

Über das Elektronenspektrum von Fluorenon

Beobachtung einer durch ein elektrisches Feld induzierten Absorptionsbande *

W. LIPTAY **, H. WEISENBERGER, F. TIEMANN, W. EBERLEIN und G. KONOPKA

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

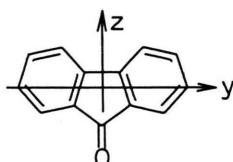
(Z. Naturforsch. 23 a, 377—393 [1968]; eingegangen am 20. Oktober 1967)

Aus der anisotropen Fluoreszenz und aus elektrooptischen Absorptionsmessungen konnten die Übergangsmomentrichtungen der Absorptionsbanden des Fluorenons eindeutig bestimmt und die Veränderungen des Dipolmoments beim Anregungsprozeß für drei Banden ermittelt werden. Die elektrooptischen Absorptionsmessungen zeigten weiterhin, daß die Übergangsmomente der Banden bei $23\ 000\text{ cm}^{-1}$ und bei $39\ 000\text{ cm}^{-1}$ nur wenig durch ein elektrisches Feld beeinflußt werden; das Übergangsmoment der Bande bei $31\ 000\text{ cm}^{-1}$ nimmt dagegen in einem äußeren elektrischen Feld stark zu.

Nach diesen Ergebnissen war zu erwarten, daß die Intensität der Absorptionsbande bei $31\ 000\text{ cm}^{-1}$ stark lösungsmittelabhängig ist, die Wellenzahl des Absorptionsmaximums aber nur um einige 100 cm^{-1} verschoben wird. Durch entsprechende experimentelle Untersuchungen konnte dies bestätigt werden. Die Absorptionsbande bei $31\ 000\text{ cm}^{-1}$ ist im Gaszustand verschwunden, also ist der Übergang im freien Molekül mindestens näherungsweise zufällig verboten. Die in Lösungen beobachtbare Intensität (bis $\epsilon > 1300$) wird nur durch die Störung des Moleküls durch dessen Reaktionsfeld verursacht; es handelt sich also um eine durch ein elektrisches Feld induzierte Absorptionsbande. Durch die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage und der Intensität der Absorptionsbande werden früher veröffentlichte theoretische Untersuchungen bestätigt.

In geeigneten Wasserstoffbrückenassoziaten des Fluorenons, z. B. mit Hexafluorisopropanol, wird die Bande bei $31\ 000\text{ cm}^{-1}$ noch stärker rotverschoben und die Intensität weiter erhöht ($\epsilon = 2640$). Die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei $23\ 000$ bis $28\ 000\text{ cm}^{-1}$ wird dagegen stark blauverschoben und kann nicht mehr beobachtet werden. Dies erlaubt eine getrennte Bestimmung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande bei ca. $23\ 000\text{ cm}^{-1}$, die im nichtwasserstoffverbrückten Fluorenon von der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande überlagert ist.

Die Geometrie des Fluorenon ist nicht genau bekannt, jedoch kann angenommen werden, daß das Molekül die Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} besitzt. Die z -Achse sei parallel zur zweizähligen Drehachse gewählt, die y -Achse in der Molekülebene und die x -Achse senkrecht dazu¹:



Für $\pi \rightarrow \pi^*$ -Singulettübergänge kann das Übergangsmoment parallel zur y - oder z -Achse, für $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge auch parallel zur x -Achse liegen.

Fluorenon besitzt eine wenig intensive, strukturierte Absorptionsbande im Bereich von $23\ 000$ bis $30\ 000\text{ cm}^{-1}$ (ϵ bis 300) (vgl. Abb. 1). An dieses Bandensystem schließt sich ein intensiveres System von $30\ 000$ bis $37\ 000\text{ cm}^{-1}$ an (ϵ bis 4000). Bei

$39\ 000\text{ cm}^{-1}$ folgt eine sehr intensive Bande ($\epsilon = 138\ 000$). Die Fluoreszenzbande bei $17\ 000$ bis $23\ 000\text{ cm}^{-1}$ liegt nahezu spiegelbildlich zur schwachen Absorptionsbande.

Die Untersuchung der anisotropen Fluoreszenz zeigt, daß jedes Bandensystem aus Banden mit verschiedenen Übergangsmomentrichtungen zusammengesetzt ist. Insbesondere ergibt sich, daß die Absorption im ersten Anstieg (bei etwa $23\ 000\text{ cm}^{-1}$), die erste Bande des intensiveren Systems (bei etwa $30\ 500$ bis $31\ 000\text{ cm}^{-1}$) und die intensive Bande (bei $39\ 000\text{ cm}^{-1}$) die gleiche Übergangsmomentrichtung haben und diese Banden nur wenig durch Banden mit anderen Übergangsmomentrichtungen überlagert sind.

Daher war zu erwarten, daß in diesen Bereichen elektrooptische Absorptionsmessungen zu auswertbaren Ergebnissen führen sollten. Die Untersuchungen ergaben im Bereich bei $23\ 000\text{ cm}^{-1}$ und bei $39\ 000\text{ cm}^{-1}$ ein Übergangsmoment senkrecht zur

*VI. Mitteilung: Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein elektrisches Feld.

** Neue Adresse: Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz.

¹ J. Chem. Phys. 23, 1997 [1955].



z-Achse. Da die intensive Bande bei 39000 cm^{-1} sicher einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen ist, muß das Übergangsmoment dieser Bande und damit auch der Banden bei 23000 und 31000 cm^{-1} parallel zur *y*-Achse liegen. Die elektrooptischen Absorptionsmessungen ergaben weiterhin eine nur kleine Beeinflussung des Übergangsmoments der Banden bei 23000 und 39000 cm^{-1} durch ein äußeres elektrisches Feld; das Übergangsmoment der Bande bei 31000 cm^{-1} wird dagegen durch ein äußeres elektrisches Feld stark beeinflußt, und zwar beobachtet man bei zunehmender Feldstärke ein Anwachsen des Übergangsmoments.

Das Dipolmoment von Fluoren ist nach den ausgeführten dielektrischen Untersuchungen im Grundzustand etwa 3,1 Debye. Nach den elektrooptischen Messungen nimmt das Dipolmoment bei einer Anregung im Bereich 23000 cm^{-1} um etwa 2,2 Debye, bei einer Anregung in der Bande bei 31000 cm^{-1} um 1,3 Debye und bei einer Anregung bei 39000 cm^{-1} um 0,6 Debye zu.

Das Dipolmoment eines gelösten Moleküls bewirkt eine Polarisation des umgebenden Lösungsmittels, wodurch ein Reaktionsfeld am Ort des gelösten Moleküls verursacht wird. Die Stärke des Reaktionsfelds hängt von der Dielektrizitätskonstante ϵ_{DK} und vom Brechungsindex n der Lösung ab, so daß das Reaktionsfeld lösungsmittelabhängig ist. Das Reaktionsfeld wirkt auf das gelöste Molekül wie ein äußeres Feld. Wegen der starken Feldabhängigkeit des Übergangsmoments sollte daher eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität der Bande bei 31000 cm^{-1} zu beobachten sein und wegen der Zunahme des Dipolmoments beim Anregungsprozeß eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums. Diese Effekte konnten durch die in Abschnitt IV und V geschilderten Untersuchungen bestätigt werden. Es zeigte sich, daß die Bande bei 31000 cm^{-1} im freien Molekül zufällig mindestens nahezu verboten ist; die in Lösungen beobachtete Intensität (ϵ bis 1320) wird nur durch eine Störung des Moleküls durch sein Reaktionsfeld bewirkt. Dieses dürfte die erste Beobachtung einer feldinduzierten Absorptionsbande an einem größeren Molekül sein.

Die wenig intensive Bande bei 23000 bis 30000 cm^{-1} soll nach Untersuchungen von KUBOYAMA²

² A. KUBOYAMA, Bull. Chem. Soc. Japan **37**, 1540 [1964].

³ K. YOSHIHARA u. D. R. KEARNS, J. Chem. Phys. **45**, 1991 [1966].

⁴ H. WILLE, Optik **9**, 24 [1952].

und YOSHIHARA und KEARNS³ durch eine Überlagerung einer $\pi \rightarrow \pi^*$ - und einer $n \rightarrow \pi^*$ -Bande zu stande kommen. In diesem Fall sollte durch geeignete Wasserstoffbrücken-Donatoren die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande stark blauverschoben, die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande dagegen nur wenig beeinflußt werden. In Hexafluorisopropanol wurde ein Wasserstoffbrücken-Donator gefunden, der dafür geeignet war und eine Separierung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande von der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande ermöglichte.

I. Experimentelle Einzelheiten

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer Zeiss PMQ II vermessen. Das Fluoreszenzspektrum wurde mit einer üblichen Anordnung unter Verwendung je eines Doppelmonochromators MM 12 der Firma Zeiss im Anregungs- und Emissionsstrahlgang bestimmt. Der Anisotropiegrad der Fluoreszenz wurde mit einer Apparatur ermittelt, die im Prinzip von WILLE⁴ angegeben und schon früher ausführlicher beschrieben worden war⁵. In Abänderung der angegebenen Meßanordnung war der Winkel zwischen Anregungs- und Emissionsstrahlgang nur etwa 30° , im Anregungsstrahlgang wurde ein Monochromator der Firma Bausch und Lomb (250 mm Brennweite) und im Emissionsstrahlgang ein Monochromator Zeiss M 4 Q III verwendet. Über die Apparatur zur Bestimmung der elektrooptischen Absorptionseffekte wurde kürzlich berichtet⁶.

Fluoren von der Firma Flucka wurde mehrfach umkristallisiert (Äthanol-Wasser, Äthanol, Benzol-Cyclohexan), über basischem Al_2O_3 (Woelm) chromatographiert und im Hochvakuum sublimiert. $\text{Fp.}: 84-85^\circ\text{C}$.

Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden gereinigt. Hexafluorisopropanol wurde uns freundlicherweise von Dr. MIDDLETON, E. I. Du Pont de Nemours and Co., Wilmington, USA, zur Verfügung gestellt.

II. Die anisotrope Fluoreszenz von Fluoren

Die langwellige Absorptionsbande des Fluoren ($23000-30000\text{ cm}^{-1}$) wurde auf Grund ihrer Lage und ihrer relativ geringen Intensität lange Zeit einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet. KUBOYAMA² ordnete diese Bande auf Grund der Lösungsmittelabhängigkeit, des Substituenteneinflusses und einfacher theoretischer Berechnungen einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung zu, möglicherweise überlagert durch eine schwächere $n \rightarrow \pi^*$ -Bande. Diese Zuordnung wurde von YOSHIHARA und KEARNS³ durch Vergleich des Spektrums mit dem des Oxims weiter gesichert. Die

⁵ J. CZEKALLA, W. LIPTAY u. E. DÖLLEFELD, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 80 [1964].

⁶ W. LIPTAY, W. EBERLEIN, H. WEIDENBERG u. O. ELFLEIN, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 548 [1967].

Emission von Fluorennon erfolgt aus dem ersten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Singulett-Anregungszustand, was durch die Bestimmung der Lebensdauer durch KELLOGG⁷ ($\tau \approx 2 \cdot 10^{-8}$ sec), die Lage der Wellenzahl der Emission relativ zu der der Absorption und die anisotrope Emission sichergestellt ist. Demnach ist die Emission des Fluorennon als Fluoreszenz zu klassifizieren, was längere Zeit unklar war⁸.

Über die anisotrope Fluoreszenz von Fluorennon wurde erstmals von DÖRR und DEHLER⁹ berichtet. Das von uns aufgenommene und in Abb. 1 zusammen mit dem Absorptions- und Emissionsspektrum dargestellte Fluoreszenzanisotropiegradspektrum stimmt weitgehend mit den älteren Spektren überein (Abb. 1 siehe S. 382).

Das Anisotropiegradspektrum $R_f(\tilde{\nu}_a)$ bei konstanter Fluoreszenzwellenzahl ($\tilde{\nu}_f = 19250 \text{ cm}^{-1}$, Halbwertsbreite der Fluoreszenz $\Delta\tilde{\nu}_f = 1500$ bis 3000 cm^{-1} , Halbwertsbreite der Anregung $\Delta\tilde{\nu}_a = 100 \text{ cm}^{-1}$) zeigt im Bereich des ersten Anstiegs der Absorptionsbande einen maximalen Wert; nach den elektrooptischen Messungen muß das Übergangsmoment der Bande senkrecht zur z -Achse liegen, und wegen der Übereinstimmung des Anisotropiegrads mit dem der Bande⁹ bei 39000 cm^{-1} muß das Übergangsmoment parallel zur y -Achse liegen. Der erste Anstieg ist einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung $A_1 \rightarrow B_2$ zuzuordnen. Der anschließende Bereich der wenig intensiven Bande zeigt eine starke Strukturierung des

Anisotropiegrads. Aus den Absorptions- und Anisotropiegradspektren können zwei Serien von Linien separiert werden, die in der Tab. 1 dargestellt sind; die eingeklammerten Werte können nur in anderen Lösungsmitteln, z. B. in Heptan (vgl. Tab. 4) und im Anisotropiegradspektrum erkannt werden. Der Abstand der Linien in den Serien ist etwa 1200 cm^{-1} . Diese Wellenzahl dürfte der Anregung der CO-Streckschwingung im $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungszustand entsprechen, wie sie auch in anderen Ketonen beobachtet wurde¹⁰. Der Abstand zwischen den zwei Serien ist etwa 600 cm^{-1} . Der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungszustand gehört wahrscheinlich zur irreduziblen Darstellung A_2 der Punktgruppe¹¹ C_{2v} ; für die Elektronenanregung $A_1 \rightarrow A_2$ ist das elektrische Dipolübergangsmoment Null, die Anregung ohne geeignete Schwingungskopplung ist in elektrischer Dipolnäherung verboten. Mit den Banden der intensiven Serie wird eine Anregung der Kippschwingung des Ketosauerstoffs senkrecht zur Molekülebene (Darstellung b_1) und eine null- bis fünffache Anregung der CO-Streckschwingung (Darstellung a_1) gekoppelt sein^{10,11}. Die korrespondierenden Anregungszustände gehören zur Darstellung B_2 , das Übergangsmoment ist parallel zur y -Achse in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die Übergangsmomentrichtungen der Banden der wenig intensiven Serie sind nach den Anisotropiegradmessungen senkrecht zur y -Achse; nach den elektrooptischen Messungen ist die Richtung parallel zur z -Achse wahrscheinlicher als parallel zur x -Achse. Demnach wäre eine Kopplung mit einer Anregung einer Schwingung der Darstellung a_2 zu erwarten. Möglicherweise handelt es sich aber um mehrere eng benachbarte Übergänge zu Schwingungszuständen verschiedener irreduzibler Darstellungen ähnlich dem Spektrum des $\text{CO}(\text{CN})_2$ ¹⁰. Die Zuordnung der in Tab. 1 aufgeführten Schwingungsbanden zum $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang wird weiterhin durch die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage der Banden (Abschnitt IV) und durch die Veränderung der Banden im Wasserstoffbrückenassoziat (Abschnitt VI) gestützt.

Der Anisotropiegrad im Bereich der Schwingungsbande bei 30800 cm^{-1} ist maximal, das Übergangs-

Maxima der Banden mit Übergangsmoment:

a) senkrecht b) parallel
zur y -Achse

cm ⁻¹ (23 200)	cm ⁻¹ 23 800
(24 400)	25 000
(25 600)	26 200
(26 800)	27 400
(28 000)	28 600
	29 800

Tab. 1. Banden im Bereich 23000 bis 28000 cm⁻¹ ($n \rightarrow \pi^*$ -Bande).

⁷ Fußnote in Veröffentlichung³.

⁸ Die von KEARNS³ beschriebene anomale Phosphoreszenz mit einem Maximum bei 21900 cm^{-1} konnte von uns nicht beobachtet werden.

⁹ F. DÖRR u. J. DEHLER, Tetrahedron Letters 189, 2155 [1965].

¹⁰ J. PROCHOROW, A. TRAMER u. K. L. WIERZCHOWSKI, J. Mol. Spectr. **19**, 45 [1966].

¹¹ J. A. POPLE u. J. W. SIDMAN, J. Chem. Phys. **27**, 1270 [1957].

moment ist parallel zur y -Achse. Im anschließenden Bereich ist nur für die Bande bei $33\,800\text{ cm}^{-1}$ die Übergangsmomentrichtung parallel zur z -Achse gesichert. Die gleiche Richtung dürfte auch das Übergangsmoment der Banden bei $31\,400$ bis $32\,200\text{ cm}^{-1}$ besitzen. Die Banden dieses Absorptionsgebiets ($31\,000$ bis $37\,000\text{ cm}^{-1}$) kommen durch eine Überlagerung eng benachbarter Schwingungsbanden von mindestens zwei Elektronenanregungszuständen zu stande, was an den verschiedenen Schultern und an den starken Abweichungen von einem symmetrischen Verlauf der Absorptionsbanden zu erkennen ist. Die Banden besitzen verschiedene Übergangsmomentrichtungen, so daß das Anisotropiegradspektrum stark strukturiert ist. Der 0-0-Übergang der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenanregung $A_1 \rightarrow B_2$ (Übergangsmoment parallel zur y -Achse) liegt in Di-n-propyläther-Isopentan (bei -196°C) bei $30\,800\text{ cm}^{-1}$, der 0-0-Übergang der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung $A_1 \rightarrow A_1$ (Übergangsmoment parallel zur z -Achse) bei $31\,400\text{ cm}^{-1}$. Eine Zuordnung der Schwingungsbanden ist nicht gelungen.

Der Anisotropiegrad bei $39\,000\text{ cm}^{-1}$ ist wieder maximal⁹, das Übergangsmoment der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenbande $A_1 \rightarrow B_2$ ist parallel zur y -Achse.

Die aus dem Anisotropiegrad der Fluoreszenz und aus elektrooptischen Absorptionsmessungen erhaltenen Übergangsmomentrichtungen stehen in Übereinstimmung mit dichroitischen Absorptionsmessungen an Fluoren, gelöst in gestreckten Folien¹².

Der Anisotropiegrad $R_f(\tilde{\nu}_f)$ der Fluoreszenz bei konstanter Anregungswellenzahl ($\tilde{\nu}_a = 30\,600\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_a = 500\text{ cm}^{-1}$) und variabler Fluoreszenzwellenzahl ($\Delta\tilde{\nu}_f = 200$ bis 1000 cm^{-1}) zeigte, daß auch an der Fluoreszenzschwingungsbanden mit Übergangsmomenten sowohl in y - als auch in z -Richtung beteiligt sind. Der wesentliche Anteil der Intensität wird durch Übergangsmomente mit y -Richtung verursacht.

III. Elektrooptische Absorptionsmessungen und dielektrische Untersuchungen

Die anisotrope Fluoreszenz ermöglichte bei Molekülen mit geeigneter Symmetrie die Bestimmung

der relativen Übergangsmomentrichtungen. Für die Absolutbestimmung der Übergangsmomentrichtung muß die Richtung mindestens einer der Banden nach einer anderen Methode ermittelt werden¹³. Wir verwendeten dazu die Methode der Beeinflussung der optischen Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld^{14, 15}.

Für die Größe der elektrooptischen Absorptionseffekte ist das effektiv am Molekül wirksame Feld \mathbf{F}_e maßgebend. Dieses Feld muß in geeigneter Weise approximiert werden. Es kann als Summe des Hohlraumfelds \mathbf{F}_h und des Reaktionsfelds \mathbf{F}_{Rg} dargestellt werden^{15, 16}

$$\mathbf{F}_e = \mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Rg} \quad (1)$$

$$\text{mit} \quad \mathbf{F}_h = \mathbf{f}_e \mathbf{F}_a \quad (2)$$

$$\text{und} \quad \mathbf{F}_{Rg} = \mathbf{f} \boldsymbol{\mu}_g' \quad (3)$$

\mathbf{F}_a ist das äußere Feld, $\boldsymbol{\mu}_g'$ das gesamte elektrische Dipolmoment (permanentes plus induziertes Moment) des gelösten Moleküls im Elektronengrundzustand.

Unter der Annahme eines gelösten Moleküls in einem kugelförmigen Hohlraum mit Radius a in einem isotropen homogenen dielektrischen Kontinuum mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_{DK} wird

$$\mathbf{f}_e = f_e = \frac{3 \epsilon_{DK}}{2 \epsilon_{DK} + 1} \cdot \quad (4)$$

Wird weiterhin der elektrische Dipol des gelösten Moleküls durch einen Punktdipol im Zentrum der Kugel approximiert, dann folgt

$$\mathbf{f} = f = \frac{2}{a^3} \frac{\epsilon_{DK} - 1}{2 \epsilon_{DK} + 1} \cdot \quad (5)$$

Unter der Annahme eines ellipsoidförmigen Hohlraums mit den Achsen $2a_x, 2a_y, 2a_z$ sind die Größen \mathbf{f}_e und \mathbf{f} Tensoren. In Hauptachsendarstellung werden die Diagonalelemente ($i = x, y, z$)^{16, 17}

$$f_{ei} = \frac{\epsilon_{DK}}{\epsilon_{DK} - n_i(\epsilon_{DK} - 1)}, \quad (6)$$

$$f_i = \frac{3}{a_x a_y a_z} \frac{n_i(1 - n_i)(\epsilon_{DK} - 1)}{(1 - n_i)\epsilon_{DK} + n_i} \quad (7)$$

mit

$$n_i = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^{\infty} \frac{ds}{(s + a_i^2) \{(s + a_x^2)(s + a_y^2)(s + a_z^2)\}^{\frac{1}{2}}} \cdot \quad (8)$$

¹² B. P. HAVE, L. H. HANSEN u. P. SWANSTRÖM, Vortrag: 8. Europäischer Kongreß über Molekülspektroskopie, Kopenhagen, August 1965.

¹³ F. DÖRR, Angew. Chem. **78**, 457 [1966].

¹⁴ W. LIPTAY, Ž. Naturforschg. **20a**, 272 [1965].

¹⁵ W. LIPTAY, Modern Quantum Chemistry, Vol. III, 45, Academic Press, New York 1965.

¹⁶ C. J. F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarisation. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1952.

¹⁷ TH. G. SCHOLTE, Rec. Trav. Chim. **70**, 50 [1951].

Mit der verwendeten Apparatur⁶ zur Bestimmung der elektrooptischen Effekte kann die relative Veränderung q_χ der Intensität eines die Lösung durchstrahlenden Lichtes gemessen werden:

$$q_\chi = \frac{I_{\chi, F_a} - I_{\chi, F_a=0}}{I_{\chi, F_a=0}}. \quad (9)$$

I_{χ, F_a} ist die Intensität des aus der Lösung austretenden Lichtes, wenn sich die Lösung in einem homogenen elektrischen Feld F_a befindet und senkrecht zur Feldrichtung mit linear polarisiertem Licht der Polarisationsrichtung χ relativ zur Feldrichtung durchstrahlt wird; $I_{\chi, F_a=0}$ ist die gleiche Größe ohne äußeres Feld. Unter Verwendung von q_χ kann eine Größe L'_χ definiert werden¹⁴:

$$L'_\chi(\tilde{\nu}_a) = -\frac{q_\chi(\tilde{\nu}_a)}{2,303 \cdot D'(\tilde{\nu}_a) F_a^2}. \quad (10)$$

$D'(\tilde{\nu}_a)$ ist die Extinktion der Lösung bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ ohne äußeres Feld.

Nach einer vorhergegangenen Arbeit gilt für eine isolierte Absorptionsbande¹⁴

$$L'_\chi(\tilde{\nu}_a) = A_\chi + \frac{1}{15 \hbar c} \left(\frac{d \ln \epsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a} B_\chi + \frac{1}{30 \hbar^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \epsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \epsilon / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} \right] C_\chi \quad (11)$$

mit

$$A_\chi = \frac{1}{3} D + \frac{1}{30} (3 \cos^2 \chi - 1) E, \quad (12)$$

$$B_\chi = 5 F + (3 \cos^2 \chi - 1) G, \quad (13)$$

$$C_\chi = 5 H + (3 \cos^2 \chi - 1) I, \quad (14)$$

$$D = \beta \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \mathbf{f}_e^2 \mu + \{f_e^2 S^{(1)}\}, \quad (15)$$

$$E = \beta^2 [3(\tilde{\mathbf{m}} \mathbf{f}_e \mu)^2 - \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \mu] + 3\beta(\mathbf{f}_e^2 \alpha)_m - \beta \text{Sp}(\mathbf{f}_e^2 \alpha) - \beta(2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \mathbf{f}_e^2 \mu \quad (16)$$

$$- 2\{f_e^2 S^{(1)}\} + 3\{f_e^2 S^{(2)}\},$$

$$F = \beta \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu + \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu, \quad (17)$$

$$G = \beta [3(\tilde{\mathbf{m}} \mathbf{f}_e \mu)(\tilde{\mathbf{m}} \mathbf{f}_e \Delta \mu) - \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu] - \frac{1}{2}(2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu, \quad (18)$$

$$H = \Delta \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu, \quad (19)$$

$$I = 3(\tilde{\mathbf{m}} \mathbf{f}_e \Delta \mu)^2 - \Delta \mu \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu. \quad (20)$$

ϵ ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient der gelösten Moleküle ohne äußeres Feld. \mathbf{m} ist ein Einheitsvektor in Richtung des Übergangsmoments der betrachteten Absorptionsbande. β ist $1/k T$ mit k der Boltzmann-Konstanten und T der absoluten Temperatur; \hbar ist die Plancksche Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit. Die von der Verände-

rung der Polarisierbarkeit $\Delta \alpha$ abhängigen Glieder wurden vernachlässigt¹⁸.

Weiterhin ist

$$\mu = (1 - f \alpha_g)^{-1} \mu_g, \quad (21)$$

$$\Delta \mu = (1 - f \alpha_g)^{-1} (\mu_a - \mu_g), \quad (22)$$

$$\alpha = (1 - f \alpha_g)^{-1} \alpha_g, \quad (23)$$

$$\mathbf{R}^{(1)} = (1 - f \alpha_g)^{-1} \mathbf{R}_0^{(1)}, \quad (24)$$

$$\mathbf{R}^{(2)} = (1 - f \alpha_g)^{-1} \mathbf{R}_0^{(2)}. \quad (25)$$

μ_g und μ_a sind die permanenten elektrischen Dipolmomente des gelösten Moleküls im Grund- bzw. im jeweiligen Elektronenanregungszustand. α_g ist der Polarisierbarkeitstensor. Die Vektoren $\mathbf{R}_0^{(1)}$ und $\mathbf{R}_0^{(2)}$ beschreiben die Beeinflussung des Übergangsmoments durch ein äußeres elektrisches Feld in erster Ordnung und die Skalare $\{f_e^2 S^{(1)}\}$ und $\{f_e^2 S^{(2)}\}$ in zweiter Ordnung. In ausreichender Näherung gilt

$$\{f_e^2 S^{(1)}\} = f_{ez}^2 (1 - f \alpha_g)_z^{-2} S_0^{(1)}, \quad (26)$$

$$\{f_e^2 S^{(2)}\} = f_{ez}^2 (1 - f \alpha_g)_z^{-2} S_0^{(2)}. \quad (27)$$

Aus der Wellenzahl($\tilde{\nu}_a$)- und Winkel(χ)-Abhängigkeit von L'_χ können in günstigen Fällen die Größen D bis G (und gelegentlich auch H und I) ermittelt werden¹⁴. Die weitere Auswertung kann bei Molekülen mit geeigneter Symmetrie die Bestimmung insbesondere von \mathbf{m} , der Übergangsmomentrichtung der Absorptionsbande, $\Delta \mu$ und damit nach Gl. (22) der Dipolmomentänderung beim Anregungsprozeß und von $R_{0\mu}^{(1)}$, $R_{0\mu}^{(2)}$, den Komponenten der Vektoren $\mathbf{R}_0^{(1)}$ und $\mathbf{R}_0^{(2)}$ in Richtung des Dipolmoments, ermöglichen.

In vielen Fällen sind in Gl. (16) die von α , R und S abhängigen Glieder klein gegenüber dem ersten Glied. Dann kann bei Molekülen mit geeigneter Symmetrie aus E der Wert von $\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \mu$ erhalten werden. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante verdünnter Lösungen kann $\mu \mathbf{f}_e \mu$ ermittelt werden [Gl. (28)]. Die Kombination beider Resultate sollte bei hinreichender Meßgenauigkeit eine experimentelle Ermittlung von $f_{e\mu}$, der Komponente des auf Hauptachsen transformierten Tensors \mathbf{f}_e in Richtung des Dipolmoments, ermöglichen und damit zur Beseitigung modellmäßiger Unsicherheit beitragen.

Unter den gleichen Modellvorstellungen, die den Gleichungen zur Beschreibung der elektrooptischen

¹⁸ Die Produkte $\tilde{\mathbf{m}} \mathbf{f}_e \mu$ usw. sind die skalaren Produkte z. B. der Vektoren \mathbf{m} und μ und des Tensors \mathbf{f}_e .

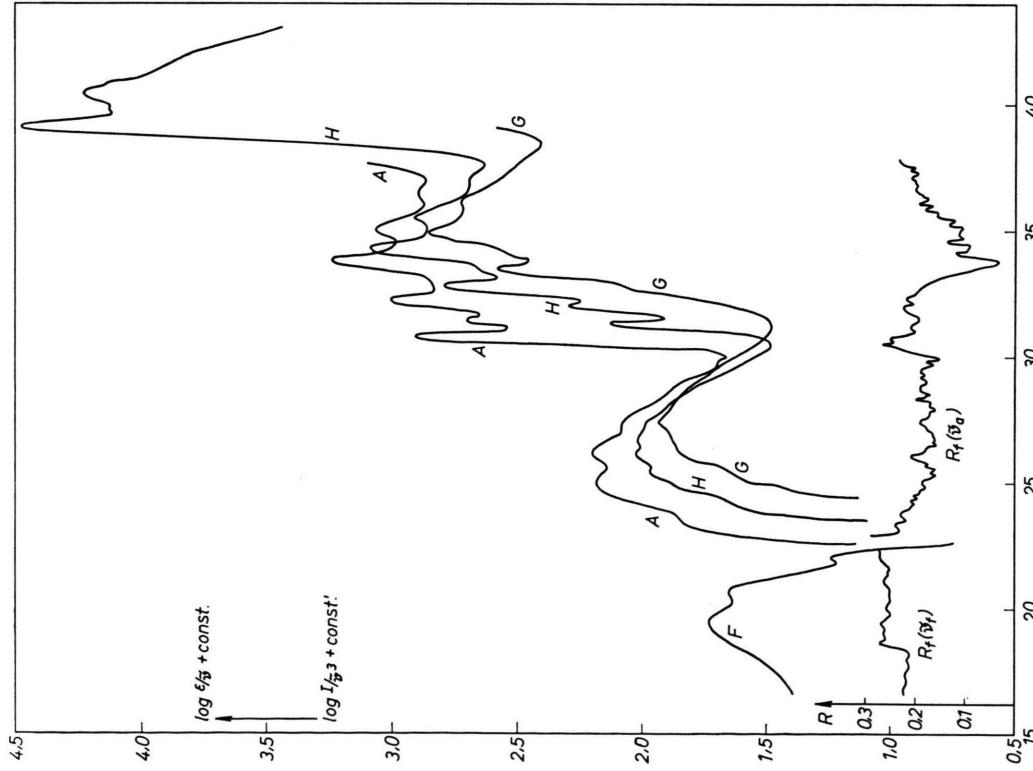
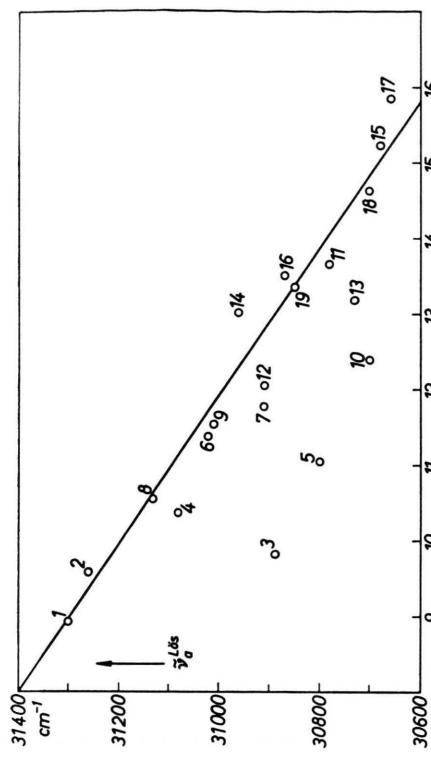
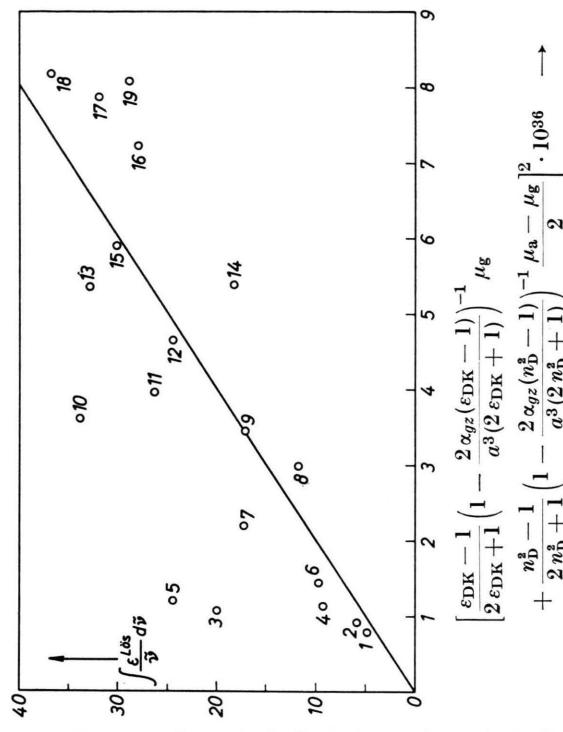


Abb. 1. Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Fluorenonens.
 A: Absorption in Di-n-propyläther-Isopten (4:1) bei -196°C (const = 4.11). H: Absorption in n-Heptan bei 20°C (const = 4).
 G: Absorption im Gaszustand bei 220°C (const = 4). F: Fluoreszenz in Di-n-propyläther-Isopten (4:1) bei -196°C . $R_f(\tilde{\nu}_a)$: Anisotropiegrad der Fluoreszenz bei konstanter Fluoreszenzwellenzahl $\tilde{\nu}_a = 19250 \text{ cm}^{-1}$ (Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_f = 1500$ bis 3000 cm^{-1}) und variabler Anregungswellenzahl $\tilde{\nu}_a$ (Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_a = 100 \text{ cm}^{-1}$) in Di-n-propyläther-Isopten bei -196°C . $-R_f(\tilde{\nu})$: Anisotropiegrad der Fluoreszenz bei konstanter Anregungswellenzahl $\tilde{\nu}_a = 30600 \text{ cm}^{-1}$ (Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_a = 500 \text{ cm}^{-1}$) und variabler Fluoreszenzwellenzahl $\tilde{\nu}_f$ (Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_f = 200$ bis 1000 cm^{-1}) in Di-n-propyläther-Isopten bei -196°C .

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_{\text{DK}} - 1}{2 \epsilon_{\text{DK}} + 1} \left(1 - \frac{2 \alpha_{yz}(\epsilon_{\text{DK}} - 1)}{a^3(2 \epsilon_{\text{DK}} + 1)} \right)^{-1} 2(\mu_a - \mu_g) \mu_g \\ + \frac{n_{\text{D}}^3 - 1}{2 n_{\text{D}}^3 + 1} \left(1 - \frac{2 \alpha_{yz}(n_{\text{D}}^3 - 1)}{a^3(2 n_{\text{D}}^3 + 1)} \right)^{-1} [(\mu_a - \mu_g)^2 + 2\hbar c D] \cdot 10^{36} \rightarrow \end{aligned}$$

Abb. 2. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage der Absorptionsbande bei 31000 cm^{-1} von Fluorenonen. — Die Numerierung der Lösungsmittel ist in der Tab. 4 angegeben.



$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_{\text{DK}} - 1}{2 \epsilon_{\text{DK}} + 1} \left(1 - \frac{2 \alpha_{yz}(\epsilon_{\text{DK}} - 1)}{a^3(2 \epsilon_{\text{DK}} + 1)} \right)^{-1} \mu_a \\ + \frac{n_{\text{D}}^3 - 1}{2 n_{\text{D}}^3 + 1} \left(1 - \frac{2 \alpha_{yz}(n_{\text{D}}^3 - 1)}{a^3(2 n_{\text{D}}^3 + 1)} \right)^{-1} \frac{\mu_a - \mu_g}{2} \cdot 10^{36} \rightarrow \end{aligned}$$

Abb. 4. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität der Absorptionsbande bei 31000 cm^{-1} von Fluorenonen. — Die Numerierung der Lösungsmittel ist in der Tab. 4 angegeben.

Absorptionseffekte zugrunde liegen, resultiert eine modifizierte Onsager-Beziehung, die zur Bestimmung des Dipolmoments der Moleküle aus der Kon-

zentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante verdünnter Lösungen in nichtpolaren Lösungsmitteln verwendet werden kann⁶:

$$\frac{\beta}{3} (\tilde{\mu} \mathbf{f}_e \mu) + \frac{1}{3} \text{Sp}(\mathbf{f}_e \alpha) = \frac{M}{4\pi N_A \varrho_{LM}} \left\{ \frac{3}{2 \varepsilon_{DK}^{LM} + 1} \left[\frac{2(\varepsilon_{DK}^{LM})^2 + 1}{3 \varepsilon_{DK}^{LM}} - \frac{2(\varepsilon_{DK}^{LM} - 1) \text{Sp}(\alpha_{LM}^2)}{a_{LM}^3 (2 \varepsilon_{DK}^{LM} + 1) \text{Sp}(\alpha_{LM})} \right] \left(\frac{d\varepsilon_{DK}}{dw} \right)_{w \rightarrow 0} \right. \\ \left. + (\varepsilon_{DK}^{LM} - 1) \left[1 - \frac{1}{\varrho_{LM}} \left(\frac{d\varrho}{dw} \right)_{w \rightarrow 0} \right] \right\}. \quad (28)$$

M ist das Molekulargewicht der gelösten Substanz, ϱ_{LM} bzw. ϱ sind die Dichten und ε_{DK}^{LM} bzw. ε_{DK} die Dielektrizitätskonstanten des reinen Lösungsmittels bzw. einer Lösung. w ist der Gewichtsbruch der gelösten Substanz. Die Ableitungen $(d\varepsilon_{DK}/dw)$ und $(d\varrho/dw)$ sind für den Grenzfall $w \rightarrow 0$ zu nehmen und können, da ε_{DK} und ϱ in hinreichend verdünnten Lösungen lineare Funktionen von w sind, leicht bestimmt werden. α_{LM} ist der Polarisierbarkeitstensor eines Lösungsmittelmoleküls und a_{LM} dessen Radius, wobei die Lösungsmittelmoleküle näherungsweise kugelförmig angenommen werden.

Das von a_{LM} und α_{LM} abhängige Glied auf der rechten Seite der Gl. (28) muß abgeschätzt werden, kleine Unsicherheiten bei der Abschätzung spielen nur eine untergeordnete Rolle. Die weiteren Glieder können bestimmt werden; die experimentellen Größen sind in Tab. 2 aufgeführt. Das kleine Glied $\text{Sp}(\mathbf{f}_e \alpha)$ auf der linken Seite der Gl. (28) kann entweder mittels einer Gleichung analog zu Gl. (28), jedoch mit allen ε_{DK} ersetzt durch n^2 , experimentell ermittelt oder mittels den aus Gruppenpolarisierbarkeiten abgeschätzten Werten

$$\alpha_{gx} = 12,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}, \quad \alpha_{gy} = 24,7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}, \\ \alpha_{gz} = 25,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}$$

und \mathbf{f}_e berechnet werden. Beide Methoden führen innerhalb der Fehlergrenze zum gleichen Ergebnis, das in der Tab. 2 aufgeführt ist. Mit diesem Wert resultiert $\tilde{\mu} \mathbf{f}_e \mu$. Zur Bestimmung von μ muß f_{ez} , die Komponente des auf Hauptachsen transformierten Tensors \mathbf{f}_e in Richtung des Dipolmoments, gegeben sein. Unter Annahme der Achsen

$$a_x = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}, \quad a_y = 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}, \\ a_z = 4,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

wird nach Gl. (8)

$$n_x = 0,631, \quad n_y = 0,145, \quad n_z = 0,221$$

und es ergeben sich die in Tab. 2 angegebenen Werte f_{ez} und damit die Werte μ .

Mittels f_z , bestimmt aus Gl. (7), angegeben in Tab. 2, und α_{gz} folgt aus μ nach Gl. (21) schließlich das Dipolmoment im Grundzustand μ_g (Tab. 2). Die Werte liegen etwas niedriger als bei der meist angewendeten Auswertung unter Verwendung der Lorentz-Näherung:

$$\mu_g \text{ (Lorentz-Näherung)} = 3,3 \cdot 10^{-18}.$$

Die elektrooptischen Messungen können nur in solchen Wellenzahlbereichen einfach ausgewertet werden, in welchen eine Absorptionsbande vorliegt,

Lösungsmittel	n-Hexan	n-Heptan	Benzol	Dioxan
ε_{DK}^{LM}	$1,885 \pm 0,001$	$1,920 \pm 0,001$	$2,283 \pm 0,001$	$2,213 \pm 0,001$
$(n_D^{LM})^2$	$1,890 \pm 0,0002$	$1,926 \pm 0,0002$	$2,254 \pm 0,0002$	$2,031 \pm 0,0002$
ϱ_{LM}	$0,6596 \pm 0,0001$	$0,6841 \pm 0,0001$	$0,8790 \pm 0,0001$	$1,0339 \pm 0,0001$
$(d\varepsilon_{DK}/dw)_{w \rightarrow 0}$	$4,8 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,3$	$8,6 \pm 0,3$
$(dn_D^3/dw)_{w \rightarrow 0}$	$0,55 \pm 0,06$	$0,53 \pm 0,06$	$0,42 \pm 0,06$	$0,62 \pm 0,06$
$(d\varrho/dw)_{w \rightarrow 0}$	$0,326 \pm 0,01$	$0,304 \pm 0,01$	$0,244 \pm 0,01$	$0,156 \pm 0,01$
$2 \text{ Sp}(\alpha_{LM}^2) / a_{LM}^3 \text{ Sp}(\alpha_{LM})$	$0,7 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,2$	$0,85 \pm 0,2$	$0,85 \pm 0,2$
$[\beta/3 (\tilde{\mu} \mathbf{f}_e \mu) + \frac{1}{3} \text{Sp}(\mathbf{f}_e \alpha)] \cdot 10^{24}$	157 ± 7	157 ± 7	182 ± 8	181 ± 7
$\frac{1}{3} \text{Sp}(\mathbf{f}_e \alpha) \cdot 10^{24}$	32 ± 2	33 ± 2	34 ± 2	31 ± 2
$\tilde{\mu} \mathbf{f}_e \mu \cdot 10^{36}$	$15,2 \pm 1,1$	$15,1 \pm 1,1$	$18,1 \pm 1,2$	$18,2 \pm 1,2$
f_{ez}	$1,118$	$1,120$	$1,143$	$1,139$
$\mu \cdot 10^{18}$	$3,68 \pm 0,2$	$3,68 \pm 0,2$	$3,98 \pm 0,2$	$4,00 \pm 0,2$
f_z	$0,603$	$0,617$	$0,739$	$0,718$
$\mu_g \cdot 10^{18}$	$3,11 \pm 0,3$	$3,10 \pm 0,3$	$3,22 \pm 0,3$	$3,26 \pm 0,3$

Tab. 2. Bestimmung des Dipolmoments aus dielektrischen Messungen (Temp. 20 °C).

Lösungsmittel	Dioxan	Dioxan	n-Heptan	Cyclohexan	Cyclohexan
$(\tilde{\nu}_a)_{\max}$	(23 500)	30 890	31 300	31 200	39 000
$\varepsilon(\tilde{\nu}_a, \max)$	(150)	855	410	460	138 000
Auswertungsbereich	22 900–23 600	30 600–30 900	31 200–31 300	31 100–31 300	38 800–39 100
$A_{90^\circ} \cdot 10^{10}$	$-6,9 \pm 0,5$	$7,1 \pm 0,2$	$17,3 \pm 1,5$	$16,7 \pm 1,5$	$-5,6 \pm 0,5$
$A_{54,7^\circ} \cdot 10^{10}$	$-0,5 \pm 0,3$	$8,7 \pm 0,7$	$15,2 \pm 1,5$	$13,8 \pm 1,4$	$0,6 \pm 0,5$
$A_{90^\circ} \cdot 10^{10}$	$2,6 \pm 0,4$	$9,6 \pm 0,6$	$14,0 \pm 1,5$	$10,8 \pm 1,4$	$2,6 \pm 0,5$
$B_{90^\circ} \cdot 10^{22}$	$12,2 \pm 1,5$	$13,7 \pm 0,9$	$11,6 \pm 1,2$	$13,4 \pm 3,6$	$3,9 \pm 1,2$
$B_{54,7^\circ} \cdot 10^{22}$	$18,9 \pm 1,2$	$12,5 \pm 1,8$	$13,1 \pm 1,3$	$13,1 \pm 4,2$	$4,0 \pm 1,5$
$B_{90^\circ} \cdot 10^{22}$	$23,8 \pm 1,5$	$11,9 \pm 1,8$	$14,0 \pm 1,4$	$12,8 \pm 3,6$	$3,7 \pm 1,2$
$D \cdot 10^{10}$	$-1,8 \pm 0,9$	$26,1 \pm 1,5$	$45,3 \pm 3$	$39,3 \pm 3,6$	$0,6 \pm 1,2$
$E \cdot 10^{10}$	$-93,9 \pm 6$	-24 ± 6	33 ± 4	59 ± 11	-82 ± 18
$F \cdot 10^{23}$	$39,4 \pm 1,6$	25 ± 2	$26,3 \pm 2$	26 ± 8	$7,8 \pm 0,6$
$G \cdot 10^{23}$	$-38,0 \pm 6$	6 ± 14	-8 ± 15	2 ± 20	0 ± 8
$\gamma' \cdot 10^{10}$	$-31,7 \pm 1,5$	—	—	—	$-31,1 \pm 6$
m	$\perp \mu$	$\perp \mu$	$\perp \mu$	$\perp \mu$	$\perp \mu$
$\tilde{\mu} f_e^2 \mu \cdot 10^{36}$ (a)	$15,5 \pm 1,8$	—	—	—	$12,8 \pm 4$
$\tilde{\mu} f_e^2 \mu \cdot 10^{36}$ (b)	$15,1 \pm 1,2$	—	—	—	$15,0 \pm 3,4$
$\mu \cdot 10^{18}$	$3,44 \pm 0,16$	—	—	—	$3,35 \pm 0,4$
$\Delta \mu \cdot 10^{18}$	$2,9 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,6$	$0,7 \pm 0,1$
$(\mu_a - \mu_g) \cdot 10^{18}$	$2,2 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,6$	$0,6 \pm 0,1$
$R_{0z}^{(1)} \cdot 10^6$	$-1,0 \pm 0,7$	—	—	—	$0,4 \pm 0,8$
$(R_{0z}^{(1)} \mu_g + \beta^{-1} S_0^{(1)}) \cdot 10^{24}$	—	$43,9 \pm 2,5$	108 ± 7	$93,5 \pm 8,6$	—
$(R_{0z}^{(2)} \mu_g + \beta^{-1} S_0^{(2)}) \cdot 10^{24}$	—	96 ± 19	181 ± 14	193 ± 21	—
$R_{0z}^{(2)} \cdot 10^6$	—	80 ± 40	50 ± 50	70 ± 80	—
$\int (\varepsilon L_{\text{ös}} / \tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$	—	19,95	4,94	5,81	—
$ \mu_{ga}^{L_{\text{ös}}} \cdot 10^{18}$	—	0,427	0,213	0,231	—

(a) bestimmt aus E , (b) bestimmt aus γ' .

Tab. 3. Elektrooptische Absorptionsmessungen (Temp. 20°C).

die nicht durch Banden mit anderen Übergangsmomentrichtungen überlagert ist. Nach den Anisotropiegradspektren ist dieses im Bereich des ersten Anstiegs bei $23\,000\text{ cm}^{-1}$, der Bande bei $31\,000\text{ cm}^{-1}$ und der intensiven Bande bei $39\,000\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten.

Die Ergebnisse der elektrooptischen Absorptionsmessungen sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

Zuerst sollen die Ergebnisse im Bereich um $23\,000\text{ cm}^{-1}$ betrachtet werden. Die Größe D ist klein, also wird das Übergangsmoment dieser Bande nur wenig durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflußt. Unter der Annahme, daß das S -Glied vernachlässigbar ist, folgt unter Verwendung der in Tab. 2 und der vorher angegebenen Werte die Größe $R_{0z}^{(1)}$, die z -Komponente des Vektors $\mathbf{R}_0^{(1)}$. Aus E bzw. aus γ' (vgl. 14) folgt erstens, daß die Richtung des Übergangsmoments senkrecht zum Dipolmoment ist und zweitens der Wert $\tilde{\mu} f_e^2 \mu = 15,1 \cdot 10^{36}$. Die Bestimmung von f_{ez} aus diesem

Wert und dem Wert von $\tilde{\mu} f_e^2 \mu$ aus dielektrischen Messungen führt zu $f_{ez} = 0,83 \pm 0,1$. Jedes plausible Modell muß aber zu $f_{ez} > 1$ führen. Es ist daher anzunehmen, daß auch im ersten Anstieg die Absorptionsbande noch geringfügig durch eine Bande mit einer Übergangsmomentrichtung parallel zum Dipolmoment überlagert ist, wodurch der zu kleine Wert von $\tilde{\mu} f_e^2 \mu$ verursacht wird. Aus F und G kann $\Delta \mu$ und damit unter Verwendung der vorher angegebenen Werte der Wert $\mu_a - \mu_g = 2,2 \cdot 10^{-18}$, die Zunahme des permanenten Dipolmoments beim Anregungsprozeß, ermittelt werden.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei der Bande bei $39\,000\text{ cm}^{-1}$ vor. Das Übergangsmoment der Bande ist senkrecht zum Dipolmoment. Da diese Bande auf Grund ihrer sehr großen Intensität sicher als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu klassifizieren ist, muß das Übergangsmoment also parallel zur y -Achse sein. Das Übergangsmoment der Bande wird durch ein elektrisches Feld (fast) nicht beeinflußt. Mit der An-

regung ist nur eine kleine Zunahme des Dipolmoments gekoppelt.

Wesentlich andere Erscheinungen treten bei der Bande bei 31000 cm^{-1} zutage. Nach den Anisotropiegradmessungen muß diese Bande die gleiche Übergangsmomentrichtung haben wie die Bande bei 39000 cm^{-1} , also parallel zur y -Richtung. Der Wert von D und nach den Gln. (15), (24) und (26) damit auch der Wert von $R_{0z}^{(1)} \mu_g + \beta^{-1} S_0^{(1)}$ ist groß und positiv, d. h., das Übergangsmoment und damit die Intensität der Bande nimmt mit zunehmendem äußeren elektrischen Feld zu. Aus E folgt unter Verwendung von μ_g , bestimmt aus dielektrischen Messungen, $R_{0z}^{(2)} \mu_g + \beta^{-1} S_0^{(2)}$. Auch dieser Wert ist groß und liefert den wesentlichen Beitrag zu E . Aus F und G schließlich folgen $R_{0z}^{(2)}$, allerdings infolge der unvermeidbaren Meßfehler mit großem Fehler, und $\mu_a - \mu_g = 1,3 \cdot 10^{-18}$, die Zunahme des Dipolmoments beim Anregungsprozeß.

Die in der Tab. 3 aufgeführten Werte von $\mu_a - \mu_g$ für die Bande bei 31000 cm^{-1} sind innerhalb der experimentellen Fehler konstant, also lösungsmittelunabhängig. Die Werte von $R_{0z}^{(1)} \mu_g + \beta^{-1} S_0^{(1)}$, $R_{0z}^{(2)} \mu_g + \beta^{-1} S_0^{(2)}$ und $R_{0z}^{(2)}$ zeigen dagegen eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit. Wie in Abschnitt V ausgeführt wird, besitzt die Absorptionsbande bei 31000 cm^{-1} eine extrem starke Lösungsmittelabhängigkeit des Übergangsmoments $\mu_{ga}^{\text{Lös}}$ der gelösten Moleküle und damit der Intensität der Bande. Nach den Gln. (8), (9) und (12) bis (15) der Veröffentlichung¹⁴ hängen $R_0^{(1)}$, $R_0^{(2)}$, $S_0^{(1)}$ und $S_0^{(2)}$ vom Übergangsmoment $\mu_{ga}^{\text{Lös}}$ ab, wodurch die Lösungsmittelabhängigkeit der Werte verursacht ist. Aus $R_{0z}^{(1)} \mu_g + \beta^{-1} S_0^{(1)}$ folgt durch Multiplikation mit dem Betragsquadrat des Übergangsmoments

$$|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 R_{0z}^{(1)} \mu_g + |\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 \beta^{-1} S_0^{(1)} = |\mu_{ga}^{\text{Lös}}| \left\{ \frac{R_z}{|\mu_{ga}|} \mu_g + \beta^{-1} \frac{\text{Sp } \mathbf{Q}}{|\mu_{ga}|} \right\} + \beta^{-1} \text{Sp } \mathbf{P}. \quad (29)$$

$|\mu_{ga}|$ ist der Betrag des Übergangsmoments eines freien Moleküls. R_z ist die z -Komponente des in Gl. (67) der Arbeit¹⁹ definierten Vektors \mathbf{R} . Die Tensoren \mathbf{P} und \mathbf{Q} sind in der gleichen Arbeit durch die Gln. (68) und (69) definiert. Die Größen $R_z |\mu_{ga}|^{-1}$, $\mathbf{Q} |\mu_{ga}|^{-1}$ und \mathbf{P} sind vom Übergangsmoment und von anderen lösungsmittelabhängigen Größen unabhängig. Demnach sollte die linke Seite der Gl. (29) eine lineare Funktion von $|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|$ sein, was tatsächlich

innerhalb der experimentellen Fehler erfüllt ist. Aus den in Tab. 3 angegebenen Werten folgt nach Gl. (29) $|\mu_{ga}|^{-1} R_z \mu_g + |\mu_{ga}|^{-1} \beta^{-1} \text{Sp } \mathbf{Q} = (14,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-42}$, $\text{Sp } \mathbf{P} = (42 \pm 10) \cdot 10^{-48}$.

Analog zu Gl. (29) ergibt sich eine Beziehung

$$|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 R_{0z}^{(2)} \mu_g + |\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 \beta^{-1} S_0^{(2)} = |\mu_{ga}^{\text{Lös}}| \left\{ \frac{R_z'}{|\mu_{ga}|} \mu_g + \beta^{-1} \frac{\text{Sp } \mathbf{Q}'}{|\mu_{ga}|} \right\} + \beta^{-1} \text{Sp } \mathbf{P}'. \quad (30)$$

Aus den Werten der Tab. 3 und Gl. (30) folgt

$$|\mu_{ga}|^{-1} R_z' \mu_g + |\mu_{ga}|^{-1} \beta^{-1} \text{Sp } \mathbf{Q}' = (49 \pm 10) \cdot 10^{-42}, \quad \text{Sp } \mathbf{P}' = (50 \pm 50) \cdot 10^{-48}.$$

Aus den Werten $R_{0z}^{(2)}$ folgt weiterhin $|\mu_{ga}|^{-1} R_z' \mu_g = (70 \pm 40) \cdot 10^{-42}$ in größerenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit den obigen Werten.

IV. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage der Absorptionsbanden

In der Tab. 4 sind die Wellenzahlen der Absorptionsmaxima und die dazugehörigen Extinktionskoeffizienten von Fluoren in Gaszustand und in 23 Lösungsmitteln aufgeführt. Bei eingeklammerten Werten tritt die Bande nur als Schulter in Erscheinung.

In der wenig intensiven Bande (23000 bis 29000 cm^{-1}) sind die Absorptionsmaxima praktisch unabhängig von den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel. Der Abstand der Schwingungsbanden zum Hauptmaximum (26200 bis 27400 cm^{-1}) bleibt innerhalb der Fehlergrenze konstant, also vom Lösungsmittel unabhängig, was die Annahme der Zuordnung dieser Banden zu einem einzigen Elektronenübergang stützt.

Im Absorptionsbereich von 30000 bis 37000 cm^{-1} kann eine geringe Rotverschiebung mit zunehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels beobachtet werden; der Abstand der Schwingungsbanden vom Hauptmaximum (33700 bis 34900 cm^{-1}) ist wiederum nahezu lösungsmittelunabhängig, obwohl in diesem Fall mindestens die erste der Banden (bei ca. 31000 cm^{-1}) einer anderen Elektronenanregung zuzuordnen ist. Von KUBOYAMA² dagegen wurde für die langwellige Bande eine viel stärkere Rotverschiebung berichtet als für den kurzweligen Bereich und daraus auf zwei verschiedene Elektronenübergänge geschlossen. Tatsächlich ist die Lösungsmittelverschiebung aber in diesem Fall für beide Elektronenbanden nahezu gleich. Nur zeigt

¹⁹ W. LIPTAY, Z. Naturforsch. **21a**, 1605 [1966].

Lösungsmittel	Temp. °C	ϵ_{DK}	n_D				Absorptions-
0 Gas	220	1	1	(25100)	26200	27400 250	(28200) (28700)
1 Heptan	20	1,97	1,387	(23800) (24300) (24900)	25400 235	26100 270	26700 (27400) (28000) (28500)
2 Cyclohexan	20	2,06	1,426	(23800) (24200) (24900)	25400	26100 290	26700 (27400) (28000)
3 Dioxan	20	2,209	1,425		25300	26400 275	(27500)
4 Tetrachlor-kohlenstoff	20	2,25	1,461	(24200)	25400 240	26500 285	(27500)
5 Benzol	20	2,28	1,501	(24000)	25300 280	26300 310	(27400)
6 Tetrachlor-äthylen	20	2,5	1,506	(24000)	25500 250	26400 290	(27500)
7 Trichloräthylen	20	3,27	1,478	(24000)	25500 250	26400 280	(27500)
8 Diäthyläther	20	4,4	1,353	(24200)	25500 240	26400 285	(27600)
9 n-Butylacetat	20	5,01	1,393	(24000)	25300 250	26400 285	(27500)
10 Chloroform	20	5,14	1,447		(25300)	26300 265	
11 Chlorbenzol	20	5,53	1,522	(24000)	25300 265	26400 285	(27600)
12 Dimethoxyäthan	20	7,26	1,380	(24000)	25400 245	26500 270	(27500)
13 Methylenchlorid	20	9,0	1,424		(25500)	26500 290	(27600)
14 Benzotrifluorid	20	9,18	1,417	(24000)	(25400)	26500 270	
15 o-Dichlorbenzol	20	10,2	1,549	(23800)	25300 265	26300 285	(27500)
16 n-Butyronitril	20	20,3	1,382				
17 Benzonitril	20	26,5	1,526		(25300)	26400 265	(27500)
18 Dimethyl-formamid	20	36,7	1,427		(25400)	26300 290	(27500)
19 Acetonitril	20	38,8	1,346		(25500)	26500 260	
20 Äthanol	20	25,8	1,362	(24000) (24800)	25500 245	26400 270	(27400)
21 Methanol	20	31,2	1,329	(24000)	(25500)	26450 260	(27500)
22 t-Butanol	20	10,9	1,385		(25500)	26300 250	
23 Di-n-propyl-äther-Isopentan (4 : 1)	—	—196		(23600)	24950	26200	(27400)

Tab. 4. Wellenzahl der Absorptionsmaxima von Fluoren in verschiedenen

sich in Lösungsmitteln, die eine Wasserstoffbrückenbindung mit Fluoren eingehen können, also insbesondere in Alkoholen, eine neue langwellige Bande, die dem Wasserstoffbrückenassoziat zuzuordnen ist (vgl. Abschnitt VI).

Mit besonderer Sorgfalt wurde die Lage des Absorptionsmaximums der Bande bei 31000 cm^{-1} bestimmt. Aus den elektrooptischen Absorptionsmes-

sungen wurde eine Zunahme des permanenten elektrischen Dipolmoments beim Anregungsprozeß um $1,3 \cdot 10^{-18}$ gefunden (Tab. 3). Diese Kenntnis ermöglicht einen Vergleich der experimentellen Verschiebungen mit theoretisch zu erwartenden Werten. Nach Gl. (100) der Veröffentlichung²⁰ gilt für

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

maxima in cm^{-1}								$\int \frac{\epsilon^{\text{Lös}}}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}$
(29800)		(32700)	33400	(34100)	34900	(35500)	36100	37800
		1270		2500				
31300	32000	32800	(33500)	34300	(34800)	35600	36900	4,94
410	590	1910		3750		2670	1750	
31260	32000	32700	(33400)	34200	(34900)	35500	(37000)	5,81
460	645	2020		4050		2950		
30890	(31600)	32400	(32700)	(33100)	34000	(34500)	35200	(37000)
855		1840		3865		2870		19,95
31080	(31900)	32600		34000		35400	(36800)	9,38
525		1860		4025		2950		
30800		32300		33800		35100		24,59
920		1980		3695		2970		
31020	(31900)	32600		34000		35200		9,65
540		1850		4025		2840		
30910		32500		33900		35200		17,24
740		1840		3840		2920		
(29600)	31190	(32000)	32600	(33300)	34200	(34800)	35400	(36900)
685		1880		3950		2870		11,66
31010	(31900)	32600	(33300)	34100		35400	(36700)	17,08
845		1890		3825		2760		
30700		32200		33800		35100	(36500)	33,99
980		1800		3890		2910		
30780	(31700)	32400		33800		35000		26,40
900		1820		3710		3060		
30910	(31700)	32500		34000		35300	(36700)	24,42
895		1740		3565		2630		
30730	(31600)	32300		33900		35100	(36400)	32,89
1045		1890		3870		2900		
30960		32600		34100		35200		18,16
820		1740		3575		2680		
30680		32300						30,10
910		1770						
30870								27,90
30660		32200		33800				31,85
1000		1840		3715				
30700		32300		33800		35100		36,77
1320		2050		3750		3060		
30850		32400		34000		35200		28,85
1020		1450		3435		2350		
(28600)	30400	31100	31900	32600	34000	34900	(35300)	36800
1080	1230	1620	1860		3230	2540		1620
(30400)	31100	(32000)	32600	1200	34000	(34900)		(36700)
				1850		3255		
30500	(31300)	32100	32700	990	33800	34900		
				1530	2970	2350		
(28600) (29800)	30800	31400	32200		(32900)	33800	(34400)	35000
						(34400)	35000	(35800)
							36500	

Lösungsmitteln und zugehörigen Extinktionskoeffizienten (unter der Wellenzahl stehend).

die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}}$ des Maximums der Absorptionsbande von Fluorennon in guter Näherung

$$\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}} = \tilde{\nu}_a^0 - \left\{ \frac{\epsilon_{\text{DK}} - 1}{2 \epsilon_{\text{DK}} + 1} \left(1 - \frac{2 \alpha_{g2}(\epsilon_{\text{DK}} - 1)}{a^3(2 \epsilon_{\text{DK}} + 1)} \right)^{-1} 2(\mu_a - \mu_g) \mu_g + \frac{n_D^2 - 1}{2 n_D^2 + 1} \left(1 - \frac{2 \alpha_{g2}(n_D^2 - 1)}{a^3(2 n_D^2 + 1)} \right)^{-1} [(\mu_a - \mu_g)^2 + 2 \hbar c D] \right\} \frac{1}{a^3 \hbar c} . \quad (31)$$

$\tilde{\nu}_a^0$ ist die Wellenzahl des Absorptionsmaximums im freien Molekül (Gaszustand). ϵ_{DK} ist die Dielektrizitätskonstante und n_D der Brechungsindex (bei $\tilde{\nu} = 17000 \text{ cm}^{-1}$) der Lösungen. $\mu_g = 3,1 \cdot 10^{-18}$ ist

aus dielektrischen Messungen, $\mu_a - \mu_g = 1,3 \cdot 10^{-18}$ aus elektrooptischen Messungen bekannt. Die Größe D , welche die Rotverschiebung, verursacht durch Dispersionswechsel, beschreibt, kann zu $hcD = 14 \cdot 10^{-36}$ abgeschätzt werden²⁰. Unter der Annahme eines Wertes für den Wechselwirkungsradius a kann dann der in der geschweiften Klammer auf der rechten Seite der Gl. (31) stehende Ausdruck für alle verwendeten Lösungsmittel berechnet werden. $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}}$ sollte eine lineare Funktion dieses Ausdrucks sein, und aus einer entsprechenden Darstellung folgt $\tilde{\nu}_a^0$ und a . Unter Verwendung von $a = 3,8 \cdot 10^{-8}$ folgen die in Abb. 2 dargestellten Werte. Es ist nicht zu erwarten, daß die lineare Abhängigkeit nach Gl. (31) exakt erfüllt ist. Die wesentliche Ursache für die Abweichungen ist die grobe Approximation des Reaktionsfeldes durch die ϵ_{DK} - und n -abhängigen Funktionen. Die experimentellen Ergebnisse sollten der Beziehung (31) also nur im „Mittel“ über hinreichend viele Lösungsmittel genügen²⁰. Mit Ausnahme der Lösungsmittel Dioxan [Tab. 4, (3)], Benzol [Tab. 4, (5)] und Chloroform [Tab. 4, (10)] wird die lineare Abhängigkeit nach Gl. (31) ausreichend erfüllt. Auf die Ausnahme wird im Abschnitt V eingegangen. Aus der Darstellung folgt $\tilde{\nu}_a^0 = 32200 \text{ cm}^{-1}$ und $a = (3,66 \pm 0,3) \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ in Übereinstimmung mit dem zur Berechnung verwendeten Wert.

V. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität der Banden

Im allgemeinen wird angenommen, daß der maximale Extinktionskoeffizient einer Bande wohl vom Lösungsmittel abhängen kann, daß aber eine Verbreiterung bzw. Verschälerung der Bande gekoppelt ist und so die integrale Intensität nur wenig vom Lösungsmittel abhängt^{21,22}. Dieses ist tatsächlich in vielen Fällen erfüllt, so z.B. bei der langwelligen Absorption des Fluorenons (23000 bis 29000 cm^{-1}).

Aus den elektrooptischen Absorptionsmessungen an der Bande bei 31000 cm^{-1} wurde eine starke Zunahme des Übergangsmoments mit zunehmender elektrischer Feldstärke gefunden. In einer Lösung bewirkt das Dipolmoment des gelösten Fluorenons

$$\int \frac{\epsilon^{\text{Lös}}}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{32 \pi^3 N_A P_z}{2,303 \cdot 3000 h c a^6} \left[\frac{\epsilon_{\text{DK}} - 1}{2 \epsilon_{\text{DK}} + 1} \left(1 - \frac{2 \alpha_{gz} (\epsilon_{\text{DK}} - 1)}{a^3 (2 \epsilon_{\text{DK}} + 1)} \right)^{-1} \mu_g + \frac{n_D^2 - 1}{2 n_D^2 + 1} \left(1 - \frac{2 \alpha_{gz} (n_D^2 - 1)}{a^3 (2 n_D^2 + 1)} \right)^{-1} \frac{\mu_a - \mu_g}{2} \right]^2. \quad (32)$$

²¹ R. S. MULLIKEN u. C. RIEKE, Rept. Progr. Phys. 8, 231 [1941].

moleküls eine Polarisation des umgebenden Lösungsmittels und dieses wiederum verursacht ein elektrisches Feld, das Reaktionsfeld, am Ort des gelösten Moleküls. Das Reaktionsfeld hängt von den dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels ab und kann durch geeignete Funktionen der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsindex approximiert werden. Als Folge davon ist das Reaktionsfeld lösungsmittelabhängig. Das Reaktionsfeld wirkt auf das gelöste Molekül wie ein äußeres Feld. Demnach ist bei der Bande des Fluorenons bei 31000 cm^{-1} eine Zunahme des Übergangsmoments und damit eine zunehmende Intensität mit zunehmendem Reaktionsfeld zu erwarten. Die Intensität der Bande sollte also stark lösungsmittelabhängig sein.

In Abb. 3 sind die Absorptionsspektren von Fluorenon in drei Lösungsmitteln und im Gaszustand im interessierenden Wellenzahlbereich dargestellt. Im stark polaren Lösungsmittel Dimethylformamid ($\epsilon_{\text{DK}} = 36,7$) ist der maximale Extinktionskoeffizient $\epsilon_{\text{max}} = 1320$, im weniger polaren Lösungsmittel Äther ($\epsilon_{\text{DK}} = 4,4$) ist der Extinktionskoeffizient wesentlich kleiner: $\epsilon_{\text{max}} = 685$. Noch stärker abgenommen hat der Extinktionskoeffizient im nichtpolaren Lösungsmittel Heptan ($\epsilon_{\text{DK}} = 1,97$): $\epsilon_{\text{max}} = 410$. Im Gaszustand schließlich ist die Absorptionsbande nicht mehr zu erkennen, also ist sicher $\epsilon_{\text{max}} < 50$. Es könnte möglich erscheinen, daß die Intensität der Bande tatsächlich nicht so stark abgenommen hat, sondern durch eine Blauverschiebung unter den benachbarten Banden verschwunden ist. Dies ist aber auf Grund der im Abschnitt IV betrachteten Lösungsmittelabhängigkeit der Lage der Bande auszuschließen, nach welcher das Maximum der Bande im Gaszustand bei etwa 32200 cm^{-1} zu erwarten ist.

Es liegt hier also der Fall vor, daß die Intensität einer Bande im isolierten Molekül sehr klein ist, der Übergang also mindestens nahezu verboten ist. Das Übergangsverbot ist ein zufälliges, beruht also nicht auf einer Auswahlregel bedingt durch Symmetriebeziehungen.

Für die integrale Absorption eines im freien Zustand verbotenen Übergangs gilt nach Gl. (66) und (70) der Veröffentlichung¹⁹:

²² L. E. JACOBS u. J. R. PLATT, J. Chem. Phys. 16, 1137 [1948].

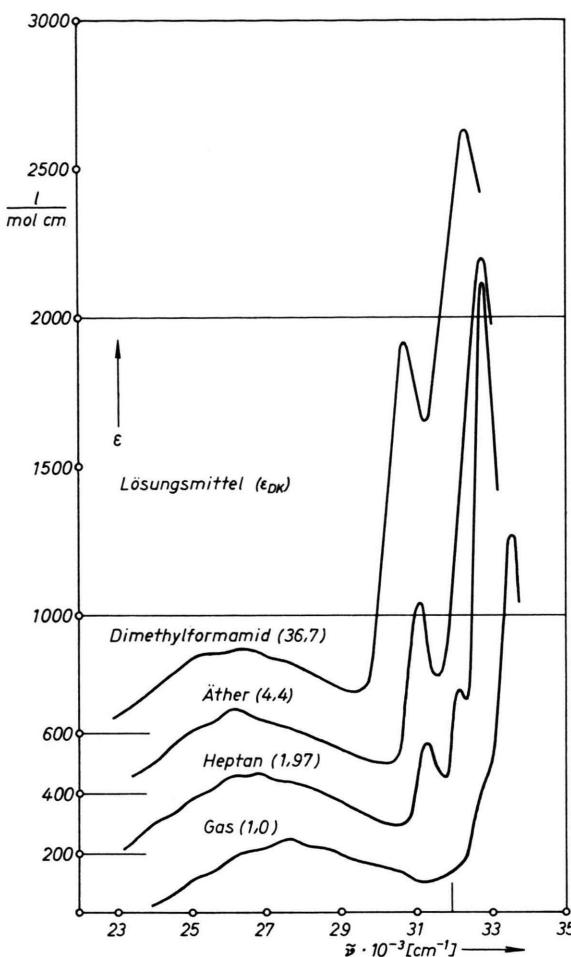


Abb. 3. Absorptionsspektren von Fluoren in drei Lösungsmitteln und im Gaszustand. (Die Extinktionskoeffizientenskala ist jeweils um 200 Einheiten verschoben.)

P_z ist der Wert des Tensors \mathbf{P} in Richtung des Dipolmoments [vgl. Gl. (68)¹⁹]. Mit den aus dielektrischen bzw. elektrooptischen Messungen erhaltenen Werten von μ_g und $\mu_a - \mu_g$ kann der in eckigen Klammern stehende Ausdruck für die verwendeten Lösungsmittel berechnet werden, und die integrale Absorption sollte eine lineare Funktion des Quadrats dieses Ausdrucks sein.

Die integrale Absorption der Bande wurde aus den experimentellen Absorptionskurven erhalten. Da die interessierende Bande durch benachbarte Banden überlagert ist, kann die Integration nicht direkt ausgeführt werden, sondern die Überlagerung muß erst geeignet korrigiert werden. Als integrale Absorption wurde die Differenz der Flächen der Extinktionskurve im jeweiligen Lösungsmittel

und der Fläche im Gaszustand nach Berücksichtigung der lösungsmittelabhängigen Verschiebung der Lage genommen, wobei nur über die langwellige Hälfte der Bande integriert wurde. Zur Berücksichtigung des kurzweligen Anteils der Bande wurde der erhaltene Wert mit dem Faktor 2,2 multipliziert. Die Werte der integralen Absorption sind in der Tab. 4 aufgeführt. Infolge der Ermittlungsmethode müssen neben einem größeren systematischen Fehler — der bezüglich der linearen Abhängigkeit nicht wesentlich ist — auch größere statistische Fehler von $\int (\epsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ erwartet werden (bis etwa 20%).

In der Abb. 4 ist $\int (\epsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ als Funktion des Quadrats der eckigen Klammer der rechten Seite der Gl. (32) dargestellt. Aus den im Zusammenhang mit der Abb. 2 gebrachten Gründen (Abschnitt IV) und wegen der relativ großen statistischen Fehler der Werte für die integrale Absorption kann nur erwartet werden, daß die lineare Beziehung (32) im „Mittel“ über viele Lösungsmittel erfüllt ist. Mit Ausnahme der Lösungsmittel Dioxan (3), Benzol (5) und Chloroform (10) genügen die Meßpunkte der linearen Darstellung ausreichend. Aus der Steigung der Kurve folgt mit $a = 3,8 \cdot 10^{-8}$ für die z -Komponente des Tensors \mathbf{P}

$$P_z = (35 \pm 20) \cdot 10^{-48}.$$

Für die Spur dieses Tensors wurde aus elektrooptischen Messungen $\text{Sp } \mathbf{P} = (42 \pm 10) \cdot 10^{-48}$ erhalten; es tritt also kein Widerspruch zwischen den verschiedenen experimentellen Untersuchungen auf.

Die Lösungsmittel, in denen die Intensität wesentlich höher liegt als nach den dielektrischen Eigenschaften zu erwarten wäre, zeigen auch eine wesentlich größere Rotverschiebung. Diese Abweichung bezüglich der Lage der Absorptionsbande wurde bei den gleichen Lösungsmitteln auch an anderen Farbstoffen beobachtet. Bei Dioxan ist die Abweichung leicht zu verstehen. Dieses Molekül besitzt zwei relativ große Partialdipolmomente mit relativ großem Abstand. In einem homogenen elektrischen Feld, also z. B. bei der Messung der Dielektrizitätskonstante, bewirken beide Momente entgegengerichtete Effekte, so daß die Gesamtwirkung gerade Null wird. In stark inhomogenen Feldern, also z. B. im Dipolfeld eines gelösten Moleküls, liegen die beiden Partialmomente des Dioxans an Orten mit sehr verschiedener Feldstärke vor, so daß sich deren Effekte nicht mehr kompensieren, sondern in grober Näherung nur noch eines der Dipol-

momente wirksam ist. Demnach ist der dielektrische Effekt der Dioxanmoleküle im Dipolfeld gelöster Moleküle etwa mit den Effekten von Äther vergleichbar. Tatsächlich entspricht sowohl die Lage als auch die Intensität der Absorptionsbande in Dioxan etwa den Werten in einem Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstante 4 bis 6.

Das anomale Verhalten von Benzol und verwandten Lösungsmitteln bezüglich der Lösungsmittelabhängigkeit der Lage der Absorptionsbanden gelöster Moleküle wurde früher mehrfach durch Elektronen-Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zu erklären versucht²⁰. Nachdem aber die gleichen Effekte auch bezüglich der Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität auftraten, dürfte diese Deutung falsch sein. Es ist anzunehmen, daß Benzol infolge seiner stark anisotropen Polarisierbarkeit und seiner ebenen Molekülförm im Dipolfeld eines gelösten Moleküls sich so anordnen kann, daß eine größere Polarisation des Mediums bewirkt und damit das Reaktionsfeld des gelösten Moleküls vergrößert wird.

Im Falle des Chloroforms kann eine Wasserstoffbrückenbindung zum Fluorenon möglich und für die anomalen Effekte verantwortlich sein.

Der wesentliche Anteil der Lösungsmittelabhängigkeit der Lage und der Intensität der Absorptionsbande bei 31000 cm⁻¹ von Fluorenon wird nach Gl. (31) bzw. nach Gl. (32) durch die Lösungsmittelabhängigkeit des Reaktionsfeldes im Grundzustand, also durch die von der Dielektrizitätskonstante abhängigen Glieder bewirkt. Die vom Brechungsindex abhängigen Glieder liefern nur einen geringeren, aber nicht vernachlässigbaren Beitrag. Der wesentliche Grund für die relativ starken Streuungen der Meßpunkte in den Darstellungen auf den Abb. 2 und 4 sollte in der mangelhaften Approximation des Reaktionsfeldes unter Verwendung der Gl. (5) zu suchen sein²³. In diesem Fall sollte eine merklich geringere Streuung der Meßpunkte auftreten, wenn das Reaktionsfeld aus den Gln. (31) und (32) eliminiert und die Wellenzahl des Absorptionsmaximums der Bande in Abhängigkeit von der Intensität der Bande in geeigneter Form dargestellt wird. Aus den Gln. (31) und (32) folgt

$$\tilde{\nu}_a^{Lös} + \frac{2(n_D^2 - 1)}{a^3(2n_D^2 + 1)} \left(1 - \frac{2\alpha_{gz}(n_D^2 - 1)}{a^3(2n_D^2 + 1)} \right)^{-1} D = \tilde{\nu}_a^0 - 2(\mu_a - \mu_g) \left[\frac{2,303 \cdot 3000}{32\pi^3 N_A h c P_z} \int \frac{\varepsilon^{Lös}}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \right]^{1/2}, \quad (33)$$

wobei das zweite Glied auf der linken Seite der Gl. (33) nur relativ wenig vom Lösungsmittel abhängig ist. In der Abb. 5 ist die linke Seite der Gl. (33) in Abhängigkeit von $[\int (\varepsilon^{Lös}/\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}]^{1/2}$ dargestellt. Tatsächlich ist die Streuung der Meßpunkte wesentlich kleiner als in den Darstellungen auf den Abb. 2 und 4. Insbesondere weichen auch die Ergebnisse in den Lösungsmitteln Dioxan [Tab. 4, (3)], Benzol [Tab. 4, (5)] und Chloroform [Tab. 4, (10)] nicht stärker ab, was die vorher gegebene Interpretation — unbrauchbare Approximation des Reaktionsfeldes unter Verwendung der Dielektrizitätskonstante — bestätigt. Aus der Darstellung in Abb. 5 folgt

$$\tilde{\nu}_a^0 = (32230 \pm 50) \text{ cm}^{-1} \text{ und } P_z = (19 \pm 4) \cdot 10^{-48},$$

was innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus den Abbildungen 2 und 4 erhaltenen Werten übereinstimmt.

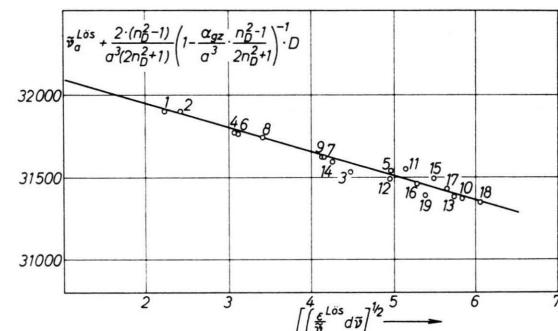


Abb. 5. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage der Absorptionsbande bei 31000 cm⁻¹ von Fluorenon in Abhängigkeit von der Intensität. Die Numerierung der Lösungsmittel ist in der Tab. 4 angegeben.

Nach den Ergebnissen der Untersuchungen der Lösungsmittelabhängigkeit der Lage und der Intensität von Absorptionsbanden ist also das Reaktionsfeld der gelösten Moleküle in Dioxan und Benzol wesentlich größer, als sich aus den Näherungsgleichungen unter Verwendung der Dielektrizitätskonstante ergibt. Eine bessere Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und den Modellrechnungen kann unter Verwendung einer Dielektrizitätskonstante mit dem Wert von etwa 4 erzielt werden, die dem erwähnten mikroskopischen Verhalten des Dioxan und Benzol besser

²³ In dem betrachteten Fall bringt die Approximation des Reaktionsfeldes unter Verwendung der Gl. (7) anstelle der Gl. (5) auch keine wesentliche Verbesserung.

Rechnung trägt. Mit diesem Wert kann die Lösungsmittelabhängigkeit sowohl der Lage als auch der Intensität der Banden ausreichend beschrieben werden. Demnach wäre anzunehmen, daß zur Darstellung des Reaktionsfelds unter Verwendung der Gl. (3) in den Näherungen für f [Gl. (5) bzw. Gl. (7)] bei Lösungsmitteln wie Dioxan oder Benzol eine empirisch bestimmte sogenannte mikroskopische Dielektrizitätskonstante verwendet werden sollte. Speziell für Fluorenon wird mit $(\epsilon_{DK})_{\text{mikrosk.}} = 4$ der Wert $f_z = 1,036$ statt $0,739$ bzw. $0,718$ (vgl. Tab. 2), und damit würde für das Dipolmoment des Fluorenons im Grundzustand $\mu_g = 2,92 \cdot 10^{-18}$ (Benzol), bzw. $\mu_g = 2,93 \cdot 10^{-18}$ (Dioxan) [statt $3,22$ bzw. $3,26 \cdot 10^{-18}$ (vgl. Tab. 2)] aus den dielektrischen Messungen resultieren.

VI. Wasserstoffbrückenassoziate des Fluorenons

Mit Alkoholen kann Fluorenon Wasserstoffbrückenassoziate bilden, wodurch eine Veränderung der Spektren im Bereich des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs (um 26000 cm^{-1}) und im Bereich der stark lösungsmittelabhängigen Bande bei 31000 cm^{-1} bewirkt wird.

In der Abb. 6 sind die Absorptionsspektren von Fluorenon in Acetonitril-Methanol-Mischungen dargestellt. Erst bei sehr hohen Methanolkonzentrationen treten zwei neue Banden bei 30500 und 32000 cm^{-1} auf, die, wie im folgenden zu zeigen sein wird, dem wasserstoffverbrückten Fluorenon zugeordnet werden müssen. Die Banden im Bereich bei 22000 bis 29000 cm^{-1} werden nicht wesentlich beeinflußt.

Die Absorptionsspektren von Fluorenon in Fluorbenzol-Hexafluorisopropanol-Mischungen sind in Abb. 7 dargestellt. Hexafluorisopropanol ist ein stärkerer Protonendonator als die gewöhnlichen Alkohole und neigt zur Bildung extrem starker Wasserstoffbrückenassoziate²⁴. Es treten schon bei einer Hexafluorisopropanolkonzentration von unter 1 Gew.-% zwei neue Banden bei 30200 und 31500 cm^{-1} deutlich als Schultern und bei unter 20 Gew.-% als neue Maxima in Erscheinung. Bei sehr hohen Hexafluorisopropanolkonzentrationen bildet sich eine weitere Bande bei etwa 28800 cm^{-1} aus. Weiterhin wird das Bandensystem bei 23000 bis 28000 cm^{-1} durch Hexafluorisopropanolzusatz

stark verändert. Die strukturierte Bande mit einem Maximum bei 26400 cm^{-1} verschwindet, und es bleibt nur eine strukturlose breite Bande mit einem Maximum bei etwa 25000 cm^{-1} zurück. Die strukturlose Bande ist dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen, die strukturierte Bande dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande wird im Wasserstoffbrückenassoziat so stark blau verschoben, daß sie unter der benachbarten kurzwelligen Bande verschwindet. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 25000 cm^{-1} wird im Wasserstoffbrückenassoziat dagegen etwas langwellig verschoben. Nach den elektrooptischen Absorptionsmessungen ist mit der Anregung in diesem Bereich eine Zunahme des Dipolmoments gekoppelt und damit eine Erhöhung der Elektronendichte am O-Atom des Fluorenons zu erwarten. Dies sollte eine stärkere Wasserstoffbrückenbindung im Elektronen-anregungszustand als im Grundzustand zur Folge haben, was in Übereinstimmung mit der Rotverschiebung der Bande steht. Diesem Effekt überlagert ist die Rotverschiebung der Bande im Dipolfeld der HO-Gruppe des Hexafluorisopropanols. Weiterhin wird die Wasserstoffbrückenbindung eine Vergrößerung des Dipolmoments des Assoziats gegenüber dem des freien Fluorenonmoleküls bewirken, was ein vergrößertes Reaktionsfeld zur Folge haben kann. Auch dieser Effekt kann einen Beitrag zur Rotverschiebung der Bande liefern.

Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 30800 cm^{-1} , die im freien Molekül nahezu verboten ist, wird im Wasserstoffbrückenassoziat wesentlich intensiviert ($\epsilon_{\text{max}} = 910$ im Fluorbenzol; $\epsilon_{\text{max}} = 2640$ in Hexafluorisopropanol). Die Zunahme der Intensität wird in Analogie zu der Zunahme der Intensität in einem äußeren elektrischen Feld wesentlich durch die Zunahme des Übergangsmoments im Dipolfeld der HO-Gruppe des Hexafluorisopropanols im Wasserstoffbrückenassoziat bewirkt sein, möglicherweise überlagert durch den Effekt des vergrößerten Reaktionsfelds. Weiterhin ist das Maximum der Bande nach 30200 cm^{-1} verschoben. Nach den elektrooptischen Absorptionsmessungen ist mit der Anregung eine Zunahme des Dipolmoments gekoppelt. Daher kann die Rotverschiebung analog zu der Rotverschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 25000 cm^{-1} durch eine stärkere Wasserstoffbrückenbindung im Anregungszustand als im Grundzustand überlagert von der Rotverschiebung der Bande im Dipolfeld der HO-Gruppe des Hexafluorisopropanols und durch das zusätzliche Reaktionsfeld im Assoziat gedeutet

²⁴ M. J. MIDDLETON u. R. V. LINDSEY, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4948 [1964].

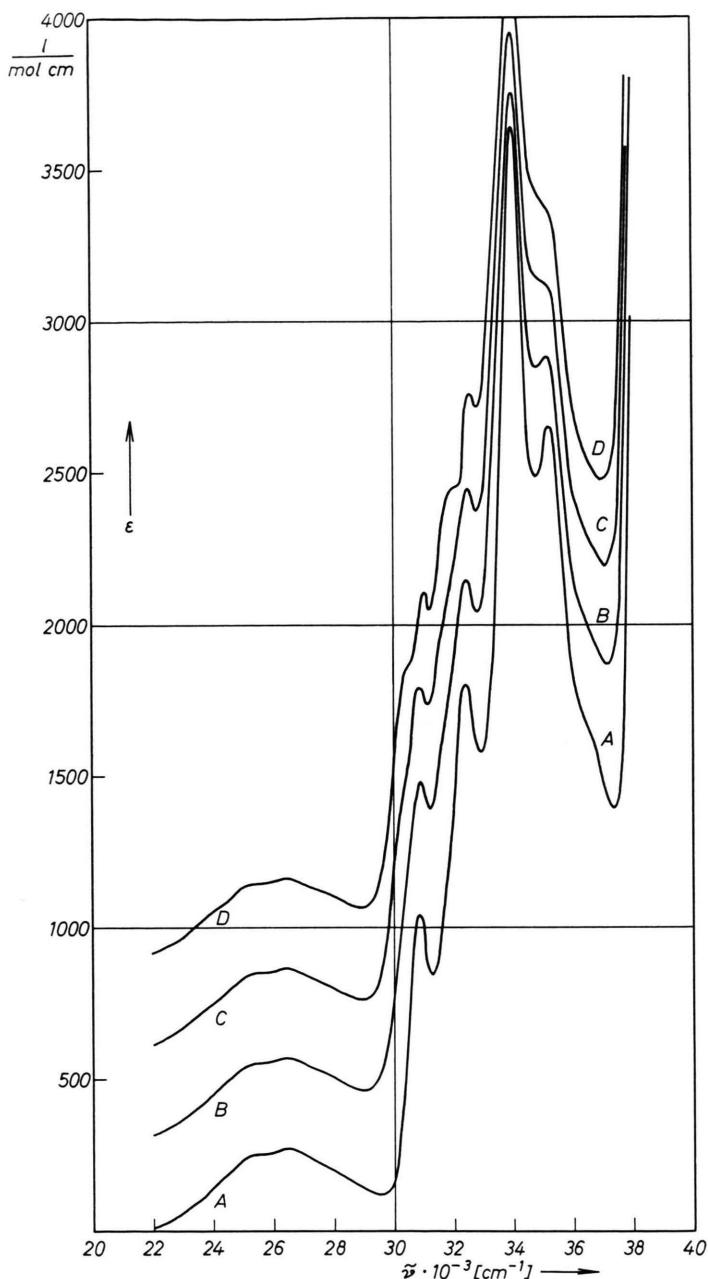


Abb. 6. Absorptionsspektren von Fluorennon in Acetonitril-Methanol-Mischungen. A: 0 Gew.-% Methanol; B: 20 Gew.-% Methanol; C: 40 Gew.-% Methanol; D: 100 Gew.-% Methanol. (Die Extinktionskoeffizientenskala ist jeweils um 300 Einheiten verschoben.)

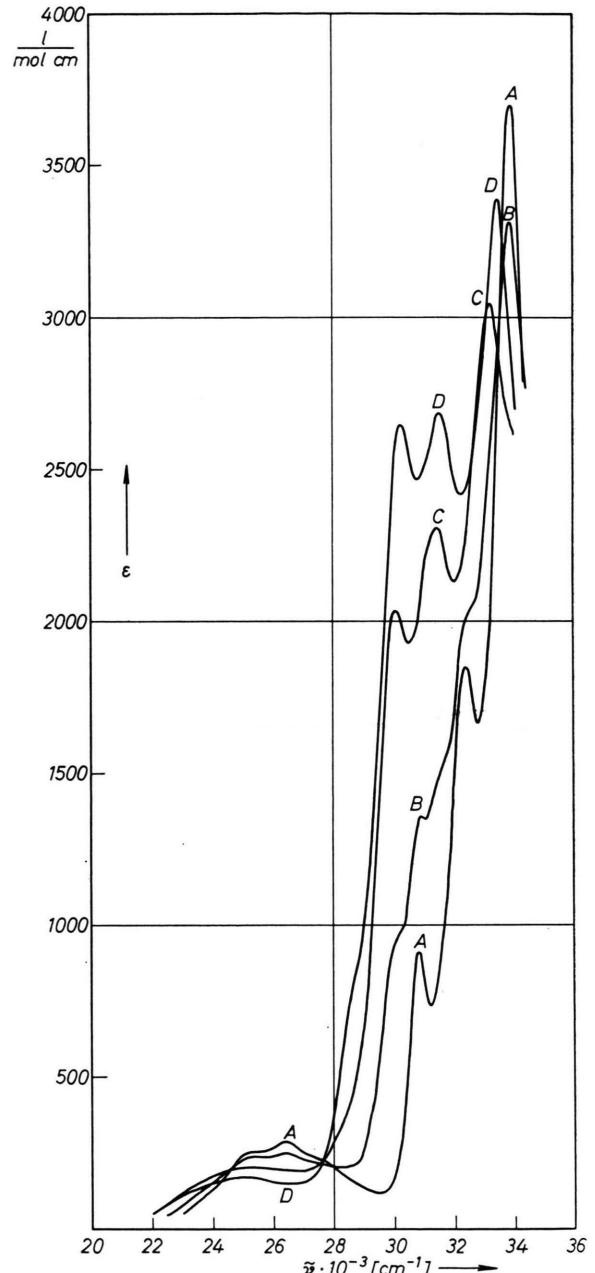


Abb. 7. Absorptionsspektren von Fluorennon in Fluorbenzol-Hexafluorisopropanol-Mischungen. A: 0 Gew.-% Hexafluorisopropanol; B: 0,91 Gew.-% Hexafluorisopropanol; C: 18,6 Gew.-% Hexafluorisopropanol; D: 100 Gew.-% Hexafluorisopropanol.

werden. Eine Separierung der Effekte könnte erst auf Grund detaillierterer Modelle versucht werden. Jedoch dürfte der zweite Effekt — Verschiebung der

Bande im Dipolfeld der HO-Gruppe — für einen wesentlichen Anteil der Verschiebung verantwortlich sein.

Im Wasserstoffbrückenassoziat des Fluorenons in Hexafluorisopropanol tritt eine weitere neue Bande bei 31500 cm^{-1} auf, die etwa die gleiche Intensität wie die Bande bei 31200 cm^{-1} hat. Diese Bande dürfte als eine Schwingungsbande des ungestört verbotenen Übergangs zu deuten sein. Im nichtwasserstoffverbrückten Fluorenon wird diese Bande durch die benachbarte Elektronenbande überlagert; nur im glasig eingefrorenen Zustand im polaren Lösungsmittel Di-n-propyläther-Isopentan (4 : 1) kann die Bande bei etwa 32100 cm^{-1} als Schulter der Bande bei 32200 cm^{-1} erkannt werden (vgl. Abb. 1).

In Lösungen von Fluorenon in Hexafluorisopropanol macht sich noch eine weitere, weniger intensive Bande bei etwa 28900 cm^{-1} bemerkbar, die nicht einfach einzuordnen ist. Möglicherweise wird diese Bande durch ein höheres Wasserstoffbrücken-

assoziat verursacht, das erst bei sehr hoher Hexafluorisopropanolkonzentration in kleinerer Konzentration vorliegt.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Spektren bei kleineren Konzentrationen ($c_{\text{Fluorenon}} \approx 10^{-2}\text{ mol/l}$, $c_{\text{Hexafluorisopropanol}} \approx 10^{-2}$ bis 1 mol/l) ermöglicht eine Bestimmung der Gleichgewichtskonstante²⁵ $K_c = (8,1 \pm 1,2) \text{ 1/mol}$. Der nach der gleichen Methode bestimmte Extinktionskoeffizient des Wasserstoffbrückenassoziaten ist innerhalb der Fehler nahezu mit dem in Abb. 7 dargestellten Spektrum in 100% Hexafluorisopropanol identisch.

Unser aufrichtiger Dank gilt Herrn Professor Dr. G. BRIEGLB für sein stetes Interesse und dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. MIDDLETON danken wir für die Überlassung des Hexafluorisopropanols.

²⁵ W. LIPTAY, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 375 [1961].

Untersuchungen zum Temperaturgang der F-Absorptionsbande

LORE KERN-BAUSCH

Sektion Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. **23 a**, 393—400 [1968]; eingegangen am 9. November 1967)

Wir behandeln die F-Zentren-Absorption für zwei verschiedene Modelle im Rahmen der adiabatischen Näherung. Zunächst wird die gesamte F-Bande mit der Temperatur als Parameter bestimmt, und damit das Maximum für den Fall, daß zwei Oszillatoren gleicher Frequenz mit dem Übergang des F-Zentren-Elektrons in einen angeregten Zustand korreliert sind; dabei berücksichtigt man Terme, die durch eine Abweichung vom Franck-Condon-Prinzip bedingt werden. In § 2 berechnen wir die Absorptionskurve für ein Modell, bei dem sich die angekoppelten Gitterschwingungen beim Elektronenübergang ändern; allerdings sind jetzt die Übergänge gemäß der Franck-Condon-Approximation eingeschränkt. Es zeigt sich, daß man den Temperaturgang des Maximums der Bande weder mit dem ersten Modell, das auf einem Vorschlag von WAGNER beruht, noch durch Änderung der Oszillatorkreisen, wie die temperaturabhängige Lageverschiebung z. B. auch von DEXTER und PAYCE dargestellt wird, erklären kann. Im letzten Abschnitt gehen wir auf die Ergebnisse der eben genannten Arbeiten im Zusammenhang mit unseren Rechnungen ein.

Die experimentellen Untersuchungen der Absorptionsbande von F-Zentren in Alkalihalogeniden aus dem Jahre 1933 von MOLLWO¹ ergaben deutlich, daß sich das Maximum der Bande mit steigender Temperatur nach der Seite geringerer Energie hin verschiebt. Wie ein Vergleich mit neuesten Daten² zeigt, konnte schon MOLLWO sowohl die Richtung des

Temperaturganges als auch seine Größenordnung von $0,1\text{ eV}$ zwischen $0\text{ }^{\circ}\text{K}$ und $300\text{ }^{\circ}\text{K}$ richtig angeben.

SMAKULA³ hat als erster eine Theorie für Absorptionsbanden im Festkörper entworfen. Im Anschluß daran wurde, wie man aus zwei Übersichtsartikeln von MARKHAM⁴ entnehmen kann, verschiedentlich

¹ E. MOLLWO, Z. Phys. **85**, 62 [1933].

² H. PICK, Springer Tracts in Modern Physics **38**, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1965; — JORDAN J. MARKHAM, F-Centers in Alkali Halides, Solid State Phys. Suppl. **1966**, 8.

³ A. SMAKULA, Z. Phys. **59**, 603 [1930].

⁴ J. J. MARKHAM, Rev. Mod. Phys. **31**, 956 [1959]; — s. Anmerkung ².