

Die Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein elektrisches Feld

VIII. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage und Intensität von Elektronenbanden einiger Farbstoffe

W. LIPTAY, H.-J. SCHLOSSER und B. DUMBACHER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz

und S. HÜNIG

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. 23 a, 1613—1625 [1968]; eingegangen am 25. Mai 1968)

Aus elektrooptischen Absorptionsmessungen und dielektrischen Messungen an Lösungen von Farbstoffmolekülen können die Dipolmomente der Moleküle im Elektronengrund- und einigen niedrigen Anregungszuständen, die Übergangsmomentrichtungen und bestimmte Komponenten des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit ermittelt werden. Diese Größen bestimmen die Solvatochromie der Farbstoffe, d. h. die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage und der Intensität der Absorptionsbanden.

In der vorangehenden Arbeit wurde über elektrooptische und dielektrische Messungen an sechs Farbstoffmolekülen berichtet. Von vier dieser Farbstoffe wurde die Solvatochromie ausführlich untersucht. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage der Absorptionsbanden bestätigt frühere theoretische Modelle. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität ermöglicht eine unabhängige Bestimmung einer Komponente des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit; die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den aus elektrooptischen Messungen erhaltenen Werten.

Bei einem der Farbstoffe wurde ein extrem großer Wert für eine Komponente der Übergangspolarisierbarkeit gefunden, was eine extrem starke Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität der Bande zur Folge hat. Der maximale Extinktionskoeffizient der Bande ist in Tetrachlorkohlenstoff 33 900, in Diäthyläther 52 300 und in Acetonitril 168 000. Die theoretischen Beziehungen erlauben eine Extrapolation auf den Gaszustand, in welchem der Extinktionskoeffizient nicht viel von Null verschieden sein wird. Demnach gibt es in diesem Molekül eine Absorptionsbande, die im freien ungestörten Molekül nur sehr schwach ist, durch eine Störung durch ein elektrisches Feld aber außerordentlich intensiv werden kann.

Unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes kann die Lage und Intensität der Elektronenbanden eines Moleküls verändert werden. Gelöste Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment verursachen in jedem Lösungsmittel eine Polarisation der umgebenden Lösungsmittelmoleküle, wodurch ein elektrisches Feld, das Reaktionsfeld¹, am Ort des gelösten Moleküls erzeugt wird. Das Reaktionsfeld hängt von den Dipolmomenten, den Polarisierbarkeiten und der räumlichen Ausdehnung der gelösten Moleküle und der umgebenden Lösungsmittelmoleküle ab und wird wesentlich durch die Anordnung der Lösungsmittelmoleküle relativ zum betrachteten gelösten Molekül bestimmt. Eine exakte Berechnung des (mittleren) Reaktionsfeldes, die prinzipiell durch geeignete Mittelungsprozesse möglich ist, stößt auf bisher unüberwindliche Schwierigkeiten. Daher müssen zur Ermittlung des Reaktionsfeldes geeignete Näherungen eingeführt werden. In der einfachsten Näherung wird das Lösungsmittel als ein homogenes,

isotropes dielektrisches Kontinuum mit einer Dielektrizitätskonstante ϵ_{DK} angenommen. In diesem Kontinuum sollen sich die gelösten Moleküle in einem kugelförmigen Hohlraum mit einem Radius a befinden. Weiterhin wird das Dipolmoment der gelösten Moleküle durch einen Punktdipol, lokalisiert im Zentrum der Hohlkugel, approximiert. In dieser Näherung wird das Reaktionsfeld \mathbf{F}_{Rg} eines gelösten Moleküls im Elektronengrundzustand:

$$\mathbf{F}_{Rg} = \frac{2(\epsilon_{DK} - 1)}{a^3(2\epsilon_{DK} + 1)} \mu'_g. \quad (1)$$

μ'_g ist das gesamte Dipolmoment (permanentes plus induziertes Moment) des gelösten Moleküls. Eine Verfeinerung des Modells könnte durch die Annahme eines Ellipsoids mit den Achsen $2a_x$, $2a_y$, $2a_z$ an Stelle des kugelförmigen Hohlraumes erreicht werden. Diese Näherung, die theoretisch leicht zu entwickeln ist (vgl. z. B. voranstehende Arbeit²), verursacht bei experimentellen Auswertungen einigen

¹ L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc. 58, 1486 [1936].

² W. LIPTAY, B. DUMBACHER u. H. WEISENBERGER, Z. Naturforsch. 23 a, 1601 [1968].



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

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

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

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

Mehraufwand an Rechnungen, ohne aber selbst bei den recht langgestreckten Molekülen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, eine wesentliche Verbesserung der Darstellungen zu bringen. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit für die Behandlung der Lösungsmittelabhängigkeit von Lage und Intensität der Elektronenbanden das Modell des kugelförmigen Hohlraums zugrunde gelegt.

Für die Beeinflussung der Lage und Intensität einer Elektronenbande spielt nicht nur das Reaktionsfeld im Grundzustand nach Gl. (1), sondern auch das Reaktionsfeld im Elektronenanregungszustand eine Rolle. Bei Berücksichtigung des Franck-Condon-Prinzips für optische Elektronenanregungsprozesse treten in den Beziehungen für das Reaktionsfeld im Anregungszustand neben Gliedern ähnlich dem in Gl. (1) noch weitere Glieder auf, die vom Brechungsindex n des Lösungsmittels abhängig sind³. Daher wird der Feldeinfluß auf die Lage und Intensität der Elektronenbanden in der betrachteten

Näherung durch die Dielektrizitätskonstanten und die Brechungsindizes der Lösungen bestimmt. Der Effekt des elektrischen Feldes ist die wesentliche Ursache für eine starke Solvatochromie (Lösungsmittelabhängigkeit der Lage und der Intensität von Elektronenbanden), die besonders bei Molekülen mit großem Dipolmoment beobachtet werden kann. Die Solvatochromie sollte also durch geeignete Funktionen der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsindex beschrieben werden können.

In einer früheren Arbeit wurde die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage von Elektronenbanden behandelt³. Für ein Molekül mit einem permanenten Dipolmoment μ_{gz} im Elektronengrundzustand (in z -Richtung) und einem dazu parallelen permanenten Dipolmoment μ_{az} im Anregungszustand wird die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}}$ des Maximums der Absorptionsbande durch folgende Beziehung in guter Näherung dargestellt:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_a^{\text{Lös}} = & \tilde{\nu}_a^0 - \left\{ \frac{\epsilon_{\text{DK}} - 1}{2 \epsilon_{\text{DK}} + 1} \left(1 - \frac{2 \alpha_{gz} (\epsilon_{\text{DK}} - 1)}{a^3 (2 \epsilon_{\text{DK}} + 1)} \right)^{-1} 2 (\mu_{az} - \mu_{gz}) \mu_{gz} \right. \\ & \left. + \frac{n_D^2 - 1}{2 n_D^2 + 1} \left[\left(1 - \frac{2 \alpha_{gz} (n_D^2 - 1)}{a^3 (2 n_D^2 + 1)} \right)^{-1} (\mu_{az} - \mu_{gz})^2 + 2 h c D \right] \right\} \frac{1}{a^3 h c}. \end{aligned} \quad (2)$$

$\tilde{\nu}_a^0$ ist die Wellenzahl des Absorptionsmaximums im freien Molekül (Gaszustand). ϵ_{DK} ist die Dielektrizitätskonstante und n_D der Brechungsindex (bei $\tilde{\nu} = 17\,000 \text{ cm}^{-1}$) der Lösungen. α_{gz} ist die z -Komponente des auf Hauptachsen transformierten Polarisierbarkeitstensors α_g des Moleküls im Grundzustand; eine Veränderung der Polarisierbarkeit beim Anregungsprozeß wird vernachlässigt. h ist die Plancksche Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit. Die Größe D beschreibt die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage der Absorptionsbande, verursacht durch die Dispersionswechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen. Bei Molekülen mit großem Dipolmoment und größerer Dipolmomentänderung liefert das von D und vom Brechungsindex n_D abhängige Glied im allgemeinen nur einen kleineren Beitrag zur Lösungsmittelabhängigkeit als das von der Dielektrizitätskonstante abhängige Glied.

Die Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand μ_{gz} und μ_{az} können aus elektrooptischen Absorptions- und dielektrischen Messungen bestimmt

werden. Die Polarisierbarkeit α_{gz} kann unter Verwendung von Gruppenpolarisierbarkeiten berechnet werden. Die Größe D kann durch Anpassung der Meßdaten oder aus der Intensität und Lage der Bande³ abgeschätzt werden. Unter Verwendung eines abgeschätzten Wertes für a kann bei Kenntnis der Größen μ_{gz} , μ_{az} , α_{gz} , D , ϵ_{DK} und n_D der Ausdruck, der auf der rechten Seite der Gl. (2) in geschweiften Klammern steht, für die verschiedenen Lösungsmittel ausgerechnet werden. Eine Darstellung dieses Wertes in Abhängigkeit von $\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}}$ führt zu $\tilde{\nu}_a^0$ und zu a . Mit diesem Wert von a kann die Auswertung wiederholt werden, bis der zur Berechnung des Klammerausdrucks verwendete Wert von a mit dem als Ergebnis erhaltenen Wert von a innerhalb der Fehler der Werte übereinstimmt.

Die Intensität der optischen Absorption einer Elektronenbande ist durch die integrale Absorption

$$\int_{\text{Bande}(g \rightarrow a)} \frac{\epsilon^{\text{Lös}}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{8 \pi^3 N_A}{2,303 \cdot 1000 \cdot 3 h c} |\boldsymbol{\mu}_{ga}^{\text{Lös}}|^2 \quad (3)$$

gegeben. $\epsilon^{\text{Lös}}(\tilde{\nu})$ ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient des gelösten Moleküls bei der Wel-

³ W. LIPTAY, Z. Naturforsch. **20 a**, 1441 [1965].

lenzahl $\tilde{\nu}$. Das Integral ist über die ganze Absorptionsbande, die zu der Elektronenanregung vom Grundzustand g zum Anregungszustand a korrespondiert, zu erstrecken. N_A ist die Avogadrosche Zahl.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption wird durch die Lösungsmittelabhängigkeit des Übergangsmoments $\mu_{ga}^{Lös}$ verursacht; für die i -Komponente gilt folgende Beziehung⁴:

$$(\mu_{ga}^{Lös})_i = (\mu_{ga})_i + \sum_{j=1}^3 (\alpha_{ga})_{ij} (F_{RM})_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 (\beta_{ga})_{ijk} (F_{RM})_j (F_{RM})_k + \frac{2(n_D^2 - 1)}{a^3(2n_D^2 + 1)} (W_{ga})_i. \quad (4)$$

$(\mu_{ga})_i$ ist die i -Komponente des Übergangsmoments des freien Moleküls (im Gaszustand). $(\alpha_{ga})_{ij}$ ist eine Komponente des Tensors α_{ga} der Übergangspolarisierbarkeit²:

$$(\alpha_{ga})_{ij} = \frac{[(\mu_a)_i - (\mu_g)_i] (\mu_{ga})_j}{E_a - E_g} + \sum_{r \neq g, a} \left[\frac{(\mu_{ra})_i (\mu_{gr})_j}{E_r - E_g} + \frac{(\mu_{gr})_i (\mu_{ra})_j}{E_r - E_a} \right]. \quad (5)$$

$(\beta_{ga})_{ijk}$ ist eine Komponente eines Tensors dritter Stufe, der Übergangshyperpolarisierbarkeit²:

$$\begin{aligned} (\beta_{ga})_{ijk} = & 2 \sum_{r \neq g} \sum_{s \neq g} \frac{(\mu_{ra})_i [(\mu_{sr})_j - \delta_{sr}(\mu_g)_j] (\mu_{gs})_k}{(E_r - E_g)(E_s - E_g)} + 2 \sum_{s \neq a} \sum_{r \neq a} \frac{(\mu_{gr})_i [(\mu_{rs})_j - \delta_{rs}(\mu_a)_j] (\mu_{sa})_k}{(E_r - E_a)(E_s - E_a)} \\ & + \sum_{r \neq g} \sum_{s \neq a} \frac{(\mu_{rs})_i [(\mu_{gr})_j (\mu_{sa})_k + (\mu_{sa})_j (\mu_{gr})_k]}{(E_r - E_g)(E_s - E_a)} - (\mu_{ga})_i \left[\sum_{r \neq g} \frac{(\mu_{gr})_j (\mu_{rg})_k}{(E_r - E_g)^2} + \sum_{r \neq a} \frac{(\mu_{ra})_j (\mu_{ar})_k}{(E_r - E_a)^2} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Das zweite Glied in Gl. (4) stellt die lineare Abhängigkeit des Übergangsmoments vom effektiven Reaktionsfeld F_{RM} dar, das dritte Glied, das bei nichtsymmetrieverbotenen Übergängen im allgemeinen vernachlässigbar klein sein dürfte, die quadratische Abhängigkeit. Das vierte Glied kann als Einfluß der Dispersionswechselwirkungen auf das Übergangsmoment gedeutet und bei einer größeren Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption vernachlässigt werden.

Unter Verwendung der Tensoren α_{ga} und β_{ga} wird die integrale Absorption⁵ nach Gl. (3) und Gl. (4):

$$\begin{aligned} \int_{\text{Bande}(g \rightarrow a)} \frac{\varepsilon^{Lös}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = & \frac{8\pi^3 N_A}{2303 \cdot 3 h c} \left\{ \sum_{i=1}^3 (\mu_{ga})_i (\mu_{ag})_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 [(\mu_{ga})_i (\alpha_{ag})_{ij} + (\mu_{ag})_i (\alpha_{ga})_{ij}] (F_{RM})_j \right. \\ & + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 [(\alpha_{ga})_{ij} (\alpha_{ag})_{ik} + \frac{1}{2} (\mu_{ga})_i (\beta_{ag})_{ijk} + \frac{1}{2} (\mu_{ag})_i (\beta_{ga})_{ijk}] (F_{RM})_j (F_{RM})_k \\ & \left. + \frac{2(n_D^2 - 1)}{a^3(2n_D^2 + 1)} \sum_i [(\mu_{ga})_i (W_{ag})_i + (\mu_{ag})_i (W_{ga})_i] \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Das effektive Reaktionsfeld F_{RM} in Gl. (4) und Gl. (7) ist der Mittelwert des Reaktionsfeldes im Elektronengrundzustand und im Franck-Condon-Anregungszustand (Primärzustand nach dem Elektronenanregungsprozeß³). Unter der Annahme des Kontinuumsmodells für das Lösungsmittel in der vorher beschriebenen Näherung wird die i -Komponente $(F_{RM})_i$ des effektiven Reaktionsfeldes:

$$(F_{RM})_i = \frac{1}{a^3} \left[\frac{\varepsilon_{DK} - 1}{2\varepsilon_{DK} + 1} \left(1 - \frac{2\alpha_{gi}(\varepsilon_{DK} - 1)}{a^3(2\varepsilon_{DK} + 1)} \right)^{-1} 2\mu_{gi} + \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} \left(1 - \frac{2\alpha_{gi}(n_D^2 - 1)}{a^3(2n_D^2 + 1)} \right)^{-1} (\mu_{ai} - \mu_{gi}) \right]. \quad (8)$$

In Molekülen mit der Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} ist F_{RM} parallel zur z -Achse, also nur die Komponente $(F_{RM})_z$ von Null verschieden. Weiterhin sind in diesem Fall nur wenige Komponenten des Tensors α_{ga} von Null verschieden, wie in den Gln. (31) bis (34) der voranstehenden Arbeit² gezeigt wurde. Daher kann im Fall von Molekülen mit der Symmetrie C_{2v} die Gl. (7) vereinfacht werden. Für eine in

⁴ W. LIPTAY, Z. Naturforsch. **21a**, 1605 [1966].

⁵ In einer früheren Arbeit⁴ wurden zur Beschreibung der Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption der Vektor R und die Tensoren P und Q verwendet. Der Zusammenhang dieser Größen mit den Tensoren der Übergangspolarisierbarkeit α_{ga} und der Übergangshyperpolarisierbarkeit β_{ga} ist durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\begin{aligned} R_i &= \sum_{j=1}^3 [(\mu_{ga})_j (\alpha_{ag})_{ji} + (\mu_{ag})_j (\alpha_{ga})_{ji}], \\ P_{ij} &= \sum_{k=1}^3 (\alpha_{ga})_{ki} (\alpha_{ag})_{kj}, \\ Q_{ij} &= \frac{1}{2} \sum_k [(\mu_{ga})_k (\beta_{ag})_{kij} + (\mu_{ag})_k (\beta_{ga})_{kij}]. \end{aligned}$$

elektrischer Dipolnäherung erlaubte Elektronenanregung vom Grundzustand g , der zur irreduziblen Darstellung A_1 der Punktgruppe C_{2v} gehören soll, zu Anregungszuständen a , die zu den Darstellungen A_1 , B_2 oder B_1 gehören, wird:

$$\left[\int_{\text{Bande}(g \rightarrow a)} \frac{\epsilon^{\text{Lös}}}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \right]^{1/2} = \left[\frac{8 \pi^3 N_A}{2303 \cdot 3 h c} \right]^{1/2} \begin{cases} |(\mu_{ga})_z + (\alpha_{ga})_{zz} (F_{RM})_z| & \text{für Anregung } A_1 \rightarrow A_1, \\ |(\mu_{ga})_x + (\alpha_{ga})_{xz} (F_{RM})_z| & \text{für Anregung } A_1 \rightarrow B_2, \\ |(\mu_{ga})_y + (\alpha_{ga})_{yz} (F_{RM})_z| & \text{für Anregung } A_1 \rightarrow B_1. \end{cases} \quad (9)$$

In den Gln. (9) wurden die von der Übergangshyperpolarisierbarkeit β_{ga} und den Dispersionswechselwirkungen W_{ga} abhängigen Glieder in der Gl. (7) vernachlässigt; ersteres ist im allgemeinen sicher erlaubt, denn es werden nur nichtsymmetrieverbotene Anregungen betrachtet, letzteres dürfte erlaubt sein, wenn $(F_{RM})_z$, also μ_{gz} bzw. μ_{az} , hinreichend groß ist. Eine symmetrieverbotene Anregung wird auch durch die Störung durch das elektrische Reaktionsfeld, soweit dies in Gl. (7) erfaßt ist, nicht erlaubt werden, denn nur die z -Komponente $(F_{RM})_z$ des Reaktionsfeldes ist von Null verschieden. Infolge der Fluktuation des Reaktionsfeldes werden aber auch die x - und y -Komponenten des Reaktionsfeldes momentan von Null verschieden sein. Nach Gl. (34) der Arbeit² kann durch ein elektrisches Feld in x -Richtung eine Anregung $A_1 \rightarrow A_2$ mit einem Übergangsmoment μ_{ga}^F (im Feld) parallel zur y -Achse und durch ein Feld in y -Richtung die Anregung mit μ_{ga}^F parallel zur x -Richtung erlaubt werden. Bei Berücksichtigung der Fluktuationserscheinungen kann also das Reaktionsfeld auch eine in elektrischer Dipolnäherung verbotene Anregung erlaubt machen. Jedoch wird die Beeinflussung der integralen Absorption im Fall von symmetrieverbotenen Anregungen viel geringer sein, als sie im Fall symmetrieerlaubter Anregungen möglich ist.

Nach Gl. (9) wird die Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption der Elektronenbanden in Molekülen mit der Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} wesentlich durch die Komponenten $(\alpha_{ga})_{zz}$, $(\alpha_{ga})_{yz}$ oder $(\alpha_{ga})_{xz}$ des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit bestimmt, also gerade durch die Komponenten, die aus der Beeinflussung der optischen Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld bestimmt werden können².

Die in dieser Arbeit behandelten Moleküle besitzen näherungsweise die Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} , oder es kann zumindest angenommen werden, daß die optischen Eigenschaften der Absorptionsbanden, deren Solvatochromie untersucht wird, analog beschreibbar sind. Insbesondere sind die Übergangsmomente dieser Banden (näherungsweise) par-

allel zu den Dipolmomenten. Die Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption kann dann nach Gl. (8) und Gl. (9) durch folgende Beziehung dargestellt werden:

$$\left[\int_{\text{Bande}(g \rightarrow a)} \frac{\epsilon^{\text{Lös}}}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \right]^{1/2} = \left[\frac{8 \pi^3 N_A}{2303 \cdot 3 h c} \right]^{1/2} \begin{cases} (\mu_{ga})_z \\ + \frac{(\alpha_{ga})_{zz}}{a^3} \left\{ \frac{\epsilon_{DK} - 1}{2 \epsilon_{DK} + 1} \left(1 - \frac{2 \alpha_{gz} (\epsilon_{DK} - 1)}{a^3 (2 \epsilon_{DK} + 1)} \right)^{-1} 2 \mu_{gz} \right. \\ \left. + \frac{n_D^2 - 1}{2 n_D^2 + 1} \left(1 - \frac{2 \alpha_{gz} (n_D^2 - 1)}{a^3 (2 n_D^2 + 1)} \right)^{-1} (\mu_{az} - \mu_{gz}) \right\}. \end{cases} \quad (10)$$

Die in den geschweiften Klammern stehenden Größen können unabhängig bestimmt werden, so daß eine entsprechende Darstellung bei Verwendung des aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Lage erhaltenen Wertes von a eine Bestimmung der Tensorkomponente $(\alpha_{ga})_{zz}$ und des Übergangsmoments $(\mu_{ga})_z$ im freien Molekül ermöglicht.

Den Gln. (2) und (10) liegt für die Approximation des Reaktionsfeldes das Kontinuumsmodell zugrunde. Dieses Modell stellt nur eine recht grobe Näherung dar, so daß die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage und Intensität einer Elektronenbande durch die Gl. (2) bzw. Gl. (10) nur mehr oder weniger gut beschrieben wird. Es kann daher nicht erwartet werden, daß die experimentellen Daten den Gleichungen exakt genügen; nur wenn hinreichend viele Lösungsmittel verwendet werden, könnten sich die Fehler im „Mittel“ kompensieren, so daß die linearen Beziehungen dann im Mittel erfüllt sind.

Der Ausdruck in den geschweiften Klammern in Gl. (10), der das effektive Reaktionsfeld und damit die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität bestimmt, tritt ebenfalls in Gl. (2) auf. Daher kann durch eine Kombination beider Gleichungen das effektive Reaktionsfeld eliminiert werden, und es resultiert (für $A_1 \rightarrow A_1$ -Anregungen):

$$\left[\int_{\text{Bande}(g \rightarrow a)} \frac{\epsilon^{\text{Lös}}}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \right]^{1/2} = \left[\frac{8 \pi^3 N_A h c}{2303 \cdot 3} \right]^{1/2} \begin{cases} \tilde{\nu}_a^0 (\alpha_{ga})_{zz} \\ + \frac{(\mu_{ga})_z - (\alpha_{ga})_{zz}}{h c} \left(\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}} + \frac{2(n_D^2 - 1)}{a^3 (2 n_D^2 + 1)} D \right). \end{cases} \quad (11)$$

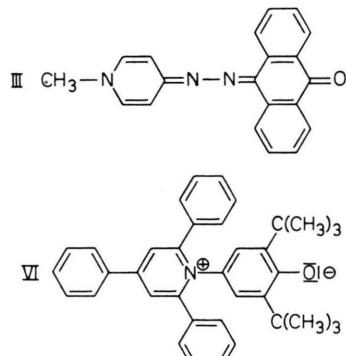
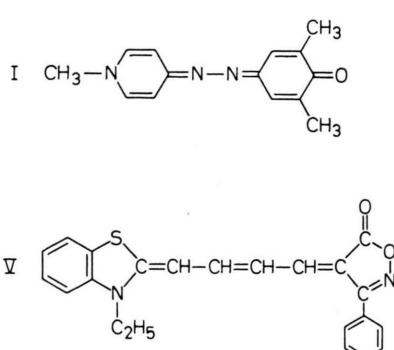
Das vom Brechungsindex abhängige Glied auf der rechten Seite der Gl. (11) ist klein und nur relativ wenig vom Lösungsmittel abhängig, so daß ein nicht zu großer Fehler bei der Abschätzung von D/a^3 nicht wesentlich ist. Nach Gl. (11) ist die Wurzel der integralen Absorption eine lineare Funktion von

$$\tilde{\nu}_a^{\text{Lös}} + 2(n_D^2 - 1) D/a^3 (2n_D^2 + 1).$$

Aus einer entsprechenden Darstellung kann bei Kenntnis von $\mu_{az} - \mu_{gz}$, das aus elektrooptischen Messungen erhalten werden kann, $(\alpha_{ga})_{zz}$ bestimmt werden. Die Gl. (11) ist von einer speziellen Approximation des Reaktionsfeldes unabhängig, so daß

die Beziehung von den experimentellen Daten wesentlich besser erfüllt sein sollte als die Beziehungen nach Gl. (2) bzw. nach Gl. (10). Weiterhin ist die Bestimmung von $(\alpha_{ga})_{zz}$ vom Wechselwirkungsradius a unabhängig, so daß die Gl. (11) eine wesentlich sicherere Bestimmung von $(\alpha_{ga})_{zz}$ ermöglicht als die Gl. (10).

In der voranstehenden Veröffentlichung² wurde über elektrooptische Absorptionsmessungen an einigen Farbstoffen berichtet. Von vier dieser Verbindungen (I, III, V und VI) wurde die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage und Intensität der langwelligen Absorptionsbande ausführlicher bestimmt.



Es wurden zwei Farbstoffe ausgewählt, bei denen auf Grund der Zunahme des Dipolmoments beim Anregungsprozeß eine stärkere Rotverschiebung⁶ und auf Grund der Tensorkomponente $(\alpha_{ga})_{zz}$ eine Zunahme der Intensität mit zunehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels erwartet werden konnte (Farbstoffe I und III). Beim Farbstoff V sollte die Rotverschiebung geringer sein, da $\mu_{az} - \mu_{gz}$ kleiner ist; für die langwelligere Absorptionsbande dieses Moleküls wurde mittels elektrooptischer Absorptionsmessungen ein sehr großer Wert für die Komponente $(\alpha_{ga})_{zz}$ der Übergangspolarisierbarkeit gefunden, so daß eine sehr starke Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption zu erwarten war. Beim Farbstoff VI ergaben elektrooptische Absorptionsmessungen eine Abnahme des Dipolmoments beim Anregungsprozeß und einen negativen Wert für $(\alpha_{ga})_{zz}$. Dies ist die Ursache für die Blauverschiebung und die Abnahme der integralen Absorption mit zunehmender Dielektrizitätskonstante

der Lösungsmittel, die bereits von DIMROTH, REICHARDT und Mitarbeitern⁷ beobachtet wurde.

Experimentelle Einzelheiten

Die Absorptionsspektren wurden mit dem Spektralphotometer Zeiss PMQ II vermessen. Über die Herkunft der Farbstoffe wurde in der voranstehenden Arbeit² berichtet. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden gereinigt. Die Messungen wurden bei 20 °C ausgeführt.

Experimentelle Ergebnisse

Farbstoff I

Das langwellige Absorptionsspektrum des Farbstoffs I wurde in den Lösungsmitteln, die in Tab. 1 aufgeführt sind, vermessen und in Abb. 1 dargestellt. In Cyclohexan treten zwei benachbarte Maxima auf. In Lösungsmitteln mit größerer Dielektrizitätskon-

⁶ S. HÜNIG u. H. HERRMANN, Ann. Chem. **636**, 21, 32 [1960].

⁷ K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN u. F. BOHLMANN, Ann. Chem. **661**, 1 [1963].

Lösungsmittel	ε_{DK}	n_D	Farbstoff												
			I				III				V				
			$\tilde{\nu}_a^{Lös} \cdot 10^{-3}$	$\int (\varepsilon^{Lös}/\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \cdot 10^{-2}$	(a)	(b)	$\tilde{\nu}_a^{Lös} \cdot 10^{-3}$	$\int (\varepsilon^{Lös}/\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \cdot 10^{-2}$	(b)	$\tilde{\nu}_a^{Lös} \cdot 10^{-3}$	$\int (\varepsilon^{Lös}/\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$	(a)	(b)	$\tilde{\nu}_a^{Lös} \cdot 10^{-3} \int (\varepsilon^{Lös}/\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$	(b)
1 Cyclohexan	2,02	1,428	20,7	51,9	76,1										
2 Dioxan	2,21	1,425	19,7	79,1	95,0	20,0	69,0	17,0	84,4	139,4	11,9	45,0			
3 Tetrachlorkohlenstoff	2,24	1,458						17,3	26,7	57,1					
4 Triäthylamin	2,43	1,396	20,3	66,1	91,9	20,8	64,2								
5 Benzol	2,24	1,502	19,8	68,6	85,7	20,3	65,2	16,9	85,1	128,1	11,7	42,5			
6 Diäthyläther	4,23	1,354	20,0	75,3	96,1	20,5	67,8	17,3	45,6	75,8					
7 Fluorbenzol	5,38	1,459	19,6	73,2	89,6	20,0	71,2	16,9	79,8	128,4	12,3	36,5			
8 Benzoësäureäthylester	5,94	1,499	19,2	78,3	97,0	19,5	68,3	16,8	101,2	126,8					
9 Benzotrifluorid	9,18	1,415	19,6	77,3	94,0	20,0	65,1	16,9	91,4	133,9	12,5	33,2			
10 o-Dichlorbenzol	9,82	1,552	19,1	77,6	92,8	19,5	64,8	16,7	96,6	125,0	12,4	34,0			
11 Butyronitril	20,3	1,384	19,1	83,9	102,4	19,4	67,4	17,0	122,3	142,7	13,3	26,3			
12 Benzonitril	25,6	1,531	18,8	83,9	95,3	19,1	66,4	16,7	119,1	128,4	13,1	27,8			
13 Acetonitril	37,4	1,342	19,1	99,6	123,9	19,4	70,5	17,1	122,9	146,2	14,1	20,3			
$(\mu_{ga}^{Dioxan})_z \cdot 10^{18}$			8,3 ± 0,4			7,7 ± 0,4		8,5 ± 0,4			6,2 ± 0,3				
$\mu_{gz} \cdot 10^{18}$				12,1 ± 0,7		11,2 ± 0,7		13,0 ± 0,9			14,8 ± 1,2				
$(\mu_{az} - \mu_{gz}) \cdot 10^{18}$				8,0 ± 0,7		10,0 ± 0,7		2,8 ± 0,4			- 8,7 ± 0,7				
$\alpha_{gz} \cdot 10^{24}$				40		50		60			75				
$a \cdot 10^8$		(c)		6,0		6,0		6,0			6,0				
$2hcD \cdot 10^{36}$			220		220		240		240		240				
$\tilde{\nu}_a^0 \cdot 10^{-3}$		(d)		22,9 ± 0,8		23,3 ± 0,4		19,3 ± 0,4			10,5 ± 0,5				
$a \cdot 10^8$		(d)		6,0 ± 0,7		6,2 ± 0,7		6,0 ± 0,7			5,9 ± 0,7				
$(\mu_{ga})_z \cdot 10^{18}$		(f)		4,4 ± 1		6,3 ± 0,9		0 ± 1,5			7,0 ± 0,5				
$(\alpha_{ga})_{zz} \cdot 10^{24}$		(e)		34 ± 6		17 ± 14		170 ± 70			- 40 ± 12				
$(\alpha_{ga})_{zz} \cdot 10^{24}$		(f)		29 ± 6		10 ± 14		130 ± 50			- 28 ± 14				

Tab. 1. Experimentelle Daten zur Solvatochromie der Farbstoffe. (a) Integrale Absorption aus Integral über langwellige Absorption bis zum Maximum und Multiplikation mit Faktor 2,2. (b) Integrale Absorption über gesamte langwellige Bande. (c) Wert verwendet für Berechnung des effektiven Reaktionsfeldes. (d) Wert bestimmt aus der Darstellung nach Gl. (2). (e) Bestimmt aus der Darstellung nach Gl. (11). (f) Bestimmt aus der Darstellung nach Gl. (10).

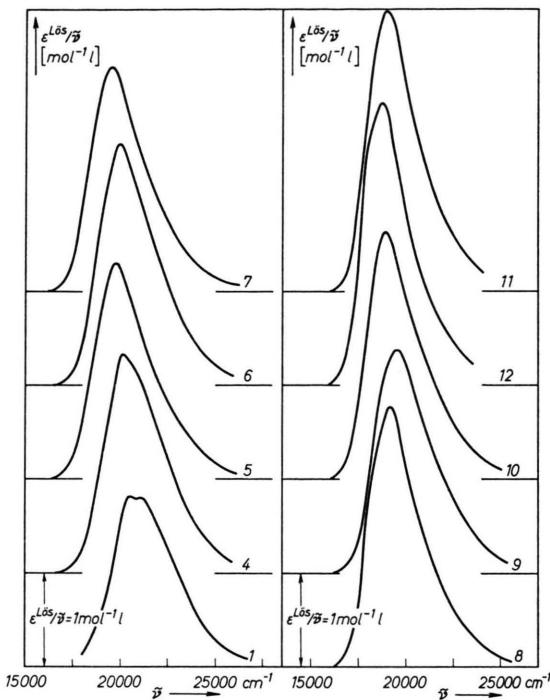


Abb. 1. Langwellige Absorptionsbande des Farbstoffs I in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20 °C. Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

stante wächst der Extinktionskoeffizient besonders im langwelligen Bereich an, so daß das kurzwelligere Maximum nur mehr als Schulter auftritt (Triäthylamin) oder nicht mehr zu erkennen ist.

Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{a}}^{\text{Lös}}$ der maximalen Absorption sind in Tab. 1 aufgeführt. Unter Verwendung der aus elektrooptischen Absorptionsmessungen und elektrischen Messungen² erhaltenen Werte μ_{gz} und $\mu_{az} - \mu_{gz}$ und der in Tab. 1 angegebenen Werte α_{gz} , a und D kann der in Gl. (2) in den geschweiften

Klammern stehende Ausdruck für die verschiedenen Lösungsmittel berechnet werden. $\tilde{\nu}_{\text{a}}^{\text{Lös}}$ kann dann in Abhängigkeit von diesem Ausdruck dargestellt werden (Abb. 2). Die experimentellen Meßpunkte genügen der linearen Beziehung mit ausreichender Genauigkeit, nur die Werte für Dioxan und Benzol weichen stärker ab, wie das auch in anderen Fällen beobachtet wurde^{3, 8}. Aus dieser Darstellung können $\tilde{\nu}_{\text{a}}^0$, die Wellenzahl des Absorptionsmaximums im Gaszustand, und der Wechselwirkungsradius a bestimmt werden (Tab. 1), der innerhalb des Fehlerbereichs mit dem zur Berechnung verwendeten Wert übereinstimmt.

Da nach den Messungen in nichtpolaren oder wenig polaren Lösungsmitteln die betrachtete Absorptionsbande tatsächlich aus zwei Banden zusammengesetzt ist und die kurzwelligere Bande eine geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität zeigt, wurde zur Bestimmung der integralen Absorption einmal das Integral $\int (\epsilon/\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ nur über den langwelligen Anteil der Bande bis zum Absorptionsmaximum bestimmt und dieser Wert zur Berücksichtigung des kurzwelligen Anteils mit dem Faktor 2,2 multipliziert. Zum anderen wurde das Integral über die gesamte Bande gebildet (Tab. 1). Es zeigte sich, daß der Wert nach der ersten Methode eine relativ größere Lösungsmittelabhängigkeit aufweist als der Wert nach der zweiten Methode. Die Ursache dafür ist, daß nur die langwellige Bande eine größere Lösungsmittelabhängigkeit besitzt, die zweite Bande dagegen wesentlich weniger lösungsmittelabhängig sein dürfte. Daher wurden für alle folgenden Darstellungen und Auswertungen die nach der ersten Methode erhaltenen Werte für die integrale Absorption verwendet. Eine Darstellung der Wurzel der integralen Absorption in Abhängigkeit von dem in den geschweiften Klammern stehenden Ausdruck der Gl. (10) ist in Abb. 3 wiedergegeben. Neben dem Wert für Dioxan weicht auch der Wert für Cyclohexan sehr weit von der linearen Beziehung ab. Die Abweichung bei Dioxan wird allgemein beobachtet, die Abweichung bei Cyclohexan dürfte auf der mäßigeren Meßgenauigkeit beruhen, die in diesem Lösungsmittel durch die sehr geringe Löslichkeit verursacht ist. Aus der Darstellung in Abb. 3 kann nach Gl. (10) der Wert $(\mu_{ga})_z$ (Übergangsmoment im Gaszustand) und bei Verwendung des aus der Darstellung in Abb. 2 bestimmten Wertes a die Kompo-

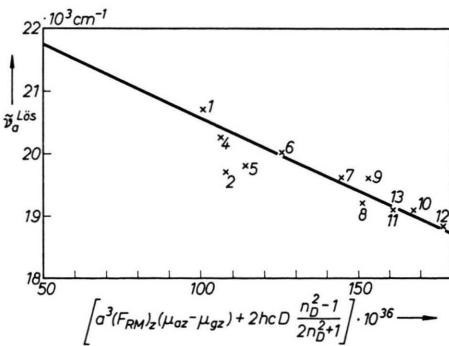


Abb. 2. Darstellung der Wellenzahl des Absorptionsmaximums des Farbstoffs I nach Gl. (2). Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

⁸ W. LIPTAY, H. WEISENBERGER, F. TIEMANN, W. EBERLEIN u. G. KONOPKA, Z. Naturforsch. **23a**, 377 [1968].

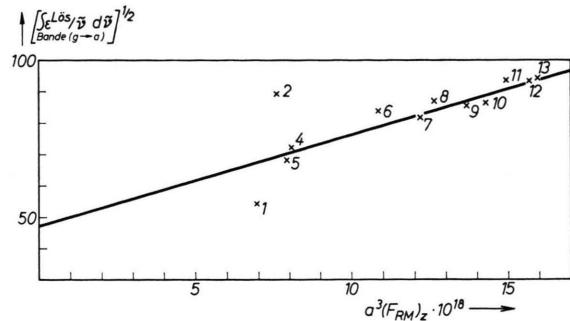


Abb. 3. Darstellung der Wurzel der integralen Absorption des Farbstoffs I nach Gl. (10). Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

nente (α_{ga})_{zz} des Übergangspolarisierbarkeitstensors bestimmt werden (Tab. 1).

In Abb. 4 ist die Wurzel aus der integralen Absorption nach Gl. (11) dargestellt. In dieser Darstellung ist die Verwendung einer Näherung für das effektive Reaktionsfeld vermieden, welche die Ursache für die Streuung der Meßpunkte in der Dar-

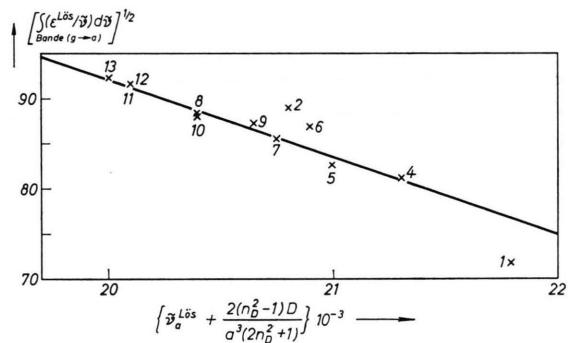


Abb. 4. Darstellung der Wurzel der integralen Absorption des Farbstoffs I in Abhängigkeit von der Wellenzahl des Absorptionsmaximums nach Gl. (11). Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

stellung auf den Abbns. 2 und 3 ist. Daher ist die Abweichung der Meßpunkte von einer Geraden geringer, nur der wahrscheinlich ungenau bestimmte Wert für Cyclohexan fällt heraus. Aus der Darstellung kann (α_{ga})_{zz} unabhängig von der Annahme eines Wertes für a bestimmt werden (Tab. 1). Die nach beiden Methoden bestimmten Werte von (α_{ga})_{zz} fallen innerhalb des Fehlerbereichs zusammen.

Farbstoff III

Das langwellige Absorptionsspektrum des Farbstoffs III in verschiedenen Lösungsmitteln ist in Abb. 5 dargestellt. In Analogie zum Farbstoff I und nach den Ergebnissen der elektrooptischen Absorp-

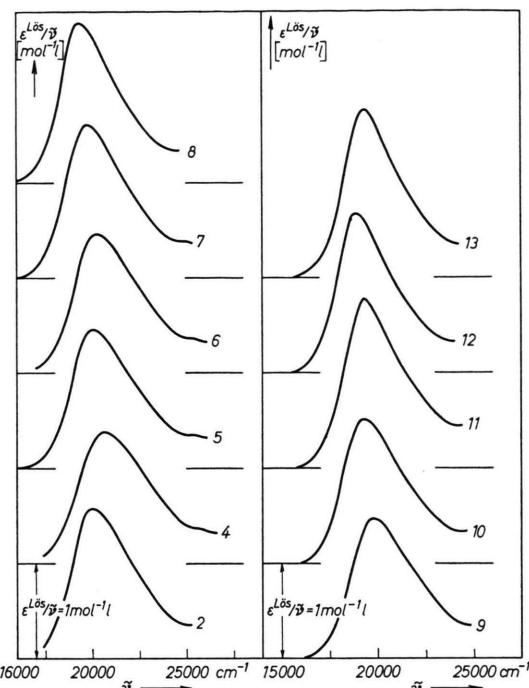


Abb. 5. Langwellige Absorptionsbande des Farbstoffs III in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20 °C. Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

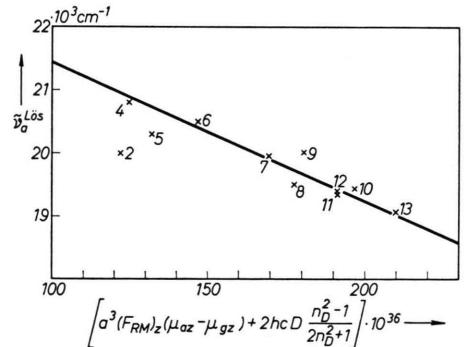


Abb. 6. Darstellung der Wellenzahl des Absorptionsmaximums des Farbstoffs III nach Gl. (2). Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

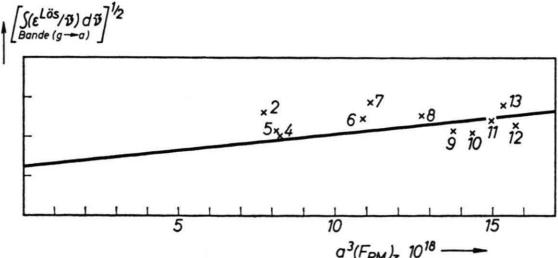


Abb. 7. Darstellung der Wurzel der integralen Absorption des Farbstoffs III nach Gl. (10). Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

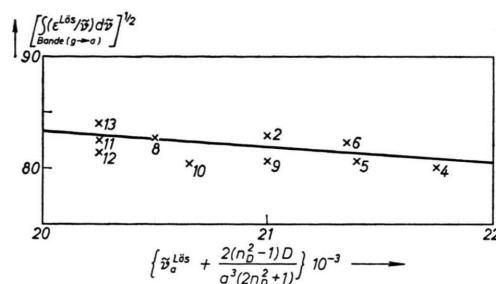


Abb. 8. Darstellung der Wurzel der integralen Absorption des Farbstoffs III in Abhängigkeit von der Wellenzahl des Absorptionsmaximums nach Gl. (11). Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

tionsmessungen² dürfte auch die Absorptionsbande dieses Farbstoffs durch eine Überlagerung von zwei Banden gebildet sein. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl des Absorptionsmaximums ist völlig analog zum Farbstoff I. Die aus der Darstellung in Abb. 6 erhaltenen Werte für $\tilde{\nu}_a^0$ und für a sind ganz ähnlich zu den Werten für Farbstoff I.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption ist dagegen merklich kleiner. Beim Farbstoff III ist die Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption bestimmt durch Integration über die ganze Bande nicht wesentlich verschieden von der Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption, bestimmt durch Integration über dem langwelligeren Anteil der Bande. Dies wird durch die enge Überlagerung der zwei Banden verursacht sein. Aus den Darstellungen auf den Abb. 7 und 8 können wieder Werte für $(\alpha_{ga})_{zz}$ bestimmt werden (Tab. 1).

Farbstoff V

Das langwellige Absorptionsspektrum des Farbstoffs V in verschiedenen Lösungsmitteln ist in der Abb. 9 dargestellt. Auch bei diesem Farbstoff setzt sich die langwellige Bande aus zwei Banden zusammen, die in wenig polaren Lösungsmitteln deutlich getrennt sind, in mehr polaren Lösungsmitteln tritt die langwellige Bande nur mehr als Schulter in Erscheinung.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl des Absorptionsmaximums der langwälligen Bande ist wesentlich kleiner als bei den Farbstoffen I und III. Die Ursache ist die kleine Dipolmomentänderung ($\mu_{az} - \mu_{gz}$) beim Anregungsprozeß (vgl. Tab. 1). Die Meßwerte genügen mit Ausnahme der Werte in Dioxan und in Benzol der Gl. (2) mit ausreichender Genauigkeit, wie die Darstellung in Abb. 10 zeigt.

Die aus dieser Darstellung erhaltenen Werte von $\tilde{\nu}_a^0$ und a sind in Tab. 1 angegeben.

Während die kurzwellige Bande des Farbstoffs V nur eine geringe Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption aufweist, ist die Intensität der langwälligen Bande extrem stark lösungsmittelabhängig. Der maximale Extinktionskoeffizient ist

in Tetrachlor-

$$\text{kohlenstoff: } \varepsilon_{\text{max}}^{\text{Lös}} = 33\,900 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

$$\text{in Diäthyläther: } \varepsilon_{\text{max}}^{\text{Lös}} = 52\,300 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{und in Acetonitril: } \varepsilon_{\text{max}}^{\text{Lös}} = 168\,000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

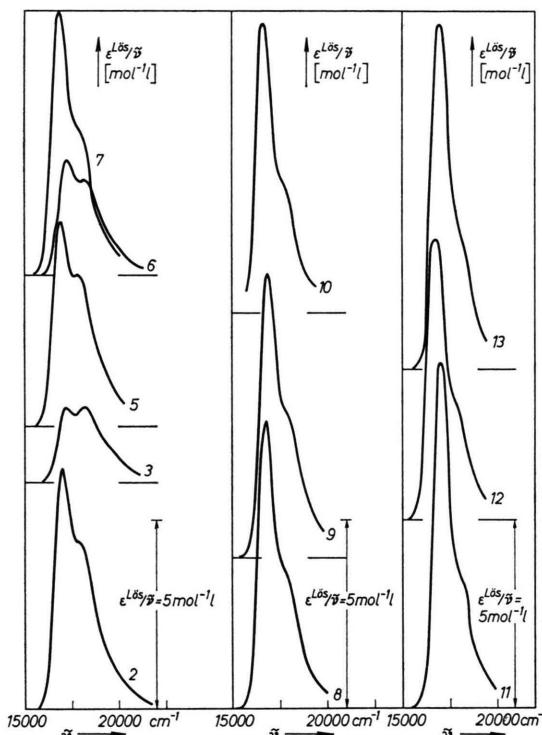


Abb. 9. Langwellige Absorptionsbande des Farbstoffs V in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20 °C. Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

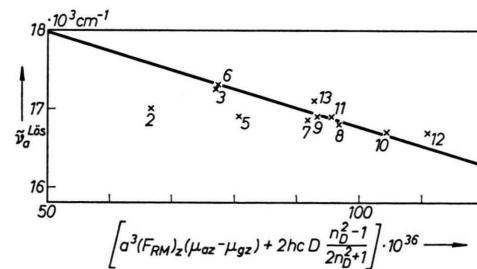


Abb. 10. Darstellung der Wellenzahl des Absorptionsmaximums des Farbstoffs V nach Gl. (2). Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

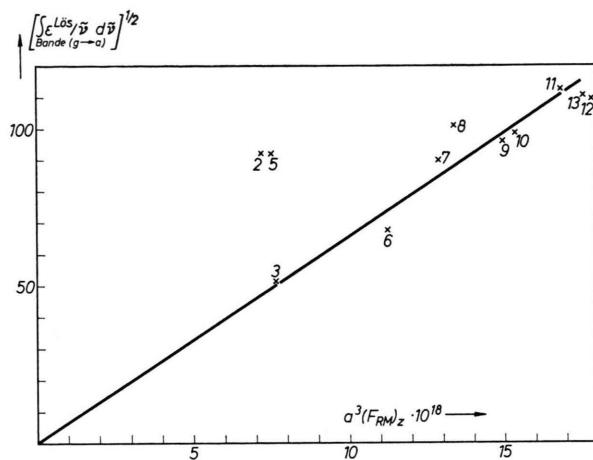


Abb. 11. Darstellung der Wurzel der integralen Absorption des Farbstoffs V nach Gl. (10). Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

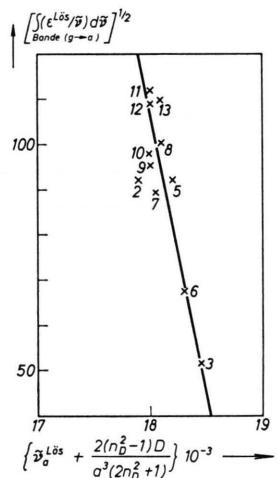


Abb. 12. Darstellung der Wurzel der integralen Absorption des Farbstoffs V in Abhängigkeit von der Wellenzahl des Absorptionsmaximums nach Gl. (11). Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

Zur Bestimmung der integralen Absorption wurde wie bei Farbstoff I über den langwelligeren Anteil der Bande bis zum Maximum integriert und dieser Wert mit 2,2 multipliziert. Die Darstellung der integralen Absorption nach Gl. (10) in Abb. 11 bestätigt die lineare Beziehung; mit Ausnahme der Werte in Dioxan und Benzol, die, wie üblich, stark abweichen, genügen die Meßpunkte der Beziehung mit ausreichender Genauigkeit. Überraschenderweise folgt aus dieser Darstellung, daß die integrale Absorption dieser Bande im Gaszustand Null oder nahezu Null ist. Ebenfalls genügen die Meßwerte der Beziehung (11), wie Abb. 12 zeigt. In dieser Darstellung sind die Ab-

weichungen der Werte in Dioxan und Benzol nicht größer als die Meßfehler, wie es auch zu erwarten ist. Die nach beiden Methoden (Darstellung in Abb. 11 und Darstellung in Abb. 12) erhaltenen Werte für die Komponente $(\alpha_{ga})_{zz}$ der Übergangspolarisierbarkeit sind sehr groß und fallen innerhalb der Fehlerbereiche zusammen (Tab. 1).

Farbstoff VI

Das langwellige Absorptionsspektrum des Farbstoffs VI in verschiedenen Lösungsmitteln ist in Abb. 13 dargestellt. Die Lösungsmittelabhängigkeit

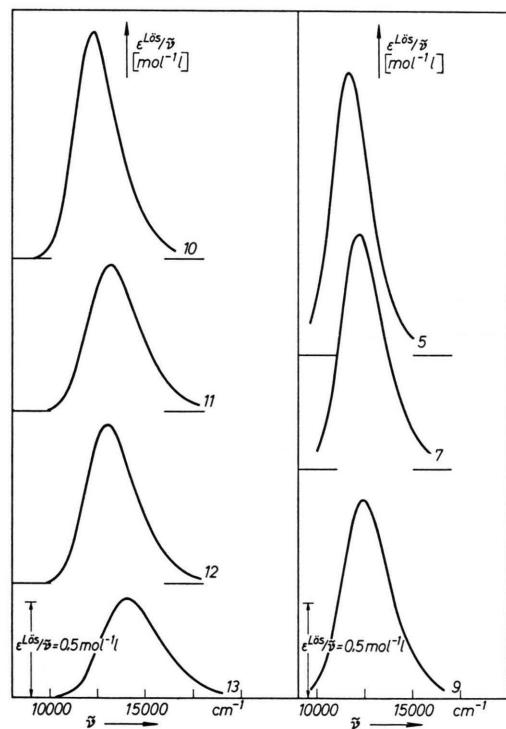


Abb. 13. Langwellige Absorptionsbande des Farbstoffs VI in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20 °C. Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

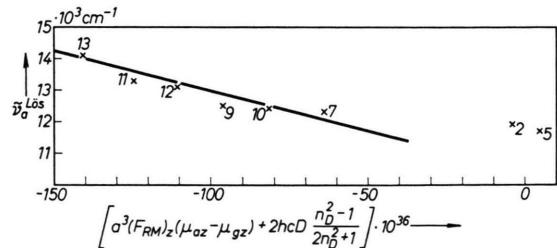


Abb. 14. Darstellung der Wellenzahl des Absorptionsmaximums des Farbstoffs VI nach Gl. (10). Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben

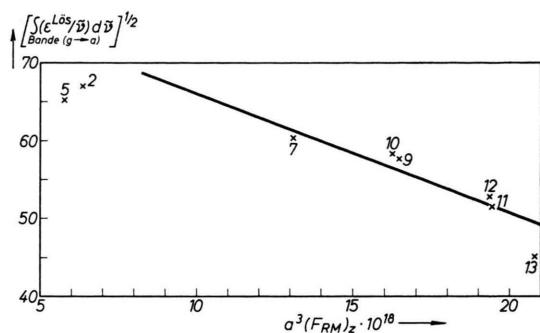


Abb. 15. Darstellung der Wurzel der integralen Absorption des Farbstoffs VI nach Gl. (10). Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

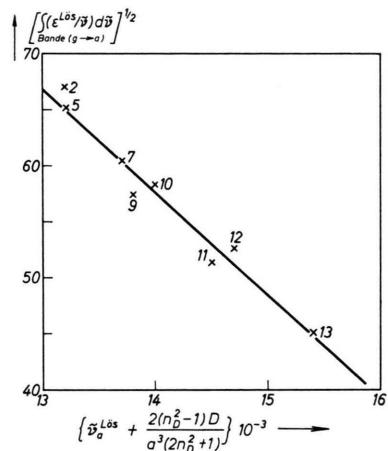


Abb. 16. Darstellung der Wurzel der integralen Absorption des Farbstoffs VI in Abhängigkeit von der Wellenzahl des Absorptionsmaximums nach Gl. (11). Die Numerierung der Lösungsmittel ist in Tab. 1 angegeben.

der Wellenzahl des Absorptionsmaximums ist in Abb. 14 und die der integralen Absorption in Abb. 15 dargestellt. Diese Darstellungen und die Darstellung nach Gl. (11) in Abb. 16 bestätigen die linearen Beziehungen nach Gl. (2), Gl. (10) und Gl. (11) auch für den Fall einer Abnahme des Dipolmoments beim Anregungsprozeß und einer negativen Tensorkomponente $(\alpha_{ga})_{zz}$.

Diskussion

Die Solvatochromie der untersuchten Farbstoffe kann mittels der Gln. (2) bzw. (10) in vielen Lösungsmitteln mit ausreichender Genauigkeit dargestellt werden, nur in einigen Lösungsmitteln wie Dioxan und Benzol treten größere Abweichungen auf. Die Abweichungen werden durch die mäßige

und bei einigen Lösungsmitteln unbrauchbare Approximation des Reaktionsfeldes auf Grundlage des Kontinuumsmodells für das Lösungsmittel bedingt. Dies wird durch die von der Approximation des Reaktionsfeldes unabhängigen Darstellungen nach Gl. (11), in welchen nur wesentlich geringere Streuungen auftreten, bestätigt. Die Ursache für die unbrauchbare Approximation des Reaktionsfeldes in den Lösungsmitteln Dioxan und Benzol wurde vorher diskutiert⁸.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl der Absorptionsmaxima der betrachteten Elektronenbänder kann sowohl bei einer Zunahme als auch bei einer Abnahme des Dipolmoments beim Anregungsprozeß nach Gl. (2) dargestellt werden. In allen Fällen führen die Darstellungen unter Verwendung der aus dielektrischen und elektrooptischen Messungen erhaltenen Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand zu konsistenten Ergebnissen. Dies kann als eine Bestätigung der zugrunde liegenden Modellvorstellungen gewertet werden. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage von Absorptionsbändern wird wesentlich durch das Dipolmoment des gelösten Moleküls im Grundzustand und durch die Dipolmomentänderung beim Anregungsprozeß bestimmt. Eine Zunahme des Dipolmoments bei der Elektronenanregung hat eine Rotverschiebung und eine Abnahme des Dipolmoments eine Blauverschiebung der Bande mit zunehmender Dielektrizitätskonstante zur Folge. Dieser Verschiebung der Lage, die von der Dielektrizitätskonstante der Lösungen abhängig ist, überlagert sich eine vom Brechungsindex abhängige Verschiebung. Letztere ist von den Dispersionswechselwirkungen und von der Veränderung des Dipolmoments beim Anregungsprozeß abhängig und führt in jedem Fall zu einer Rotverschiebung mit zunehmendem Brechungsindex der Lösungen.

Die Darstellungen der Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption sowohl nach Gl. (10) als auch besonders nach Gl. (11) stimmen ebenfalls mit den theoretischen Modellen überein. In Tab. 2 sind die aus der Solvatochromie und aus elektrooptischen Absorptionsmessungen bisher bestimmten Werte für die Komponenten $(\alpha_{ga})_{zz}$ bzw. $(\alpha_{ga})_{yz}$ der Übergangspolarisierbarkeit zusammengestellt; die Werte für Fluoren wurden aus den in der Veröffentlichung⁸ angegebenen Daten berechnet. Die aus elektrooptischen Absorptionsmessungen erhaltenen Werte $(\alpha_{ga})_{zz}$ bzw. $(\alpha_{ga})_{yz}$ fallen innerhalb der Fehlerbereiche mit den vollkommen unabhängig aus der

Molekül	Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{Lös}}$ cm ⁻¹	$(\alpha_{\text{ga}})_{zz}$ $\cdot 10^{24}$ (a)	$(\alpha_{\text{ga}})_{zz}$ $\cdot 10^{24}$ (b)	$(\alpha_{\text{ga}})_{yz}$ $\cdot 10^{24}$ (a), (c)	$(\alpha_{\text{ga}})_{zy}$ $\cdot 10^{24}$ (a), (c)	$(\alpha_{\text{ga}})_{yz}$ $\cdot 10^{24}$ (b), (c)	$\frac{(\mu_{\text{az}} - \mu_{\text{gz}})(\mu_{\text{ga}})_z}{E_a - E_g \cdot 10^{24}}$
Fluorenon ⁸	n-Heptan	31 300			$3,7 \pm 0,5$	$6,2 \pm 0,5$		0
	Cyclohexan	31 200			$3,5 \pm 0,5$	$7,2 \pm 0,8$		
	Dioxan	30 890			$3,0 \pm 0,5$	$6,6 \pm 1,3$		
	—	ca. 31 000					$4,4 \pm 0,6$	
Farbstoff I	Dioxan	19 700	41 ± 8					8 ± 2
	—	ca. 19 000		32 ± 6				
Farbstoff III	Dioxan	20 000	38 ± 8		14 ± 14			14 ± 2
	—	ca. 20 000						
Farbstoff V	Dioxan	17 000	120 ± 20		150 ± 50			0
	—	ca. 17 000						
Farbstoff VI	Dioxan	11 900	-25 ± 5		-34 ± 12			-31 ± 4
	—	ca. 12 000						

Tab. 2. Komponenten der Übergangspolarisierbarkeit α_{ga} aus elektrooptischen Absorptionsmessungen (a) und aus der Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption (b). (c) Die Werte von Fluorenon beziehen sich auf die Schwingungsbande bei etwa 31 000 cm⁻¹.

Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption bestimmten Werten zusammen. Eine Ausnahme macht der Farbstoff III. Bei diesem ist die langwellige Absorptionsbande aus zwei eng benachbarten Teilbändern zusammengesetzt, von denen nur die Intensität einer Teilbande stärker lösungsmittelabhängig sein wird. Deshalb ist der aus der Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption der gesamten Bande bestimmt Wert $(\alpha_{\text{ga}})_{zz}$ zu klein. Die elektrooptischen Absorptionsmessungen führen primär zu $R_{0z}^{(1)}$ ², für dessen Bestimmung nur Daten an der langwelligen Flanke der Absorptionsbande verwendet werden, also in einem Bereich, in dem die Überlagerung durch die zweite Bande noch nicht so stark ist. Zur Bestimmung von $(\alpha_{\text{ga}})_{zz}$ muß noch mit dem Betrag des Übergangsmoments $\mu_{\text{ga}}^{\text{Lös}}$ multipliziert werden. Für $(\mu_{\text{ga}}^{\text{Lös}})_z$ wurde der Wert für die gesamte Bande verwendet, so daß der aus elektrooptischen Messungen erhaltene Wert von $(\alpha_{\text{ga}})_{zz}$ zu groß sein dürfte. Der wirkliche Wert von $(\alpha_{\text{ga}})_{zz}$ wird also beim Farbstoff III zwischen den aus der Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption und den aus elektrooptischen Absorptionsmessungen erhaltenen Werten liegen.

Die Werte der Komponenten $(\alpha_{\text{ga}})_{zz}$ bzw. $(\alpha_{\text{ga}})_{yz}$ der Übergangspolarisierbarkeit bestimmen die Abhängigkeit des Übergangsmoments vom elektrischen Feld und damit nach Gl. (9) die Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption. Für die effektiv beobachtbare Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption sind nicht nur die Größen $(F_{\text{RM}})_z$ und $(\alpha_{\text{ga}})_{zz}$ bzw. $(\alpha_{\text{ga}})_{yz}$ maßgebend, sondern auch $(\mu_{\text{ga}})_z$, das Übergangsmoment im un-

gestörten Molekül. So ist bei Fluorenon im Gaszustand $(\mu_{\text{ga}})_z$ mindestens näherungsweise gleich Null⁸, in einem nichtpolaren Lösungsmittel wird

$$(\mu_{\text{ga}}^{\text{Lös}})_z = (\alpha_{\text{ga}})_{yz} (F_{\text{RM}})_z \approx 0,1 \cdot 10^{-18}$$

und in einem polaren Lösungsmittel

$$(\mu_{\text{ga}}^{\text{Lös}})_z = (\alpha_{\text{ga}})_{yz} (F_{\text{RM}})_z \approx 0,2 \cdot 10^{-18}.$$

Dies hat eine Zunahme des Extinktionskoeffizienten von

$$\varepsilon_{\text{Gaszustand}}^{\text{max}} \approx 0 \text{ auf } \varepsilon_{\text{Heptan}}^{\text{Heptan}} \approx 400 \text{ bzw. } \varepsilon_{\text{max}}^{\text{Acetonitril}} \approx 1000$$

zur Folge. Daher kann die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität der Elektronenbande leicht beobachtet werden, obwohl $(\alpha_{\text{ga}})_{yz}$ nur etwa $4 \cdot 10^{-24}$ ist. Bei Molekülen mit einem größeren Übergangsmoment im ungestörten Molekül und damit größerer Intensität der Absorptionsbande im Gaszustand, z. B. beim Farbstoff I [$(\mu_{\text{ga}})_z = 4,4 \cdot 10^{-18}$], kann die Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption erst bei größeren Werten $(\alpha_{\text{ga}})_{zz}$ leicht beobachtet werden. Die Tensorkomponente $(\alpha_{\text{ga}})_{zz}$ kann positiv sein [z. B. Farbstoff I $(\alpha_{\text{ga}})_{zz} \approx 35 \cdot 10^{-24}$] oder negativ [z. B. Farbstoff VI $(\alpha_{\text{ga}})_{zz} \approx -30 \cdot 10^{-24}$], wodurch eine Zunahme oder auch eine Abnahme der integralen Absorption mit zunehmender Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel verursacht wird.

Bei den bisher untersuchten Molekülen wurde im Fall einer Zunahme des Dipolmoments beim Anregungsprozeß ein positiver Wert von $(\alpha_{\text{ga}})_{zz}$ bzw. $(\alpha_{\text{ga}})_{yz}$ und im Fall einer Abnahme des Dipolmoments ein negativer Wert von $(\alpha_{\text{ga}})_{zz}$ beobachtet. Es erscheint daher naheliegend, daß das erste Glied in Gl. (5) eine ausschlaggebende Rolle spielt. In

der letzten Spalte der Tab. 2 sind die Werte $(\mu_{az} - \mu_{gz})(\mu_{ga})_z/(E_a - E_g)$ aufgeführt. Beim Fluorenon muß dieses Glied verschwinden, da $(\mu_{ga})_z = 0$ ist, beim Farbstoff V ist das näherungsweise der Fall. Beim Farbstoff I und III ist das erste Glied wesentlich kleiner als $(\alpha_{ga})_{zz}$, nur beim Farbstoff VI ist das erste Glied von vergleichbarer Größe wie $(\alpha_{ga})_{zz}$. Es kann also bevorzugt erwartet werden, daß mit einer Abnahme des Dipolmoments beim Anregungsprozeß eine Abnahme der integralen Absorption mit zunehmendem effektiven Reaktionsfeld F_{RM} gekoppelt ist; jedoch muß dies nicht der Fall sein, denn die Summen in Gl. (5), die positiv oder negativ sein können, liefern einen wesentlichen Beitrag zu $(\alpha_{ga})_{zz}$ bzw. $(\alpha_{ga})_{yz}$.

Überraschend ist das Ergebnis der Lösungsmittelabhängigkeit der integralen Absorption beim Farbstoff V. Nach den experimentellen Daten der Solvatochromie und den elektrooptischen Absorptionsmessungen sollte die Absorptionsbande bei etwa $17\,000\text{ cm}^{-1}$ im Gaszustand mindestens näherungsweise verschwunden sein, also die Anregung analog zu der Bande bei $31\,000\text{ cm}^{-1}$ im Fluorenon (näherungsweise) zufällig verboten sein^{8, 9}. Während der Extinktionskoeffizient von Fluorenon in Lösungen durch die Störung des Moleküls durch dessen Reaktionsfeld bis auf etwa 1500 anwachsen kann, wächst der Extinktionskoeffizient des Farbstoffs V in polaren Lösungsmitteln bis auf etwa $168\,000\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ an. Es gibt also eine feldinduzierte Absorptionsbande mit einem Extinktionskoeffizienten von nahezu $170\,000\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$! Die Störung des Moleküls durch ein elektrisches Feld zeigt einen extrem starken Effekt auf die integrale Absorption, was durch den sehr großen Wert von $(\alpha_{ga})_{zz}$ verursacht ist. Es wäre denkbar, daß die starke Feldabhängigkeit des Übergangsmoments bei den untersuchten Farbstoffen nur vorgetäuscht ist und tatsächlich eine stark feldabhängige Isomerie, z. B. eine cis-trans-Isomerie, vorliegt. Das Isomeriegleichgewicht kann stark feldabhängig und damit auch lösungsmittelabhängig sein, wenn die beiden Isomeren

ein hinreichend verschiedenes Dipolmoment besitzen, was im Fall von cis-trans-Isomeren möglich wäre. Verschiedene Gründe sprechen jedoch gegen das Vorliegen eines feldabhängigen Isomeriegleichgewichts. Neben der stark lösungsmittelabhängigen Absorptionsbande bei etwa $17\,000\text{ cm}^{-1}$ besitzt der Farbstoff V eine zweite Bande bei etwa $18\,000\text{ cm}^{-1}$, die nur sehr wenig lösungsmittelabhängig ist. Die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der zweiten Bande könnte im Fall eines Isomeriegleichgewichts nur interpretiert werden, wenn entweder beide Isomeren eine etwa gleich intensive Bande in diesem Wellenzahlbereich besitzen oder wenn auch in Lösungen mit einer sehr hohen Extinktion das Isomeriegleichgewicht noch weitgehend auf Seite des langwellig nicht absorbierenden Isomeren liegt, also nur ein geringer Anteil in Form des langwellig absorbierenden Isomeren vorliegt. Die erste Möglichkeit kann nicht sicher ausgeschlossen werden, dürfte aber nach der allgemeinen Erfahrung über die Absorptionsbanden von cis-trans-Isomeren unwahrscheinlich sein. Die zweite Möglichkeit würde einen extrem hohen Extinktionskoeffizienten für das langwellig absorbierende Isomere voraussetzen, was wiederum sehr unwahrscheinlich ist. Weiterhin führte die Bestimmung des Dipolmoments im Grundzustand aus dielektrischen Messungen und aus elektrooptischen Messungen sowohl an der ersten wie auch an der zweiten Bande zu innerhalb der Fehlergrenze gleichen Werten. Entsprechende Modellbetrachtungen zeigten, daß im Fall eines Isomeriegleichgewichts diese Werte deutlich außerhalb des Fehlerbereichs voneinander verschieden sein müßten. Die Deutung der starken Feld- und Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsbanden auf Grundlage eines feldabhängigen Isomeriegleichgewichts kann daher als unwahrscheinlich betrachtet, aber nicht ganz sicher ausgeschlossen werden. Zur endgültigen Klärung dieser Frage werden noch weitere Untersuchungen angestellt.

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

⁸ Eine Vermessung der Absorption des Farbstoffs V im Gaszustand ist wegen der Zersetzung des Moleküls beim Verdampfen nicht möglich.