

Die optische Polarisierbarkeit im Bereich einer Absorptionsbande¹

H. G. KUBALL und W. GALLER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **23 a**, 295–300 [1968]; eingegangen am 21. Oktober 1967)

Es werden fünf Methoden zur Bestimmung der optischen Polarisierbarkeit im Bereich von Absorptionsbanden angegeben, die von experimentellen Daten aus der Messung des Kerr-Effekts, des Brechungsindex und des Absorptionsspektrums ausgehen. Für zwei Azamerocyanine (I, II) und trans-4-Dimethylamino-4'-nitro-stilben (III) ergeben sich bei allen Methoden innerhalb von 10–20% die gleichen optischen Polarisierbarkeiten, deren Amplituden für I 6,1, für II 3,6 und für III $2,9 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$ betragen. Aus dem Vergleich der verschiedenen Näherungen zeigt sich, daß bei I, II und III die optische Polarisierbarkeit im Bereich der Bande durch den partiellen Beitrag der Bande zur Polarisierbarkeit bestimmt wird. Damit bestimmt die Komponente des Polarisierbarkeitstensors in Richtung des Übergangsmoments im wesentlichen die mittlere Polarisierbarkeit.

Bei der Berechnung der Anisotropie der Polarisierbarkeit, der Polarisierbarkeit und der Dipolmomente aus dem Kerr-Effekt, der Refraktion und der Polarisation wird angenommen, daß die optische Polarisierbarkeit nur wenig kleiner als die statische Polarisierbarkeit ist². Auf Grund der Wellenlängenabhängigkeit der optischen Polarisierbarkeit scheint diese Annahme aber nur in Spektralgebieten in einem Abstand vom Absorptionsgebiet gerechtfertigt. Eine zuverlässige Aussage über die Gültigkeit dieser Annahme ist bisher nicht möglich, da die Größenordnung der Polarisierbarkeit beim Übergang ins Absorptionsgebiet und im Absorptionsgebiet selbst experimentell wenig bekannt ist. Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Kerr-Konstanten im Bereich von Absorptionsbanden haben wir für zwei Azamerocyanine und ein Stilbenderivat optische Polarisierbarkeiten im Bereich der Bande bestimmt¹. Unter speziellen Annahmen ergab sich dort eine, gegenüber der statischen Polari-

sierbarkeit um eine Größenordnung größere, optische Polarisierbarkeit. In der vorliegenden Arbeit sollen neben dem Verfahren der vorangehenden Arbeit weitere Bestimmungsmethoden für die optische Polarisierbarkeit polarer Moleküle untersucht werden, um die verwandten Näherungen zu rechtfertigen. Als experimentelle Ausgangsgrößen dienen dabei der Kerr-Effekt, die Messung des Brechungsindex und des Absorptionsspektrums.

1. Bestimmung aus dem Kerr-Effekt

a) Aus der Kerr-Konstanten (Methode 1)

Nimmt man an, daß das Dipolmoment in Richtung der Hauptpolarisierbarkeiten fällt und nur die Komponente $\mu_1^{(0)}$ von Null verschieden ist, so ergibt sich für die optische Polarisierbarkeit aus der allgemeinen Darstellung II 6, II 7³ unter Vernachlässigung des hier kleinen Anisotripieterms die Gl. (1).

$$A_{11} - \frac{1}{2} \frac{m_{22}}{m_{11}} A_{22} - \frac{1}{2} \frac{m_{33}}{m_{11}} A_{33} \cong A_{11} = \left(\frac{2\epsilon + 1}{3\epsilon} \right)^2 \left(\frac{2n^2 + 1}{3n^2} \right) \frac{(1 - gA)(1 - \alpha f)^2}{k_{11}^2 m_{11}} \frac{405}{4\pi N_L \beta^2 (\mu_1^{(0)})^2} m K_2^* \\ - D_{11}^{(e)} \left\{ 2 \frac{\Delta \mu_1^{(e)}}{\mu_1^{(0)}} \frac{V_2^{(e)}}{\beta} + \left(\frac{\Delta \mu_1^{(e)}}{\mu_1^{(0)}} \right)^2 \frac{V_2^{(e)}}{\beta^2} \right\}. \quad (1)$$

$m K_2^*$ ist eine lösungsmittelabhängige molare Kerr-Konstante^{1, 4}, die direkt aus der Messung des Kerr-Effekts zugänglich ist. ϵ , n , m_{11} und k_{11} stellen die Dielektrizitätskonstante, den Brechungsindex und

die Funktionen

$$m_{11} = \frac{2n^2 + 1}{3n^2 + 3(1 - n^2)O_1} \text{ und } k_{11} = \frac{2\epsilon + 1}{3\epsilon + 3(1 - \epsilon)O_1} \quad (1a)$$

¹ III. Mitteilung; II. Mitteilung siehe H. G. KUBALL u. W. GALLER, Berichte der Bunsenges. Phys. Chem., **71**, 646 [1967].

² C. J. F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarisation, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam 1952, R. J. W. LE FÈVRE, Advan. Physic. Organ. Chem. **3**, 1 [1965].

³ Die mit (II ...) bezeichneten Gleichungen beziehen sich auf die II. Mitteilung¹.

⁴ H. G. KUBALL u. R. GöB, Z. Naturforsch. **22a**, 737 [1967].



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.

dar, wobei O_1 den Entelektrisierungsfaktor in Richtung der „1“ Achse bedeutet⁵. Der Lösungsmitteneinfluß wurde bezüglich des Hohlräumfeldes durch den Feldansatz für ellipsoidförmige Moleküle nach SCHOLTE⁵, bezüglich der kleineren Reaktionsfeldkorrektur mit dem Ansatz von ONSAGER⁵ für kugelförmige Moleküle eliminiert. In dieser Näherung ist

$$f = \frac{2}{a^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \quad \text{und} \quad g = \frac{2}{a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1},$$

wenn a einen mittleren Wirkungsradius des als kugelförmig angenommenen Moleküls bedeutet. A ist die mittlere optische Polarisierbarkeit und α die statische Polarisierbarkeit in Richtung des Dipolmomentes. Da $1 \gg gA$ ist, kann in $1 - gA$ in guter Näherung A durch $\frac{1}{3}A_{11}$ approximiert werden. β ist $1/kT$, T die absolute Temperatur und k die Boltzmann-Konstante.

$$\begin{aligned} V_2^{(g)} &= \frac{2}{3h^2} \frac{(\nu_\varrho^2 + \nu^2)(\nu_\varrho^2 - \nu^2)^2 - r^2(3\nu_\varrho^2 - r^2)\Gamma_\varrho^2}{[(\nu_\varrho^2 - \nu^2)^2 + r^2\Gamma_\varrho^2]^2}, \\ V_3^{(g)} &= \frac{2}{3h^3} \frac{2\nu_\varrho\{(\nu_\varrho^2 + 3\nu^2)(\nu_\varrho^2 - \nu^2)^3 - 12\nu_\varrho^2\nu^2(\nu_\varrho^2 - \nu^2)\Gamma_\varrho^2 + 3r^4\Gamma_\varrho^4\}}{[(\nu_\varrho^2 - \nu^2)^2 + r^2\Gamma_\varrho^2]^3}. \end{aligned} \quad (3)$$

ν ist die Frequenz des Lichtes, ν_ϱ die des Absorptionsmaximums der Bande und Γ_ϱ wird durch die Halbwertsbreite der Bande approximiert. h ist die Plancksche Konstante. Zur Berechnung der Polarisierbarkeit wird in Gl. (1) A_{22} und A_{33} gegenüber A_{11} vernachlässigt. Die Berechtigung dieser Annahme wird an späterer Stelle dieser Arbeit diskutiert werden.

b) Aus dem partiellen Beitrag einer Absorptionsbande zum Kerr-Effekt (Methode 2)

Im Bereich einer Absorptionsbande kann die Kerr-Konstante in zwei Anteile zerlegt werden¹

$$mK_2^* = (mK_\varrho)_2 + K_R(\bar{\nu}). \quad (4)$$

$(mK_\varrho)_2$ ist der partielle Beitrag der Absorptionsbande [Gl. (5)]⁶ und $K_R(\bar{\nu})$ stellt den Beitrag des Restspektrums dar, welcher im Bereich von isolierten Banden nur wenig von der Wellenzahl abhängig ist.

$$\begin{aligned} (mK_\varrho)_2 &= \frac{4\pi N_L n^2 \varepsilon^2 m_{11} k_{11}^2}{15(1 - gA)(1 - \alpha f)^2(2n^2 + 1)(2\varepsilon + 1)^2} \\ &\quad \cdot \{\beta(1 - \alpha f)A_{11}^{(g)}\alpha_{11} + \beta^2 A_{11}^{(g)}(\mu_1^{(0)})^2 \\ &\quad + 2\beta B_{111}^{(g)}\mu_1^{(0)} + C_{1111}^{(g)}\}. \end{aligned} \quad (5)$$

In dieser Näherung sind nur die Tensorkomponenten $A_{11}^{(g)} = V_1^{(g)} D_{11}^{(g)}$, $B_{111}^{(g)} = V_2^{(g)} D_{11}^{(g)} \Delta\mu_1^{(g)}$, $C_{1111}^{(g)} = V_3^{(g)} D_{11}^{(g)} (\Delta\mu_1^{(g)})^2$

Der zweite, gegenüber dem ersten Term kleine Term der Gl. (1) stellt eine Korrektur der Hyperpolarisierbarkeiten dar. Hier wurde angenommen, daß nur der Beitrag der Hyperpolarisierbarkeiten $B_{111}^{(g)}$ und $C_{1111}^{(g)}$ der untersuchten Absorptionsbanden im Meßbereich wesentlich ist und daß die Dipolmomente im angeregten und im Grundzustand parallel sind ($\Delta\mu_1^{(g)} = \mu_1^{(g)} - \mu_1^{(0)}$). $D_{11}^{(g)}$ bedeutet die Dipolstärke der Bande und kann nach Gl. (2) aus dem molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\bar{\nu})$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl abgeschätzt werden.

$$D_{11}^{(g)} = 91,8 \cdot 10^{-40} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} \quad (\text{cgs}). \quad (2)$$

$V_2^{(g)}$ und $V_3^{(g)}$ sind die Frequenzabhängigenkeiten der Hyperpolarisierbarkeiten $B_{111}^{(g)}$ und $C_{1111}^{(g)}$ [Gl. (3)].

mit

$$V_1^{(g)} = \frac{2}{3h} \frac{\nu_\varrho(\nu_\varrho^2 - \nu^2)}{(\nu_\varrho^2 - \nu^2)^2 + r^2\Gamma_\varrho^2}$$

von Null verschieden und die Gl. (5) enthält $D_{11}^{(g)}$ als einzigen freien Parameter, mit dem die einzelnen Terme von Gl. (5) durch Anpassen dieser Gleichung an die experimentelle Amplitude der Kerr-Konstanten bestimmt werden können⁶. Aus dem Dipolterm, der den Hauptbeitrag zu $(mK_\varrho)_2$ liefert, kann $A_{11}^{(g)}$, der partielle Beitrag der Absorptionsbande zur Polarisierbarkeit, berechnet werden. Für $1 - gA$ wird, wie bei Methode 1, $1 - \frac{1}{3}gA_{11}^{(g)}$ gesetzt. $\mu_1^{(0)}$ ist als parallel zu $\Delta\mu_1^{(g)}$ und dem Übergangsmoment angenommen worden.

Methode 1 und 2 gehen auf die experimentelle Bestimmung der Kerr-Konstanten zurück. Sie unterscheiden sich aber wesentlich in der Auswertung der Messung. Während man bei der Bestimmung der Polarisierbarkeit nach der 1. Methode direkt auf die experimentellen Messungen zurückgreift und nur in dem kleinen Korrekturterm der Gl. (1)

⁵ C. J. F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarisation, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1952.

⁶ Wählt man für diese Berechnung $D_{11}^{(g)}$ nach Gl. (2), dann erhält man für mK_2^* zu kleine Werte. Die Ursache dieser Abweichungen kann in der Näherung liegen, daß die Wigner-Weiskopf-Formel auch für Übergänge zwischen Zuständen gültig bleibt, die sich aus einer Summe nicht aufgelöster Rotations-Schwingungszustände zusammensetzen.

die Theorie der Frequenzabhängigkeit der Kerr-Konstanten enthalten ist, ist bei der 2. Methode die Theorie der Frequenzabhängigkeit der Kerr-Konstanten die Grundlage der Auswertung. Als einziger experimenteller Wert aus dem Kerr-Effekt wird hier die Amplitude der Dispersion der Kerr-Konstanten benötigt. Die absolute Größe der Kerr-Konstanten selbst wird nicht verwandt.

2. Bestimmung aus der Kramers-Kronig-Relation zwischen dem Kerr-Effekt und dem Elektrodichroismus (Methode 3)

Mit den Näherungen der Methode 1 und 2 ergibt sich aus der Verknüpfung zwischen dem Kerr-Effekt und dem Elektrodichroismus^{1,7} für den partiellen Beitrag einer Absorptionsbande zur Polarisierbarkeit die Gl. (7) (s. Anm.⁸)

$$\begin{aligned} A_{11}^{(\varrho)} &= Q(n) \oint_0^{\infty} \frac{\bar{\nu}' \varepsilon(\bar{\nu}')}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' \quad (7) \\ &= \varepsilon_0 \sqrt{\pi} Q(n) \left\{ e^{-c_1^2} \int_0^{c_1} e^{x^2} dx + \frac{\Gamma_\varrho}{3,33 (\bar{\nu}_0 + \bar{\nu})} \right\}. \end{aligned}$$

Für verdünnte Lösungen wird $Q(n)$ durch Gl. (8) gegeben.

$$Q(n) = \frac{2,303 \cdot 10^3}{\pi^2 N_L} \frac{(1 - gA)(2n^2 + 1)}{n m_{11} \bar{\nu}} \quad (8) \\ \cdot \left\{ \frac{1}{4\pi} - \frac{3N_L A^{(1)} \varrho}{(2n^2 + 1)^2 M_1} \right\}.$$

\oint bedeutet ein Hauptwertintegral. Zur Integration von Gl. (7) wurde die Absorptionsbande durch eine Gauß-Funktion $\varepsilon(\bar{\nu}) = \varepsilon_0 e^{-x^2}$ beschrieben.

$$x = 1,665(\bar{\nu}' - \bar{\nu}_0)/\Gamma_\varrho \quad \text{und} \quad c_1 = 1,665(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})/\Gamma_\varrho.$$

$A^{(1)}$ bzw. M_1 ist die mittlere optische Polarisierbarkeit bzw. das Molekulargewicht des Lösungsmittels. ϱ ist die Dichte der Lösung und ε_0 der molare dekadische Absorptionskoeffizient bei der Wellenzahl des Maximums ($\bar{\nu}_0$) der Bande. Für $1 - gA$ wird ebenfalls $1 - \frac{1}{3}gA_{11}^{(\varrho)}$ gesetzt.

⁷ H. G. KUBALL, Z. Naturforsch. **22a**, 1407 [1967].

⁸ In II, 14 sind die Zahlen 2,330 durch 3,330 zu ersetzen. Die Integration erstreckt sich über die zu untersuchende Bande. Die numerischen Werte für die ${}_mK_2^*$, die Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten sind in cgs-Einheiten angegeben. Außerdem ist in I und II c_1 anstelle von c_1 angegeben worden.

3. Bestimmung aus der Differenz der Brechungsindizes von Lösung und Lösungsmittel (Methode 4)

Mit einem Feldansatz für das Hohlraumfeld nach SCHOLTE und dem Reaktionsfeld nach ONSAGER erhält man für die Refraktion R einer Lösung Gl. (9)⁴.

$$R_2 = \frac{1}{x_2} \left\{ \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)(M_1 + [M_2 - M_1]x_2)}{12\pi n^2 \varrho} \quad (9) \right. \\ \left. - (1 - x_2) R_1 \right\}.$$

x_2 ist der Molenbruch des gelösten Stoffes und R_ϱ ($\varrho = 1$ Lösungsmittel, $\varrho = 2$ gelöster Stoff) wird durch Gl. (10) gegeben.

$$R_\varrho = \frac{N_L}{1 - gA} \left\{ A_{11} m_{11} + A_{22} m_{22} + A_{33} m_{33} \right\}. \quad (10)$$

R_ϱ ist durch m_{11} , m_{22} und m_{33} [Gl. (1a)] noch selbst vom Brechungsindex abhängig und es ist im allgemeinen in Gl. (9) R_1 nicht durch die Refraktion des reinen Lösungsmittels ($R_{1,0}$) zu ersetzen, sondern eine bezüglich der Änderung des Brechungsindex in der Lösung korrigierte Refraktion R_1 . Für verdünnte Lösungen ergibt sich dann^{8a}

$$\begin{aligned} A_{11} + \frac{m_{22}}{m_{11}} A_{22} + \frac{m_{33}}{m_{11}} A_{33} \quad (11) \\ = \frac{(2n^2 + 1) M_1 (1 - gA)}{2\pi N_L n \varrho m_{11} x_2} \{n - n_0 + S(n)x_2\}, \end{aligned}$$

wenn n bzw. n_0 den Brechungsindex der Lösung bzw. des Lösungsmittels darstellt. $S(n)$ liefert einen in isolierten Banden nur wenig mit der Frequenz variierenden Anteil [Gl. (12)].

$$S(n) = \frac{n^2 - 1}{2n} \left[\frac{M_2}{M_1} \frac{1}{1 - x_2} - b \frac{n_0^2 - 1}{n^2 - 1} \right]. \quad (12)$$

Die Größe b ist der Koeffizient der Reihenentwicklung von

$$\frac{(2n_0^2 + 1)n^2 \varrho R_1}{(2n^2 + 1)n_0^2 \varrho_0 R_{1,0}} = 1 + b x_2, \quad (12a)$$

und ϱ bzw. ϱ_0 ist die Dichte der Lösung bzw. des Lösungsmittels. Nachdem $n - n_0$ bei verdünnten

^{8a} Die Messung von $(n - n_0)$ an Rhodamin 6G in Äthylalkohol von AL'Perovich⁹ gibt eine Möglichkeit, Gl. (11) und (14) unabhängig voneinander zu prüfen. Berechnet man

$$\frac{m_{11}}{1 - gA} \left(A_{11}^{(\varrho)} + \frac{m_{22}}{m_{11}} A_{22}^{(\varrho)} + \frac{m_{33}}{m_{11}} A_{33}^{(\varrho)} \right),$$

um von Molekülpараметern unabhängig zu werden, dann ergibt sich nach Gl. (11) für die Amplitude der Polarisierbarkeit $8,5 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$ und nach Gl. (14) $9,3 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$. Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein.

Farbstofflösungen in der Größenordnung von 10^{-5} liegt⁹, kann $S(n)$ einen Beitrag zu A_{11} liefern. Beide Terme können aber auf Grund ihrer Frequenzabhängigkeit unterschieden werden.

Mit Gl. (11) und der Verknüpfung von Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten nach KRAMERS-KRONIG¹⁰ kann eine weitere Methode zur Bestimmung der partiellen Polarisierbarkeit erhalten werden, die im folgenden entwickelt wird.

4. Bestimmung aus der Kramers-Kronig-Relation zwischen der Absorption und dem Brechungsindex (Methode 5)

Die von AL'PEROVICH abgeleitete und experimentell geprüfte Beziehung⁹ zwischen der Differenz der

Brechungsindizes der Lösung und des Lösungsmittels ergibt nach einigen Umformungen

$$n - n_0 = \frac{2,303 \cdot 10^3 \varrho x_2}{2 \pi^2 (M_1 + [M_2 - M_1] x_2)} \quad (13)$$

$$\oint_0^\infty \frac{\varepsilon(\bar{\nu}')}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' + K'_R(\bar{\nu}).$$

$K'_R(\bar{\nu})$ ist, ähnlich wie in Gl. (4), der Beitrag des Restspektrums und ist im Bereich einer isolierten Bande nahezu frequenzunabhängig und für verdünnte Lösungen klein gegenüber dem ersten Term der Gleichung. Mit Gl. (11) und (13) erhält man für den partiellen Beitrag der Bande zur Polarisierbarkeit

$$A_{11}^{(g)} + \frac{m_{22}}{m_{11}} A_{22}^{(g)} + \frac{m_{33}}{m_{11}} A_{33}^{(g)} \cong A_{11}^{(g)} = \frac{2,303 \cdot 10^3 (2n^2 + 1)(1 - gA)}{4\pi^3 N_L n m_{11}} \oint_0^\infty \frac{\varepsilon(\bar{\nu}')}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' \quad (14)$$

$$= \frac{2,303 \cdot 10^3 (2n^2 + 1)(1 - gA) \varepsilon_0 V\pi}{4\pi^3 N_L n m_{11} \bar{\nu}} \left\{ e^{-c_1^2} \int_0^{c_1} e^{x^2} dx - \frac{I_g}{3,330(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu})} \right\}.$$

Zur Integration wurde die Absorptionsbande wieder durch eine Gauß-Funktion beschrieben. Hat die Bande ihr Übergangsmoment in Richtung der Komponente der Polarisierbarkeit $A_{11}^{(g)}$, dann ist $A_{22}^{(g)}$ und $A_{33}^{(g)}$ wieder gegenüber $A_{11}^{(g)}$ vernachlässigbar und für $1 - gA$ kann $1 - \frac{1}{3}gA_{11}^{(g)}$ geschrieben werden.

Die Integrale der Gl. (13) und (14) unterscheiden sich gegenüber dem Integral der Gl. (7) um den Faktor $\bar{\nu}'$. Dieser Unterschied, der auf die verschiedenen Ausgangsgleichungen bei der Kramers-Kronig-Transformation zurückzuführen ist, ist bei der numerischen Auswertung unwesentlich. Die Kurven aus den Integralen sind um den kleinen Wert $2I_g/3,330(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu})$ gegeneinander verschoben. Die Änderung der Amplitude der Polarisierbarkeit beträgt ca. 1–2%.

Diskussion

Die Methoden 1, 2 und 3 sind aus der Theorie des Kerr-Effekts entwickelt und gelten in der angegebenen Form nur für Dipolmoleküle, während die auf die Theorie des Brechungsindex zurückgehenden Methoden diese Einschränkung nicht enthalten. Im

Gegensatz zu den Methoden 1 und 4, die die gesamte Polarisierbarkeit A des Moleküls enthalten, ergeben 2, 3 und 5 den partiellen Beitrag der untersuchten Bande zur Polarisierbarkeit $A^{(g)}$. A und $A^{(g)}$ unterscheiden sich bei isolierten Banden durch einen wenig von der Wellenzahl abhängigen Beitrag des Restspektrums, der auf Grund der verschiedenen Ausgangspunkte für die Gleichungen und die verschiedenen Näherungen verschieden sein kann. Außerdem wird bei den Methoden 1, 2 und 3, ähnlich wie in 1 dargestellt, ein Ausdruck

$$A_{11} - f_1(A_{22}, A_{33})$$

erhalten, während bei 4 und 5 sich ein Ausdruck der Form $A_{11} + 2f_1(A_{22}, A_{33})$ ergibt. $f_1(A_{11}, A_{22})$ ist eine lineare Funktion von A_{22} und A_{33} . Die Methoden 1, 2, 3 und 4, 5 können aber nur dann gleiche Ergebnisse liefern, wenn $f_1(A_{11}, A_{22})$ bzw. A_{22} und A_{33} gegenüber A_{11} innerhalb der Genauigkeit der Methoden vernachlässigbar ist.

Ein Vergleich der nach den Methoden 1, 2, 3 und 5 erhaltenen optischen Polarisierbarkeiten (Tab. 1; Abb. 1 bis 3) zeigt eine Übereinstimmung aller Methoden innerhalb von ca. 10–20%. Die sich in den

⁹ L. I. AL'PEROVICH, Opt. Spectry **13**, 506 [1962]; **14**, 398 400 [1963].

¹⁰ L. D. LANDAU u. E. M. LIFSHITZ, Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon Press, London 1960.

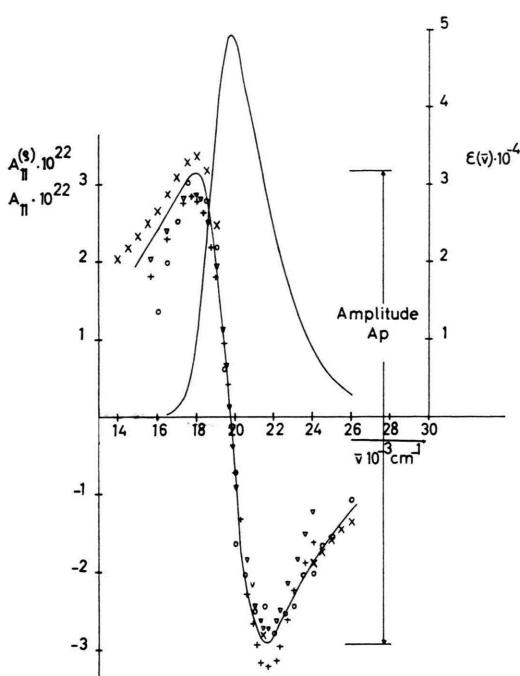


Abb. 1. Optische Polarisierbarkeit und Absorptionsspektrum von I (in Benzol). Methode 1 ○○○; 2 ×××; 3 △△△;
5 +++; Mittlere Amplitude $6,1 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$.

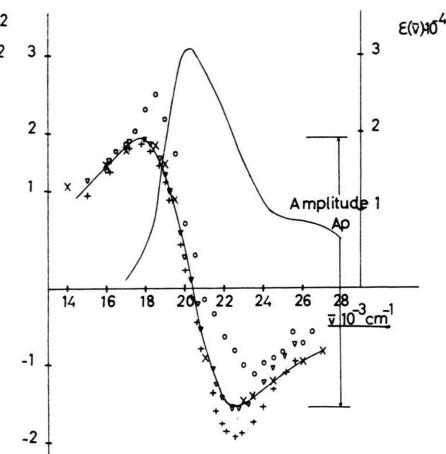


Abb. 2. Optische Polarisierbarkeit und Absorptionsspektrum von II (in Benzol). Methode 1 ○○○; 2 ×××; 3 △△△;
5 +++; Mittlere Amplitude $3,6 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$.
(Linke Ordinate 1 ≡ 1,25.)

Meßpunkten andeutenden systematischen Verschiebungen könnten eine Folge der Beiträge des Restspektrums sein. Die Abweichungen liegen aber in der Größenordnung der experimentellen Fehler. Damit muß die optische Polarisierbarkeit im Bereich der Absorptionsbande bei diesen Verbindungen praktisch durch den Beitrag dieser Bande bestimmt werden. Außerdem muß in allen Verbindungen A_{22} und A_{33} klein gegenüber A_{11} sein und die größte Polarisierbarkeit in Richtung des Übergangsmoments liegen.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse der Methoden 3 und 5 wird die Größenordnung der Komponenten A_{22} und A_{33} auf höchstens 10–20%, bezogen auf das Maximum der Polarisierbarkeit, abgeschätzt. Sie liegen damit in einer Größenordnung, die einer optischen Polarisierbarkeit außerhalb der Absorptionsbande entspricht. Im Bereich der Halbwertsbreite der Absorptionsbande ist die optische Polarisierbarkeit um eine Größenordnung größer als die statische Polarisierbarkeit. Nachdem die optische Polarisierbarkeit nur langsam nach dem absorptionsfreien Gebiet abfällt, ist die näherungsweise Gleichsetzung von optischer und statischer Polarisierbarkeit nur zulässig, wenn die Messungen einige Halbwertsbreiten vom Absorptionsmaximum entfernt ausgeführt werden.

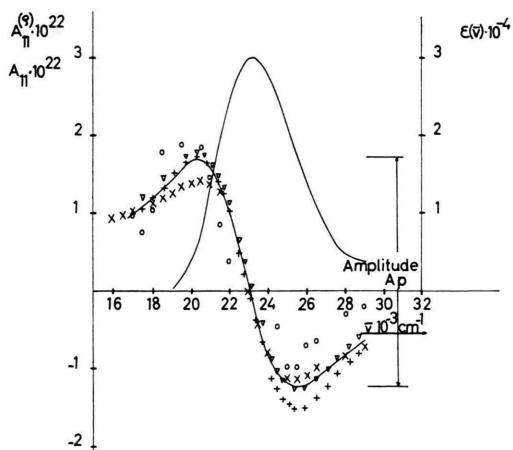


Abb. 3. Optische Polarisierbarkeit und Absorptionsspektrum von III (in Benzol). Methode 1 ○○○; 2 ×××;
3 △△△; 5 +++; Mittlere Amplitude $2,9 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$.

¹¹ Die numerischen Daten zur Berechnung der Polarisierbarkeiten sind der vorangegangenen Mitteilung entnommen.¹

¹² S. HÜNING, G. BERNHARD, W. LIPTAY u. W. BRENNINGER, Liebigs Ann. Chem. **690**, 9 [1965].

	Methode	1	2	3	5	Mittelwert
	(I) ¹²	6,3	6,2	5,8	6,1	6,1
	(II) ¹²	3,6	3,4	3,5	3,8	3,6
trans-4-Dimethylamino-4'-nitro-stilben	(III)	2,9	2,6	3,0	3,3	2,9

Tab. 1¹¹. Amplituden der optischen Polarisierbarkeit nach den verschiedenen Methoden (10^{22} cm^3).

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