

## Untersuchungen zur molaren Kerr-Konstante

H.-G. KUBALL und R. GÖB

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforschg. 22 a, 737—745 [1967]; eingegangen am 21. Februar 1967)

Mit allgemeinen Ansätzen für das Hohlraum- und Reaktionsfeld wird der Zusammenhang zwischen der linearen Doppelbrechung beim KERR-Effekt und dem Dipolmoment, der Polarisierbarkeit und der Hyperpolarisierbarkeit von Molekülen in flüssigen Phasen berechnet. Die Hyperpolarisierbarkeitsglieder verlangen eine gegenüber dem Dipol- und Anisotropieglied veränderte Lösungsmittelkorrektur, da das Reaktionsfeld des Dipolmoments die nicht-lineare Polarisierung beeinflusst. Mit dem Ansatz von ONSAGER und SCHOLTE für das Hohlraum- und Reaktionsfeld kann für eine Mischung bzw. Lösung keine molare KERR-Konstante mehr definiert werden, denn die Doppelbrechung lässt sich nicht mehr additiv aus den molekularen Größen der Komponenten zusammensetzen. Im allgemeinsten Fall ist für jede Komponente des Polarisierbarkeitstensors eine eigene Korrektur notwendig. Eine gemeinsame mittlere Korrektur für alle Komponenten des Tensors, wie z. B. beim LORENTZ-Feldansatz, führt häufig zu einer scheinbaren Abflachung der Anisotropie, so daß die molaren KERR-Konstanten aus Lösungen gegenüber den KERR-Konstanten aus der Gasmessung zu klein werden. Als Beispiel zur Anwendung der erhaltenen Beziehungen wird mit dem Feldansatz nach SCHOLTE die Anisotropie der Polarisierbarkeit von Benzol aus der KERR-Konstanten der reinen Flüssigkeit berechnet, die sich in Übereinstimmung mit der Anisotropie aus der Gasmessung zu  $(A_{11} - A_{22}) = 6,27 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  ergibt.

Die Berechnung der molaren KERR-Konstanten und damit der Anisotropie der Polarisierbarkeit aus Messungen der linearen Doppelbrechung von Lösungen hängt wesentlich von den Annahmen über das innere Feld am Ort des Moleküls ab. Die meisten anisotropen Polarisierbarkeiten<sup>1</sup> wurden bisher mit einer von BRIEGLB<sup>1</sup>, OTTERBEIN und LE FÈVRE<sup>2</sup> definierten molaren KERR-Konstanten  $mK$  berechnet:

$$mK = \frac{6 n^2 K V_M}{(n^2 + 2)^2 (\varepsilon + 2)^2} \quad (1)$$

( $K$  KERR-Konstante;  $V_M$  Molvolumen;  $n$  Brechungsindex;  $\varepsilon$  Dielektrizitätskonstante), die den Feldansatz nach LORENTZ enthält. Im allgemeinen werden die nach (1) aus Messungen an Lösungen berechneten molaren KERR-Konstanten wesentlich kleiner als die der Gasmessungen und sind konzentrationsabhängig. Die Ursache für diese Abweichungen kann ein falscher Ansatz für das innere Feld oder auch die in der Theorie enthaltene Annahme einer von gegenseitigen Wechselwirkungen unabhängigen Einstellung der Moleküle zum Feld bzw. das Vorliegen von Assoziaten sein.

PETERLIN und STUART<sup>3</sup> haben mit der von DEBYE<sup>4</sup> eingeführten Behinderungsenergie und einem anisotropen LORENTZ-Feld die behinderte Einstellung zum Feld berücksichtigt, ohne die experimentellen Ergebnisse befriedigend beschreiben zu können.

Ebenfalls, ohne den Ansatz für das innere Feld zu ändern, versucht BRIEGLB<sup>1</sup> und später LE FÈVRE<sup>5</sup>, die Assoziation durch Extrapolation der Messungen auf unendliche Verdünnung auszuschließen. Eine befriedigende Übereinstimmung von Gas- und Lösungsmessungen konnte damit nicht erreicht werden.

Mit dem Feldansatz von ONSAGER in der für ellipsoidförmige Moleküle erweiterten Form von SCHOLTE<sup>6</sup> erhielten KLAGES, KÜSTER und STEPPUHN<sup>7</sup> bei unpolaren Molekülen eine nahezu konzentrationsunabhängige, bei polaren Molekülen eine vermindert konzentrationsabhängige molare KERR-Konstante. Sie führten eine Dielektrizitätskonstante und/oder einen Brechungsindex der Molekülmaterie ein und glichen mit diesen Parametern die KERR-Konstante der Flüssigkeit und Gasmessung einander an. Molekülbrechungsindex und Dielektrizitätskonstante stellen

<sup>1</sup> G. BRIEGLB, Z. Physik. Chem. B 14, 97 [1931]. — G. BRIEGLB u. K. L. WOLF, Lichtstreuung, KERR-Effekt und Moleküllstruktur, Fortschr. Chemie, Physik und physikal. Chemie 1931.

<sup>2</sup> R. J. W. LE FÈVRE, Advan. Physic. Organ. Chem. 3, 1 [1965] und dort zitierte Literatur. — C. C. LE FÈVRE u. R. J. W. LE FÈVRE, Rev. Pure Appl. Chem. 5, 261 [1955].

<sup>3</sup> A. PETERLIN u. H. A. STUART, Z. Physik 113, 663 [1939]. — R. KONOPKA, Bull. Soc. Amis Sci. Lettres Poznan Ser. B 1960/1961, S. 115.

<sup>4</sup> P. DEBYE, Physik. Z. 36, 100 [1935].

<sup>5</sup> C. C. LE FÈVRE u. R. J. W. LE FÈVRE, J. Chem. Soc. 1953, 4041.

<sup>6</sup> Siehe C. J. F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarization, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1952.

<sup>7</sup> G. KLAGES, Z. Naturforschg. 7 a, 669 [1952]; 9 a, 602 [1954]. — G. KLAGES u. R. KÜSTER, Z. Naturforschg. 12 a, 629 [1957]. — A. STEPPUHN, Z. Naturforschg. 11 a, 912 [1956]. — R. KÜSTER, Z. Naturforschg. 16 a, 366 [1961].



ebenfalls ein Maß für die Polarisierbarkeit dar, so daß diese dadurch in zweifacher Weise in die Rechnungen eingeht. Durch diese Zerlegung wird die Anisotropie des Feldansatzes nach SCHOLTE mit nur kleinen Vernachlässigungen erhalten. Die Methode verlangt aber einen direkten Korrekturfaktor, der nach KLAGES, KÜSTER und STEPPUHN für eine Klasse von Verbindungen konstant sein sollte. Da diese Forderung den experimentellen Erfahrungen nach nicht erfüllt ist, müßten bei einer Bestimmung der Polarisierbarkeit die Molekülbrechungsindizes bzw. Dielektrizitätskonstanten aus Molekülradien abgeschätzt werden. Ein Einfluß durch Assoziationen in der Lösung wurde in diesen Arbeiten ausgeschlossen.

RAO<sup>8</sup> erhält mit dem gleichen Feldansatz, allerdings nur für reine Flüssigkeiten, für polare Moleküle eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen KERR-Konstanten. Assoziationen wurden nicht angenommen. Ebenfalls nur für reine Flüssigkeiten ist das Modell von OKABAYASHI<sup>9</sup>, der zur Berechnung einen speziellen Feldansatz benutzt. Als Parameter werden sowohl bei RAO als auch bei OKABAYASHI die Molekülradien verwendet. Eine Erweiterung des Kontinuumsmodells mit dem Feldansatz nach SCHOLTE wird von ORTTUNG und MEYERS<sup>10</sup> angegeben, indem sie mit einem Korrelationsfaktor, der aus statistischen Berechnungen zu erhalten ist, die gegenseitige Behinderung der Moleküle berücksichtigen.

Um den Einfluß der Nachbarmoleküle direkt zu erfassen, wurden zur Berechnung der KERR-Konstanten von fluiden Systemen von MAZUR und POSTMA<sup>11</sup>, BUCKINGHAM<sup>12</sup>, PIEKARA und KIELICH<sup>13</sup> statistische Methoden angewandt. Die Unkenntnis der Verteilungsfunktion bzw. Korrelationsfunktionen lassen diese Methode zur direkten Bestimmung von anisotropen Polarisierbarkeiten einer großen Zahl von Verbindungen im Augenblick jedoch als ungeeignet erscheinen. Eine Auswertung der von KIELICH gege-

<sup>8</sup> D. A. A. S. N. RAO, Trans. Faraday Soc. **54**, 954 [1958].

<sup>9</sup> H. OKABAYASHI, Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 1010 [1961].

<sup>10</sup> W. H. ORTTUNG u. J. A. MEYERS, J. Phys. Chem. **67**, 1905 [1963]; **67**, 1911 [1963].

<sup>11</sup> P. MAZUR u. B. J. POSTMA, Physica **25**, 251 [1959].

<sup>12</sup> A. D. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc. London **68**, 910 [1955]; Trans. Faraday Soc. **52**, 611 [1956]. — A. D. BUCKINGHAM u. R. E. RAAB, J. Chem. Soc. **1957**, 2341.

<sup>13</sup> S. KIELICH, Mol. Phys. **6**, 49 [1963].

<sup>14</sup> H. G. KUBALL, G. BRIEGLER u. R. Göb, Z. Physik. Chem. Frankfurt, im Druck.

<sup>15a</sup> Die Hyperpolarisierbarkeit beschreibt die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit vom elektrischen Feld. Sie ist im wesentlichen verantwortlich für den KERR-Effekt kugelsymme-

benen Gleichungen führt zu Ergebnissen, die der Methode nach LE FÈVRE entsprechen<sup>14</sup>.

Die Gleichungen für die KERR-Konstante nach dem Kontinuumsmodell von KLAGES und Mitarbeitern, RAO und ORTTUNG und MEYERS zeigen Unterschiede, obwohl sie den gleichen Ansatz für das innere Feld verwenden. Abgesehen von den verschiedenen Näherungen innerhalb des Modells ist bei KLAGES und Mitarbeitern in dem vom Quadrat der statischen Feldstärke abhängigen Teil der Energie nur eine lineare Hohlraumfeldkorrektur angesetzt worden. Bei RAO ist die Reaktionsfeldkorrektur im Anisotropie- und Dipolglied in gleicher Weise enthalten und ORTTUNG und MEYERS verwenden für die Lichtwelle einen Ansatz für ein anisotropes LORENTZ-Feld. Die Rechnungen von OKABAYASHI gelten, wie die von RAO, nur für reine Flüssigkeiten und sind nur schwer auf Mischungen zu verallgemeinern, da sich die molaren KERR-Konstanten bei erweiterten Ansätzen für das innere Feld nicht mehr additiv verhalten.

Diese Diskrepanzen haben uns veranlaßt, das Kontinuumsmodell neu zu untersuchen und dabei die Lösungsmittelkorrektur auf die Hyperpolarisierbarkeit<sup>15a, 15b</sup> zu erweitern, um Messungen des KERR-Effektes innerhalb von Absorptionsbanden auswerten zu können<sup>16</sup>.

## Das Modell

Bei der Untersuchung der Doppelbrechung wird die Flüssigkeit oder Lösung in ein statisches elektrisches Feld und in das Wechselfeld der Lichtwelle gebracht. Durch das statische Feld wird das ursprünglich isotrope Medium anisotrop und verhält sich gegenüber der Lichtwelle wie ein optisch einachsiger Kristall. Die Polarisierung  $P_k$  des Mediums<sup>17</sup> ist als Summe von Beiträgen einzelner Moleküle aufzufassen, die eine optische Polarisierbarkeit  $A_{ij}$  und die

trische Moleküle. — A. D. BUCKINGHAM, Proc. Phys. Soc. London A **68**, 905 [1955]; Proc. Roy. Soc. London A **267**, 271 [1962]. — L. L. BOYLE, A. D. BUCKINGHAM, R. L. DISCH u. D. A. DUNMUR, J. Chem. Phys. **45**, 1318 [1966]. — L. L. BOYLE u. C. A. COULSON, Mol. Phys. **11**, 165 [1966].

<sup>15b</sup> A. D. BUCKINGHAM u. R. E. RAAB, J. Chem. Soc. **1957**, 2341.

<sup>16</sup> H.-G. KUBALL u. W. GALLER, in Vorbereitung.

<sup>17</sup> Im folgenden verwenden wir die Indexschreibweise für Vektoren und Tensoren, d. h. ein Symbol mit einem Index stellt einen Vektor dar, mit zwei Indizes einen Tensor zweiter Stufe usw. Für einfache Summationen werden als Indizes griechische Buchstaben verwendet. — A. DUSCHEK u. A. HOCHRÄINER, Tensorrechnung in analytischer Darstellung, Springer-Verlag, Bd. I, II, Wien 1960, 1961.

Hyperpolarisierbarkeiten  $B_{ijk}$  und  $C_{ijkl}$  aufweisen. Die elektrostatischen Eigenschaften der Moleküle sollen durch das Dipolmoment  $\mu_k^0$ , die statische Polarisierbarkeit  $\alpha_{ij}$  und die Hyperpolarisierbarkeiten  $\beta_{ijk}$  und  $\gamma_{ijkl}$  beschrieben werden. Die Veränderungen dieser Moleküleigenschaften durch Dispersionswechselwirkung werden im folgenden nicht berücksichtigt.

Ein gelöstes Molekül oder ein Molekül in einer reinen Flüssigkeit wird mit den Molekülen seiner Umgebung in mehr oder weniger starke Wechselwirkung treten. Diese kann zu einer Einschränkung der Beweglichkeit der Moleküle oder zu stöchiometrisch definierten Komplexen wie Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen, Wasserstoffbrücken-assoziaten u. ä. führen. In dem hier verwandten Kontinuumsmodell wird angenommen, daß die Moleküle sich unabhängiger voneinander zum Feld einstellen können, d. h. die Einschränkung der Beweglichkeit wird vernachlässigt. Andererseits sind definierte Komplexe oder Assoziate als molekulare Einheiten aufzufassen. Die dielektrischen Eigenschaften der Umgebung sollen mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  und dem Brechungsindex  $n$  zu beschreiben sein, wobei Sättigungseffekte nicht auftreten sollen. Das Molekül befindet sich also im Kontinuum in einem Hohlraum, dessen Form hier noch nicht näher bestimmt werden soll.

Die Polarisation durch die Lichtwelle mit der Feldstärke  ${}^aL_i$  im Vakuum wird durch (2) und die Differenz der Polarisationen parallel und senkrecht zum statischen Feld durch (3) wiedergegeben.

$$\bar{P}_i = (\bar{n}_{ij}^2 - \bar{\delta}_{ij}) {}^aL_j = 4\pi \sum_{\varrho=1}^N {}^0\bar{\mu}_i^{(\varrho)} = 4\pi N \langle {}^0\bar{\mu}_i \rangle, \quad (2)$$

$$\bar{P}_1 - \bar{P}_2 = 4\pi N \langle {}^0\bar{\mu}_1 - {}^0\bar{\mu}_2 \rangle. \quad (3)$$

${}^0\bar{\mu}_i^{(\varrho)}$  ist das im  $\varrho$ -ten Molekül durch die Lichtwelle induzierte Moment,  $N$  die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter,  $\bar{n}_{ij}$  der anisotrope Brechungsindex und  $\bar{\delta}_{ij}$  der Einheitstensor.  $\langle \rangle$  soll die statistische Mittelwertbildung andeuten. Symbole mit einem darüber gestellten Querstrich beziehen sich auf ein raumfestes, ohne Querstrich auf ein molekülfestes Koordinatensystem. Über die Indizes, die in einem Produkt zweifach auftreten, ist von 1 bis 3 zu summieren.

<sup>18</sup> Siehe W. HEITLER, The Quantum Theory of Radiation, At the Clarendon Press, Oxford 1960.

## Das induzierte Moment

Nach WIGNER und WEISKOPF<sup>18</sup> ist die optische Polarisierbarkeit durch

$$\Pi_{ij} = \frac{2}{3h} \sum_{\varrho} \frac{\nu_{\varrho}(\nu_{\varrho}^2 - \nu^2) D_{ij}^{(\varrho)}}{(\nu_{\varrho}^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \Gamma_{\varrho}^2}, \quad (4)$$

( $\nu$  Frequenz;  $\nu_0 = (U_0 - U_{\varrho})/h$ ;  $D_{ij}^{(\varrho)} = \langle 0 | \mu_i | \varrho \rangle \cdot \langle \varrho | \mu_j | 0 \rangle$  mit dem Übergangsmoment  $\langle 0 | \mu_i | \varrho \rangle$ ;  $\Gamma_{\varrho}$  Halbwertsbreite;  $U_0$ ,  $U_{\varrho}$  Energie im Zustand 0 und  $\varrho$ ;  $h$  PLANCKSche Konstante).

gegeben. Der Einfluß des statischen Feldes auf die Dipolstärke  $D_{ij}^{(\varrho)}$  wird durch Störungsrechnung erfaßt, die Änderung der Energie des Moleküls im Grund- und angeregten Zustand durch eine Potenzreihenentwicklung des Frequenzfaktors von (4) nach der Feldstärke des inneren Feldes  $F_i$ <sup>15a, 19</sup>. Die optische Polarisierbarkeit ist damit von der Form:

$$\Pi_{ij} = A_{ij} + B_{ijk} F_k + \frac{1}{2} C_{ijkl} F_k F_l. \quad (5)$$

$A_{ij}$  ist die Polarisierbarkeit im ungestörten Zustand und die Hyperpolarisierbarkeiten  $B_{ijk}$  und  $C_{ijkl}$  beschreiben die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Feldstärke  $F_i$ . Das von der Lichtwelle induzierte Moment  ${}^0\bar{\mu}_i$  wird dann

$${}^0\bar{\mu}_i = \Pi_{ij} L_j, \quad (6)$$

wenn  $L_j$  die Feldstärke der Lichtwelle am Ort des Moleküls ist.

## Das innere Feld<sup>19</sup>

Das innere Feld wird von drei Faktoren bestimmt: dem Reaktionsfeld des Moleküls in Abwesenheit des statischen und optischen Feldes, dem äußeren statischen Feld und dem Feld der Lichtwelle, das sehr viel kleiner ist als die anderen Felder, so daß hierfür die Hyperpolarisierbarkeiten vernachlässigt werden können. Dadurch ist die Lichtwellenkorrektur unabhängig vom statischen Feld und kann getrennt von diesem behandelt werden.

Das innere Feld ergibt sich aus dem Hohlraumfeld  ${}^hF_i$  und dem Reaktionsfeld  $R_i$  zu

$$F_i = {}^hF_i + R_i. \quad (7)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Hohlraumfeld und dem äußeren Feld  $E_i$  wird in einem isotropen Medium nur von der Form und Größe des Hohl-

<sup>19</sup> Das Feld am Ort des Moleküls wollen wir im folgenden als „inneres Feld“, ein Feld, das durch ein äußeres Potential bedingt wird, als „äußeres Feld“ bezeichnen.

raums abhängen und ist darum durch einen dieser Form entsprechenden Tensor  $T_{ij}$  zu beschreiben. Das Reaktionsfeld hängt von der Form und Größe des Hohlraums und der detaillierten Ladungsverteilung in diesem Hohlraum ab und ist im allgemeinen nicht isotrop und vom Ort unabhängig wie bei der Punktdipolapproximation<sup>9</sup>. Für einen kugelförmigen Hohlraum kann man, wie SCHOLTE zeigt, das mittlere Reaktionsfeld durch die gleichen Beziehungen wie bei der Punktdipolapproximation darstellen. Durch die verschiedenen funktionellen Gruppen ist die Polarisierbarkeit nicht unabhängig vom Ort innerhalb des Moleküls, so daß die Verwendung eines mittleren Reaktionsfeldes zu schwer abschätzbarer Fehlern führt. Wir definieren einen Tensor  $f_{ij}$ , um das Reaktionsfeld zu berechnen und erhalten aus (7) :

$$F_i = T_{ij} E_j + f_{ij} \mu_j. \quad (7 \text{ a})$$

Dabei ist

$$\mu_j = \mu_j^0 + \alpha_{jk} F_k + \frac{1}{2} \beta_{jkl} F_k F_l + \frac{1}{6} \gamma_{jklm} F_k F_l F_m \quad (8)$$

das gesamte, noch vom inneren Feld abhängige Dipolmoment des Moleküls<sup>12</sup>.

Mit (7) und (8) ergibt sich das innere Feld in Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke, wenn alle Glieder mit höherer Potenz als  $E^2$  vernachlässigt werden, zu:

$$F_i = D_i + G_{ij} E_j + H_{ijk} E_j E_k, \quad (9)$$

$$D_i = W_{in} \{ \mu_n^0 + \frac{1}{2} f_{jk} f_{ml} \mu_k^0 \mu_l^0 + [V_{jp} V_{mr} \beta_{npr} + \frac{1}{3} f_{pr} \mu_r^0 \gamma_{njmp}] \}, \quad (9 \text{ a})$$

$$G_{ij} = J T_{ij} + M_{ki} T_{kj} + \frac{1}{2} T_{rl} f_{mp} \mu_p^0 W_{ik} + \{ 2 V_{rl} V_{mn} \beta_{kln} + f_{nl} \mu_l^0 \gamma_{krnm} \}, \quad (9 \text{ b})$$

$$H_{ijk} = \frac{1}{2} W_{in} T_{rl} T_{sk} \{ V_{rl} V_{sm} \beta_{nlm} + f_{lp} \mu_p^0 \gamma_{nrsl} \}, \quad (9 \text{ c})$$

$$W_{ij} = f_{kj} V_{ki}; \quad V_{ki} = I \delta_{ki} + M_{ki}, \quad (9 \text{ d})$$

$$I = \frac{1 - f_{ij} \alpha_{ji} + \frac{1}{2} (f_{ij} \alpha_{ji})^2 - \frac{1}{2} f_{ij} \alpha_{jk} f_{kl} \alpha_{li}}{J}, \quad (9 \text{ e})$$

$$M_{ij} = \frac{f_{ik} \alpha_{kj} - f_{ik} \alpha_{kj} (f_{lp} \alpha_{lp}) + f_{ik} \alpha_{kl} f_{lp} \alpha_{pj}}{J}, \quad (9 \text{ f})$$

$$J = \det | \delta_{mn} - (f_{m1} \alpha_{n1} + f_{m2} \alpha_{n2} + f_{m3} \alpha_{n3}) |; \quad m, n = 1, 2, 3. \quad (9 \text{ g})$$

In den Gln. (9 a) bis (9 c) stellen die Terme mit den Hyperpolarisierbarkeiten nur kleine Korrekturglieder dar.

Gegenüber den Verhältnissen beim statischen Feld ist bei der Lichtwelle noch zu berücksichtigen, daß sich das Medium wie ein optisch einachsiger Kristall

verhält. Beim Umrechnungstensor vom äußeren zum inneren Feld, der im isotropen Medium nur von der Form und Größe des Hohlraums abhängt, muß in einem anisotropen Medium die Orientierung des Hohlraums bezüglich der optischen Achse berücksichtigt werden, da nicht alle Orientierungen gleichwertig sind. Wir zerlegen diesen Tensor in einen Anteil  $R_{ij}$ , der der Umrechnung im isotropen Medium entspricht, und einem Term  $\bar{R}'_{ij}$ , der die Anisotropie beschreibt und darum fest an die raumfeste optische Achse des Mediums gebunden ist. Diese Zerlegung entspricht einer Entwicklung des Tensors in Abhängigkeit von der Anisotropie.  $\bar{R}'_{ij}$  wird auf Grund der kleinen Anisotropie beim KERR-Effekt immer sehr viel kleiner als  $R_{ij}$  sein. Wir erhalten damit

$$\bar{L}_i = \{ \bar{R}'_{ij} + a_{in} a_{jk} R_{ln} V'_{lk} \} {}^a \bar{L}_j, \quad (10)$$

wenn die Anisotropie des Mediums in der Berechnung des Reaktionsfeldes vernachlässigt wird und  $a_{ij}$  die Transformationskoordinaten vom raumfesten zum molekülfesten Koordinatensystem darstellen.  $V'_{ij}$  entspricht  $V_{ij}$ , wenn darin  $\alpha_{ij}$  durch die optische Polarierbarkeit  $A_{ij}$  und  $f_{ij}$  durch  $g_{ij}$  ersetzt wird.  $g_{ij}$  ist analog zu  $f_{ij}$  der Tensor zur Berechnung des Reaktionsfeldes des durch die Lichtwelle induzierten Moments.

## Die potentielle Energie

Ein Molekül mit der potentiellen Energie  $u'$  im Gaszustand wird in eine fluide Phase gebracht, die unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes steht. Die Änderung der Energie kann in Beiträge zerlegt werden, die eine Folge der Lochbildung im Medium ( $u_L$ ), der Dispersionswechselwirkung ( $u_D$ ), der Entropieänderung ( $T \Delta S$ ), der Wechselwirkung des gesamten Dipolmoments mit dem elektrischen Feld ( $u_1$ ) und der Polarisierung des umgebenden Mediums ( $u_2$ ) sind<sup>9</sup>. Die Abhängigkeit der drei ersten Terme vom äußeren Feld kann vernachlässigt werden, ebenso die potentielle Energie des Systems im Feld der Lichtwelle.

In polaren Lösungsmitteln ist durch die Dipolfelder der Lösungsmittelmoleküle am Ort des gelösten Moleküls ein zusätzliches, durch die Bewegung der Moleküle, fluktuerendes Feld vorhanden, das im Zeitmittel Null wird. Nach BAUR und NICOL<sup>20</sup> wird

<sup>20</sup> M. E. BAUR u. M. NICOL, J. Chem. Phys. **44**, 3337 [1966].

aber durch das von Null verschiedene mittlere Quadrat der Feldstärke des fluktuierenden Feldes die Energie des gelösten Moleküls gegenüber dem Gaszustand verändert. Die Abhängigkeit dieser Energie vom äußeren Feld kann vernachlässigt und damit mit  $u_D$  zusammengefaßt werden.

Wird die Feldabhängigkeit der Polarisierbarkeit berücksichtigt, so ist

dingten kleinen Korrekturgliedern. Mit (9), (11) und (12) schreibt man die Abhängigkeit der potentiellen Energie  $u$  vom äußeren Feld mit

$$u = u_0 - S_i E_i - Q_{ij} E_i E_j, \quad (13)$$

$$u_0 = u' + u_D + u_L + T \Delta S - \frac{1}{2} \mu_i^0 D_i + \frac{1}{12} \beta_{ijk} D_i D_j D_k + \frac{1}{24} \gamma_{ijkl} D_i D_j D_k D_l, \quad (13a)$$

$$S_i = \frac{1}{2} (T_{ji} + G_{ji}) \mu_j^0 + \frac{1}{2} \alpha_{jk} D_k T_{ji} + \frac{1}{4} \beta_{jkl} D_k D_l (T_{ji} - G_{ji}) + \frac{1}{12} \gamma_{jklm} D_k D_l D_m (T_{ji} - 2 G_{ji}), \quad (13b)$$

$$Q_{ij} = \frac{1}{2} \{ H_{kij} \mu_k^0 + T_{kj} G_{li} \alpha_{kl} + \frac{1}{2} \beta_{klm} (2 T_{kj} D_l G_{mi} - D_k D_l H_{mij} - D_k G_{li} G_{mj}) + \frac{1}{2} \gamma_{klmn} (D_l D_n T_{ki} G_{mj} - \frac{2}{3} D_k D_l D_n H_{mij} - 3 D_k D_n G_{li} G_{mj}) \}. \quad (13c)$$

Über die Größenordnung der Hyperpolarisierbarkeiten  $\beta_{ijk}$  bzw.  $B_{ijk}$  und  $\gamma_{ijkl}$  bzw.  $C_{ijkl}$  ist bisher wenig bekannt. Aus der Temperaturabhängigkeit der KERR-Konstanten bestimmte BUCKINGHAM<sup>21</sup> die Hyperpolarisierbarkeit von Mesitylen ( $C_{ijkl} = 5,44 \cdot 10^{-34}$  esu) und Schwefelkohlenstoff ( $C_{ijkl} = 8,52 \cdot 10^{-34}$  esu). Für Helium erhielt er aus der KERR-Konstanten  $C_{ijkl} = (2,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-38}$  esu.  $B_{ijk}$ , welches bisher experimentell nicht zugänglich ist, sollte in der Größenordnung von  $10^{-27} - 10^{-29}$  esu liegen. Mit diesen Werten und der Annahme, daß die optischen und statischen Hyperpolarisierbarkeiten gleich sind, errechnet sich ein Beitrag der Hyperpolarisierbarkeiten zu den einzelnen Termen von (13) von der Größenordnung von 1% bis 0,1%. Da im folgenden nicht die absolute Größe der Energie, sondern die Energieänderungen in Abhängigkeit vom Feld eingeht, werden diese Korrekturglieder nicht vernachlässigt.

Für den Gaszustand ergibt sich aus (13) die Gleichung für die potentielle Energie von BUCKINGHAM<sup>15, 21</sup>, für die Bedingungen  $\beta_{ijk} = \gamma_{ijkl} = 0$  die von BÖTTCHER<sup>9</sup>.

### Die Kerr-Konstante

Die Abhängigkeit von  $\langle {}^0\bar{\mu}_1 - {}^0\bar{\mu}_2 \rangle$  vom äußeren Feld ergibt sich aus (3), (5), (6), (9) und (10) zu:

$$\langle {}^0\bar{\mu}_1 - {}^0\bar{\mu}_2 \rangle = \langle (\bar{R}'_{im} \bar{\delta}_{jk} + V'_{nj} R_{nk} \delta_{im}) (a_{1r} - a_{2r}) {}^a\bar{L}_m \cdot \{ X_{rj} + Y_{rjs} E_s + Z_{rst} E_s E_t \} \rangle, \quad (14)$$

$$X_{ij} = A_{ij} + B_{ijk} D_k + \frac{1}{2} C_{ijkl} D_k D_l, \quad Y_{ijk} = B_{ijk} G_{lk} + C_{ijlm} G_{lk} D_m, \quad Z_{ijkl} = B_{ijm} H_{mkl} + C_{ijmn} (D_n H_{mkl} + \frac{1}{2} G_{nk} G_{ml})$$

Zur Berechnung des Mittelwertes wird  $\langle {}^0\bar{\mu}_1 - {}^0\bar{\mu}_2 \rangle$  an der Stelle  $\bar{E}_a = 0$  bis zur zweiten Potenz in  $\bar{E}_a$  entwickelt. Es folgt dann mit (3), (9) und (14) und mit den Bedingungen  $\bar{E}_1 \neq 0$ ,  $\bar{E}_2 = \bar{E}_3 = 0$  und  $\beta = 1/k T$ :

$$\begin{aligned} & (\bar{n}_{1i}^2 - \bar{n}_{2i}^2 + \bar{\delta}_{2i} - \bar{\delta}_{1i}) {}^a\bar{L}_i \\ & = 4 \pi N \bar{E}_1^2 \{ \frac{1}{3} X_{kl} (V'_{ml} R_{mk} [{}^a\bar{L}_1 - {}^a\bar{L}_2] + \delta_{kl} [\bar{R}'_{1n} - \bar{R}'_{2n}] {}^a\bar{L}_n) / \bar{E}_1^2 \\ & + \frac{1}{30} (2 Z_{nlj} + 2 \beta [Y_{nlj} S_j + X_{nl} Q_{kk}] + \beta^2 X_{nl} S_k S_k) V'_{ml} R_{mn} ({}^a\bar{L}_1 - 2 {}^a\bar{L}_2) \\ & + \frac{1}{30} (Z_{jlnj} + Z_{jlnj} + \beta [Y_{jlj} S_j + Y_{jln} S_j + 2 X_{kl} Q_{kn}] + \beta^2 X_{kl} S_k S_n) (V'_{ml} R_{mn} [2 {}^a\bar{L}_1 + {}^a\bar{L}_2]) \}. \end{aligned} \quad (15)$$

Dabei wurde  $-\frac{1}{3} (2 \beta Q_{jj} + \beta^2 S_j S_j)$  neben  $1/\bar{E}_1^2$  im ersten Term von (15) vernachlässigt. Mit der üblichen experimentellen Anordnung  ${}^a\bar{L}_1 = {}^a\bar{L}_2$ ,  ${}^a\bar{L}_3 = 0$  und mit  $(\bar{n}_{11} + \bar{n}_{22}) \approx 2 n$  ist

$$(\bar{n}_{1i}^2 - \bar{n}_{2i}^2 + \bar{\delta}_{2i} - \bar{\delta}_{1i}) {}^a\bar{L}_i = 2 n^2 K {}^a\bar{L}_1 \bar{E}_1^2.$$

<sup>21</sup> A. D. BUCKINGHAM u. R. E. RAAB, J. Chem. Soc. 1957, 2341.

$$\begin{aligned} u_1 = & -\mu_i^0 F_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} \beta_{ijk} F_i F_j F_k \\ & - \frac{1}{24} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l. \end{aligned} \quad (11)$$

In formaler Erweiterung der Gleichung von BÖTTCHER<sup>9</sup> wird

$$u_2 = \frac{1}{2} \mu_i R_i. \quad (12)$$

Diese formale Erweiterung führt zu Fehlern in den durch die Hyperpolarisierbarkeiten  $\beta_{ijk}$  und  $\gamma_{ijkl}$  be-

$K = [(\bar{n}_{11} - \bar{n}_{22})/n] \cdot (1/\bar{E}_1^2)$  ist die KERR-Konstante. Auch unter diesen Bedingungen bleibt im ersten Term von (15) ein Glied erhalten, welches nur implizit von der Feldstärke abhängt, und dessen Größe von der mittleren Polarisierbarkeit bestimmt wird.  $(\bar{R}'_{1m} - \bar{R}'_{2m}) \bar{L}_m$  ist eine Folge der Anisotropie des Hohlraumfeldes in einem anisotropen Medium und ist auch dann von Null verschieden, wenn das Medium bei  $\bar{E}_a = 0$  anisotrop ist. Im zweiten und dritten Term von (15) wurden die neben  $(\bar{L}_1 - 2 \bar{L}_2)$  bzw.  $(2 \bar{L}_1 + \bar{L}_2)$  auftretenden Größen  $(\bar{R}'_{1m} - 2 \bar{R}'_{2m}) \bar{L}_m$  bzw.  $(2 \bar{R}'_{1m} + \bar{R}'_{2m}) \bar{L}_m$  vernachlässigt<sup>22</sup>. In (15) geben die Terme mit  $Z_{ijkl}$  und  $Y_{ijk}$ ,  $S_l$  das VOIGT-, mit  $X_{ij}$ ,  $Q_{kl}$  das Anisotropie- und mit  $X_{ij}$ ,  $S_k$ ,  $S_l$  das Dipolglied der KERR-Konstanten.

### Die Lösungsmittelabhängigkeit der Hyperpolarisierbarkeiten

In Erweiterung zu der von ORTTUNG und MEYERS<sup>10</sup> gegebenen einfachen Lösungsmittelkorrektur für die Hyperpolarisierbarkeiten werden aus (15) mit der Annahme einer isotropen Reaktionsfeldkorrektur ( $f_{ij} = f \delta_{ij}$ ;  $\alpha_{ij} = \alpha \delta_{ij}$ ) und Vernachlässigung aller Glieder, die weniger als ca. 10% vom  $Z$ - bzw.  $YS$ -Term betragen, die Beziehungen (16 a) und (16 b) erhalten:

$$Y_{ijk} S_l = \frac{T_{mk} T_{nl}}{(1-\alpha f)^2} B_{ijm} \mu_n^0, \quad (16 \text{ a})$$

$$Z_{ijkl} = \frac{1}{2} \frac{T_{rk} T_{sl}}{(1-\alpha f)^2} \left\{ C_{ijmn} \left( \delta_{ms} \delta_{nr} + \frac{f^2}{(1-\alpha f)^2} \beta_{mrs} \mu_n^0 \right) + \frac{f}{1-\alpha f} \beta_{trs} B_{ijt} \right\}. \quad (16 \text{ b})$$

Die Lösungsmittelkorrektur von (16 a) und (16 b) ist verschieden von der des Anisotropie- und Dipolterms, so daß die Messung der Lösungsmittelabhängigkeit der KERR-Konstanten innerhalb der Absorptionsbanden weiteren Aufschluß über die Hyperpolarisierbarkeit geben kann. Dabei ist zu beachten, daß das Reaktionsfeld des permanenten Dipolmomentes die nicht linearen Polarisierbarkeitseffekte beeinflußt, was sich durch die Terme mit  $\mu_i^0$ ,  $\beta_{ijk}$ ,  $B_{ijk}$  und  $f$  in (16 b) anzeigt. Die Beiträge von  $\beta_{ijk}$  und  $\gamma_{ijkl}$  zum Anisotropie- und Dipolglied wurden hier vernachlässigt.

### Die molare Kerr-Konstante

Die Bedeutung der Hyperpolarisierbarkeit bei polaren und unpolaren anisotropen Molekülen bei der Berechnung der KERR-Konstanten ist im Augenblick nur schwer abzuschätzen. Außerhalb der Absorptionsbande ist ihr Anteil sicher klein und kann in erster Näherung vernachlässigt werden.

Um von speziellen Annahmen für das innere Feld unabhängig zu werden, definieren wir als molare KERR-Konstante  ${}_mK$ :

$${}_mK = \frac{2\pi}{9} N_L (\Theta_1 + \Theta_2) \quad (17)$$

mit dem Anisotropieglied  $\Theta_1 = \frac{\beta}{45} (3 \alpha_{ij} A_{ij} - \alpha_{jj} A_{ii})$ , dem Dipolglied  $\Theta_2 = \frac{\beta^2}{45} (3 A_{ij} \mu_j^0 \mu_i^0 - A_{ii} \mu_j^0 \mu_j^0)$  und der LOSCHMIDTSchen Zahl  $N_L$ .

Mit der in (2) enthaltenen Additivität der Polarisation ergibt sich aus (15) für die KERR-Konstante eines Zweistoffgemisches:

$${}_mK_2^* = \frac{1}{x_2} \left[ \frac{8\pi n^2 K}{27} \left\{ \frac{M_1 + (M_2 - M_1) x_2}{4\pi d} - N_L (A^{(1)} + \{A^{(2)} - A^{(1)}\} x_2) \frac{\bar{R}_{11}' - \bar{R}_{22}'}{2n(n_{11} - n_{22})} \right\} - (1 - x_2) {}_mK_1^* \right], \quad (18)$$

$${}_mK^* = \frac{2\pi}{9} N_L (\Theta_1^* + \Theta_2^*); \quad \Theta_1^* = \frac{\beta}{45} (6 A_{ij}^* Q_{ji} - 2 A_{ii}^* Q_{jj});$$

$$\Theta_2^* = \frac{\beta^2}{45} (3 A_{ij}^* S_i S_j - A_{ii}^* S_j S_j); \quad A_{ij}^* = A_{jk} V'_{lk} R_{lj}; \quad Q_{ij} = \frac{1}{2} T_{li} T_{kj} V_{km} \alpha_{lm};$$

$$S_i = \frac{1}{2} \{ \delta_{jm} + V_{nk} [\delta_{mn} \delta_{jk} + f_{nm} \alpha_{jk}] \} T_{ji} \mu_m^0.$$

<sup>22</sup> Mit dem Feldansatz nach LORENTZ wird  $(\bar{R}_{11}' - \bar{R}_{22}') \bar{L}_1 \approx \frac{2}{3} n^2 K \bar{E}_1^2$  (entspricht ca. 30% der gesamten KERR-Konstanten), während in  $E$ -abhängigen Gliedern die  $\bar{R}'$ -Terme in der Größenordnung von  $n(n_{11} - n_{22}) \bar{L}_1 \approx 10^{-6} \bar{L}_1$  liegen.

$A^{(2)}$ ,  $x_\varrho$  und  $M_\varrho$  ist die mittlere Polarisierbarkeit, der Molenbruch und das Molekulargewicht des Stoffes  $\varrho$ .  $d$  ist die Dichte der Lösung.  ${}_mK^*$  ist damit selbst noch von Lösungsmittelleigenschaften und von der Form des Hohlraums, in dem sich das Molekül befindet, abhängig. Im allgemeinen ist es in (18) nicht möglich, Lösungsmittel- und Molekülgrößen zu trennen, wie bei der ursprünglichen Definition der molaren KERR-Konstante (1), die aus (18) mit  $\bar{R}'_{11} - \bar{R}'_{22} = \frac{1}{3}(\bar{n}_{11}^2 - \bar{n}_{22}^2)$ ,  $g_{ij}, f_{ij} \equiv 0$ ,  $R_{ij} = \frac{1}{3}(n^2 + 2)\delta_{ij}$  und  $T_{ij} = \frac{1}{3}(\varepsilon + 2)\delta_{ij}$  erhalten wird.

Mit dem Ansatz für das innere Feld für ein ellipsoidförmiges Molekül mit den Halbachsen  $a, b, c$  nach SCHOLTE und der Annahme, daß die Hauptachsen der optischen und statischen Polarisierbarkeit mit den Ellipsoidachsen zusammenfallen, geht (18) in (19) über.

$${}_mK'_2 + \frac{\alpha^{(2)} f^{(2)}}{1 - \alpha^{(2)} f^{(2)}} \frac{2\pi}{9} N_L \Theta_2^{(2)'} = \frac{1}{x_2} \left[ \frac{8\pi(2\varepsilon+1)^2(2n^2+1)K}{27^2\varepsilon^2} \left\{ \frac{M_1 + (M_2 - M_1)x_2}{4\pi d} - \frac{3N_L[A^{(1)} + (A^{(2)} - A^{(1)})x_2]}{(2n^2+1)^2} \right\} \right. \\ \left. - \frac{1-x_2}{(1-A^{(1)}g^{(1)})(1-\alpha^{(1)}f^{(1)})} \left( {}_mK'_1 + \frac{\alpha^{(1)} f^{(1)}}{1 - \alpha^{(1)} f^{(1)}} \frac{2\pi N_L}{9} \Theta_2^{(1)'} \right) \right] (1 - A^{(2)}g^{(2)}) (1 - \alpha^{(2)}f^{(2)}). \quad (19)$$

Dabei wurde für  $(\bar{R}'_{11} - \bar{R}'_{22})/\bar{E}_1^2 = 6n^2K/(2n^2+1)^2$ , für  $V'_{ij} = \delta_{ij}/(1 - A^{(2)}g^{(2)})$  und für  $V_{ij} = \delta_{ij}/(1 - \alpha^{(2)}f^{(2)})$  gesetzt. Für unpolare Moleküle und Moleküle mit sehr kleinem Dipolmoment ist  $\alpha^{(2)}$  und  $A^{(2)}$  die mittlere statische bzw. optische Polarisierbarkeit, während bei Dipolmolekülen für  $\alpha^{(2)}$  und  $A^{(2)}$  die Polarisierbarkeiten in Richtung des permanenten Dipolmoments verwandt werden sollten, da hier das Dipolmoment das Reaktionsfeld wesentlich bestimmt ( $\varrho = 1$  Lösungsmittel,  $\varrho = 2$  gelöste Substanz). Für  $g^{(2)}$  und  $f^{(2)}$  sind in dieser Näherung die Beziehungen nach ONSAGER<sup>9</sup>  $g^{(2)} = (2/a_\varrho^3) \cdot (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$  und  $f^{(2)} = (2/a_\varrho^3) \cdot (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$  zu verwenden, wobei  $n$  den Brechungsindex und  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante der Lösung und  $a_\varrho$  den mittleren Radius des Stoffes  $\varrho$  darstellt. Außerdem gilt:

$$\Theta_1' = \frac{\beta}{45} \left\{ (\alpha_{11}k_1^2 - \alpha_{22}k_2^2) (A_{11}m_1 - A_{22}m_2) + (\alpha_{22}k_2^2 - \alpha_{33}k_3^2) (A_{22}m_2 - A_{33}m_3) \right. \\ \left. + (\alpha_{33}k_3^2 - \alpha_{11}k_1^2) (A_{33}m_3 - A_{11}m_1) \right\}, \\ \Theta_2' = \frac{\beta^2}{45} \left\{ (\mu_1^{02}k_1^2 - \mu_2^{02}k_2^2) (A_{11}m_1 - A_{22}m_2) + (\mu_2^{02}k_2^2 - \mu_3^{02}k_3^2) (A_{22}m_2 - A_{33}m_3) \right. \\ \left. + (\mu_3^{02}k_3^2 - \mu_1^{02}k_1^2) (A_{33}m_3 - A_{11}m_1) \right\}, \\ k_\sigma = \frac{2\varepsilon+1}{3\varepsilon+3(1-\varepsilon)O_\sigma} \quad \text{und} \quad m_\sigma = \frac{2n^2+1}{3n^2+3(1-n^2)O_\sigma},$$

wobei  $O_\sigma$  den Entelektrisierungsfaktor<sup>9</sup> in der Richtung  $\sigma$  darstellt.  $\Theta_1'$  und  $\Theta_2'$  sind immer noch vom Lösungsmittel und von der Molekülform abhängige Größen. Nur für  $O_\sigma = 1/3$ , d. h. für kugelförmige Moleküle, wird  $k_\sigma = m_\sigma = 1$ , und  ${}_mK'_2$  geht in die molare KERR-Konstante über.

Sieht man von der Unsicherheit durch die klassische Korrektur für das innere Feld der Lichtwelle ab, so bleibt die Schwierigkeit, daß für jede Komponente des Polarisierbarkeitstensors eine gesonderte Korrektur notwendig ist. Die Werte von  $k_\sigma$  und  $m_\sigma$  können größer oder kleiner als 1 sein (Abb. 1), je nachdem, ob sie sich auf eine kleine oder große Molekülachse beziehen. Für viele Moleküle liegt aber in der größeren Molekülachse auch die größte Polarisierbarkeit ( $\alpha_{11}$ ), für die dann  $k_1 < 1$  ist, während für die kleinere Polarisierbarkeit ( $\alpha_{22}$ )  $k_2 > 1$  wird. Daraus folgt  $(\alpha_{11}k_1^2 - \alpha_{22}k_2^2) < (\alpha_{11} - \alpha_{22})$ , d. h. die Anisotropie wird scheinbar abgeflacht und

${}_mK' < {}_mK$ . Die Differenzen  $\alpha_{11} - \alpha_{22}$  sind klein gegenüber  $\frac{1}{3}\alpha_{ii}$ ; und so können schon kleine Abweichungen von  $k_\sigma$  und  $m_\sigma$  von 1 große Abweichungen von  ${}_mK'$  gegenüber  ${}_mK$  ergeben<sup>23</sup>. Außerdem ist zu erwarten, daß infolge der starken Abhängigkeit von  $k_\sigma, m_\sigma$  bei einer Veränderung von  $\varepsilon$  (Abb. 1) im Bereich  $1 \leq \varepsilon \leq 10$   ${}_mK'$  konzentrationsabhängig wird.

In der Näherung von SCHOLTE ist in  $f^{(2)} \alpha^{(2)}$  und  $g^{(2)} A^{(2)}$  ebenfalls  $O_\sigma$  enthalten, doch kann in diesen Termen mit der Kugel-Näherung gerechnet werden, ohne daß im allgemeinen der Fehler größer als 10% wird<sup>24</sup>. Andererseits können mittlere Werte für den

<sup>23</sup> Aus Lösungen werden die  ${}_mK'$  bestimmt, die häufig nur 30–70% vom Gaswert betragen.

<sup>24</sup> W. LIPTAY, Z. Naturforsch. **20a**, 1441 [1965].

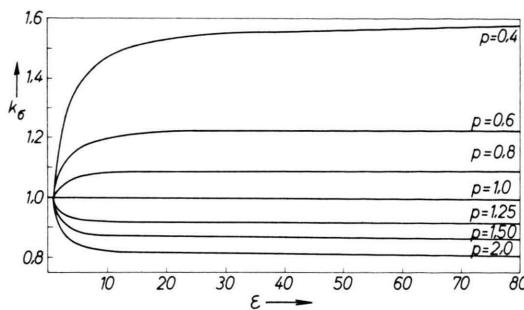


Abb. 1. Die Abhängigkeit von  $k_\sigma$  von der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  für rotationssymmetrische Moleküle mit dem Achsenverhältnis  $p$ .

Radius experimentell aus der Druck- oder Konzentrationsabhängigkeit von  $\epsilon$  und  $n^2$  nach einem Verfahren von BÖTTCHER<sup>6, 14</sup> bestimmt werden.

Um mit dem Feldansatz von SCHOLTE die molare KERR-Konstante zu berechnen, sind 3 Parameter  $a, b, c$  notwendig, die aus der Molekülgeometrie abgeschätzt werden können. Für rotationssymmetrische Moleküle verringert sich diese Zahl auf 2, für kugelsymmetrische auf 1. Werden in erster Näherung die Moleküle durch Kugeln approximiert, dann wird  $k_\sigma = m_\sigma = 1$ , und der einzige Parameter ( $a_\sigma^3$ ) kann nach BÖTTCHER bestimmt werden. In Abb. 2 ist für das Gemisch Benzol – Cyclohexan die  ${}_mK$  von Benzol in dieser Näherung und der Näherung mit dem LORENTZ-Feldansatz aufgetragen. Die Punkte auf der

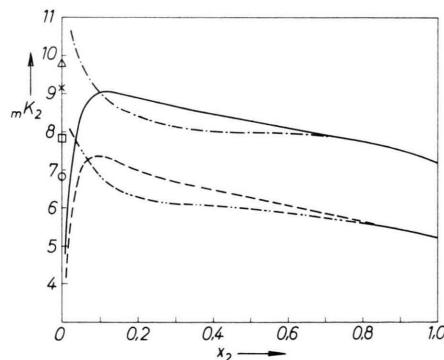


Abb. 2. Die molare KERR-Konstante von Benzol in den verschiedenen Näherungen:  ${}_mK'_2$  in Cyclohexan (—) und in  $CCl_4$  (—·—·—).  ${}_mK_2$  nach (1) in Cyclohexan (—·—·—) und  $CCl_4$  (—·—·—).  ${}_mK'_2\infty$  für Benzol in Cyclohexan (×) und  $CCl_4$  (△) und  ${}_mK_2\infty$  in Cyclohexan (○) und  $CCl_4$  (□).

Ordinate bei  $x_2 = 0$  stellen die nach dem Verfahren von LE FÈVRE auf unendliche Verdünnung extrapolierte molare KERR-Konstante ( ${}_mK$ ) in den entsprechenden Näherungen dar. Bei kleinen Konzentrationen ( $x_2 < 0,2$ ) treten große Änderungen der  ${}_mK'$  auf, die weit außerhalb der Fehlergrenze der Messung liegen. Die Ursache dieser starken Veränderungen liegt wesentlich in der als konzentrationsunabhängig betrachteten molaren KERR-Konstanten des Lösungsmittels. Sie wird kleiner für Lösungsmittel mit kugelförmigen Molekülen, wie z. B.  $CCl_4$  (Abb. 2), da hier  ${}_mK'_1$  auch bei einer von Null verschiedenen Hyperpolarisierbarkeit von der Konzentration unabhängig wird. Entsprechend der Näherung  $k_\sigma = m_\sigma = 1$  sind die  ${}_mK'_2$  für Benzol sehr viel kleiner als die molaren KERR-Konstanten im Gaszustand.

Durch die Bildung von Assoziaten kann die molare KERR-Konstante der Lösung verändert werden. Um die molare KERR-Konstante des freien Moleküls zu erhalten, wird aus Messungen bei kleinen Konzentrationen auf unendliche Verdünnung ( ${}_mK'_2\infty$ ) extrapoliert. Die Konzentrationsabhängigkeit in diesem Bereich ist aber aus den oben angeführten Gründen zumindest teilweise eine Folge der schlechten Lösungsmittelkorrektur, so daß bei der Extrapolation über die mit  $x_2 \rightarrow 0$  steigenden Fehler der Lösungsmittelkorrektur und den abnehmenden Einfluß der Assoziatbildung gemittelt wird. Häufig wird dabei, wie sich auch aus Abb. 2 ersehen läßt,  ${}_mK_\infty$  abhängig vom gewählten Konzentrationsbereich. Die sicher schlechte Korrektur in der Näherung  $k_\sigma = m_\sigma = 1$  und die Abhängigkeit von  ${}_mK_2\infty$  von den Bedingungen der Auswertung stellen damit den Sinn der Extrapolation in Frage. Über Untersuchungen an einem umfangreichen, neuen experimentellen Material werden wir an einer anderen Stelle berichten<sup>14</sup>.

### Bestimmung der anisotropen Polarisierbarkeit aus Messungen an reinen Flüssigkeiten

Für ein Molekül mit  $\alpha_{11} \neq \alpha_{22} = \alpha_{33}$  und  $a \neq b = c$  und  $\alpha_{ij} = A_{ij}$  ergibt sich aus (19)

$$(A_{11} - A_{22})^2 = \frac{1}{m_1 k_1^2} \left\{ \frac{405}{4 \pi \beta N_L} {}_mK' + [F(\epsilon) - (A_{11} - A_{22}) k_1]^2 \frac{k_1^2 m_1 - k_2^2 m_2}{(k_1 + 2 k_2)^2} - [F(\epsilon) - (A_{11} - A_{22}) k_1] [F(\epsilon) + 2(A_{11} - A_{22}) k_2] \frac{m_1 (k_1^2 - k_2^2) + k_1^2 (m_1 - m_2)}{(k_1 + 2 k_2)^2} \right\}, \quad (20)$$

wenn die mittlere Polarisierbarkeit mit dem Feldansatz nach SCHOLTE in der Form

$$F(\varepsilon) = \frac{(2\varepsilon+1)(\varepsilon-1)(1-\alpha f) M}{4\pi N_L d \varepsilon} = A_{11} k_1 + A_{22} k_2 + A_{33} k_3 \quad (21)$$

geschrieben wird. Mit (20) kann dann die anisotrope Polarisierbarkeit durch Iteration mit der ersten Näherung

$$(A_{11} - A_{22})^2 = \frac{405}{4\pi\beta N_L k_1^2 m_1} mK'$$

bestimmt werden<sup>25</sup>. Als Anwendungsbeispiel soll die Anisotropie der Polarisierbarkeit des Benzols für die Wellenlänge 546 m $\mu$  berechnet werden, für das die beiden notwendigen Parameter aus Bindungsradien<sup>26</sup> zu  $2a = 3,2 \text{ \AA}$  und  $2b = 2c = 5,9 \text{ \AA}$  abgeschätzt werden. Mit (20) ergibt sich die Anisotropie zu  $A_{11} - A_{22} = 6,27 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Ein Wert, der nur eine Abweichung von 2% gegenüber dem Mittelwert aus den Gasmessungen von STUART und VOLKMANN<sup>27</sup> ( $5,96 \cdot 10^{-24}$ ) und PARTHASARATHY<sup>28</sup> ( $6,33 \cdot 10^{-24}$ ) aufweist und in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Wert ( $6,41; 8,26 \cdot 10^{-24}$ ) von AMOS und HALL<sup>29</sup> ist. Im Gegensatz dazu ergibt sich durch die Extrapolation auf unendliche Verdünnung für  $A_{11} - A_{22}$  aus der  $mK$  für 589 m $\mu$  von Benzol  $3,84 \cdot 10^{-24}$  ein um 37,6% zu niedriger Wert<sup>30</sup>.

Eine Schwierigkeit dieser Methode ist die Wahl der Parameter, die innerhalb des Modells die Achsen bzw. die Achsenverhältnisse  $p = a/b; c/b$  des

Hohlraums darstellen, in dem sich das Molekül befindet. Die Parameter können andererseits aber Abweichungen des Modells von den realen Verhältnissen, wie z. B. die Kontinuumsvorstellung, Assoziationsinflüsse usw. auffangen, so daß es notwendig sein wird, die Abhängigkeit der Parameterwahl an einem umfangreichen experimentellen Material zu prüfen. In Tab. 1 ist die Anisotropie des Benzols für verschiedene Achsenverhältnisse  $p$  angegeben. In diesem Beispiel zeigt sich, daß  $p$  über einen relativ großen Bereich geändert werden kann, ohne daß sich die berechnete Polarisierbarkeit wesentlich verschlechtert.

$p$	$O_\alpha$	$(A_{11} - A_{22}) \cdot 10^{24}$
0,4	0,583	7,35
0,52	0,516	6,43
0,542	0,505	6,27
0,56	0,464	5,71
0,8	0,394	4,76

Tab. 1.  $A_{11} - A_{22}$  in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis  $p$  ( $p = 0,542$  für  $a : b : c = 3,2 : 5,9 : 5,9$ ).

Wir danken Herrn Professor Dr. G. BRIEGLEB herzlich für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>27</sup> H. A. STUART u. H. VOLKMANN, Z. Physik **18**, 121 [1933].

<sup>28</sup> S. PARTHASARATHY, Indian J. Phys. **8**, 275 [1933].

<sup>29</sup> A. T. AMOS u. G. G. HALL, Theor. Chim. Acta (Berlin) **6**, 159 [1966].

<sup>30</sup> Ca. 3 bis 5% der Abweichung sind auf die Wellenlängenabhängigkeit der Anisotropie zurückzuführen.

<sup>25</sup> Für  $1-f\alpha$  wurde aus der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ein mittlerer Radius bestimmt<sup>14</sup>. Für Benzol gilt  $F(\varepsilon) = F(n^2)$  und  $k_\sigma = m_\sigma$ .

<sup>26</sup> G. BRIEGLEB, Fortschr. Chem. Forsch. **1**, 642 [1950]; Handbook for Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio. In die Rechnung geht nur das Verhältnis  $p = a/b$  ein.