

Die Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein elektrisches Feld

VII. Elektrooptische und dielektrische Messungen an einigen Farbstoffen

W. LIPTAY, B. DUMBACHER und H. WEISENBERGER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. 23 a, 1601–1612 [1968]; eingegangen am 25. Mai 1968)

Aus elektrooptischen Absorptionsmessungen und dielektrischen Messungen an Lösungen von sechs Farbstoffmolekülen werden die Dipolmomente der Moleküle im Elektronengrund- und einigen niedrigen Anregungszuständen, die Übergangsmomentrichtungen der langwelligen Absorptionsbanden und die direkte Beeinflussung des Übergangsmoments durch ein elektrisches Feld bestimmt. Das Dipolmoment im Grundzustand ist bei allen untersuchten Farbstoffmolekülen sehr groß (9 bis 15 D). Bei vier der Moleküle konnte eine große Zunahme des Dipolmoments beim Anregungsprozeß beobachtet werden (7 bis 13 D), bei einem Molekül eine kleine Zunahme (3 D) und bei einem Molekül eine große Abnahme (−9 D).

Zur Beschreibung der direkten Feldabhängigkeit des Übergangsmoments wird ein Tensor einführt, der wegen seiner Analogie zur Polarisierbarkeit als Übergangspolarisierbarkeit bezeichnet werden soll. Die elektrooptischen Absorptionsmessungen ermöglichen die Bestimmung einer Komponente des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit. Für vier der untersuchten Farbstoffmoleküle ist diese Tensorkomponente groß und positiv, für ein Molekül sehr groß und positiv und für ein Molekül groß und negativ. Dementsprechend wird das Übergangsmoment aller Moleküle stark durch ein elektrisches Feld beeinflußt. Bei Orientierung der Moleküle mit dem Dipolmoment parallel zum elektrischen Feld nimmt das Übergangsmoment und damit die Intensität der Absorptionsbande mit zunehmender Feldstärke bei einer positiven Tensorkomponente zu und bei einer negativen Tensorkomponente ab.

Die aus elektrooptischen Absorptionsmessungen ermittelbaren Größen — das Dipolmoment im Grundzustand, die Dipolmomentänderung beim Anregungsprozeß und die Komponente des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit — bestimmen die Solvatochromie der Farbstoffe, d. h. die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage und der Intensität der Absorptionsbanden, über welche in der nachfolgenden Arbeit berichtet wird¹³.

Unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes kann die Lage und Intensität der Elektronenbanden eines Moleküls verändert werden. Die Abhängigkeit der Lage der Absorptionsbanden von einem äußeren elektrischen Feld wird wesentlich durch das Dipolmoment des Moleküls im Elektronengrundzustand, durch die Dipolmomentänderung beim Anregungsprozeß und durch die Richtung des Übergangsmoments relativ zum Dipolmoment im Grund- und Anregungszustand bestimmt. Die Abhängigkeit der Intensität wird durch die Beeinflussung des Übergangsmoments durch ein elektrisches Feld verursacht; zur quantitativen Beschreibung dieses Effekts (in erster Ordnung) wurden die Vektoren $\mathbf{R}_0^{(1)}$ und $\mathbf{R}_0^{(2)}$ eingeführt, die in dieser Arbeit mittels der Übergangspolarisierbarkeit α_{ga} dargestellt werden. Entsprechend diesen Abhängigkeiten können bei geeigneten Molekülen die Dipolmomente in Grund- und

Anregungszuständen, die Übergangsmomentrichtungen und die Vektoren $\mathbf{R}_0^{(1)}$ und $\mathbf{R}_0^{(2)}$ bzw. bestimmte Komponenten des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit aus den Ergebnissen von elektrooptischen Absorptionsmessungen bestimmt werden^{1, 2}.

Gelöste Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment verursachen in jedem Lösungsmittel eine Polarisierung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle, was wiederum ein elektrisches Feld am Ort des gelösten Moleküls, das Reaktionsfeld, zur Folge hat³. Das Reaktionsfeld wirkt auf die gelösten Moleküle wie ein äußeres elektrisches Feld und kann daher eine Veränderung der Lage und Intensität der Elektronenbanden bewirken. Der Effekt des Reaktionsfeldes ist die wesentliche Ursache für eine stärkere Solvatochromie (Lösungsmittelabhängigkeit der Lage⁴ und der Intensität⁵ von Elektronenbanden), die besonders bei Molekülen mit einem größeren

¹ W. LIPTAY, Z. Naturforsch. 20 a, 272 [1965].

² W. LIPTAY, Modern Quantum Chemistry, Vol. III, 45, Academic Press, New York 1965.

³ L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc. 58, 1486 [1936].

⁴ W. LIPTAY, Z. Naturforsch. 20 a, 1441 [1965].

⁵ W. LIPTAY, Z. Naturforsch. 21 a, 1605 [1966].



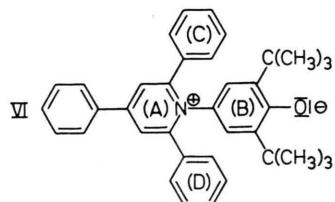
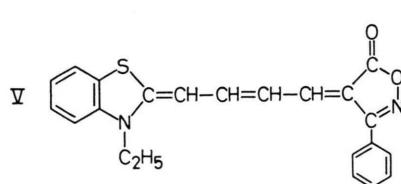
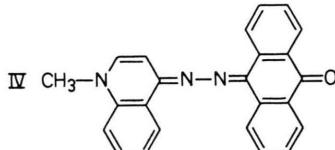
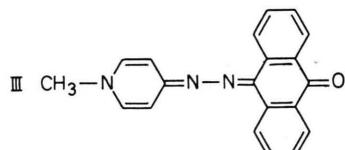
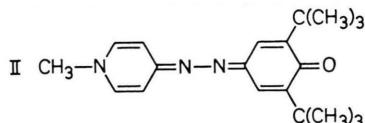
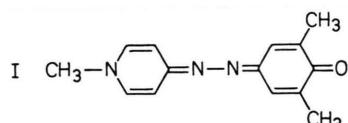
Dipolmoment beobachtet werden kann⁶⁻¹¹. Die Solvatochromie der Absorptionsbanden ist von den dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels und wesentlich von den Dipolmomenten des gelösten Moleküls im Grund- und Anregungszustand und von bestimmten Komponenten des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit abhängig, also von Größen, die bei geeigneten Molekülen mittels elektrooptischer Absorptionsmessungen bestimmt werden können. Dies ermöglicht einen Vergleich der Ergebnisse von Solvatochromie- und elektrooptischen Messungen und damit eine Überprüfung der theoretischen Modelle.

Das permanente Dipolmoment der Moleküle im Elektronengrundzustand kann ebenfalls, wie allgemein üblich, aus der Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante verdünnter Lösungen ermittelt werden¹². Die Ergebnisse entsprechender Messungen können mit den Ergebnissen der elektro-optischen Absorptionsmessungen verglichen werden, wodurch bei Verwendung geeigneter Moleküle eine weitere Kontrolle der theoretischen Modelle und der Zuverlässigkeit der experimentellen Methoden er-

möglich wird. Weiterhin kann die Kombination dieser Messungen Aufschluß über die Symmetrie von Molekülen bzw. über Abweichungen von einer angenommenen Symmetrie liefern.

In dieser Arbeit wird über elektrooptische und dielektrische Messungen an den Farbstoffmolekülen I bis VI mit sehr großem Dipolmoment im Grundzustand berichtet, bei welchen eine starke Solvatochromie beobachtet wurde⁷⁻¹⁰. In der nachfolgenden Arbeit werden Untersuchungen zur Solvatochromie an einigen dieser Farbstoffe (I, III, V, VI) mitgeteilt und unter Verwendung der Ergebnisse dieser Arbeit ausgewertet und diskutiert¹³.

Von den Molekülen I bis III kann erwartet werden, daß sie in ihren optischen und dielektrischen Eigenschaften in guter Näherung Molekülen mit der Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} entsprechen; geringe Abweichungen von diesem Symmetrieverhalten sollten bei der Verbindung IV auftreten. Beide Erwartungen wurden durch die experimentellen Untersuchungen bestätigt, insbesondere haben die Dipolmomente im Grund- und Elektronenanregungszustand innerhalb der Meßgenauigkeit die gleiche



⁶ K. DIMROTH, Sitz.-Ber. Ges. Beförderung ges. Naturwiss. Marburg 76, Heft 3, 3 [1953].

⁷ L. G. S. BROOKER, *Chimia* **15**, 87 [1961].

⁸ K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN u. F. BOHLMANN, Ann. Chem. **661**, 1 [1963].

⁹ S. HÜNIG u. H. HERRMANN, Ann. Chem. **636**, 21, 32 [1960].

¹⁰ S. HÜNIG, G. BERNHARD, W. LIPTAY u. W. BRENNINGER, Ann. Chem. **690**, 9 [1965].

¹¹ C. REICHARDT, Angew. Chem. 77, 30 [1965].

¹² C. J. F. Böttcher, Theory of Electric Polarisation, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1952.

¹³ W. LIPTAY, H.-J. SCHLOSSER, B. DUMBACHER u. S. HÜNIG, Z. Naturforsch. **23a**, 1613 [1968].

Richtung, die bei den Verbindungen I, II und III wiederum mit der Übergangsmomentrichtung der interessierenden Bande zusammenfällt und bei der Verbindung IV nur eine kleine Abweichung aufweist. Auch bei der Verbindung V, die keine Symmetrie mehr besitzt, sind die Dipolmomente im Grund- und den ersten beiden Anregungszuständen und die Übergangsmomente der beiden langwelligen Absorptionsbanden parallel zueinander, also wie in einem Molekül mit näherungsweise der Symmetrie C_{2v} . Dagegen ist in der Verbindung VI der Winkel zwischen dem Dipolmoment im Grundzustand und dem Übergangsmoment etwa 30° ; es muß daher angenommen werden, daß der Ring (B) relativ zum Ring (A) nicht nur verdreht ist, was naheliegend wäre, sondern die Verbindungsstrecke zwischen diesen Ringen geknickt ist, der Ring (B) also etwa oberhalb der Ringe (C) und (D) liegt. Trotz dieser Abweichung vom Verhalten eines Molekäls mit der Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} soll auch das Molekül VI bezüglich einiger der elektrooptischen Absorptionseffekte als ein Molekül mit näherungsweise der Symmetrie C_{2v} betrachtet werden, soweit dies keine zu großen Fehler zur Folge haben wird.

I. Elektrooptische Absorptionsmessungen

Für die Größe der elektrooptischen Absorptionseffekte ist das effektiv am Molekül wirksame Feld \mathbf{F}_e maßgebend, das in geeigneter Weise approximiert werden muß. Es kann als Summe des Hohlräumfeldes \mathbf{F}_h und des Reaktionfeldes \mathbf{F}_{Rg} dargestellt werden^{2, 3, 12}

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

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

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

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

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

¹⁴ Th. G. SCHOLTE, Rec. Trav. Chim. **70**, 50 [1951].

¹⁵ W. LIPTAY, W. EBERLEIN, H. WEIDENBERG u. O. ELFLEIN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71**, 548 [1967].

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

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

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

Der Vergleich der Ergebnisse der elektrooptischen und der dielektrischen Messungen (Abschnitt IV b) zeigt, daß für die langgestreckten Farbstoffmoleküle I bis VI die Annahme eines kugelförmigen Hohlräums nicht mehr gerechtfertigt ist. Unter Verwendung eines ellipsoidförmigen Hohlräums mit den Achsen $2a_x$, $2a_y$ und $2a_z$ werden die Diagonalelemente ($i = x, y, z$) der Tensoren \mathbf{f}_e und \mathbf{f} in Hauptachsendarstellung^{12, 14}

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

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

mit

$$n_i = \quad (8)$$

$$\frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^{\infty} \frac{ds}{(s + a_i^2) \{ (s + a_x^2)(s + a_y^2)(s + a_z^2) \}^{1/2}}.$$

Mit der verwendeten Apparatur¹⁵ zur Bestimmung der elektrooptischen Absorptionseffekte kann für eine isolierte Absorptionsbande eine Größe $L'_\chi(\tilde{\nu}_a)$ bestimmt werden, die von χ , dem Winkel zwischen der Polarisationsrichtung des einfallenden linear polarisierten Lichtes und der Richtung des äußeren Feldes, und von der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ abhängig ist. Aus der Wellenzahlabhängigkeit von $L'_\chi(\tilde{\nu}_a)$ können die Größen A_χ und B_χ ermittelt werden^{15, 16}, deren χ -Abhängigkeit zu Werten für D, E, F und G führt. Die Größen D, E, F und G hängen nach den folgenden Beziehungen von \mathbf{f}_e und von den Eigenschaften des gelösten Molekäls ab¹⁷

$$D = \beta \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \mathbf{f}_e^2 \mu + \{ f_e^2 S^{(1)} \}, \quad (9)$$

$$E = \beta^2 [3(\tilde{\mathbf{m}} \mathbf{f}_e \mu)^2 - \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \mu] + 3 \beta \{ f_e^2 \alpha \}_m - \beta \text{Sp}(\mathbf{f}_e^2 \alpha) - \beta (2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \mathbf{f}_e^2 \mu - 2 \{ f_e^2 S^{(1)} \} + 3 \{ f_e^2 S^{(2)} \}, \quad (10)$$

¹⁶ W. LIPTAY, H. WEISENBERGER, F. TIEMANN, W. EBERLEIN u. G. KONOPKA, Z. Naturforsch. **23a**, 377 [1968].

¹⁷ Die Produkte z. B. $\tilde{\mathbf{m}} \mathbf{f}_e \mu$ sind die skalaren Produkte der Vektoren \mathbf{m} und μ und des Tensors \mathbf{f}_e .

$$F = \beta \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu + \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu, \quad (11)$$

$$G = \beta [3(\tilde{\mathbf{m}} \mathbf{f}_e \mu) (\tilde{\mathbf{m}} \mathbf{f}_e \Delta \mu) - \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu] - \frac{1}{2} (2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)}) \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu. \quad (12)$$

Die von der Veränderung der Polarisierbarkeit $\Delta \alpha$ abhängigen Glieder wurden in den Gln. (9) bis (12) und in den folgenden Gleichungen vernachlässigt. \mathbf{m} ist ein Einheitsvektor in Richtung des Übergangsmoments der betrachteten Absorptionsbande des gelösten Moleküls. β ist $1/kT$ mit k , der Boltzmann-Konstante, und T , der absoluten Temperatur. Weiterhin ist

$$\mu = (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-1} \mu_g, \quad (13)$$

$$|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 (R_0^{(1)})_i = \sum_j [(\mu_{ga}^{\text{Lös}})_j (\alpha_{ag})_{ji} + (\mu_{ag}^{\text{Lös}})_j (\alpha_{ga})_{ji}] + \frac{1}{2} \sum_k \{ (\mu_{ga}^{\text{Lös}})_j [(\beta_{ag})_{jik} + (\beta_{ag})_{jki}] + (\mu_{ag}^{\text{Lös}})_j [(\beta_{ga})_{jik} + (\beta_{ga})_{jki}] \} (F_{RM})_k, \quad (18)$$

$$|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 (R_0^{(2)})_i = \sum_j [(\mu_{ga}^{\text{Lös}})_i (\alpha_{ag})_{jj} + (\mu_{ag}^{\text{Lös}})_j (\alpha_{ga})_{ij} + (\mu_{ag}^{\text{Lös}})_j (\alpha_{ag})_{ij} + (\mu_{ag}^{\text{Lös}})_i (\alpha_{ga})_{jj}] + \frac{1}{2} \sum_k \{ (\mu_{ga}^{\text{Lös}})_j [(\beta_{ag})_{ijk} + (\beta_{ag})_{ikj}] + (\mu_{ga}^{\text{Lös}})_j [(\beta_{ga})_{ijk} + (\beta_{ga})_{ikj}] + (\mu_{ga}^{\text{Lös}})_i [(\beta_{ag})_{jik} + (\beta_{ag})_{jki}] + (\mu_{ag}^{\text{Lös}})_i [(\beta_{ga})_{jik} + (\beta_{ga})_{jki}] \} (F_{RM})_k, \quad (19)$$

mit

$$(\alpha_{ga})_{ij} = \sum_{r \neq g} \frac{(\mu_{ra})_i (\mu_{gr})_j}{E_r - E_g} + \sum_{r \neq a} \frac{(\mu_{gr})_i (\mu_{ra})_j}{E_r - E_a}. \quad (20)$$

$(\mu_{ga}^{\text{Lös}})_i$ und $(\mu_{ga})_i$ sind die Komponenten des Übergangsmoments der betrachteten Elektronenbande in der Lösung bzw. im freien Molekül (Gaszustand); $(\mu_{gr})_i$ und $(\mu_{ar})_i$ sind die Komponenten des Übergangsmoments vom Grundzustand g bzw. vom betrachteten Anregungszustand a zu irgendeinem der Zustände r des Moleküls. E_g , E_a und E_r sind die Energien der Zustände. Der Tensor α_{ga} , definiert durch Gl. (20), entspricht vollkommen dem Polarisierbarkeitstensor α_g eines Moleküls, denn es ist $\alpha_g = \alpha_{gg}$, in den Summen der Gl. (20) müssen nur die Indizes a durch g ersetzt werden. Die Relation zwischen dem elektrischen Dipolmoment μ_g und dem Übergangsmoment μ_{ga} ist völlig analog zu der Relation zwischen den Tensoren α_g und α_{ga} , daher soll α_{ga} als *Übergangspolarisierbarkeit* bezeichnet werden. Für $g \neq a$ kann $(\alpha_{ga})_{ij}$ auch in folgender Form dargestellt werden:

$$(\alpha_{ga})_{ij} = \frac{[(\mu_a)_i - (\mu_g)_i] (\mu_{ga})_j}{E_a - E_g} + \sum_{r \neq g, a} \left[\frac{(\mu_{ra})_i (\mu_{gr})_j}{E_r - E_g} + \frac{(\mu_{gr})_i (\mu_{ra})_j}{E_r - E_a} \right]. \quad (21)$$

$(F_{RM})_k$ in Gl. (18) und (19) ist die k -te Komponente des Mittelwerts des Reaktionsfeldes des gelösten Moleküls im Elektronengrundzustand und im Franck-Condon-Anregungszustand (Primärzustand nach dem Elektronenanregungsprozeß⁴). In der vorher beschriebenen Näherung gilt⁵

$$F_{RM} = \mathbf{f} (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-1} \mu_g + \frac{1}{2} \mathbf{f}' (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^{-1} (\mu_a - \mu_g). \quad (22)$$

Die Komponenten des Tensors \mathbf{f}' werden durch Gl. (7) gegeben, wenn die Dielektrizitätskonstante ϵ_{DK} durch das Quadrat des Brechungsindex n der Lösungen ersetzt wird¹. Die Größen $(\beta_{ga})_{jkl}$ werden in Gl. (28) definiert.

Die Beeinflussung des Übergangsmoments durch ein elektrisches Feld wird in zweiter Ordnung durch die Skalare $S_0^{(1)}$ und $S_0^{(2)}$ beschrieben; für die betrachteten Moleküle gilt in ausreichender Näherung:

$$\{f_e^2 S^{(1)}\} = f_{ez}^2 (1 - f \alpha_g)_z^{-2} S_0^{(1)}, \quad \{f_e^2 S^{(2)}\} = f_{ez}^2 (1 - f \alpha_g)_z^{-2} S_0^{(2)} \quad (23), (24)$$

mit¹

$$|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 S_0^{(1)} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sigma_{ijij}, \quad |\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 S_0^{(2)} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 [\sigma_{ijij} + \sigma_{ijji}], \quad (25), (26)$$

$$\sigma_{ijkl} = \{(\alpha_{ga})_{ik} + \frac{1}{2} \sum_m [(\beta_{ga})_{ikm} + (\beta_{ga})_{imk}] (F_{RM})_m\} \{(\alpha_{ag})_{jl} + \frac{1}{2} \sum_n [(\beta_{ag})_{jln} + (\beta_{ag})_{jnl}] (F_{RM})_n\} \quad (27)$$

$$+ \frac{1}{2} (\mu_{ga}^{\text{Lös}})_i (\beta_{ag})_{jkl} + \frac{1}{2} (\mu_{ag}^{\text{Lös}})_i (\beta_{ga})_{jkl}$$

und $(\beta_{ga})_{jkl} = 2 \sum_{r \neq g} \sum_{s \neq g} \frac{(\mu_{ra})_j [(\mu_{sr})_k - \delta_{sr}(\mu_g)_k] (\mu_{gs})_l}{(E_r - E_g) (E_s - E_g)} + 2 \sum_{r \neq a} \sum_{s \neq a} \frac{(\mu_{gr})_j [(\mu_{rs})_k - \delta_{rs}(\mu_a)_k] (\mu_{sa})_l}{(E_r - E_a) (E_s - E_a)}$ (28)

$$+ \sum_{r \neq g} \sum_{s \neq a} \frac{(\mu_{rs})_j [(\mu_{sa})_k (\mu_{gr})_l + (\mu_{gr})_k (\mu_{sa})_l]}{(E_r - E_g) (E_s - E_a)}$$

$$- (\mu_{ga})_j \left[\sum_{r \neq g} \frac{(\mu_{gr})_k (\mu_{rg})_l}{(E_r - E_g)^2} + \sum_{r \neq a} \frac{(\mu_{ra})_k (\mu_{ar})_l}{(E_r - E_a)^2} \right].$$

Die Komponenten $(\beta_{ga})_{jkl}$ bilden einen Tensor dritter Stufe, der in analoger Beziehung zur Hyperpolarisierbarkeit steht wie das Dipolmoment zum Übergangsmoment und der daher als *Übergangshyperpolarisierbarkeit* bezeichnet werden soll.

Es kann angenommen werden, daß die von $S_0^{(1)}$ und $S_0^{(2)}$ abhängigen Glieder in den Gln. (9) und (10) klein gegenüber den von $\mathbf{R}_0^{(1)}$ und $\mathbf{R}_0^{(2)}$ abhängigen Glieder sind und vernachlässigt werden können. Dann kann bei Kenntnis der weiteren Größen aus D nach Gl. (9) $R_{0\mu}^{(1)}$, die Komponente von $\mathbf{R}_0^{(1)}$ in Richtung von μ , bestimmt werden. Wird weiterhin angenommen, daß die von $(\beta_{ga})_{jkl}$ abhängigen Glieder in Gl. (18) bzw. Gl. (19) vernachlässigt werden können, dann wird

$$|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 (R_0^{(1)})_i = 2 \operatorname{Re} \sum_j (\mu_{ga}^{\text{Lös}})_j (\alpha_{ag})_{ji} \quad (29)$$

und

$$|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 (R_0^{(2)})_i = 2 \operatorname{Re} \sum_j [(\mu_{ga}^{\text{Lös}})_j (\alpha_{ag})_{ij} + (\mu_{ga}^{\text{Lös}})_i (\alpha_{ag})_{jj}]. \quad (30)$$

Da der Mittelwert \mathbf{F}_{RM} des Reaktionsfelds im Grund- und Anregungszustand viel größer ist als das äußere elektrische Feld, bedarf die Vereinfachung der Gl. (18) bzw. (19) zur Gl. (29) bzw. (30) einer experimentellen Überprüfung. Diese wird durch einen Vergleich der Ergebnisse der Beeinflussung der optischen Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld und der Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität der Elektronenbanden ermöglicht. Die Untersuchungen¹³ zeigen, daß sowohl $\{f_e^2 S^{(1)}\}$ in Gl. (9) als auch die von $(\beta_{ga})_{jkl}$ abhängigen Glieder in Gl. (18) mindestens bei den in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffen vernachlässigt werden können und damit die Gln. (29) und (30) gerechtfertigt sind.

Bei Molekülen mit der Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} sind im auf Symmetriearchsen transformierten Tensor α_{ga} nur drei oder zwei Komponenten $(\alpha_{ga})_{ij}$ von Null verschieden, wodurch die Gln.

(29) und (30) weiter vereinfacht werden. In Molekülen mit der Symmetrie C_{2v} ist das Dipolmoment im Grund- und im Anregungszustand parallel zur z -Achse, also kann nur in den Komponenten $(\alpha_{ga})_{zj}$ ($j = x, y, z$) das erste Glied in Gl. (21) von Null verschieden sein. Weiterhin werden in den beiden Summen in Gl. (21) nur solche Glieder von Null verschieden sein, für welche die Zustände r jeweils einer bestimmten irreduziblen Darstellung angehören. Es kann daher jedes Matrixelement $(\alpha_{ga})_{ij}$ in der Form $\{EB_2A_1\}_{ij}$ geschrieben werden, was bedeuten soll, daß in Gl. (21) das erste Glied endlich ist, das zweite Glied über alle Zustände r , die zur irreduziblen Darstellung B_2 gehören, und das dritte Glied über alle Zustände r , die zu A_1 gehören, summiert werden muß. Im Matrixelement $\{OA_1B_1\}_{ij}$ ist in Gl. (21) das erste Glied Null, im zweiten Glied muß über alle Zustände r , die zu A_1 gehören, im dritten Glied über alle Zustände r , die zu B_1 gehören, summiert werden. Unter Verwendung dieser Schreibweise für die Matrixelemente $(\alpha_{ga})_{ij}$ werden die Tensoren α_{ga} für Elektronenanregungen vom Grundzustand g , der zur Darstellung A_1 gehören soll, zu Anregungszuständen a , die zu A_1, B_2, B_1 oder A_2 gehören:

$$\alpha_{ga}(A_1 \rightarrow A_1) = \begin{pmatrix} \{OB_1B_1\}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \{OB_2B_2\}_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \{EA_1A_1\}_{zz} \end{pmatrix}, \quad (31)$$

$$\alpha_{ga}(A_1 \rightarrow B_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \{OA_1B_2\}_{yz} \\ 0 & \{EB_2A_1\}_{zy} & 0 \end{pmatrix}, \quad (32)$$

$$\alpha_{ga}(A_1 \rightarrow B_1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \{OA_1B_1\}_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \{EB_1A_1\}_{xz} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (33)$$

$$\alpha_{ga}(A_1 \rightarrow A_2) = \begin{pmatrix} 0 & \{OB_2B_1\}_{xy} & 0 \\ \{OB_1B_2\}_{yx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Für Moleküle mit der Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} wird für eine Elektronenanregung $A_1 \rightarrow A_1$ (μ_{ga} parallel zur z -Achse)

$$|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 R_{0z}^{(1)} = 2 \operatorname{Re} (\mu_{ga}^{\text{Lös}})_z (\alpha_{ag})_{zz}, \quad (35)$$

$$|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 R_{0z}^{(2)} = 2 \operatorname{Re} (\mu_{ga}^{\text{Lös}})_z [2(\alpha_{ag})_{zz} + (\alpha_{ag})_{xx} + (\alpha_{ag})_{yy}], \quad (36)$$

für eine Elektronenanregung $A_1 \rightarrow B_2$ (μ_{ga} parallel zur y -Achse)

$$|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 R_{0z}^{(1)} = 2 \operatorname{Re}(\mu_{ga}^{\text{Lös}})_y (\alpha_{ag})_{yz}, \quad (37)$$

$$|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 R_{0z}^{(2)} = 2 \operatorname{Re}(\mu_{ga}^{\text{Lös}})_y (\alpha_{ag})_{zy}, \quad (38)$$

und für eine Elektronenanregung $A_1 \rightarrow B_1$ (μ_{ga} parallel zur x -Achse)

$$|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 R_{0z}^{(1)} = 2 \operatorname{Re}(\mu_{ga}^{\text{Lös}})_x (\alpha_{ag})_{xz}, \quad (39)$$

$$|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2 R_{0z}^{(2)} = 2 \operatorname{Re}(\mu_{ga}^{\text{Lös}})_x (\alpha_{ag})_{zx}. \quad (40)$$

Für eine Elektronenanregung $A_1 \rightarrow A_1$ kann näherungsweise gesetzt werden¹⁸:

$$R_{0z}^{(2)} = 2 R_{0z}^{(1)}. \quad (41)$$

Die Gl. (41) gilt, wenn in der Summe in Gl. (21) die Übergänge zu Anregungszuständen r , die nicht der Darstellung A_1 angehören, nur einen verschwindend kleinen Beitrag liefern. Zur Auswertung der experimentellen Daten wurde in dieser Arbeit die Näherung (41) verwendet. Bei den hier untersuchten Molekülen mit sehr großem Dipolmoment spielt die Unsicherheit, die durch die Näherung (41) verursacht wird, bei der Bestimmung von μ , $\Delta \mu$ und \mathbf{m} nur eine untergeordnete Rolle.

II. Bestimmung der Dipolmomente aus dielektrischen Messungen

Die übliche Methode zur Bestimmung der Dipolmomente im Elektronengrundzustand beruht auf der Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Dielek-

trizitätskonstante verdünnter Lösungen in einem nichtpolaren Lösungsmittel. Um die Ergebnisse der dielektrischen Messungen mit denen der elektrooptischen Messungen vergleichen zu können, ist es notwendig, die Auswertung der dielektrischen Messungen auf Grundlage eines Modells auszuführen, das dem Modell entspricht, welches für die elektrooptischen Absorptionsmessungen verwendet wurde. Ein entsprechendes Modell wurde von SCHOLTE¹⁴ in Erweiterung des ONSAGER-Modells³ durchgerechnet.

Für die Dielektrizitätskonstante ε_{DK} einer Lösung bestehend aus N_{LM} Lösungsmittelmolekülen und N gelösten Molekülen pro Volumeneinheit gilt:

$$(\varepsilon_{DK} - 1) \mathbf{F}_a = N_{LM} \overline{(\mu'_{LM})} + N \overline{(\mu')} \quad (42)$$

mit $\overline{(\mu'_{LM})}$ bzw. $\overline{(\mu')}$, dem mittleren gesamten Dipolmoment eines Lösungsmittelmoleküls bzw. eines gelösten Moleküls. Unter Verwendung der Boltzmann-Statistik und des effektiven elektrischen Feldes \mathbf{F}_e nach Gl. (1) wird:

$$\overline{(\mu'_{LM})} = \frac{1}{3} \mathbf{F}_a [\beta \tilde{\mu}_{LM} \mathbf{f}_{eLM} \mu_{LM} + \operatorname{Sp}(\mathbf{f}_{eLM} \alpha_{LM})], \quad (43)$$

$$\overline{(\mu')} = \frac{1}{3} \mathbf{F}_a [\beta \tilde{\mu} \mathbf{f}_e \mu + \operatorname{Sp}(\mathbf{f}_e \alpha)], \quad (44)$$

worin \mathbf{f}_e , μ , α und \mathbf{f}_{eLM} , μ_{LM} , α_{LM} die durch die Gln. (4), (13) und (15) definierten Größen des gelösten Moleküls bzw. des Lösungsmittelmoleküls in der Lösung sind. Für eine Lösung einer Verbindung mit dem Molekulargewicht M in einem nichtpolaren Lösungsmittel mit Molekulargewicht M_{LM} und dem Gewichtsbruch w der gelösten Substanz wird:

$$\varepsilon_{DK} - 1 = \frac{4\pi}{3} N_A \varrho \left\{ \frac{1-w}{M_{LM}} \operatorname{Sp}(\mathbf{f}_{eLM} \alpha_{LM}) + \frac{w}{M} [\beta \tilde{\mu} \mathbf{f}_e \mu + \operatorname{Sp}(\mathbf{f}_e \alpha)] \right\} \quad (45)$$

mit N_A , der Avogadroschen Zahl, und ϱ , der Dichte der Lösung. Die Ableitung der Dielektrizitätskonstante nach dem Gewichtsbruch wird für den Grenzfall $w \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\varepsilon_{DK}}{dw} \right)_{w \rightarrow 0} &= \frac{4\pi N_A \varrho_{LM}}{3} \left\{ \frac{1}{M} [\beta (\tilde{\mu} \mathbf{f}_e \mu)_{w \rightarrow 0} + \operatorname{Sp}(\mathbf{f}_e \alpha)_{w \rightarrow 0}] + \frac{1}{M_{LM}} \left[\frac{d}{dw} \operatorname{Sp}(\mathbf{f}_{eLM} \alpha_{LM}) \right]_{w \rightarrow 0} \right\} \\ &\quad - (\varepsilon_{DK}^{LM} - 1) \left[1 - \frac{1}{\varrho_{LM}} \left(\frac{d\varrho}{dw} \right)_{w \rightarrow 0} \right]. \end{aligned} \quad (46)$$

ϱ_{LM} ist die Dichte und ε_{DK}^{LM} die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels. Daraus resultiert nach einigen Umformungen:

$$\begin{aligned} \beta (\tilde{\mu} \mathbf{f}_e \mu)_{w \rightarrow 0} + \operatorname{Sp}(\mathbf{f}_e \alpha)_{w \rightarrow 0} &= \frac{3M}{4\pi N_A \varrho_{LM}} \left\{ \left(\frac{d\varepsilon_{DK}}{dw} \right)_{w \rightarrow 0} - \frac{(\varepsilon_{DK}^{LM} - 1) \left[\frac{d}{dw} \operatorname{Sp}(\mathbf{f}_{eLM} \alpha_{LM}) \right]_{w \rightarrow 0}}{\operatorname{Sp}(\mathbf{f}_{eLM} \alpha_{LM})_{w \rightarrow 0}} \right. \\ &\quad \left. + (\varepsilon_{DK}^{LM} - 1) \left[1 - \frac{1}{\varrho_{LM}} \left(\frac{d\varrho}{dw} \right)_{w \rightarrow 0} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (47)$$

¹⁸ In früheren Arbeiten¹ wurde für den betrachteten Spezialfall irrtümlich $R_{0z}^{(2)} = 2 R_{0z}^{(1)}$ (exakt) angenommen.

Da das zweite Glied in der Klammer auf der rechten Seite der Gl. (47) nur einen kleineren Beitrag liefert, kann für die Lösungsmittelmoleküle näherungsweise ein Kugelhohlraum mit Radius α_{LM} angenommen werden, und es folgt unter Verwendung der Gln. (4), (5) und (15):

$$\frac{1}{Sp(\mathbf{f}_{eLM} \alpha_{LM})} \frac{d}{dw} \left(\frac{d Sp(\mathbf{f}_{eLM} \alpha_{LM})}{dw} \right)_{w \rightarrow 0} = \frac{1}{\varepsilon_{DK}^{LM} (2 \varepsilon_{DK}^{LM} + 1)} \frac{d \varepsilon_{DK}}{dw} \Big|_{w \rightarrow 0} \\ + \frac{6}{(2 \varepsilon_{DK}^{LM} + 1)^2 \alpha_{LM}^3} \frac{Sp(\alpha_{LM}^2)}{Sp(\alpha_{LM})} \Big|_{w \rightarrow 0} \frac{d \varepsilon_{DK}}{dw} \Big|_{w \rightarrow 0}. \quad (48)$$

Das erste Glied auf der rechten Seite der Gl. (48) beschreibt den Einfluß der zunehmenden Dielektrizitätskonstante der Lösung auf das Hohlraumfeld und das zweite Glied den Einfluß auf das Reaktionsfeld der Lösungsmittelmoleküle. Das zweite Glied auf der rechten Seite der Gl. (48) wurde von SCHOLTE¹⁴ als sehr klein bezeichnet und vernachlässigt. Tatsächlich liefert dieses Glied zur rechten Seite der Gl. (47) aber einen Beitrag in der Größenordnung von 10 bis 15% und kann daher nicht vernachlässigt werden. Durch Einsetzen der Gl. (48) in Gl. (47) resultiert schließlich:

$$\beta(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e \mu)_{w \rightarrow 0} + Sp(\mathbf{f}_e \alpha)_{w \rightarrow 0} = \frac{3M}{4\pi N_A \varrho_{LM}} \left\{ \frac{3}{2\varepsilon_{DK}^{LM} + 1} \left[\frac{2(\varepsilon_{DK}^{LM})^2 + 1}{3\varepsilon_{DK}^{LM}} - \frac{(\varepsilon_{DK}^{LM} - 1) 2 Sp(\alpha_{LM}^2)_{w \rightarrow 0}}{(2\varepsilon_{DK}^{LM} + 1) \alpha_{LM}^3 Sp(\alpha_{LM})_{w \rightarrow 0}} \right] \frac{d \varepsilon_{DK}}{dw} \Big|_{w \rightarrow 0} \right. \\ \left. + (\varepsilon_{DK}^{LM} - 1) \left[1 - \frac{1}{\varrho_{LM}} \left(\frac{d \varrho}{dw} \right)_{w \rightarrow 0} \right] \right\}. \quad (49)$$

Die Ableitungen $(d\varepsilon_{DK}/dw)$ und $(d\varrho/dw)$ können für den Grenzfall $w \rightarrow 0$ leicht bestimmt werden, denn ε_{DK} und ϱ sind in hinreichend verdünnten Lösungen lineare Funktionen des Gewichtsbruchs w . Die Größen

$Sp(\mathbf{f}_e \alpha)_{w \rightarrow 0}$ und $2 Sp(\alpha_{LM}^2)_{w \rightarrow 0}/\alpha_{LM}^3 Sp(\alpha_{LM})_{w \rightarrow 0}$ können unabhängig bestimmt oder abgeschätzt werden, so daß aus den dielektrischen Messungen schließlich $(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e \mu)_{w \rightarrow 0}$ resultiert.

Aus den Ergebnissen der elektrooptischen Messungen kann $(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \mu)$ erhalten werden, was bei Messungen in hinreichend verdünnten Lösungen gleich $(\mu \mathbf{f}_e^2 \mu)_{w \rightarrow 0}$ gesetzt werden kann. Die Kombination der beiden Messungen

$$\frac{(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \mu)_{w \rightarrow 0} \text{ (aus elektrooptischen Messungen)}}{(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e \mu)_{w \rightarrow 0} \text{ (aus dielektrischen Messungen)}} = f_{e\mu} \quad (50)$$

sollte eine experimentelle Bestimmung von $f_{e\mu}$, der Komponente des Tensors \mathbf{f}_e in Richtung von μ , ermöglichen. Allerdings ist weder die Genauigkeit der elektrooptischen Absorptionsmessungen, noch die der dielektrischen Messungen zur direkten experimentellen Bestimmung ausreichend. Die Ergebnisse (Abschnitt IV b) zeigen aber deutlich, daß die Approximation des Hohlraums der gelösten Moleküle durch eine Kugel unzureichend ist. Eine brauchbare Beschreibung ist jedoch unter Verwendung von ellipsoidförmigen Hohlräumen möglich.

III. Experimentelle Einzelheiten

Die Absorptionsspektren wurden mit dem Spektralphotometer Zeiss PMQ II vermessen. Über die Apparatur zur Bestimmung der elektrooptischen Absorptionseffekte wurde kürzlich berichtet¹⁵. Zur Messung der Dielektrizitätskonstante wurde ein Dipolmeter DM 01 der Firma WTW, Weilheim, verwendet.

Die Farbstoffe [1-Methyl-1,4-dihydro-pyridin]-4-azino-4-[2,6-dimethyl-1,4-dihydro-1-oxo-benzol] (I)¹⁰, [1-Methyl-1,4-dihydro-pyridin]-4-azino-4-[2,6-di-tert-butyl-1,4-dihydro-1-oxo-benzol] (II)¹⁰, [1-Methyl-1,4-dihydro-pyridin]-4-azino-10-[anthron(9)] (III)⁹, [1-Methyl-1,4-dihydro-chinolin]-4-azino-10-[anthron(9)] (IV)⁹ und 3-Phenyl-4-〈4-[3-äthyl-3H-benzthiazolyliden-(2)]-butyliden〉-4H-isoxazolon (V)^{7,10} wurden uns von Herrn Prof. Dr. HÜNIG zur Verfügung gestellt, der Farbstoff 2,4,6-Triphenyl-N-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl]-pyridinium-betain (VI)⁸ von den Herren Prof. Dr. DIMROTH und Dr. REICHARDT. Als Lösungsmittel wurde für alle Messungen Dioxan verwendet, das nach üblichen Methoden gereinigt wurde. Alle Messungen wurden bei der Temperatur 20 °C ausgeführt.

IV. Experimentelle Ergebnisse

a) Elektrooptische Absorptionsmessungen

In den Abb. 1 – 6 sind die Absorptionsspektren und die Meßgrößen L'_χ für die drei Winkel $\chi = 0^\circ$, $54,7^\circ$ und 90° für die Farbstoffe I bis VI dargestellt. Die Absorptionsbande der Farbstoffe I bis V ist im untersuchten Wellenzahlbereich aus mindestens zwei Einzelbanden zusammengesetzt; bei den

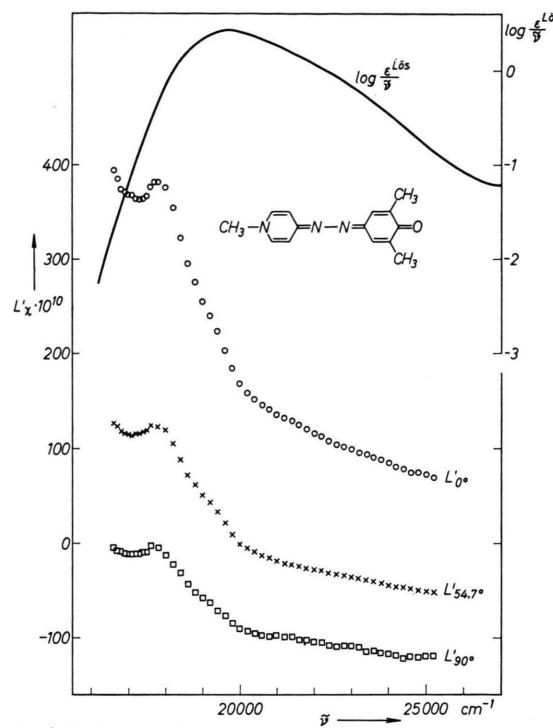


Abb. 1. Absorptionsspektrum und elektrooptische Meßdaten ($L'_{\chi'}$) von Farbstoff I in Dioxan (Temp. 20 °C).

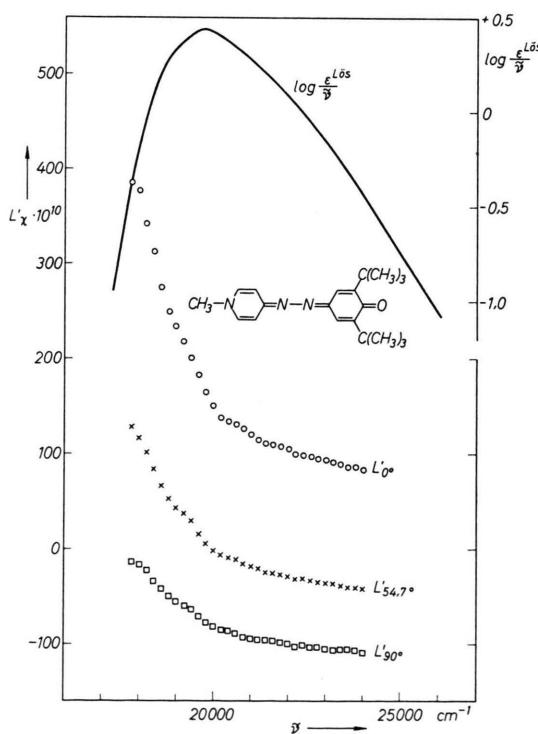


Abb. 2. Absorptionsspektrum und elektrooptische Meßdaten ($L'_{\chi'}$) von Farbstoff II in Dioxan (Temp. 20 °C).

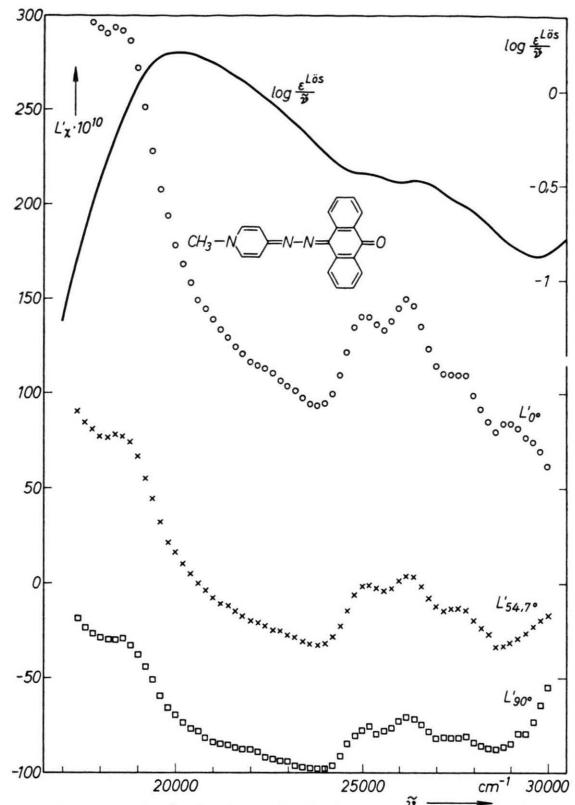


Abb. 3. Absorptionsspektrum und elektrooptische Meßdaten ($L'_{\chi'}$) von Farbstoff III in Dioxan (Temp. 20 °C).

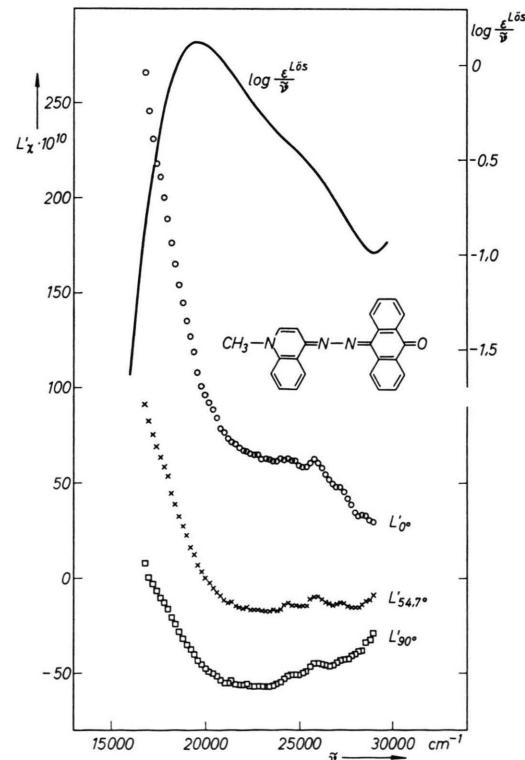


Abb. 4. Absorptionsspektrum und elektrooptische Meßdaten ($L'_{\chi'}$) von Farbstoff IV in Dioxan (Temp. 20 °C).

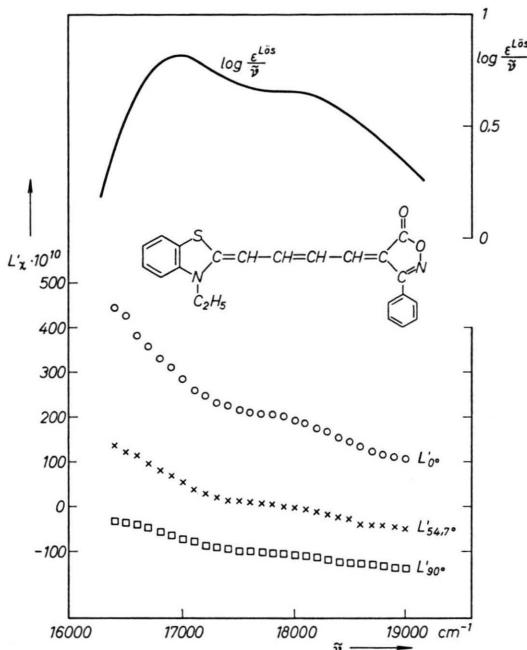


Abb. 5. Absorptionsspektrum und elektrooptische Meßdaten (L'_z) von Farbstoff V in Dioxan (Temp. 20 °C).

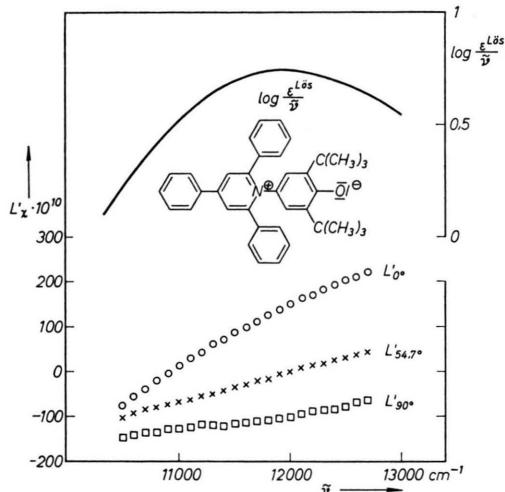


Abb. 6. Absorptionsspektrum und elektrooptische Meßdaten (L'_z) von Farbstoff VI in Dioxan (Temp. 20 °C).

Farbstoffen IV und V kann eine Schulter bzw. ein zweites Maximum auch in Dioxan deutlich erkannt werden, bei den anderen Farbstoffen tritt die zweite Bande in anderen Lösungsmitteln besser in Erscheinung (vgl. die nachfolgende Arbeit¹³). Die Auswertung der elektrooptischen Absorptionsmessungen wurde daher jeweils in zwei Bereichen ausgeführt,

die so gewählt wurden, daß eine der Banden möglichst wenig von der anderen Bande überlagert ist. In der Tab. 1 sind die ausgewerteten Absorptionsbereiche, die Maxima der Absorptionsbanden und die aus der Wellenzahlabhängigkeit der L'_z -Werte berechneten Größen A_z und B_z angegeben. Aus der Winkelabhängigkeit (χ) der Werte A_z und B_z folgen die Größen D , E , F und G . Weiterhin sind die Werte δ' , die aus den Werten L'_z resultieren¹, angegeben. Unter Verwendung der Gln. (9) bis (12) folgen daraus die Übergangsmomentrichtungen, die bei allen untersuchten Absorptionsbanden mindestens näherungsweise parallel zum Dipolmoment (z -Achse) sind. Weiterhin ergeben sich sowohl aus E als auch aus δ' Werte für $(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \mu)$, die innerhalb des Fehlerbereichs jeweils zusammenfallen. Sowohl aus F als auch aus G können Werte für $(f_e \Delta \mu)_z$, den z -Komponenten der Vektoren $\mathbf{f}_e \Delta \mu$, erhalten werden, die ebenfalls innerhalb des Fehlerbereichs jeweils zusammenfallen. Die Werte $(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \mu)$ sind für die beiden untersuchten Absorptionsbanden jedes Farbstoffs jeweils innerhalb der Fehlergrenzen gleich, wie das auch zu erwarten ist. Dagegen sind die Werte $(f_e \Delta \mu)_z$ für die beiden Banden jedes Farbstoffs verschieden; zur Bande mit größerer Wellenzahl korrespondiert ein größerer Wert $(f_e \Delta \mu)_z$. Aus der Größe D folgt unter Verwendung von $(f_e \Delta \mu)_z$, der z -Komponente des Vektors $\mathbf{f}_e \mu$, und bei Vernachlässigung des $S^{(1)}$ -Gliedes ein Wert für $(f_e R^{(1)})_z$, der z -Komponente des Vektors $\mathbf{f}_e \mathbf{R}^{(1)}$. Infolge der stärkeren Überlagerung der kurzwelligen Bande der Farbstoffe I bis IV durch die langwellige Bande dürften die Werte $(f_e R^{(1)})_z$ für den Bereich bei größeren Wellenzahlen unsicher sein und sind daher in Klammern gesetzt.

b) Dielektrische Messungen und Vergleich mit elektrooptischen Messungen

Die für die Bestimmung der Dipolmomente nach Gl. (49) notwendigen Daten sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Der Wert von $2 \text{Sp}(\alpha_{LM}^2) / a_{LM}^3 \text{Sp}(\alpha_{LM})$ wurde abgeschätzt, geringere Fehler bei der Abschätzung spielen nur eine untergeordnete Rolle. Die Abhängigkeit der Dichte ρ vom Gewichtsbruch w der gelösten Moleküle konnte wegen der schlechten Löslichkeit der Substanzen nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Das entsprechende Glied der Gl. (49) wurde daher vernachlässigt, was bei den Molekülen mit sehr großem Dipolmoment aber ohne Bedeutung ist. Der Wert von $\text{Sp}(\mathbf{f}_e \alpha)$ wurde

Farbstoff	I	II	III	IV	V	VI						
Bereich $\tilde{\nu} \cdot 10^{-3}$	18,8—19,6	21,0—24,4	18,6—19,6	20,8—23,4	19,6—21,0	21,6—23,6	18,0—19,2	19,6—21,0	16,6—16,9	18,1—18,4	11,6—12,5	
$\tilde{\nu}_{\max} \text{ cm}^{-1}$	19 700		19 700		20 100		19 600		17 000	17 800	11 900	
$\log \epsilon (\nu_{\max})$	4,72		4,72		4,50		4,41		5,03	4,90	4,23	
$A_0 \cdot 10^{10}$	198 \pm 4	195 \pm 11	179 \pm 4	183 \pm 4	176 \pm 2	184 \pm 2	118 \pm 1	112,5 \pm 1,5	289 \pm 8	194 \pm 6	142 \pm 5	
$A_{54,7} \cdot 10^{10}$	15 \pm 2	14 \pm 3	13 \pm 4	15 \pm 2	13 \pm 1	15 \pm 3	11,5 \pm 1,5	9,5 \pm 1,5	54 \pm 6	—4 \pm 4	—5 \pm 2	
$A_{90} \cdot 10^{10}$	—78 \pm 2	—75 \pm 3	—72,5 \pm 2	—73 \pm 3	—71 \pm 2	—67 \pm 2	—41 \pm 1	—42 \pm 1	—70 \pm 6	—108 \pm 4	—100 \pm 4	
$B_0 \cdot 10^{22}$	334 \pm 15	459 \pm 34	328 \pm 24	468 \pm 30	414 \pm 24	546 \pm 24	238 \pm 8	340 \pm 19	116 \pm 21	167 \pm 30	—365 \pm 20	
$B_{54,7} \cdot 10^{22}$	182 \pm 15	247 \pm 15	185 \pm 12	259 \pm 12	230 \pm 9	313 \pm 18	137 \pm 9	186 \pm 22	76 \pm 12	92 \pm 24	—200 \pm 12	
$B_{90} \cdot 10^{22}$	121 \pm 8	164 \pm 15	104 \pm 15	161 \pm 15	145 \pm 18	194 \pm 18	84 \pm 6	107 \pm 18	36 \pm 18	63 \pm 24	—108 \pm 30	
$D \cdot 10^{10}$	45 \pm 6	42 \pm 9	39 \pm 12	45 \pm 6	39 \pm 3	45 \pm 10	28,5 \pm 4,5	28,5 \pm 4,5	156 \pm 12	—15 \pm 9	—42 \pm 24	
$E \cdot 10^{10}$	2760 \pm 60	2700 \pm 140	2510 \pm 60	2560 \pm 70	2470 \pm 20	2510 \pm 40	1590 \pm 20	1540 \pm 30	3600 \pm 140	3020 \pm 100	2440 \pm 160	
$F \cdot 10^{23}$	375 \pm 18	490 \pm 30	380 \pm 24	518 \pm 24	465 \pm 18	625 \pm 35	268 \pm 12	370 \pm 30	150 \pm 18	184 \pm 48	—390 \pm 20	
$G \cdot 10^{23}$	715 \pm 70	940 \pm 180	750 \pm 70	1020 \pm 90	890 \pm 100	1170 \pm 140	516 \pm 40	775 \pm 60	250 \pm 110	350 \pm 180	—850 \pm 83	
$\delta' \cdot 10^{10}$	1260 \pm 60	1260 \pm 60	1180 \pm 30	1180 \pm 30	1140 \pm 30	1140 \pm 30	720 \pm 35	720 \pm 35	1500 \pm 100	1550 \pm 60	1300 \pm 90	
$\gamma = \frac{1}{2} (\tilde{\mu}_{ga}, \tilde{\mu})$	0	0	0	0	0	0	20° \pm 10°	0	0	0	32° \pm 8°	
irreduz. Darstellung der Anregungszust.	(A ₁)											
$\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \mu \cdot 10^{36}$ (a)	211 \pm 7	207 \pm 14	192 \pm 8	195 \pm 8	189 \pm 3	190 \pm 7	119 \pm 4	116 \pm 5	242 \pm 12	253 \pm 9	213 \pm 19	
$\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \mu \cdot 10^{36}$ (b)	206 \pm 10	206 \pm 10	193 \pm 3	193 \pm 3	188 \pm 5	188 \pm 5	118 \pm 6	118 \pm 6	246 \pm 14	253 \pm 10	213 \pm 15	
$\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \mu \cdot 10^{36}$ (c)	209 \pm 7		193 \pm 3		189 \pm 3		118 \pm 4		248 \pm 9		213 \pm 15	
$(f_e \mu)_z \cdot 10^{18}$ (c)		14,5 \pm 0,2		13,9 \pm 0,1		13,8 \pm 0,1		10,9 \pm 0,2		15,8 \pm 0,3		14,6 \pm 5
$(f_e \Delta \mu)_z \cdot 10^{18}$ (d)	10,1 \pm 0,7	13,5 \pm 1,5	10,8 \pm 0,9	14,6 \pm 1,0	13,2 \pm 0,7	17,7 \pm 1,5	9,4 \pm 0,6	13,6 \pm 1,2	3,5 \pm 0,4	4,8 \pm 1,2	—11,1 \pm 0,7	
$(f_e \Delta \mu)_z \cdot 10^{18}$ (e)	9,7 \pm 1,1	12,6 \pm 2,5	10,6 \pm 1,2	14,3 \pm 1,6	12,7 \pm 1,6	16,6 \pm 2,4	9,1 \pm 0,9	14,0 \pm 1,5	2,9 \pm 1,3	4,5 \pm 2,3	—11,5 \pm 1,3	
$(f_e \Delta \mu)_z \cdot 10^{18}$ (c)	10,0 \pm 0,7	13,2 \pm 1,5	10,7 \pm 0,9	14,5 \pm 1,0	13,0 \pm 0,7	17,3 \pm 1,5	9,3 \pm 0,6	13,8 \pm 1,2	3,4 \pm 0,4	4,7 \pm 1,2	—11,2 \pm 0,7	
$(f_e R^{(1)})_z \cdot 10^5$	1,3 \pm 0,2	(1,4 \pm 0,8)	1,15 \pm 0,35	(1,3 \pm 0,2)	1,2 \pm 0,2	(1,3 \pm 0,3)	1,3 \pm 0,2	(1,1 \pm 0,2)	4,0 \pm 0,4	—0,37 \pm 0,1	—1,2 \pm 0,7	
$(\mu_{az} - \mu_{gz}) \cdot 10^{18}$	8,0 \pm 0,7	10,5 \pm 1,4	8,4 \pm 0,8	11,3 \pm 0,9	10,0 \pm 0,7	13,4 \pm 1,4	6,9 \pm 0,6	10,2 \pm 1,1	2,8 \pm 0,4	3,8 \pm 1,1	—8,7 \pm 0,7	
$\mu_{az} \cdot 10^{18}$	20,1 \pm 1,4	22,6 \pm 2,1	19,9 \pm 1,6	22,8 \pm 1,7	21,2 \pm 1,4	24,6 \pm 2,1	15,8 \pm 1,4	19,1 \pm 1,9	15,8 \pm 1,3	16,8 \pm 2,0	6,1 \pm 1,9	
$R_{\text{Diox}}^{(1)} \cdot 10^5$	1,0 \pm 0,2		0,9 \pm 0,3		0,9 \pm 0,2		0,9 \pm 0,2		3,2 \pm 0,4	—0,3 \pm 0,1	—0,9 \pm 0,5	
$(\mu_{ga}^{\text{Dioxan}})_z \cdot 10^{18}$	8,3 \pm 0,4		8,2 \pm 0,4		7,7 \pm 0,4		6,3 \pm 0,4		8,5 \pm 0,4	6,9 \pm 0,5	6,2 \pm 0,3	
$(\alpha_{ga})_{zz} \cdot 10^{24}$	41 \pm 8		37 \pm 12		38 \pm 8		28 \pm 6		120 \pm 20	—12 \pm 2	—25 \pm 15	

Tab. 1. Elektrooptische Absorptionsmessungen (Lösungsmittel: Dioxan; Temperatur: 20 °C).
(a) bestimmt aus E , (b) bestimmt aus δ' , (c) Bestwert, (d) bestimmt aus F , (e) bestimmt aus G .

Farbstoff	I	II	III	IV	V	VI
M	241,3	325,5	313,4	363,4	374,4	511,7
$(d\epsilon_{DK}/dw)_{w \rightarrow 0}$	$72,3 \pm 2,2$	$50,6 \pm 2,7$	$50,6 \pm 2,0$	$30,3 \pm 1,9$	$52,5 \pm 2,0$	$52,8 \pm 3,6$
$Sp(f_e \alpha) \cdot 10^{24}$	130 ± 30	150 ± 30	170 ± 40	220 ± 50	220 ± 50	280 ± 60
$[\beta(\tilde{\mu} f_e \mu) + Sp(f_e \alpha)] \cdot 10^{24}$	5420 ± 240	5170 ± 310	4970 ± 250	3520 ± 240	6160 ± 300	8460 ± 620
$(\tilde{\mu} f_e \mu) \cdot 10^{36}$	214 ± 11	203 ± 13	194 ± 10	134 ± 10	240 ± 12	331 ± 25
$f_{ez}^{(a)}$	$0,98 \pm 0,06$	$0,95 \pm 0,7$	$0,97 \pm 0,6$	$0,88 \pm 0,09$	$1,03 \pm 0,07$	$0,65 \pm 0,07$
$a_z/a_y/a_x$	$4/2/1$	$4/2,5/1$	$4/2,5/1$	$4/2,5/1$	$4/2/1$	$4/2,5/1$
$f_{ez}^{(b)}$	1,066	1,074	1,074	1,074	1,066	1,074
$(1 - f \alpha_g)_z$	$0,85 \pm 0,04$	$0,84 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,05$	$0,79 \pm 0,06$	$0,87 \pm 0,06$	$0,84 \pm 0,06$
$\mu_{gz} \cdot 10^{18}$	$12,1 \pm 0,7$	$11,5 \pm 0,8$	$11,2 \pm 0,7$	$8,9 \pm 0,8$	$13,0 \pm 0,9$	$14,8 \pm 1,2$

Tab. 2. Dielektrische Messungen. Lösungsmittel: Dioxan; $M_{LM} = 88,1$; $\epsilon_{DK}^{LM} = 2,213 \pm 0,001$; $\varrho_{LM} = 1,0339 \pm 0,0001$; $\alpha_{gLM} = 9,4 \cdot 10^{-24}$, $2 Sp(\alpha_{LM}^2) / \alpha_{LM}^3$ $Sp(\alpha_{LM}) = 0,85 \pm 0,2$. Temperatur: $20^\circ C$.

(a) Bestimmt nach Gl. (50). (b) Berechnet nach Gl. (6).

unter der Zuhilfenahme der Gruppenpolarisierbarkeiten berechnet. Aus den angegebenen Daten resultierten die Werte $(\tilde{\mu} f_e \mu)$. Aus diesen Werten und den Werten für $(\tilde{\mu} f_e^2 \mu)$ (aus elektrooptischen Absorptionsmessungen) kann nach Gl. (50) f_{ez} bestimmt werden. Unter der Annahme, daß das gelöste Molekül in einem kugelförmigen Hohlraum im Lösungsmittel vorliegt, sollte nach Gl. (4)

$$f_{ez} = f_e = 1,223$$

sein. Die experimentellen Werte sind alle deutlich kleiner, also ist die Kugelhohlraumapproximation nicht ausreichend. Unter Annahme eines Ellipsoids mit den in Tab. 2 angegebenen Achsenverhältnissen $a_z/a_y/a_x$ resultieren nach Gl. (6) und Gl. (8) die aufgeführten Werte f_{ez} . Bei den Molekülen I, II, III und V fallen die mittels Gl. (50) bestimmten Werte f_{ez} mit den nach Gl. (6) berechneten Werten innerhalb des Fehlerbereichs im wesentlichen zusammen. Dies zeigt, daß in diesen Molekülen die Richtung des Übergangsmoments der betrachteten Absorptionsbanden in guter Näherung mit der Richtung des Dipolmoments zusammenfällt. Beim Farbstoff IV ist f_{ez} , bestimmt nach Gl. (50), gegenüber f_{ez} , berechnet nach Gl. (6), zu klein, und noch größer ist der Unterschied beim Farbstoff VI. Die Ursache ist, daß in diesen Molekülen der Winkel γ zwischen μ und \mathbf{m} endlich ist. Unter Verwendung des Wertes $(\tilde{\mu} f_e \mu)$, erhalten aus dielektrischen Messungen, und des berechneten Wertes f_{ez} kann mittels Gl. (10) aus E der Winkel γ bestimmt werden. Es resultiert für IV $\gamma = 20^\circ \pm 10^\circ$ und für VI $\gamma = 32^\circ \pm 8^\circ$.

Die Winkel zwischen μ und $\Delta\mu$ und zwischen \mathbf{m} und $\Delta\mu$ können infolge der Meßfehler von G und F nicht genau bestimmt werden; es kann nur ausgesagt werden, daß die Winkel klein sind, so daß die

Annahme $\Delta\mu$ parallel zu μ und parallel zu \mathbf{m} keine wesentliche Fehler bei der Bestimmung von $(f_e \Delta\mu)_z$ zur Folge hat.

Unter Verwendung der berechneten Werte f_{ez} und der mittels Gl. (7) berechneten Werte $(1 - f \alpha_g)_z$, der z -Komponenten der auf Hauptachsen transformierten Tensoren $(1 - \mathbf{f} \alpha_g)$, können nach den Gln. (13) bis (16) die Dipolmomente μ_{gz} im Grundzustand, die Dipolmomentänderungen $\mu_{az} - \mu_{gz}$ und damit die Dipolmomente μ_{az} im Anregungszustand und die Größen $R_{0z}^{(1)}$ ermittelt werden, die in Tab. 1 aufgeführt sind. Aus den Werten $R_{0z}^{(1)}$ resultieren mittels der experimentell in Dioxan bestimmten Übergangsmomente $(\mu_{ga}^{\text{Dioxan}})_z$ nach Gl. (35) die Komponenten $(\alpha_{ga})_{zz}$ des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit (Tab. 1).

V. Diskussion

In den Farbstoffen I bis III wirkt die Dihydropyridingruppe als Elektronendonator und die Dihydrooxobenzolgruppe als Elektronenakzeptor, was ein sehr großes Dipolmoment im Grundzustand zur Folge hat (9 bis 12 D). Die langwellige Absorptionsbande setzt sich aus mindestens zwei Teilbändern zusammen. Mit der Elektronenanregung korrespondierend zu jeder der Teilbänder ist eine große Zunahme des Dipolmoments $(\mu_{az} - \mu_{gz}) \approx 7$ bis 10 D, bzw. 10 bis 13 D) gekoppelt, also ein starker Ladungstransport; beide Banden können demnach als intramolekulare Ladungsüberführungsbänder bezeichnet werden. Das Übergangsmoment beider Banden ist parallel zur z -Achse, also gehören die Anregungszustände näherungsweise zur irreduziblen Darstellung A_1 der Punktgruppe C_{2v} . Auf Grund der engen Nachbarschaft der Banden und der gleichen Übergangsmomentrichtung könnte angenommen werden,

daß die zweiten Banden als Schwingungsbanden unter Kopplung einer totalsymmetrischen Schwingung gedeutet werden können. Dem entgegen steht aber die wesentlich verschiedene Änderung des Dipolmoments beim Anregungsprozeß in beiden Teilbereichen, die im kurzweligen Bereich immer etwa 3 D größer ist. Der Farbstoff IV besitzt nur noch näherungsweise die Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} , das Übergangsmoment der langwelligen Bande ist nicht mehr parallel zum Dipolmoment, sondern beide Vektoren schließen einen kleinen Winkel (ca. 20°) ein. Ansonsten verhält sich die langwellige Absorption ganz wie bei den Farbstoffen I bis III, insbesondere ist die langwellige Absorptionsbande ebenfalls aus zwei Teilbanden zusammengesetzt.

Das überraschende Ergebnis von eng benachbarten Elektronenanregungszuständen, die (näherungsweise) zur gleichen irreduziblen Darstellung gehören, wird auch bei der Verbindung V gefunden. In dieser Verbindung wirkt die Benzthiazolgruppe als Elektronendonator und die Isoxazolongruppe als -akzeptor, was ein sehr großes Dipolmoment im Grundzustand bedingt (13 D). Mit der Elektronenanregung in den zur langwelligen Bande ($\tilde{\nu}_{\max} = 17\,000\text{ cm}^{-1}$) korrespondierenden Zustand ist eine Vergrößerung des Dipolmoments um 2,8 D gekoppelt, mit der Anregung in den zur kurzweligen Bande ($\tilde{\nu}_{\max} = 17\,800\text{ cm}^{-1}$) korrespondierenden Zustand eine Vergrößerung um 3,8 D. Allerdings ist die Meßgenauigkeit, besonders die der Zunahme des Dipolmoments im zweiten Zustand, nicht für eine sichere Entscheidung ausreichend. Das Übergangsmoment beider Banden ist parallel zum Dipolmoment des Moleküls. Bei dieser Verbindung sind die Komponenten $(\alpha_{ga})_{zz}$ der Übergangspolarisierbarkeit für beide Zustände sehr verschieden ($120 \cdot 10^{-24}$ bzw. $-1 \cdot 10^{-24}$); es dürften daher zwei benachbarte Elektronenanregungszustände mit (näherungsweise) gleicher irreduzibler Darstellung sehr wahrscheinlich sein.

Beim Farbstoff VI, der üblicherweise schon als polares Betain formuliert wird, wirkt die Pyridin-Gruppe als Elektronendonator und die Ketogruppe als -akzeptor. Wieder ist das Dipolmoment im Grundzustand sehr groß (15 D). Mit der Elektronenanregung in die langwellige Bande ($11\,900\text{ cm}^{-1}$) ist im Unterschied zu den anderen Farbstoffen eine Abnahme des Dipolmoments gekoppelt (-9 D). Die Vektoren μ_{ga} und μ_g schließen einen Winkel von ca. 32° ein; das Molekül besitzt also

nicht mehr die Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} . Es ist anzunehmen, daß nicht nur die Ringe (C) und (D) gegenüber der Ebene des Ringes (A) (vgl. S. 1602) verdreht sind, sondern daß auch die Ringe (A) und (B) nicht mehr in einer Ebene liegen.

Die langwelligen Banden der Farbstoffe I bis IV, des Farbstoffs V und des Farbstoffs VI dürften von ähnlichem Typ sein. Im ersten Fall ist mit der Anregung eine sehr große Dipolmomentzunahme gekoppelt, im zweiten Fall eine kleine Zunahme und im dritten eine Abnahme. Dies zeigt, daß die Bezeichnung einer Bande als intramolekulare Ladungsüberführungsbande nur mit Vorsicht verwendet werden kann, denn bei ähnlichen Banden können große, kleine oder umgekehrte Ladungsverschiebungen mit den Anregungen gekoppelt sein. Es ist also zweifelhaft, ob die Ladungsüberführung als gutes Kriterium zur Charakterisierung von Elektronenbanden verwendet werden kann.

Die elektrische Feldabhängigkeit des Übergangsmoments wird bei den untersuchten Molekülen durch die Komponente $(\alpha_{ga})_{zz}$ des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit bestimmt (Tab. 1). Bei den Farbstoffen II bis IV können die Werte von $(\alpha_{ga})_{zz}$, die aus elektrooptischen Absorptionsmessungen über $R_{02}^{(1)}$ nach Gl. (31) bestimmt wurden, infolge der Überlagerung von zwei eng benachbarten Banden etwas zu groß sein. Bei den Farbstoffen I bis IV nimmt die Intensität mindestens der langwelligen Bande im elektrischen Feld zu. Beim Farbstoff V ist der Wert von $(\alpha_{ga})_{zz}$ für die erste Bande sehr groß, der Wert für die zweite Bande klein und negativ; die Intensität der ersten Bande nimmt in einem elektrischen Feld sehr stark zu, die der zweiten Bande verändert sich nur wenig. Beim Farbstoff VI ist $(\alpha_{ga})_{zz}$ negativ, die Intensität der Bande nimmt im elektrischen Feld ab. Die Werte $(\alpha_{ga})_{zz}$ können ebenfalls aus der Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption der Elektronenbanden bestimmt werden; über entsprechende Messungen an den Farbstoffen I, III, V und VI wird in der nachfolgenden Arbeit berichtet¹³. Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte von $(\alpha_{ga})_{zz}$ stimmen innerhalb des Fehlerbereichs überein und werden in¹³ ausführlich diskutiert.

Unser aufrichtiger Dank für die Unterstützung der Untersuchungen gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk. Den Herren Prof. HÜNIC, Prof. DIMROTH und Dr. REICHARDT danken wir für die Überlassung der Farbstoffe.