

Theoretische Behandlung der Solvatochromie polarer Farbstoffe am Beispiel des Pyridinium-cyclopentadien-ylids und Pyridinium-N-phenol-betains

A. SCHWEIG

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

(Z. Naturforsch. 22 a, 724—736 [1967]; eingegangen am 19. Januar 1967)

The solvent effects on the electronic spectra of two polar organic dyes: pyridinium-cyclopentadien-ylid (I) and pyridinium-N-phenol-betain (II) are predicted and shown to be in agreement with experimental results. The solvatochromic behavior of the dyes is related to a medium of dielectric constant 2 and not as it is usually done to a vacuum. This method leads to the problem of calculating the dipole moments and molecular polarizabilities of the ground state and the excited states of the dye molecules in a medium of dielectric constant 2. Procedures for calculating these molecular constants are given.

Unter Solvatochromie im weitesten Sinne ist der meßbare Einfluß eines Lösungsmittels auf das Elektronenabsorptionsspektrum eines gelösten Moleküls zu verstehen. In dieser Arbeit soll das gelöste Molekül ein polares organisches Farbstoffmolekül sein, das in bezug auf Umlagerungen und Dissociationen stabil ist und das mit keinem Lösungsmittel chemische Reaktionen eingeht. Die Berechnung der Solvatochromieeffekte führt dann auf das Problem, die Wechselwirkung zwischen Farbstoffmolekül und Lösungsmittel modellmäßig zu erfassen^{1–8}. Der Schwerpunkt der bisherigen theoretischen Untersuchungen liegt darauf, Beziehungen anzugeben, die die Änderung der Energie eines 0–0-Elektronenüberganges einer Absorptionsbande relativ zum Vakuum mit den Eigenschaften des Lösungsmittels wie Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex und mit den molekularen Eigenschaften des gelösten Moleküls wie Dipolmomente und Polarisierbarkeiten im Grundzustand und im zugehörigen angeregten Zustand verknüpfen. Dabei wird angenommen, daß diese molekularen Eigenschaften im Vakuum gemessen oder bezogen auf das Vakuum berechnet wurden. Bekanntlich ist es im allgemeinen aber nicht möglich, die Übergangsentgien, Dipolmomente und Polarisierbarkeiten polarer organischer Farbstoffe im Vakuum zu messen. Aber auch in Lösungen sind die

Messungen von Dipolmomenten^{5, 35–37} und Polarisierbarkeiten^{32, 38–39} in angeregten Zuständen spärlich. So sind für keine Absorptionsbande eines polaren Farbstoffes das Dipolmoment im angeregten Zustand und gleichzeitig die Polarisierbarkeiten im Grundzustand und im angeregten Zustand durch Messung bekannt. Die Berechnung der Dipolmomente und Polarisierbarkeiten, die im Vakuum gelten, ist zur Zeit bei organischen Farbstoffmolekülen nicht möglich, da die dazu benötigten molekularen Funktionen und Energien, die für die σ-Elektronen gelten, auch annäherungsweise nicht bekannt sind. Aus diesen Gründen ist es ungünstig, diese Modelle^{1–8} für eine Vorausberechnung der Solvatochromieeffekte polarer organischer Farbstoffe zugrunde zu legen.

Wir haben ein Modell entwickelt⁹, das diese Schwierigkeiten umgeht.

Dazu betrachten wir ein polares organisches Farbstoffmolekül. Nach einem von KUHN¹⁰ entwickelten Modell können wir die σ-Elektronen dieses Moleküls wegen ihrer relativ zu den π-Elektronen höheren Geschwindigkeit als ein isotropes homogenes Medium der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 beschreiben. ϵ_0 wird der Wert 2 (Dielektrizitätskonstante eines gesättigten Kohlenwasserstoffs) zugeschrieben.

Bringen wir das betrachtete Molekül in einen gesättigten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel und

- ¹ N. S. BAYLISS u. E. G. McRAE, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5803 [1952].
- ² Y. OOSHIMA, J. Phys. Soc. Japan **9**, 594 [1954].
- ³ E. G. McRAE, J. Phys. Chem. **61**, 562 [1957].
- ⁴ H. C. LONGUET-HIGGINS u. J. A. POPLE, J. Chem. Phys. **27**, 192 [1957].
- ⁵ E. LIPPERT, Z. Elektrochem. **61**, 962 [1957].

- ⁶ S. BASU, Theory of Solvent Effects on Molecular Electronic Spectra, in Advances in Quantum Chemistry, Vol. 1, Academic Press, New York—London 1964, S. 145.
- ⁷ W. LIPTAY, 2. Internat. Farbensymposium, 21.–24. April 1964, Elmau, in Optische Anregung organischer Systeme, Weinheim 1966, S. 263.
- ⁸ W. LIPTAY, Z. Naturforsch. **20 a**, 1441 [1965].
- ⁹ H. KUHN u. A. SCHWEIG, in Vorbereitung.
- ¹⁰ H. KUHN, Chimia **9**, 237 [1955].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

schreiben wir diesem Lösungsmittel dieselbe Dielektrizitätskonstante ε_0 zu, so befinden sich die π -Elektronen praktisch in einem unendlich ausgedehnten Medium der Dielektrizitätskonstanten ε_0 . Wir bezeichnen * dann das Dipolmoment des Farbstoffmoleküls in diesem Medium im Grundzustand mit μ_0^0 und im j -ten angeregten Zustand mit μ_j^0 , den Polarisierbarkeitstensor des Moleküls im gleichen Medium im Grundzustand mit α_0 und im j -ten angeregten Zustand mit α_j . Es ist nun sinnvoll, das beschriebene System als Ausgangspunkt zu nehmen, wenn das Farbstoffmolekül in anderen Lösungsmitteln zu behandeln ist. Im allgemeinen sind die Lösungsmittel nicht wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe nur aus σ -Elektronen aufgebaut, sondern enthalten auch π -Elektronen. Die Verteilung dieser π -Elektronen kann zu einem molekularen Dipolmoment führen. Außerdem kann in jedem Lösungsmittelmolekül durch die Polarisierbarkeit seines π -Elektronensystems im Medium der Dielektrizitätskonstanten ε_0 in einem elektrischen Feld ein zusätzliches Dipolmoment induziert werden. Wir haben gezeigt⁹, daß bei Zugrundelegen des beschriebenen Modells die Anregungsenergie ΔE_{0j} eines 0–0-Übergangsgang einer Absorptionsbande in einem Lösungsmittel, das durch ε und n charakterisiert ist, gegeben ist durch

$$\Delta E_{0j} = \Delta E_{0j}^0 - \mu_j^0 R_j + \mu_0^0 R_0 - \frac{1}{2} \alpha_j R_j^2 + \frac{1}{2} \alpha_0 R_0^2 \quad (1)$$

$$\text{mit } R_0 = g(1-g\alpha_0)^{-1} \mu_0^0, \quad (2)$$

$$R_j = R_0 + (R_j^Y - R_0^Y), \quad (3)$$

$$R_0^Y = g^V(1-g^V\alpha_0)^{-1} \mu_0^0, \quad (4)$$

$$R_j^Y = g^V(1-g^V\alpha_j)^{-1} \mu_j^0, \quad (5)$$

falls der Übergang vom Grundzustand in den j -ten Anregungszustand erfolgt, falls die Dipole im Grund- und Anregungszustand parallel oder antiparallel sind und falls eine Hauptachse der Polarisierbarkeitstensoren im Grund- und Anregungszustand in Dipolrichtung fällt. μ_0^0 bzw. μ_j^0 sind die Dipolmomente und α_0 bzw. α_j die Hauptwerte der Polarisierbarkeitstensoren α_0 bzw. α_j in der Dipolrichtung im Grund- und Anregungszustand in einem Medium der Dielektrizitätskonstanten ε_0 . R bezeichnet in (1) bis (5) das Reaktionsfeld am Ort des Moleküls und ist unter den genannten Bedingungen μ parallel. V steht als Abkürzung für Verschiebungspolarisation. ΔE_{0j}^0 gibt

die Anregungsenergie ohne Reaktionsfeld, also in einem Medium der Dielektrizitätskonstanten ε_0 an. Approximieren wir das Farbstoffmolekül als eine Kugel vom Radius a , in deren Zentrum der Punktdipol μ angeordnet ist, so sind die Faktoren g und g^V gegeben durch^{10a}

$$g = \frac{2}{a^3} \cdot \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{2\varepsilon + \varepsilon_0}, \quad (6)$$

$$g^V = \frac{2}{a^3} \cdot \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{n^2 - \varepsilon_0}{2n^2 + \varepsilon_0}. \quad (7)$$

Falls das gelöste Molekül durch ein Ellipsoid mit den Hauptachsen $2a$, $2b$, $2c$ angenähert wird, was bei langgestreckten Molekülen angebracht ist, der Punktdipol parallel zur a -Achse angeordnet ist und sich im Zentrum des Ellipsoids befindet, so wird an Stelle von (6) und (7)

$$g = \frac{3}{abc} \cdot \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{A(1-A)(\varepsilon - \varepsilon_0)}{\varepsilon + (\varepsilon_0 - \varepsilon) A}, \quad (8)$$

$$g^V = \frac{3}{abc} \cdot \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{A(1-A)(n^2 - \varepsilon_0)}{n^2 + (\varepsilon_0 - n^2) A} \quad (9)$$

angesetzt, wobei

$$A = \frac{ab}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)^{1/2} (s+b^2)^{1/2} (s+c^2)^{1/2}} \quad (10)$$

der für die Achse a geltende Formfaktor des Ellipsoids ist. Für den Fall, daß der Anteil der Lösungsmittelpolarisation, der auf die Polarisierbarkeit der π -Elektronen der Lösungsmittelmoleküle (d. h. die Verschiebungspolarisation V) zurückgeht, nicht berücksichtigt wird, gilt an Stelle von (1) die einfache Beziehung

$$\Delta E_{0j} = \Delta E_{0j}^0 - (\mu_j^0 - \mu_0^0) R_0 - \frac{1}{2} (\alpha_j - \alpha_0) R_0^2. \quad (11)$$

Die Bedingungen für (1) bis (11) sind für polare Farbstoffmoleküle der Symmetriegruppe C_{2v} erfüllt.

Falls infolge niedriger Symmetrie (Symmetriegruppe C_s) für das gelöste Farbstoffmolekül diese Voraussetzungen nicht mehr gegeben sind, gilt an Stelle von (1) die allgemeinere Beziehung

$$\Delta E_{0j} = \Delta E_{0j}^0 - \tilde{\mu}_j^0 \mathbf{R}_j + \tilde{\mu}_0^0 \mathbf{R}_0 - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{R}}_j \alpha_j \mathbf{R}_j + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{R}}_0 \alpha_0 \mathbf{R}_0 \quad (12)$$

$$\text{mit } \mathbf{R}_0 = \mathbf{g}(1-\mathbf{g}\alpha_0)^{-1} \mu_0^0, \quad (12a)$$

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_0 + (\mathbf{R}_j^Y - \mathbf{R}_0^Y), \quad (12b)$$

$$\mathbf{R}_0^Y = \mathbf{g}^V(1-\mathbf{g}^V\alpha_0)^{-1} \mu_0^0, \quad (12c)$$

$$\mathbf{R}_j^Y = \mathbf{g}^V(1-\mathbf{g}^V\alpha_j)^{-1} \mu_j^0. \quad (12d)$$

^{10a} H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, Oxford University Press, Oxford 1950, S. 163.

* Vektoren (Spaltenvektoren), Tensoren und Operatoren erscheinen in Fettdruck; Zeilenvektoren sind zusätzlich noch durch das Zeichen \sim über dem Symbol gekennzeichnet.

1 in (12 a) bis (12 d) ist die Einheitsmatrix, und \mathbf{g} bzw. \mathbf{g}^V sind Tensoren zweiter Stufe, die im Fall einer Kugelapproximation des betrachteten Moleküls durch die Faktoren (Skalare) g bzw. g^V nach (6) bzw. (7) zu ersetzen sind. Im Fall der Ellipsoidapproximation sollen die molekularen Eigenschaften des betrachteten Moleküls bezüglich eines molekülfesten Bezugssystems, dessen Achsen mit den Hauptachsen des Ellipsoids zusammenfallen, beschrieben werden. Die Diagonalelemente g_i bzw. g_i^V der diagonalen Tensoren \mathbf{g} bzw. \mathbf{g}^V sind nach (12 e) bzw. (12 f) zu berechnen.

$$g_i = \frac{3}{abc} \cdot \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{A_i(1-A_i)(\varepsilon-\varepsilon_0)}{\varepsilon + (\varepsilon_0 - \varepsilon) A_i} \quad \left. \right\} i=a, b, c. \quad (12 \text{ e})$$

$$g_i^V = \frac{3}{abc} \cdot \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{A_i(1-A_i)(n^2-\varepsilon_0)}{n^2 + (\varepsilon_0 - n^2) A_i} \quad (12 \text{ f})$$

Gleichungen zur Berechnung der Formfaktoren A_i können der Literatur^{10b} entnommen werden.

Bleibt die Verschiebungspolarisation wieder unberücksichtigt, so gilt an Stelle von (11) die allgemeinere Beziehung

$$\Delta E_{0j} = \Delta E_{0j}^0 - (\tilde{\mu}_j^0 - \tilde{\mu}_0^0) \mathbf{R}_0 - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{R}}_0 (\boldsymbol{\alpha}_j - \boldsymbol{\alpha}_0) \mathbf{R}_0. \quad (13)$$

Eine Berechnung von ΔE_{0j} nach (1) oder (12) verlangt, daß wir μ_0^0 , μ_j^0 , α_0 und α_j oder im komplizierteren Fall die Vektoren μ_0^0 und μ_j^0 und die Tensoren $\boldsymbol{\alpha}_0$ und $\boldsymbol{\alpha}_j$ kennen. Eine Vorausberechnung von ΔE_{0j} führt also auf das Problem, diese Molekülkonstanten zu berechnen.

In den folgenden beiden Abschnitten werden die Methoden beschrieben, nach denen diese Größen berechnet wurden. Dabei wird in dem ersten Abschnitt der Weg angegeben, auf dem die gesuchten molekularen Größen selbst erhalten wurden, und in dem darauf folgenden Abschnitt wird das dafür angewandte quantenmechanische Näherungsverfahren näher erläutert.

1. Methode zur Berechnung von Dipolmomenten und Polarisierbarkeitstensoren in π -Elektronen-Grund- und angeregten Zuständen¹¹

Wir denken uns das Farbstoffmolekül, das in einem unendlich ausgedehnten Medium der Dielektrizitätskonstanten ε_0 eingebettet sein soll, in ein

homogenes elektrisches Feld der Feldstärke F gebracht. F soll dabei einer Achse, die in der Ebene des Moleküls liegt, parallel sein. Unsere Aufgabe ist es nun, nach einem quantenmechanischen Näherungsverfahren (vgl. den nächsten Abschnitt) bei verschiedenen Feldstärken in einem sinnvollen Bereich die π -Elektronenverteilung im Molekül anzugeben. Für jede so ermittelte π -Elektronenverteilung wird das Dipolmoment μ_0 in Feldrichtung im Grundzustand berechnet. μ_0 kann dann anschließend als Funktion von F nach (14) dargestellt werden.

$$\mu_0 = \mu_0^0 + \alpha_0 F. \quad (14)$$

Dabei ist μ_0 das Dipolmoment im elektrischen Feld F . Aus der Steigerung der linearen Beziehung (14) erhält man dann α_0 , die Polarisierbarkeit in Richtung des angelegten Feldes.

Zur Berechnung von μ_j^0 und α_j wird von der für ein homogenes elektrisches Feld gemäß (11) gelgenden Beziehungen (15) Gebrauch gemacht.

$$\Delta E_{0j} = \Delta E_{0j}^0 - (\mu_j^0 - \mu_0^0) F - \frac{1}{2} (\alpha_j - \alpha_0) F^2. \quad (15)$$

Für (15) gelten dann die gleichen Voraussetzungen, wie sie bezüglich (1) bis (11) zugrunde gelegt wurden.

Die quantenmechanische Näherungsrechnung liefert neben der π -Elektronenverteilung im Grundzustand auch die Anregungsenergien ΔE_{0j} für die zugrunde gelegten Feldstärken, wobei die Anregung in jeden angeregten Zustand j erfolgen kann. Eine Darstellung von ΔE_{0j} als Funktion von F ergibt gemäß (15) ein Polynom 2-ten Grades, aus dessen linearem Glied und μ_0^0 man μ_j^0 berechnet, und aus dessen quadratischem Glied bei einer Kenntnis von α_0 man α_j ermittelt.

Bei Molekülen, für die infolge niedriger Symmetrie die voranstehend bezüglich der Gl. (1) bis (11) genannten Voraussetzungen nicht mehr gegeben sind, muß das beschriebene Verfahren in der folgenden erweiterten Form durchgeführt werden.

Wir wollen annehmen, daß die y - und z -Achsen eines cartesischen Koordinatensystems in der Kernebene des Farbstoffmoleküls liegen. Da wir planare Farbstoffsysteme beschreiben wollen, nehmen wir an, daß in einem beliebigen stationären π -Elektronenzustand der Vektor des Dipolmomentes durch (16) und der Polarisierbarkeitstensor durch (17) zu be-

^{10b} J. A. OSBORN, Phys. Rev. **67**, 351 [1945].

¹¹ A. SCHWEIG, K. DIMROTH u. H. KUHN, 2. Internat. Farbensymposium 21.–24. April 1964, Elmau, in Optische Anregung organischer Systeme, Weinheim 1966, S. 765.

schreiben sind.

$$\boldsymbol{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_z \\ \mu_y \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (16)$$

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{zz} & \alpha_{zy} & 0 \\ \alpha_{yz} & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Dabei sind μ_z und μ_y die Komponenten des Vektors in z - und y -Richtung. In (16) wurde berücksichtigt, daß das Dipolmoment eines π -Elektronensystems senkrecht zur Molekülebene null ist und in (17), daß alle Komponenten des π -Elektronenpolarisierbarkeitstensors, die sich auf die senkrecht zur Molekülebene stehende Achse beziehen, entweder aus Symmetriegründen exakt null (α_{xz} , α_{xy} , α_{zx} und α_{yx}) oder praktisch null (α_{xx})^{11a} sind. Die Tensorkomponente α_{zz} gibt an, wie groß das induzierte Moment in z -Richtung ist, falls ein Feld F_z der Einheitsfeldstärke in z -Richtung anliegt. Die Bedeutung von α_{yy} ist ganz analog. Anschaulich gibt die Tensorkomponente zweiter Art α_{zy} an, ein wie großes induziertes Moment in z -Richtung zu erwarten ist, falls ein Einheitsfeld in y -Richtung anliegt, α_{yz} dagegen gibt das zu erwartende Dipolmoment in y -Richtung an, wenn ein Einheitsfeld in z -Richtung anliegt. Diese beiden induzierten Momente müssen einander gleich sein, da Polarisierbarkeitstensoren symmetrisch sind. Also muß gelten $\alpha_{zy} = \alpha_{yz}$.

Entsprechend (14) haben wir für den Vektor des Dipolmomentes $\boldsymbol{\mu}_0$ im Grundzustand als Funktion des Feldvektors \mathbf{F} jetzt anzusetzen

$$\boldsymbol{\mu}_0 = \boldsymbol{\mu}_0^0 + \boldsymbol{\alpha}_0 \mathbf{F}. \quad (18)$$

Für die beiden Komponenten $\mu_{0,z}$ und $\mu_{0,y}$ von $\boldsymbol{\mu}_0$ folgt aus (16), (17) und (18)

$$\mu_{0,z} = \mu_{0,z}^0 + \alpha_{0,zz} F_z + \alpha_{0,zy} F_y, \quad (19)$$

$$\mu_{0,y} = \mu_{0,y}^0 + \alpha_{0,yz} F_z + \alpha_{0,yy} F_y. \quad (20)$$

$\mu_{0,z}^0$ bzw. $\mu_{0,y}^0$ sind hierbei die Komponenten von $\boldsymbol{\mu}_0^0$ in z - bzw. y -Richtung.

Legt man an das Farbstoffmolekül zunächst ein Feld in z -Richtung an und bestimmt wieder für verschiedene Feldstärken wie oben beschrieben wurde $\mu_{0,z}$, so erhält man nach Darstellung von $\mu_{0,z}$ als Funktion von F_z gemäß (19) $\mu_{0,z}^0$ und das Diagonalelement $\alpha_{0,zz}$. Bestimmt man ebenfalls für jede dieser Feldstärken die Komponente $\mu_{0,y}$ und stellt diese

^{11a} N. V. COHAN, C. A. COULSON u. J. B. JAMIESON, Trans. Faraday Soc. 53, 582 [1957] und A. SCHWEIG, Estimation of electric polarizabilities of organic π -electron systems from KERR effect measurements, in Vorbereitung.

Werte als Funktion von F_z dar, so erhält man $\mu_{0,y}^0$ und das Nichtdiagonalelement $\alpha_{0,zy}$ gemäß (20). Anschließend denkt man sich das elektrische Feld in y -Richtung angelegt. Man erhält jetzt durch ein analoges Vorgehen $\mu_{0,y}^0$ und das Diagonalelement $\alpha_{0,yy}$ gemäß (20) und $\mu_{0,z}^0$ und das Nichtdiagonalelement $\alpha_{0,zy}$ gemäß (19). Die beiden so ermittelten Nichtdiagonalelemente müssen, wie voranstehend erwähnt wurde, einander gleich sein. Falls es wünschenswert erscheint, kann anschließend an die obige Rechnung für den so bestimmten Tensor das Koordinatensystem $z\ y$ ermittelt werden, für das der Polarisierbarkeitstensor diagonal ist.

Zur Berechnung der entsprechenden Größen $\boldsymbol{\mu}_j^0$ und $\boldsymbol{\alpha}_j$ im angeregten j -ten Zustand haben wir jetzt von der (15) analogen verallgemeinerten Beziehung

$$\Delta E_{0j} = \Delta E_{0j}^0 - (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_0^0 - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_j^0) \mathbf{F} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}(\boldsymbol{\alpha}_j - \boldsymbol{\alpha}_0) \mathbf{F} \quad (21)$$

auszugehen.

Wird berücksichtigt, daß $\alpha_{zy} = \alpha_{yz}$ ist, so kann (21) nach Ausmultiplizieren ausgeführlicher geschrieben werden

$$\begin{aligned} \Delta E_{0j} = \Delta E_{0j}^0 - (\mu_{j,z}^0 - \mu_{0,z}^0) F_z - (\mu_{j,y}^0 - \mu_{0,y}^0) F_y \\ - \frac{1}{2} (\alpha_{j,zz} - \alpha_{0,zz}) F_z^2 - \frac{1}{2} (\alpha_{j,yy} - \alpha_{0,yy}) F_y^2 \\ - (\alpha_{j,zy} - \alpha_{0,zy}) F_z F_y. \end{aligned} \quad (22)$$

Es geht aus den in diesem Abschnitt gegebenen Erläuterungen hervor, wie aus dieser Beziehung die Komponenten des Dipolmomentvektors $\boldsymbol{\mu}_{j,y}^0$ und $\boldsymbol{\mu}_{j,z}^0$ sowie die Elemente des Polarisierbarkeitstensors $\alpha_{j,zz}$, $\alpha_{j,yy}$, $\alpha_{j,zy}$ einzeln ermittelt werden können, vorausgesetzt, die entsprechenden Komponenten und Elemente für den Grundzustand sind bereits bekannt. Zu diesem Zweck denkt man sich das Farbstoffmoleköl wieder in ein Feld in z - bzw. y -Richtung gebracht und anschließend, um auch das Nichtdiagonalelement $\alpha_{j,zy}$ zu ermitteln, in ein Feld, das sowohl eine Komponente in z - als auch in y -Richtung hat.

2. Methode zur Berechnung der Energien und Wellenfunktionen von π -Elektronenzuständen in einem homogenen elektrischen Feld im Rahmen einer Einelektronentheorie

In dem vorangehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß zur Berechnung der interessierenden Moleküleigenschaften eines Farbstoffmoleküls primär die Dipolmomente und die Anregungsenergien in elektrischen Feldern verschiedener Feldstärken zu berech-

nen sind. Die Dipolmomente werden, wie voranstehend dargelegt wurde, aus der π -Elektronenverteilung und diese wiederum aus den Wellenfunktionen erhalten. Die Anregungsenergien werden als Differenzen der berechneten Energien der Einelektronenzustände ermittelt. Diese Energien und Wellenfunktionen der stationären π -Einelektronenzustände werden nach der eindimensionalen Elektronengasmethode unter Berücksichtigung der Elektronenabstoßung¹² ermittelt. Nach dieser Methode werden die Lösungen der eindimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung (23), die Funktionen $\Phi_{k,i}(s_k)$, wo s_k die

$$\left[\Phi_{a_q, i}(s_{a_q}) \right]_{P_q} = \left[\Phi_{b_q, i}(s_{b_q}) \right]_{P_q} = \left[\Phi_{c_q, i}(s_{c_q}) \right]_{P_q} \quad (25)$$

$$\left. \sum_k \left(d\Phi_{k,i}(s_k) / ds_k \right) \right|_{P_q} = 0; \quad q = 1, 2, \dots, B, \quad (26)$$

$$\sum_{k=1}^A \int \Phi_{k,i}^2(s_k) ds_k = 1. \quad (27)$$

Das Farbstoffmolekül soll aus A Zweigen aufgebaut sein, und es sollen B Verzweigungspunkte im Molekül vorhanden sein. Am q -ten Verzweigungspunkt P_q sollen sich die drei Zweige a_q , b_q und c_q treffen. \hbar bedeutet $h/2\pi$, und m ist die Elektronenmasse.

Für das Potential entlang der Molekülkoordinate s_k , in dem sich ein herausgegriffenes π -Elektron bewegt, setzen wir an

$$V(s_k) = V_S(s_k) + V_E(s_k) + V_H(s_k) + V_F(s_k). \quad (28)$$

$V_S(s_k)$ wird als Standardpotential bezeichnet. Es ist definitionsgemäß das Potential in einer Bindung der Bindungslänge 1,40 Å bei einer uniformen Ladungsverteilung im Molekül. Dieses Potential setzt sich zusammen aus dem Kernanziehungspotential im σ -Medium der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 und dem mittleren Abstoßungspotential aller übrigen π -Elektronen in diesem Medium, in dem sich das herausgegriffene Elektron befindet. Dem durch eine nicht uniforme Ladungsverteilung zusätzlichen π -Elektronenwechselwirkungspotential wird mit dem Glied $V_E(s_k)$ entsprochen. Dabei wird $V_E(s_k)$ im Koordinatenbereich zwischen den Atomen r und s nach

$$V_E(s_k) = V_{E,r} + \frac{V_{E,s} - V_{E,r}}{s_{k,s} - s_{k,r}} \cdot (s_k - s_{k,r}) \quad (29)$$

¹² H. D. FÖRSTERLING, W. HUBER, H. KUHN, H. MARTIN, A. SCHWEIG, F. F. SEELIG u. W. STRATMANN, 2. Internat. Farbensymposium 21.—24. April 1964, Elmau, in Optische Anregung organischer Systeme, Weinheim 1966, S. 55.

Molekülkoordinate in dem k -ten Zweig und i den i -ten Molekülzustand bezeichnen, und die Energien ϵ_i unter Zugrundelegen von zwei Postulaten, den Verzweigungsbedingungen (25) und (26) und der Normierungsbedingung (27), bestimmt. Die Molekülkoordinate s_k im Zweig k soll dabei so definiert sein, daß ihre positive Richtung vom Verzweigungspunkt weggeführt.

$$\mathbf{H}_k \Phi_{k,i} = \epsilon_i \Phi_{k,i}, \quad k = 1, 2, \dots, A, \quad (23)$$

$$\mathbf{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{ds_k^2} + V(s_k), \quad (24)$$

berechnet. Darin ist $s_{k,r}$ bzw. $s_{k,s}$ der Wert der Molekülkoordinate am Atom r bzw. Atom s. Gemäß (29) wird zwischen den π -Elektronenwechselwirkungspotentialen $V_{E,s}$ am Atom s bzw. $V_{E,r}$ am Atom r linear interpoliert. Dabei ist dieses Wechselwirkungspotential an einem betrachteten Atom (z. B. am Atom r) nach (30) zu berechnen.

$$V_{E,r} = \frac{e^2}{\epsilon_0} \sum_{t=1}^M \frac{\left[\frac{N-1}{N} \cdot q_t - n_t \right]}{\sqrt{(x_t - x_r)^2 + (y_t - y_r)^2 + (z_t - z_r)^2}}. \quad (30)$$

Dabei bedeutet N die Gesamtzahl der π -Elektronen. Mit dem Faktor¹³ $(N-1)/N$ wird berücksichtigt, daß das herausgegriffene π -Elektron keinen Beitrag zum Potential $V_{E,r}$ leistet. n_t ist die Zahl der π -Elektronen, die Atom t zum π -Elektronensystem beisteuert. Zu summieren ist über alle M Atome des Moleküls. x , y und z bezeichnen die im vorangegangenen Abschnitt definierten cartesischen Koordinaten. $x_t - x_r$ (die x -Koordinate verläuft senkrecht zur Molekülebene) wird für alle Atome der konstante Wert 1,2 Å¹⁴ zugeschrieben. z_t und y_t bzw. z_r und y_r geben die Koordinaten von Atom t bzw. Atom r in der Molekülebene an. (30) berücksichtigt die vertikale Elektronenkorrelation durch die Modellannahme: alle Überschüßladungen $[(N-1/N)q_t - n_t]$ für alle M Atome des Farbstoffmoleküls sind 0,6 Å unter der Kernebene angeordnet, und das betrachtete Elektron

¹³ J. VAN DRANEN u. J. A. A. KETELAAR, J. Chem. Phys. **17**, 1338 [1949]. — H. PREUSS, Z. Naturforsch. **16a**, 800 [1961] und H. D. FÖRSTERLING, W. HUBER u. H. KUHN, Int. J. Quantum Chem., im Druck.

¹⁴ W. HUBER, J. F. HORNING u. H. KUHN, Z. Phys. Chem. **9**, 1 [1956].

bewegt sich $0,6 \text{ \AA}$ über der Kernebene. e bedeutet den absoluten Wert einer Elementarladung. Die Berechnung von q_t der Zahl der π -Elektronen am Atom t an der Stelle $s_{k,t}$ im Zweig k erfolgt nach (31) und für den Fall, daß das Atom t an einem Verzweigungspunkt P_q mit den Ästen a_q , b_q und c_q sitzt, nach (32)

$$q_t = \sum_{i=1}^c g_i \cdot \int_{s_{k,t}-\frac{1}{2}l}^{s_{k,t}+\frac{1}{2}l} \Phi_{k,i}^2 ds_k, \quad (31)$$

$$q_t = \sum_k \sum_{i=1}^c g_i \cdot \int_{s_{k,t}}^{s_{k,t}+\frac{1}{2}l} \Phi_{k,i}^2 ds_k; \quad k = a_q, b_q, c_q. \quad (32)$$

Es ist dabei über alle besetzten Einelektronenzustände (es sollen gerade C Zustände besetzt sein) zu summieren und in (32) zusätzlich über die Äste a_q , b_q und c_q , die vom Verzweigungspunkt P_q starten. g_i ist die Zahl der π -Elektronen, mit denen der i -te Einelektronenzustand besetzt ist, und l ist die einheitliche Bindungslänge von $1,40 \text{ \AA}$. Das Heteroatompotential ist durch eine spezielle Funktion zu beschreiben. Die Funktion $V_H(s_k)$ hat für jeden Wert der Koordinate s_k in jedem Zweig k für Systeme, die nur aus Kohlenstoffatomen aufgebaut sind, den Wert Null und hat nur im Zweig k , wenn Atom r ein Heteroatom ist, im Bereich $s_{k,r} - 1/5 l$ bis $s_{k,r} + 1/5 l$ den Wert

$$V_H = (Z_H - 3,25) \cdot 5,6 \text{ eV}. \quad (33)$$

Sitzt das Heteroatom r am Verzweigungspunkt P_q , so ist im Bereich $0 \leq s_{k,r} \leq s_{k,r} + 1/5 l$ für die Zweige a_q , b_q und c_q , die vom Verzweigungspunkt P_q starten, $V_H(s_k)$ gegeben durch (33). In (33) ist Z_H die SLATERSche effektive Kernladungszahl des Heteroatoms.

Das Potential des elektrischen Feldes $V_F(s_k)$ wird nach (34) berechnet.

$$V_F(s_k) = e \tilde{\rho}(s_k) \mathbf{F} \quad (34)$$

$$\text{mit } \tilde{\rho}(s_k) = (z(s_k), y(s_k), 0). \quad (35)$$

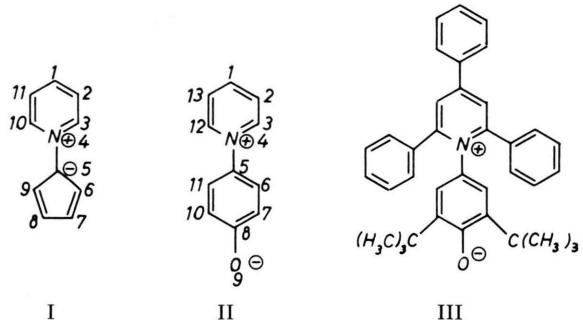
$\tilde{\rho}(s_k)$ beschreibt dabei den geometrischen Verlauf aller Bindungen des betrachteten ebenen Moleküls

in Abhängigkeit von der Molekülkoordinate s_k in dem festgelegten Koordinatensystem.

Unter den Nebenbedingungen (25), (26) und (27) kann (23) nur iterativ gelöst werden, da der Operator (24) wegen (28) bis (32) von den Lösungen $\Phi_{k,i}$ abhängt. Einen ersten Satz Lösungsfunktionen erhält man, indem man in (28) $V_E(s_k)$ auf allen Zweigen k null setzt. Mit diesen so ermittelten Funktionen erhält man einen verbesserten Operator (24). Mit diesem Operator löst man (23) unter den genannten Nebenbedingungen erneut. Die Lösungen $\Phi_{k,i}$ heißen schließlich selbstkonsistent, wenn die Funktionen einer vorangegangenen Iteration mit den neu berechneten praktisch übereinstimmen.

3. Ergebnisse und Diskussion

Nach den in den beiden voranstehenden Abschnitten beschriebenen Methoden haben wir die beiden polaren Farbstoffmoleküle Pyridinium-cyclopentadien-ylid I und Pyridinium-N-phenol-betain II durchgerechnet.



I

II

III

Das Pyridinium-cyclopentadien-ylid, dessen Elektronenspektren in mehreren Lösungsmitteln von KOSOWER und RAMSAY¹⁵ gemessen wurden, eignet sich besonders für unsere Untersuchungen. Denn I ist polar, für die Berechnungen genügend einfach gebaut und hat eine intensive solvatochrome Absorptionsbande im sichtbaren Bereich. Die Elektronenspektren von II¹⁶⁻¹⁹ sind bisher nicht gemessen worden, aber II ist ein geeignetes Modell für die von DIMROTH et al.²⁰⁻²¹ untersuchten polaren, stark solvatochromen Farbstoffe der Triphenyl-pyridinium-

¹⁵ E. M. KOSOWER u. B. G. RAMSAY, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 856 [1959].

¹⁶ N. E. GRIGOR'eva u. M. D. YAOLINSKII, Ukr. Khim. Zh. **18**, 82 [1952].

¹⁷ R. L. LETSINGER u. O. B. RAMSAY, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1447 [1964].

¹⁸ R. L. LETSINGER u. O. B. RAMSAY, Angew. Chem. **76**, 828 [1964].

¹⁹ R. L. LETSINGER, O. B. RAMSAY u. J. H. McCAIN, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2945 [1965].

²⁰ K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN u. F. BOHLMANN, Liebigs Ann. Chem. **661**, 1 [1963].

²¹ K. DIMROTH, C. REICHARDT u. A. SCHWEIG, Liebigs Ann. Chem. **669**, 95 [1963].

N-phenol-betaine und Triphenyl-pyridinium-N-thiophenol-betaine. Ein Vertreter dieser Verbindungen ist z. B. das 2.4.6-Triphenyl-N-[3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl]-pyridinium-betain III. Die Elektronenspektren einer Reihe von Verbindungen dieses Typs sind in einer großen Zahl von Lösungsmitteln gemessen worden. Die Verbindungen vom Typ III sind ferner wegen ihrer gegenüber I drastisch herabgesetzten Reaktivität gegen Sauerstoff und ihren im Vergleich zu I kleineren pK_S -Werten, da der Protonenacceptor ein Carbanion und bei II ein Phenolatanion ist, für experimentelle Untersuchungen wesentlich angenehmer.

Bei beiden Molekülen I und II wurde angenommen, daß sie planar sind und daß alle Bindungsängen einheitlich 1,40 Å betragen. Unter diesen Voraussetzungen gehören I und II zur C_{2v} -Symmetriegruppe. Nach den üblichen Standardbezeichnungen²² soll die Symmetriearchse von I bzw. II die z -Achse eines cartesischen Koordinatensystems sein. Die x -Achse soll senkrecht zur Symmetriearchse und senkrecht zur Molekülebene stehen. Damit ist auch die y -Achse festgelegt. Als Nullpunkt des Koordi-

natensystems wählen wir willkürlich Atom 1 und legen fest, daß I bzw. II im positiven Bereich der z -Achse liegen sollen. Nach (2) bis (5) hat das Reaktionsfeld die gleiche Richtung wie das Dipolmoment, das es erzeugt. In unserem Fall hat demnach das Reaktionsfeld nur ein in z -Richtung von null verschiedene Komponente. Aus diesem Grund können wir uns hier darauf beschränken, die zu ermittelnden Moleküleigenschaften allein in z -Richtung zu betrachten, d. h., wir kommen mit den Beziehungen (14) und (15) aus, wobei hier Dipolmoment, Polarisierbarkeit und Feldstärke in z -Richtung zu verstehen sind.

a) *Polarisierbarkeit α_0 und Dipolmoment $\mu_0^{0 \cdot 11}$*

In Tab. 1 sind die selbstkonsistenten π -Elektronenverteilungen für das 12 π -Elektronensystem I und das 14 π -Elektronensystem II zusammen mit den zugrunde gelegten Feldstärken F angegeben. Mit diesen Daten wurde gemäß (14) μ_0 als Funktion von F berechnet. Für diese Darstellung wurde die Methode der kleinsten Quadrate zugrunde gelegt^{23, 24}, und es wurden die folgenden Beziehungen erhalten

a) Pyridinium-cyclopentadien-ylid (I).

t	0	-0,5	-0,75	$F \cdot 10^{-7} (\text{V/cm})$			
				-1,0 q_t	-1,75	-2,5	-3,75
1 ^a	0,950	0,937	0,935	0,926	0,911	0,898	0,872
2,11	0,991	0,986	0,989	0,987	0,982	0,976	0,968
3,10	0,949	0,948	0,945	0,947	0,941	0,939	0,934
4	1,525	1,528	1,527	1,523	1,522	1,525	1,523
5	1,227	1,237	1,236	1,244	1,249	1,251	1,254
6,9	1,113	1,113	1,112	1,115	1,119	1,120	1,125
7,8	1,098	1,103	1,106	1,105	1,116	1,128	1,147

b) Pyridinium-N-phenol-betain (II).

t	0	-0,4	-1,0	$F \cdot 10^{-7} (\text{V/cm})$			
				-1,6 q_t	-2,4	-3,0	-3,6
1 ^a	0,902	0,890	0,884	0,870	0,861	0,850	0,829
2,13	0,967	0,966	0,961	0,960	0,949	0,954	0,943
3,12	0,931	0,929	0,926	0,924	0,923	0,920	0,920
4	1,579	1,573	1,578	1,578	1,572	1,572	1,569
5	1,198	1,198	1,188	1,185	1,188	1,191	1,194
6,11	1,013	1,012	1,007	1,008	1,007	1,005	1,012
7,10	0,981	0,988	0,993	0,999	1,001	1,007	1,009
8	0,874	0,880	0,885	0,892	0,893	0,906	0,915
9	1,666	1,670	1,691	1,695	1,707	1,712	1,725

^a Zur Numerierung der Atome vgl. die Strukturformeln I und II im Text.

Tab. 1. Zahl der π -Elektronen q_t an den einzelnen Atomen t in Abhängigkeit von der Feldstärke F .

²² H. EYRING, J. WALTER u. G. E. KIMBALL, Quantum Chemistry, J. Wiley, New York 1964, S. 376.

²³ E. STIEFEL, Einführung in die numerische Mathematik, B. Teubner, Stuttgart 1963, S. 52.

²⁴ R. ZURMÜHL, Praktische Mathematik, Springer-Verlag, Berlin 1957, S. 334.

für I

$$\mu_0/D = (-8,34 \pm 0,05) + (0,99 \pm 0,03) \cdot 10^{-7} F/(V/cm), \quad (36)$$

für II

$$\mu_0/D = (-18,9 \pm 0,1) + (1,25 \pm 0,06) \cdot 10^{-7} F/(V/cm). \quad (37)$$

Die gesuchten Molekülkonstanten betragen im Grundzustand demnach für I $\mu_0^0 = (-8,34 \pm 0,05) D$ und $\alpha_0 = (29,8 \pm 0,8) \text{ Å}^3$ und für II $\mu_0^0 = (-18,9 \pm 0,1) D$ und $\alpha_0 = (38 \pm 2) \text{ Å}^3$. Experimentelle Werte für α_0 sind nicht bekannt. Für I wurde ohne nähere Angabe der experimentellen Bedingungen ein Wert für das Dipolmoment von 13,3 D bei 25 °C in Benzol²⁵ und bei der gleichen Temperatur in Dioxan von 17,8 D angegeben. Andererseits wurde für die I verwandte Verbindung IV unter sorgfältiger Berücksichtigung der Empfindlichkeit dieser Substanz in Benzol bei 20 °C ($4,13 \pm 0,08$) D gemessen²⁶. Diese drei Meßwerte können näherungsweise auf die zugrunde liegenden π -Elektronendipolmomente, die in einem Medium der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 gelten²⁷, umgerechnet werden, und man erhält 20 D, 27 D und 6,2 D. Der für I berechnete Wert (8,34 D) stimmt demnach wesentlich besser mit dem für IV gemessenen Wert (6,2 D) überein als mit den übrigen Werten. Ein experimenteller Wert für das Dipolmoment von II ist nicht bekannt. Für III konnten wir unmittelbar das π -Elektronendipolmoment, das in einem Medium der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 gilt, bei 20 °C in Dioxan messen, und es ergab sich der Wert (20 ± 1) D²⁷, der gut mit dem für II berechneten Wert (18,9 D) übereinstimmt. Zusätzlich wurden auch die Dipolmomente der I nahestehenden Verbindungen 1-Benzyl-4-cyclopentadienyliden-1,4-dihydropyridin V und 1-Methyl-2-cyclopentadienyliden-1,2-dihydropyridin VI berechnet und mit den bekannten gemessenen Werten verglichen. Für V wurden ($8,93 \pm 0,18$) D²⁸ in Benzol bei 25 °C bzw. 9,7 D²⁹ gemessen, was π -Elektronenmomenten von 13,3 D bzw. 14,5 D entspricht; berechnet haben wir 13,5 D. Für VI wurde in Benzol bei 25 °C ein Meßwert von ($5,20 \pm 0,06$) D²⁸ erhalten, was einem π -Elektronendipolmonenten von 7,8 D entspricht. Unsere Berechnung ergab 9,8 D. Man erhält auch hier eine befriedigende Übereinstimmung zwischen be-

rechneten und experimentellen Werten und keineswegs eine Diskrepanz, wie sie zwischen dem gemessenen und dem berechneten Wert von I zu bestehen scheint.

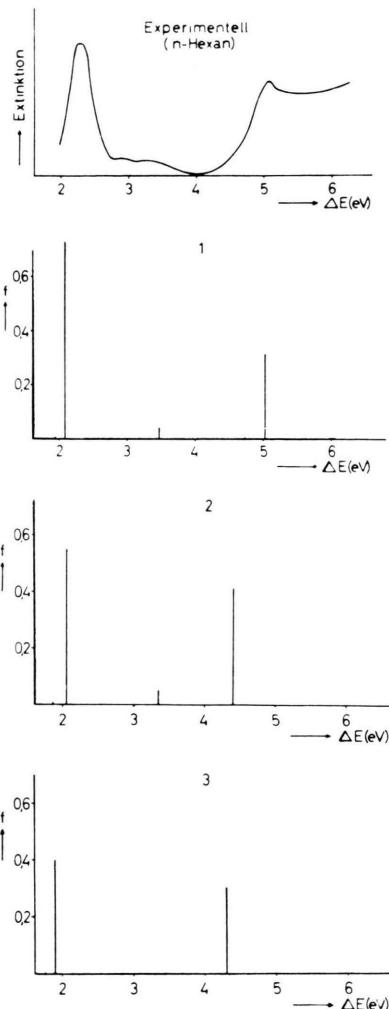


Abb. 1 a. Vergleich des Elektronenspektrums (Extinktion gegen Anregungsenergie ΔE in eV) von Pyridinium-cyclopentadienylid (I im Text) in n-Hexan mit den berechneten Übergangssenergien ΔE_{0j} und Oszillatorenstärken f_{0j} . Die Ziffer 1 über dem ersten Linienspektrum bezieht sich auf die im Text beschriebene eindimensionale Elektronengasmethode. Die berechneten Werte für ΔE_{0j} und f_{0j} gelten also hier für ein Medium der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 . Ganz analog beziehen sich die Ziffern 2 bzw. 3 auf die LCAO MO SCF- bzw. LCAO MO CI-Methoden. Hier gelten die berechneten Größen für ein Medium der Dielektrizitätskonstanten 1 (d.h. für das Vakuum).

²⁵ A. N. SHIDLOVSKAYA u. Y. K. SYRKIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR **139**, 418 [1961].

²⁶ H. HARTMANN u. H. GOSEL, Z. Elektrochem. **61**, 337 [1957].

²⁷ A. SCHWEIG u. C. REICHARDT, Z. Naturforschg. **21a**, 1373 [1966].

²⁸ W. D. KUMLER, J. Org. Chemistry **28**, 1731 [1963].

²⁹ D. N. KURSANOV, N. K. BARANETSAYA u. V. N. SETKINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR **113**, 116 [1957].

a) Pyridinium-cyclopentadien-ylid (I).

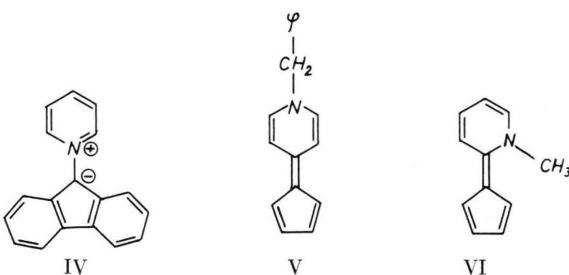
Anregungszustand <i>j</i>	<i>F</i> · 10 ⁻⁷ (V/cm)													
	0 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>	−0,5 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>	−0,75 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>	−1,0 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>	−1,75 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>	−2,5 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>	−3,75 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>
1 B ₂ ^a	1,941	0,0070	2,004	0,0075	2,044	0,0079	2,087	0,0079	2,208	0,0090	2,341	0,0099	2,611	0,0119
2 A ₁	2,084	0,7348	2,137	0,7236	2,158	0,7237	2,173	0,6938	2,254	0,6890	2,351	0,6672	2,554	0,6454
3 B ₂	3,474	0,0366	3,525	0,0373	3,571	0,0380	3,574	0,0378	3,689	0,0387	3,824	0,0395	4,077	0,0422
4 A ₁	4,741	0,0059	4,801	0,0091	4,839	0,0086	4,872	0,0106	4,983	0,0172	5,107	0,0235	5,317	0,0644
5 B ₂	5,042	0,3100	5,030	0,3110	5,014	0,3097	5,010	0,3100	4,978	0,3115	4,948	0,3133	4,896	0,3325

b) Pyridinium-N-phenol-betain (II).

Anregungszustand <i>j</i>	<i>F</i> · 10 ⁻⁷ (V/cm)													
	0 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>	−0,4 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>	−1,0 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>	−1,6 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>	−2,4 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>	−3,0 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>	−3,6 <i>ΔE_{0j}</i> (eV)	<i>f_{0j}</i>
1 A ₁ ^a	1,797	0,8580	1,848	0,8503	1,942	0,8231	2,042	0,8177	2,113	0,7944	2,303	0,7653	2,412	0,7544
2 B ₂	3,168	0,0047	3,207	0,0059	3,289	0,0074	3,383	0,0095	3,543	0,0117	3,635	0,0167	3,726	0,0203
3 B ₂	3,405	0,0247	3,482	0,0253	3,602	0,0257	3,739	0,0260	3,832	0,0270	4,100	0,0281	4,249	0,0292
4 A ₁	4,170	0,0125	4,242	0,0170	4,357	0,0190	4,477	0,0297	4,558	0,0340	4,733	0,0699	4,804	0,0977
5 B ₂	4,730	0,2923	4,706	0,2918	4,682	0,2927	4,651	0,2916	4,631	0,2857	4,572	0,2834	4,526	0,2805
6 A ₁	5,037	0,0873	5,100	0,1014	5,204	0,1161	5,315	0,1513	5,374	0,1888	5,435	0,1479	5,424	0,1261
7 B ₂	5,074	0,2403	5,086	0,2475	5,105	0,2662	5,119	0,2808	5,140	0,2835	5,168	0,2752	5,192	0,2765
8 A ₁	5,101	0,1963	5,110	0,2027	5,125	0,2138	5,122	0,2235	5,131	0,2301	5,141	0,2447	5,144	0,2529

^a A₁ und B₂ bezeichnen die irreduziblen Darstellungen, zu denen die Wellenfunktionen der Anregungszustände innerhalb der C_{2v}-Punktgruppe gehören. Unter Wellenfunktionen der Anregungszustände sind dabei die energietiefsten Produktfunktionen der Ein elektronenwellenfunktionen $\Phi_{i,k}$ zu verstehen (vgl. Abschn. 2 des Textes).

Tab. 2. Anregungsenergien ΔE_{0j} und Oszillatorenstärken f_{0j} in Abhängigkeit von der Feldstärke F .



b) Elektronenspektren im elektrischen Feld

Tab. 2 enthält für I und II die Anregungsenergien und Oszillatorenstärken, die für die angegebenen Feldstärken berechnet wurden.

In Abb. 1 werden die experimentellen Spektren von I und II ohne Feld mit den berechneten Übergangsenergien und Oszillatorenstärken für F gleich Null verglichen. Um das hier angewandte quantenmechanische Näherungsverfahren abzusichern, wurde auch nach den LCAO MO SCF- und LCAO MO CI-Methoden in ihrer üblichen Standardform das „Spektrum“ von I berechnet und mit den Ergebnissen des Elektronengasverfahrens verglichen. Alle drei Verfahren ergaben befriedigend übereinstimmende Ergebnisse³⁰.

Auch das nach allen drei Verfahren berechnete „Spektrum“ stimmt gut mit dem experimentellen Spektrum überein. Wir können Abb. 1 a entnehmen, daß das Spektrum von I vor allem aus zwei Banden besteht, einer intensiven Bande im sichtbaren Gebiet und einem intensiven Bereich ab etwa 5 eV im UV. Dazwischen breitet sich ein wenig intensives Zwischengebiet mit nicht scharf erkennbaren Banden aus. Die intensive Absorptionsbande im sichtbaren Gebiet sollte nach Tab. 2 a dem Übergang vom Grundzustand in den zweiten angeregten Zustand entsprechen. Der intensive UV-Bereich wäre mit dem Übergang vom Grundzustand in den fünften angeregten Zustand (und höhere angeregte Zustände) zu vereinbaren.

Das experimentelle Spektrum von II ist nicht bekannt. Wir müssen uns deswegen in Abb. 1 b damit begnügen, das berechnete Spektrum von II mit dem gemessenen Spektrum von III zu vergleichen. Das Elektronenspektrum von III besteht wieder, wie man der Figur entnehmen kann, aus einer intensiven Bande im sichtbaren Bereich und einem intensiven

³⁰ A. SCHWEIG, 2. Internat. Farbensymposium 21.–24. April 1964, Elmau, in Optische Anregung organischer Systeme, Weinheim 1966, S. 101.

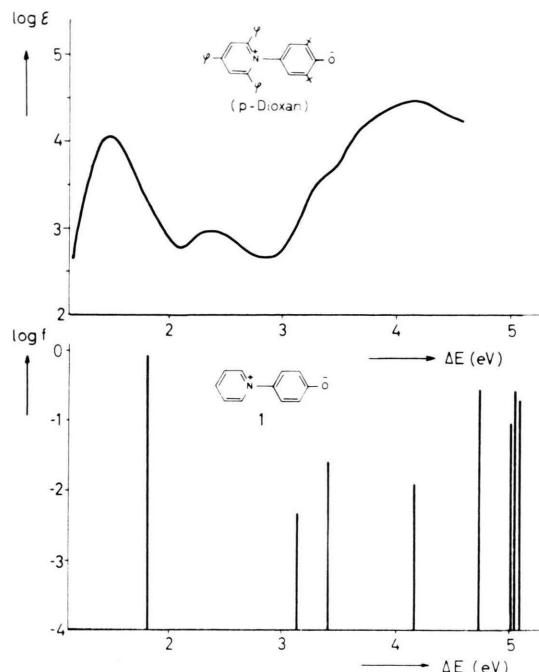


Abb. 1 b. Vergleich des Elektronenspektrums ($\log \epsilon$, wobei ϵ der molare dekadische Extinktionskoeffizient ist, gegen die Anregungsenergie ΔE in eV) von 2.4.6-Triphenyl-N-[3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl]-pyridinium-betain (III im Text) in p-Dioxan mit den für Pyridinium-N-phenol-betain (II im Text) berechneten Übergangsgenergien ΔE_{0j} und Oszillatorenstärken f_{0j} , die nach der im Text beschriebenen eindimensionalen Elektronengasmethode (Ziffer 1) erhalten wurden. Für die logarithmische Darstellung der Oszillatorenstärken wurde der Nullpunkt willkürlich bei einem f -Wert von 10^{-4} festgesetzt.

Bereich im UV, und man erkennt zwischen diesen beiden intensiven Bereichen zwei weniger intensive Zwischenbanden. Die langwellige Absorptionsbande im sichtbaren Gebiet sollte hier nach Tab. 2 b dem Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand zuzuschreiben sein, und der intensive UV-Bereich wäre wieder mit den Übergängen vom Grundzustand in den fünften und höhere angeregte Zustände zu vereinbaren. Man kann vermuten, daß die sogenannte Zwischenbande²⁰ und die deutliche Schulter an der langwelligen Seite des UV-Bereichs den Übergängen vom Grundzustand in die dritten und vierten angeregten Zustände entsprechen. Man kann Abb. 1 b weiter entnehmen, daß als Folge der Substitution von II durch drei Phenylgruppen alle Banden langwellig verschoben werden und die Intensität der langwelligen Absorptionsbande verringert wird.

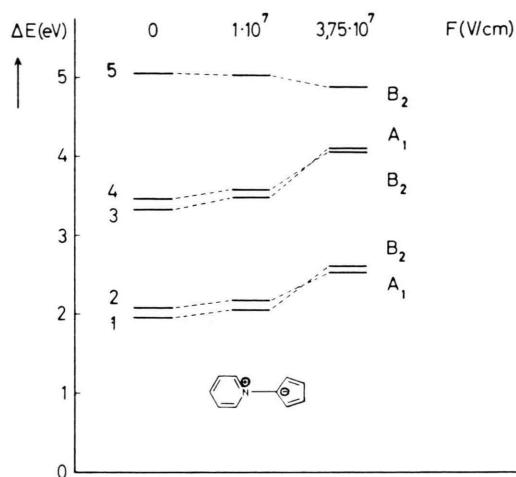


Abb. 2 a. Lage der Energieniveaus der angeregten energietiefsten Zustände 1 bis 5 relativ zum Grundzustand für Pyridinium-cyclopentadienylid (I) im Text für drei herausgegriffene Feldstärken. A_1 und B_2 bezeichnen die irreduziblen Darstellungen, zu denen innerhalb der C_{2v} -Punktkuppe die Wellenfunktionen der Anregungszustände gehören. Unter der Wellenfunktion eines Anregungszustandes ist dabei die Produktfunktion der in diesem Zustand besetzten Einelektronenwellenfunktionen $\Phi_{i,k}$ zu verstehen.

Die brauchbare Übereinstimmung, die zwischen experimentellen und theoretischen Spektren ohne Feld gefunden wurde, ist Voraussetzung für die nachfolgende Interpretation der Spektren im elektrischen Feld. Zu diesem Zweck wenden wir uns zunächst den Übergangsgenergien von Tab. 2 zu. Diese sind in Form eines Termschemas in Abb. 2 für drei herausgegriffene Feldstärken angegeben. Wie man Abb. 2 a entnehmen kann, ändert sich die Übergangsgenergie des Übergangs vom Grundzustand in den zweiten angeregten Zustand bei Verbindung I stark mit der Feldstärke, wohingegen der erste Übergang des UV-Bereichs (d. h. vom Grundzustand in den fünften angeregten Zustand) wenig feldstärkeabhängig ist. Die wenig intensiven Übergänge im Zwischengebiet sind wieder stark feldstärkeabhängig. Diese Ergebnisse findet man in Abb. 2 b auch für Verbindung II bestätigt. Auch hier ändern sich die Anregungsgenergie des langwelligen intensiven Übergangs empfindlich und der intensive UV-Bereich wenig mit der Feldstärke, und ebenfalls sind die Anregungsgenerien der dazwischen liegenden Übergänge stark feldstärkeabhängig.

Eine direkte Prüfung dieser Ergebnisse durch Messen der Elektronenspektren von I, II oder III an mit der Symmetrieachse in Feldrichtung eines Kondensator ausgerichteten Molekülen ist bis jetzt

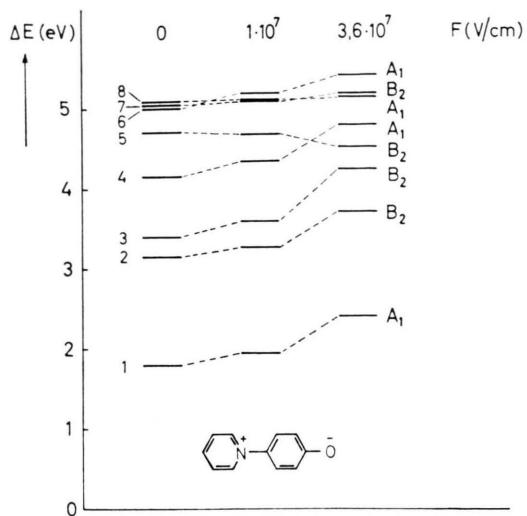


Abb. 2 b. Lage der Energieniveaus der angeregten Zustände 1 bis 8 relativ zum Grundzustand für Pyridinium-N-phenolatium (II im Text) für drei herausgegriffene Feldstärken. Für eine Erklärung der Symbole A₁ und B₂ vgl. den Text zu Abb. 2 a.

noch nicht gelungen. Um gut meßbare Änderungen der Anregungsenergie zu erhalten, sind Feldstärken von 10⁷ bis 10⁸ V/cm anzuwenden. Bei bisher bekannt gewordenen Untersuchungen^{31, 32} überschritten die Feldstärken nicht die Werte von 10⁵ bis 10⁶ V/cm. Feldstärken von etwa 10⁷ V/cm konnten jedoch inzwischen an Kondensatoren molekularer Dicke erreicht werden, und eine Untersuchung an Farbstoffmolekülen ist im Gang³³.

Die Feldstärken der Reaktionsfelder von I und II liegen ebenfalls um 10⁷ V/cm. So fand KOSOWER, daß die Lage des Maximums der langwelligen intensiven Absorptionsbande von I stark vom Lösungsmittel abhängt, während der UV-Bereich wenig lösungsmittelabhängig ist und daß die Zwischenbanden wieder sehr empfindlich vom Lösungsmittel abhängen. Ähnliche Ergebnisse fanden DIMROTH et al. bei III und anderen Verbindungen dieser Art. Auch hier ist ebenfalls die langwellige Absorptionsbande stark solvatochrom, wohingegen der intensive UV-Bereich im gesamten untersuchten Lösungsmittelbereich praktisch seine Lage nicht ändert. Diese Übereinstim-

³¹ J. C. POWERS, W. R. HELLER, J. KUMAMOTO u. W. E. DONATH, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1004 [1964].

³² J. KUMAMOTO, J. C. POWERS u. W. R. HELLER, J. Chem. Phys. **36**, 2893 [1962].

³³ H. KUHN, K. H. BECK u. J. WIEGAND, unveröffentlicht.

mung zwischen Voraussage in elektrischen Feldern und den experimentellen Ergebnissen in Lösungsmitteln läßt die hier angewendete Methode aussichtsreich erscheinen, um bei Farbstoffen die folgenden Fragen zu klären: Ist Solvatochromie zu erwarten oder nicht? Welche Bande einer betrachteten Verbindung ist solvatochrom und welche Bande dieser Verbindung ist in ihrer Lage wenig lösungsmittelabhängig?

In Tab. 2 sind für die betrachteten Feldstärken auch die Oszillatorenstärken angegeben. Man erkennt aus der Tabelle, daß die *f*-Werte in der Regel monoton zu- oder abnehmen. Experimentelle Werte für I und II sind nicht bekannt. Auch für Verbindungen vom Typ III steht eine systematische Untersuchung der Oszillatorenstärken der langwelligen Absorptionsbande vom Lösungsmittel noch aus^{33a}. Wir finden, daß diese Oszillatorenstärken der langwelligen solvatochromen Absorptionsbande linear mit der Feldstärke abnehmen, und zwar nach den Gleichungen

für I

$$f_{02} = (0,733 \pm 0,005) + (0,025 \pm 0,003) \cdot 10^{-7} F / (\text{V/cm}), \quad (38)$$

für II

$$f_{01} = (0,859 \pm 0,004) + (0,029 \pm 0,002) \cdot 10^{-7} F / (\text{V/cm}). \quad (39)$$

Der lineare Verlauf dieser Funktionen stimmt mit einer Voraussage von LABHART für die Änderung von Oszillatorenstärken in homogenen elektrischen Feldern überein³⁴.

c) Dipolmoment μ_j^0 und Polarisierbarkeit α_j in dem zur langwelligen Absorptionsbande gehörenden angeregten Zustand

Durch Darstellung von ΔE_{02} bei I und ΔE_{01} bei II (Werte von Tab. 2) als Funktion von F wurden die beiden folgenden Beziehungen erhalten:

$$\text{für I } \frac{\Delta E_{02}}{\text{eV}} = (2,091 \pm 0,005) - (0,070 \pm 0,007) \cdot 10^{-7} F / (\text{V/cm}) + (0,014 \pm 0,002) \cdot 10^{-14} F^2 / (\text{V/cm})^2, \quad (40)$$

^{33a} Der *f*-Wert der langwelligen Absorptionsbande von III hängt sehr empfindlich von dem Verdrillungswinkel zwischen dem Pyridinium- und Phenolatring ab. Bei einem angenommenen Verdrillungswinkel von 60° beträgt der *f*-Wert nur noch etwa 1/4 des Wertes, der für das planare System erhalten wurde.

³⁴ H. LABHART, Helv. Chim. Acta **44**, 447 [1961].

$$\begin{aligned} \text{für II } \frac{\Delta E_{01}}{\text{eV}} &= (1,793 \pm 0,004) \\ &\quad - (0,142 \pm 0,007) \cdot 10^{-7} F / (\text{V/cm}) \\ &\quad + (0,009 \pm 0,002) \cdot 10^{-14} F^2 / (\text{V/cm})^2. \end{aligned} \quad (41)$$

Aus der Konstanten des linearen Terms von (40) und (41) zusammen mit den in einem vorangegangenen Abschnitt angegebenen Werten für μ_0^0 erhält man für μ_2^0 bei I ($-4,9 \pm 0,4$) D und μ_1^0 bei II ($-12,0 \pm 0,4$) D, und aus der Konstanten des quadratischen Terms zusammen mit den bekannten Werten für α_0 ermittelt man für α_2 bei I (-11 ± 5) Å³ und für α_1 bei II (13 ± 7) Å³.

Diese Werte für die Dipolmomente in angeregten Zuständen konnten nach beschriebenen experimentellen Methoden^{5, 35–37} nicht überprüft werden, da I und alle bekannten Verbindungen vom Typ III bei Zimmertemperatur nicht fluoreszieren. Polarisierbarkeiten in angeregten Zuständen sind überhaupt erst in wenigen Fällen gemessen worden^{32, 38, 39}, so daß wir bisher auch die berechneten Werte für die Polarisierbarkeiten in angeregten Zuständen nicht mit experimentellen Werten vergleichen können.

d) Quantitative Untersuchung der Lösungsmittel-abhängigkeit der langwelligen Absorptionsbande

Durch Einsetzen der ermittelten Molekülkonstanten μ_0^0 , α_0 , μ_j^0 und α_j , wobei für I j gleich 2 und für II j gleich 1 bedeuten, in (1) wurden die Energieänderungen $\Delta E_{0j} - \Delta E_{0j}^0$ und daraus die Wellenzahländerungen $\tilde{\nu}_{0j} - \tilde{\nu}_{0j}^0$ bei I für die Lösungsmittel, in denen diese Verbindung experimentell untersucht wurde, und bei II für die Lösungsmittel, in denen III gemessen wurde, berechnet. Dabei wurden diese Moleküle zunächst gemäß (6) und (7) als Kugeln vom Radius a approximiert und anschließend gemäß (8) und (9) als Ellipsoide mit den halben Hauptachsen a , b und c beschrieben.

Dabei wurde angenommen, daß die Hauptachse a des Ellipsoiden mit der z -Achse des definierten cartesischen Koordinatensystems, die Hauptachse b mit

der y -Achse und die Hauptachse c mit der x -Achse zusammenfallen.

Experimentelle Untersuchungen^{40–43} haben für die halbe Dicke eines π -Elektronensystems senkrecht zur Molekülebene Werte von 1,5 bis 2,0 Å ergeben. Für c wird deshalb ein Wert von 2,0 Å zugrunde gelegt. Für die Ausdehnung des π -Elektronensystems in der Molekülebene über die Endatome hinaus wird der gleiche Wert von 2,0 Å angenommen. Mit diesen Festlegungen erhält man für I $a = 5,2$ Å und $b = 3,2$ Å und für II $a = 6,2$ Å und $b = 3,2$ Å. Mit diesen Werten für die Hauptachsen der Ellipsoide erhält man nach (10) die für die a -Achsen geltenden Formfaktoren: für I $A = 0,165$ und für II $A = 0,139$. Bei der Berechnung der Integrale gemäß (10) konnte auf Tabellen^{44, 45} zurückgegriffen werden.

In Tab. 3 sind die Lösungsmittel, deren Konstanten ϵ und n und die berechneten Werte $\tilde{\nu}_{0j} - \tilde{\nu}_{0j}^0$ für I angegeben und den gemessenen Werten $\tilde{\nu}_{0j} - \tilde{\nu}_{0j}^0$ gegenübergestellt. Man erkennt zunächst aus der Tabelle, daß für Aceton und Acetonitril die berechneten Wellenzahländerungen für die Kugelapproximation zu klein sind, für die Ellipsoidapproximation aber befriedigend mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Bei diesem Vergleich sind die Lösungsmittel, die H-Brücken ausbilden können, gesondert zu betrachten. Zählt man zu den berechneten Wellenzahländerungen bei diesen Lösungsmitteln etwa 600 bis 700 cm⁻¹ zu, so stimmen auch hier die berechneten und die gemessenen Werte gut überein. Dieser Beitrag der zusätzlichen Wellenzahländerung entspricht etwa 2 kcal/Mol. Die Energieerniedrigung, die experimentell für die Ausbildung einer H-Brücke zu einem Carbanion als Acceptor gefunden wurde, beträgt etwa 1 bis 3 kcal/Mol.⁴⁶

Die gleichen Berechnungen wurden auch für II durchgeführt. Da für diese Verbindungen keine experimentellen Wellenzahländerungen bestimmt wurden und ein quantitativer Vergleich mit den experimentellen Daten von III nicht sinnvoll ist, wird auf eine

³⁵ N. MATAGA, Y. KAIFU u. M. KOIZUMI, Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 465 [1956].

³⁶ J. CZEKALLA, Chimia **15**, 26 [1961].

³⁷ J. CZEKALLA, W. LIPTAY u. K. O. MEYERS, Ber. Bunsenges. **67**, 465 [1963].

³⁸ H. LABHART, Helv. Chim. Acta **44**, 457 [1961].

³⁹ H. LABHART, Tetrahedron **19** (Suppl. 2), 223 [1963].

⁴⁰ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, New York 1960, S. 260.

⁴¹ E. MACK, J. Phys. Chem. **41**, 221 [1937].

⁴² O. JARDETZKY, Biopolymers Symp. **1**, 501 [1964].

⁴³ S. I. CHAN, M. P. SCHWEITZER, P. O. P. Ts'o u. G. K. HELM-KAMP, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4182 [1964].

⁴⁴ I. M. RYSHIK u. I. S. GRADSTEIN, Summen-, Produkt- und Integral-Tafeln, VEB Berlin Deutscher Verlag der Wissenschaften 1957, S. 137.

⁴⁵ C. D. HODGMAN, R. C. WEAST u. S. M. SELBY, Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland 1961–1962, S. 234.

⁴⁶ G. W. WHELAND, Resonance in Organic Chemistry, J. Wiley, New York 1955, S. 50.

Lösungsmittel	ϵ^a	n^a	Wellenzahländerung $\tilde{\nu}_{02} - \bar{\nu}_{02}$ (cm $^{-1}$)		
			berechnet Kugel	Ellipsoid	gemessen ^b
Äthylenglykol	37,7	1,4274	623	1840	2539
Methanol	31,2	1,329	583	1737	2623
Äthanol	25,8	1,3223	565	1683	2208
i-Propanol	18,3	1,3775	544	1606	2132
t-Butanol	12,2	1,3878	489	1434	2007
Acetonitril	38,8	1,3460	603	1795	2249
Aceton	21,45	1,3591	557	1650	1693
Chloroform	5,14	1,4467	313	888	1617
n-Heptan	1,97	1,3867	-13	-34	0

^a H. STAUDE, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch, Band 2, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1949; D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Band, Springer-Verlag, Berlin 1964 und Zit. ⁴⁵ dieser Arbeit.

^b Berechnet aus den im Zit. ¹⁵ dieser Arbeit angegebenen Wellenlängen der Absorptionsmaxima.

Tab. 3. Berechnete Werte der Wellenzahländerung bezogen auf ein Medium der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 und gemessene Werte relativ zu n-Heptan für Pyridinium-cyclopentadien-ylid (I).

Wiedergabe der berechneten Werte in den einzelnen Lösungsmitteln verzichtet. Die berechneten Wellenzahländerungen von II liegen aber in der gleichen Größenordnung wie die für III gemessenen Werte. So wurden für Acetonitril eine Wellenzahländerung relativ zu Toluol von 3800 cm $^{-1}$ für II berechnet und 3000 cm $^{-1}$ für III gefunden.

Der Autor möchte Herrn Prof. H. KUHN für wertvolle Anregungen und Kritik zu dieser Arbeit danken, und ebenso Herrn Prof. K. DIMROTH dafür, daß er diese Arbeit durch großzügige Arbeitsbedingungen ermöglicht hat. Den Herren Dr. BERNDT, Dr. DREXHAGE, Dr. REICHARDT und Dr. TILLMANN gilt sein Dank für die Durchsicht des Manuskripts, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung der Rechenarbeiten, die am DRZ Darmstadt durchgeführt wurden.