{\mathbf{F}}_{\text{RW}} \mathbf{P} \mathbf{F}_{\text{RW}}$ im dritten Glied in der Klammer der Gl. (66):

$$\begin{aligned} [\tilde{\mathbf{F}}_{\text{RW}} \mathbf{P} \mathbf{F}_{\text{RW}}]_{\text{maximal}}^{(\text{minimal})} (A_1 \rightarrow A_1) \\ = \left[\frac{(\mu_a - \mu_g)^2 |\mu_{ga}|^2}{(E_a - E_g)^2} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \alpha_\mu^2 (1_{(-)}^{(+)} 1) \right]_{(-)}^{(+)} 2 \frac{(\mu_a - \mu_g)}{E_a - E_g} |\mu_{ga}| \alpha_\mu. \end{aligned} \quad (75)$$

Als numerisches Beispiel sei trans-4-Dimethylamino-4'-nitrostilben betrachtet, für welches folgende Werte für einen $A_1 \rightarrow A_1$ -Übergang (bei etwa $24\,000\text{ cm}^{-1}$) bekannt sind¹: $\mu_g = 7,2 \cdot 10^{-18}\text{ ese}\cdot\text{cm}$, $\mu_a = 26 \cdot 10^{-18}\text{ ese}\cdot\text{cm}$, $a = 5,15 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$, $E_a - E_g = 5 \cdot 10^{-12}\text{ erg}$, $|\mu_{ga}|^2 = 120 \cdot 10^{-36}\text{ (ese}\cdot\text{cm})^2$, $\alpha_\mu = 47 \cdot 10^{-24}\text{ cm}^3$ ²². Für ein Lösungsmittel (α) mit $\epsilon_{\text{DK}} = 2$ und $n^2 = 2$ wird $f = f' = 2,94 \cdot 10^{21}$; für ein Lösungsmittel (β) mit $\epsilon_{\text{DK}} = 100$ und $n^2 = 2$ wird $f = 7,24 \cdot 10^{21}$, $f' = 2,94 \cdot 10^{21}$. Also wird für (α) $F_{\text{RW}} = 57 \cdot 10^3$ und für (β) $F_{\text{RW}} = 111 \cdot 10^3$. Damit wird für das Lösungsmittel (α)

$$[\tilde{\mathbf{R}} \mathbf{F}_{\text{RW}}]_{\text{maximal}}^{(\text{minimal})} (A_1 \rightarrow A_1) = (52_{(-)}^{+}, 59) \cdot 10^{-36},$$

$$[\tilde{\mathbf{F}}_{\text{RW}} \mathbf{P} \mathbf{F}_{\text{RW}}]_{\text{maximal}}^{(\text{minimal})} (A_1 \rightarrow A_1) = (9,2_{(-)}^{+}, 16,3) \cdot 10^{-36},$$

und für das Lösungsmittel (β)

$$\begin{aligned} [\tilde{\mathbf{R}} \mathbf{F}_{\text{RW}}]_{\text{maximal}}^{(\text{minimal})} (A_1 \rightarrow A_1) &= (103_{(-)}^{+}, 115) \cdot 10^{-36}, \\ [\tilde{\mathbf{F}}_{\text{RW}} \mathbf{P} \mathbf{F}_{\text{RW}}]_{\text{maximal}}^{(\text{minimal})} (A_1 \rightarrow A_1) &= (35_{(-)}^{+}, 62) \cdot 10^{-36}. \end{aligned}$$

Das numerische Beispiel zeigt, daß im Falle von Molekülen mit großem Dipolmoment im Grundzustand oder großer Momentänderung ($\Delta\mu = \mu_a - \mu_g$) bei der Anregung das zweite und dritte Glied in der Klammer der Gl. (66) von gleicher Größenordnung wie $|\mu_{ga}|^2$ werden kann, also eine starke Lösungs-mittelabhängigkeit der integralen Absorption, verursacht durch die Beeinflussung des Übergangsmoments durch das Reaktionsfeld des GM, möglich ist. Ob bei einem speziell betrachteten Molekül tatsächlich eine große Lösungs-mittelabhängigkeit auftritt, hängt entscheidend vom Betrag und vom Vorzeichen der Summe in der Klammer der Gl. (67) ab, deren maximaler Betrag für $A_1 \rightarrow A_1$ -Übergänge in Molekülen mit der Symmetrie C_{2v} gleich α_μ abgeschätzt werden konnte. Über den wirklichen Wert dieses Gliedes können aber keine einfachen Vorhersagen gemacht werden. Für den Fall des betrachteten Moleküls ist die Lösungs-mittelabhängigkeit tatsächlich nur klein.

Das Glied $\tilde{\mathbf{F}}_{\text{RW}} \mathbf{P} \mathbf{F}_{\text{RW}}$ ist im allgemeinen kleiner als $\tilde{\mathbf{R}} \mathbf{F}_{\text{RW}}$ und kann bei kleineren Dipolmomenten häufig vernachlässigt werden. Ist aber μ_{ga} (nahezu) gleich Null, dann verschwinden alle Glieder in Gl. (66), außer dem Glied $\tilde{\mathbf{F}}_{\text{RW}} \mathbf{P} \mathbf{F}_{\text{RW}}$, das dann allein für die Übergangswahrscheinlichkeit und damit für die Intensität der Absorption verantwortlich ist.

Das Glied $\tilde{\mathbf{F}}_{\text{RW}} \mathbf{Q} \mathbf{F}_{\text{RW}}$ in der Klammer der Gl. (66) dürfte im allgemeinen von ähnlicher Größenordnung wie $\mathbf{F}_{\text{RW}} \mathbf{P} \mathbf{F}_{\text{RW}}$ sein und kann bei kleineren Dipolmomenten häufig vernachlässigt werden.

Das letzte Glied in der Klammer der Gl. (66) dürfte noch eine Größenordnung kleiner als die anderen Glieder sein. Es ist vom Dipolmoment und von der Momentänderung unabhängig und bestimmt daher die Lösungs-mittelabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit von Molekülen mit kleinem Dipolmoment und kleiner Momentänderung.

Die Abschätzung der Größenordnung der Glieder der Gl. (66) gilt nur für den speziell betrachteten Fall eines $A_1 \rightarrow A_1$ -Übergangs. Eine einfache all-

²² In der Arbeit¹ wurde irrtümlich $\alpha_\mu = 70 \cdot 10^{-24}$ angegeben.

gemein gültige Abschätzung ist nicht möglich, doch kann man annehmen, daß die angegebene Größenordnung der verschiedenen Glieder im allgemeinen auch für Moleküle mit anderer Symmetrie und für Übergänge mit anderer Momentrichtung richtig ist. Es können dann folgende Fälle unterschieden werden:

(A) *Das Dipolmoment des isolierten GM im Grund- und Anregungszustand ist Null oder klein.* Die Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption hängt nur vom vierten Glied in der Klammer der Gl. (66) ab. Die integrale Absorption ist näherungsweise eine lineare Funktion von f' [Gl. (56)]. $2 \operatorname{Re}\{\mu_{ag} \mathbf{W}_{ga}\} f'$ ist im allgemeinen klein gegen $|\mu_{ga}|^2$, so daß nur eine geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität der Banden zu erwarten ist, was mit den experimentellen Erfahrungen in guter Übereinstimmung steht⁶.

(B) *Das Übergangsmoment des isolierten GM ist Null oder sehr klein.* Die Lösungsmittelabhängigkeit des Übergangsmoments wird nur durch das Glied $\tilde{\mathbf{F}}_{\text{RW}} \mathbf{P} \mathbf{F}_{\text{RW}}$ bestimmt. Die integrale Absorption ist proportional zu F_{RW}^2 . Dieser Fall wurde bei einer Absorptionsbande des Fluorenons (bei etwa 31 000 cm^{-1}) beobachtet²³.

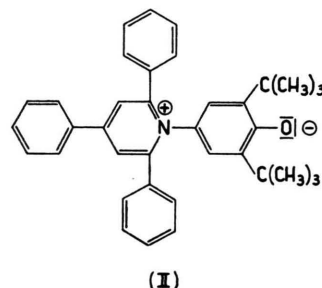
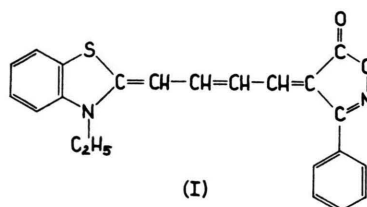
(C) *Das Dipolmoment des isolierten GM im Grund- und Anregungszustand ist von mittlerer Größenordnung.* Die Lösungsmittelabhängigkeit des Übergangsmoments wird wesentlich durch $\tilde{\mathbf{R}} \mathbf{F}_{\text{RW}}$ bestimmt. Die integrale Absorption ist näherungsweise eine lineare Funktion von F_{RW} . Das Glied $\tilde{\mathbf{R}} \mathbf{F}_{\text{RW}}$ kann von vergleichbarer Größenordnung wie $|\mu_{ga}|^2$ werden, so daß eine stärkere Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption auftreten kann.

(D) *Das Dipolmoment des isolierten GM ist sehr groß.* Zur Beschreibung der Lösungsmittelabhängigkeit des Übergangsmoments kann $\tilde{\mathbf{R}} \mathbf{F}_{\text{RW}}$ und $\tilde{\mathbf{F}}_{\text{RW}} (\mathbf{P} + \mathbf{Q}) \mathbf{F}_{\text{RW}}$ wesentlich sein. Diese Glieder können von gleicher Größenordnung wie $|\mu_{ga}|^2$ werden, so daß eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität der Bande auftreten kann. In diesem Fall sollte

$$\left[\int_{\text{Bande } (g \rightarrow a)} \frac{\varepsilon^{\text{LÖS}}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} - \int_{\text{Bande } (g \rightarrow a)} \frac{\varepsilon^0(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \right] F_{\text{RW}}^{-1}$$

eine lineare Funktion von F_{RW} sein.

Eine starke Zunahme der integralen Absorption einer Bande mit zunehmender Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels und damit mit zunehmendem F_{RW} wurde an der langwelligen Bande (bei etwa 17 000 cm^{-1}) eines von BROOKER²⁴ synthetisierten Farbstoffs (I) beobachtet²⁵. Umgekehrt zeigen einige von DIMROTH und REICHARDT²⁶ dargestellte Pyridinium-N-phenol-betaine, z. B. (II), eine starke Abnahme der integralen Absorption der langwelligsten Bande (11 000 bis 14 000 cm^{-1}) mit zunehmendem Wert von F_{RW} . Nach vorläufigen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen kann die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität dieser Banden durch Gl. (66) [Fall (C) oder möglicherweise auch (D)] beschrieben werden.



Eine starke Lösungsmittelabhängigkeit des Übergangsmoments und damit der integralen Absorption ist nur bei Molekülen mit einem permanenten Dipolmoment zu erwarten und wird durch die Beeinflussung des Übergangsmoments durch das Reaktionsfeld des GM verursacht. Bei Molekülen, die diesen Effekt ausgeprägt zeigen, sollte auch ein äußeres elektrisches Feld eine analoge Beeinflussung der Übergangswahrscheinlichkeit bewirken. Die Beeinflussung der Absorption gelöster Moleküle durch ein äußeres Feld wurde in früheren Arbeiten behandelt^{10, 27}. Der Effekt des elektrischen Feldes auf das Übergangsmoment wurde durch vier Größen $\mathbf{R}_0^{(1)}$, $\mathbf{R}_0^{(2)}$, $S_0^{(1)}$

²³ W. LIPTAY u. F. TIEMANN, in Vorbereitung.

²⁴ L. G. S. BROOKER, *Chimia (Aarau)* **15**, 87 [1961].

²⁵ S. HÜNIC, G. BERNHARD, W. LIPTAY u. W. BRENNINGER, *Ann. Chem.* **690**, 9 [1965].

²⁶ K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN u. F. BOHLMANN, *Ann. Chem.* **661**, 1 [1963].

und $S_0^{(2)}$ beschrieben. Unter der Voraussetzung, daß das Übergangsmoment $\mu_{ga}^{L\ddot{o}s}$ ($= \mu_{ga}^*$ in den Veröffentlichungen^{10, 27}) des gelösten Moleküls parallel zum Übergangsmoment μ_{ga} des isolierten Moleküls ist, gelten die folgenden Beziehungen:

$$|\mu_{ga}^{L\ddot{o}s}|^2 \mathbf{R}_0^{(1)} = (|\mu_{ga}^{L\ddot{o}s}|/|\mu_{ga}|) \mathbf{R}, \quad (76)$$

$$|\mu_{ga}^{L\ddot{o}s}|^2 S_0^{(1)} = \text{Sp } \mathbf{P} + (|\mu_{ga}^{L\ddot{o}s}|/|\mu_{ga}|) \text{Sp } \mathbf{Q}, \quad (77)$$

wobei Sp die Spur der Tensoren \mathbf{P} bzw. \mathbf{Q} bedeutet. Äquivalente Größen zu $\mathbf{R}_0^{(2)}$ und $S_0^{(2)}$ treten in den Gleichungen, welche die Lösungsmittelabhängigkeit des Übergangsmoments beschreiben, nicht auf, da die Richtung des Reaktionsfeldes immer durch die Dipolmomente μ_g und μ_a vorgegeben ist und keine Mittelung über eine Orientierungsverteilung bezüg-

lich der äußeren Feldrichtung durchgeführt werden muß. Aus dem gleichen Grund tritt auch an Stelle der Tensoren \mathbf{P} und \mathbf{Q} im äußeren Feldeffekt nur deren Mittelwert, die Spur, auf.

Die prinzipiell nach zwei verschiedenen Methoden zugänglichen Größen $\mathbf{R}_0^{(1)}$ und \mathbf{R} können in günstigen Fällen nach Gl. (76) verglichen werden. Dagegen ist ein Vergleich der Größen \mathbf{P} und \mathbf{Q} mit aus der äußeren Feldabhängigkeit erhaltenen Größen im allgemeinen nicht möglich, da aus der Lösungsmittelabhängigkeit nur die Werte der Tensoren \mathbf{P} und \mathbf{Q} in Richtung von \mathbf{F}_{RW} erhalten werden können.

Mein aufrichtiger Dank für die Unterstützung dieser Untersuchungen gilt dem Fonds der Chemischen Industrie.

²⁷ W. LIPTAY, Modern Quantum Chemistry, Vol. 3, 45, Academic Press, New York 1965.

Nonlinear Coordinate Transformations for Vibrations of Simple Polyatomic Molecules, Using the Cihla-Plíva Formalism

S. J. CYVIN

Chemistry Department, Oregon State University, Corvallis, Oregon, USA,
and Institute of Physical Chemistry, Technical University of Norway, Trondheim, Norway

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1618—1627 [1966]; received 29 April 1966)

Nonlinear coordinate transformations are considered for the molecular vibrations of the bent symmetrical XY_2 and tetrahedral Z_4 models. Algebraic expressions are given for internal coordinates as expanded through cubic terms, using a method due to CIHLA and PLÍVA. The method is compared to other approaches, viz. those of MORINO et al. on one hand, and PARISEAU et al. on the other. A conclusion is given in favour of the CIHLA-PLÍVA method as regard to a systematic treatment of polyatomic molecules. A similar conclusion applies also to the connected type of calculations where electronic computers are employed.

The study of anharmonic potential functions in polyatomic molecules has attained considerable interest in recent years. Accurate determinations of higher-order force constants have been achieved so far for very few molecules, but this attractive field of research will no doubt be extensively investigated in the future. In this connection it is important to study the *instantaneous* vibrational coordinates, which may be of a general valence-coordinate type. These coordinates are connected with cartesian displacements through *nonlinear* transformations, in contrast to the situation for the usual (linearized)

valence coordinates. The latter are the zero-order approximation of the former; it holds for small vibrations. PLÍVA^{1, 2} has evaluated the general valence coordinates for some simple molecular models, viz. bent XY_2 and linear triatomic. PARISEAU et al.³ have described computations for CO_2 involving the nonlinear transformation for general valence coordinates, performed with the aid of electronic-computer programming. The general procedure is outlined for bond stretching and angle bending coordinates. Some years previously CIHLA and PLÍVA⁴ have published another general method con-

¹ J. PLÍVA, Collection Czech. Chem. Commun. **23**, 1839 [1958].

² J. PLÍVA, Collection Czech. Chem. Commun. **23**, 1846 [1958].

³ M. A. PARISEAU, I. SUZUKI, and J. OVEREND, J. Chem. Phys. **42**, 2335 [1965].

⁴ Z. CIHLA and J. PLÍVA, Collection Czech. Chem. Commun. **28**, 1232 [1963].

⁵ S. R. POLO, J. Chem. Phys. **24**, 1133 [1956].