

Die Dispersion des Kerr-Effektes. V.

Zur Theorie der Kramers-Kronig-Relation zwischen dem Kerr-Effekt und der Elektrochromie

H.-G. KUBALL, W. GALLER, R. GÖB und
D. SINGER

Institut für physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1391—1400 [1969]; eingegangen am 21. Juni 1969)

The definition of a complex Kerr constant follows from the description of the interaction of light with molecules in an electrostatic field. The treatment is based on the time-dependent perturbation theory, assuming a quasi continuum of librational states of the molecules concerned.

The Kramers-Kronig relation for the Kerr effect and the electrochromism is deduced from the complex Kerr constant. The results are compared with the measurement of the Kerr effect of one azamerocyanine. For a number of molecules the amplitude of the optical polarizability and of the hyperpolarizability B is calculated for the long wavelength absorption band.

In den vorangegangenen Arbeiten wurde eine Reihe von Moleküleigenschaften aus dem Kerr-Effekt und dessen Dispersion bestimmt. Die erhaltenen Informationen sind identisch mit den Ergebnissen aus der Elektrochromie, da — wie gezeigt wurde — Kerr-Effekt und Elektrochromie durch Beziehungen vom Typ der Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft sind. Diese Beziehungen ergaben sich aus der Annahme, daß eine komplexe Phasendifferenz existiert¹. Die vorliegende Arbeit soll eine Theorie der Kramers-Kronig Relationen aus der Behandlung der Wechselwirkung zwischen Licht und Molekülen im elektrostatischen Feld liefern. Außerdem werden die Ergebnisse an weiterem experimentellen Material überprüft und die Amplituden der optischen Polarisierbarkeit und der Hyperpolarisierbarkeit B für eine Reihe von Verbindungen aus Literaturwerten berechnet.

1. Theorie

Die Elektronenanregungsspektren größerer Moleküle in Lösungen sind im allgemeinen nahezu strukturstatisch, d.h. Rotations- und Schwingungsübergänge werden nicht mehr aufgelöst. Zur Deutung dieser Linienverbreiterung soll das Librationsmodell² herangezogen werden. Die Darstellung wird aber im

Sonderdruckanforderungen erbeten an Priv.-Doz. Dr. H.-G. KUBALL, Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Markusstr. 9—11.

¹ H.-G. KUBALL, Z. Naturforsch. **22a**, 1407 [1967] (I. Mitt.); — H.-G. KUBALL u. W. GALLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71**, 646 [1967] (II. Mitt.); — Z. Naturforsch. **23a**, 295 [1968] (III. Mitt.); — H.-G. KUBALL u. D. SINGER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **73**, 403 [1969] (IV. Mitt.).

folgenden so allgemein wie möglich gehalten, damit beim Übergang zu einem anderen Modell nur die Interpretation der Ansätze zu ändern ist.

Als Alternative zur Darstellung des Librationsmodells mit der Annahme, daß in der Umgebung eines Moleküls in der Lösung eine quasikristalline Anordnung der benachbarten Moleküle existiert, kann das Librationsmodell auch als Erweiterung des Kontinuummodells von ONSAGER^{3, 4} in der Theorie der Lösungsmittelabhängigkeit angesehen werden. Das Molekül befindet sich in einem Hohlraum beliebiger Form, dessen Begrenzung durch die sich in der Umgebung bewegenden anderen Moleküle erzeugt wird. Diese bilden im Zeitmittel ein „quasi“-Kontinuum aus.³ Das Molekül befindet sich dann im Potentialfeld des umgebenden Kontinuums. Die Translationen und Rotationen gehen in gebundene Zustände über, welche Librationen genannt werden. Die Librationszustände sollten zu breiten Absorptionsbanden im langwelligen IR führen. Übergänge dieser Art werden z.B. von DATTA und BARROW⁵ diskutiert.

Mit den Elektronenkoordinaten τ , den Normalkoordinaten Q und den Koordinaten L für die Libration wird in der Born-Oppenheimer-Näherung der Zustand $|\xi\rangle$ durch

$$|\xi\rangle = |P pr\rangle = \psi_\xi(\tau, Q, L) = \psi_P(\tau, Q) \chi_p^P(Q) \lambda_r^{Pp}(L) \quad (1)$$

beschrieben. Der Elektronenzustand wird durch P , der Schwingungszustand durch die Quantenzahl p und die Librationszustände werden durch r gekennzeichnet. $|P pr\rangle = |N n x\rangle$ ist der Grundzustand, und

² W. MOFFIT u. A. MOSCOWITZ, J. Chem. Phys. **30**, 648 [1959].

³ C. J. F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarization, Elsevier Publishing Co. Amsterdam, 1952.

⁴ H.-G. KUBALL u. R. GÖB, Z. Naturforsch. **22a**, 737 [1967] (L—I. Mitt.); — Z. Phys. Chem. Frankfurt **62**, 237 [1968] (L—II. Mitt.).

⁵ P. DATTA u. G. M. BARROW, J. Chem. Phys. **48**, 4662 [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.

$|Ppr\rangle = |Kky\rangle$ charakterisiert die angeregten Zustände. Dabei wurde angenommen, daß die Elektronenzustände nicht entartet sind. Die Normalkoordinaten im Grund- und angeregten Zustand müssen nicht gleich und damit χ_n^N und χ_k^K nicht mehr orthogonal sein.

Die einfallende Lichtwelle wird als ebene elektromagnetische Welle mit dem Vektorpotential A_i beschrieben⁶:

$$A_i = A_i^0 (e^{i\Gamma} + e^{-i\Gamma}), \quad \Gamma = (\omega/c) k_j r_j - \omega t. \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \mu_i(t) = & \sum_{\delta} \left\{ -\frac{i\omega_{\delta\gamma} D_{ij}}{\hbar c(\omega_{\delta\gamma} - \omega)} (A_j^{(1)} \exp\{-i\omega_{\delta\gamma} t\} - A_j^{(1)*} \exp\{i\omega_{\delta\gamma} t\}) \right. \\ & - \frac{i\omega_{\delta\gamma} D_{ij}}{\hbar c(\omega_{\delta\gamma} + \omega)} (A_j^{(1)*} \exp\{-i\omega_{\delta\gamma} t\} - A_j^{(1)} \exp\{i\omega_{\delta\gamma} t\}) \\ & \left. + \frac{2i\omega\omega_{\delta\gamma} D_{ij}}{\hbar c(\omega_{\delta\gamma}^2 - \omega^2)} (A_j^{(1)} \exp\{-i\omega t\} - A_j^{(1)*} \exp\{i\omega t\}) \right\}; \\ A_j^{(1)} = & A_j^0 \exp\{i(\omega/c) k_i r_i\}. \end{aligned} \quad (3)$$

p_i ist der Impuls des Teilchens β im Molekül, e die Elementarladung, m die Masse des Teilchens β und c die Lichtgeschwindigkeit. Summiert wird über alle Teilchen β im Molekül. γ steht als Abkürzung für Nnx und δ für Kky . $\hbar\omega_{\delta\gamma} = \varepsilon_{\delta} - \varepsilon_{\gamma}$, wobei ε_{δ} bzw. ε_{γ} die Energie des Zustandes $|Kky\rangle$ bzw. $|Nnx\rangle$ darstellt. D_{ij} bedeutet das tensorielle Produkt der Übergangsmomente:

$$D_{ij} = \langle Nnx | \mu_i | Kky \rangle \langle Kky | \mu_j | Nnx \rangle \quad (4)$$

μ_i ist der Dipoloperator. Das induzierte magnetische Moment kann auf ähnliche Weise erhalten werden.

Gl. (3) beschreibt das induzierte Moment eines Moleküls im Zustand $|Nnx\rangle$. Aufgrund des thermischen Energieinhaltes der Lösung und durch mögliche andere Energiezufuhr von außen liegen in der Lösung die Moleküle in verschiedenen Quantenzuständen von $|Nnx\rangle$ vor. Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül im Zustand $|Nnx\rangle$ mit der Energie $\hbar\omega_{\gamma}$ anzutreffen, sei durch $\varrho(\omega_{\gamma})$ gegeben. Die Polarisierung des Mediums ist dann aus den Beiträgen von Molekülen in den verschiedenen Zuständen

⁶ Für alle Gleichungen wird die Indexschreibweise für Vektoren und Tensoren verwandt, d.h. Symbole mit einem Index stellen einen Vektor, mit zwei Indizes einen Tensor 2. Stufe dar. Tritt ein Index in einem Produkt zweifach auf, so ist über diesen Index von 1 bis 3 zu summieren. Für einfache Summen oder als Kennzeichnung von Größen werden griechische Buchstaben oder Zahlen als Indizes verwandt, um deutlich von den lateinischen Buchstaben der Indexschreibweise für Vektoren und Tensoren zu unterscheiden.

ω ist die Kreisfrequenz, t die Zeit, k_j ein Einsvektor in der Fortpflanzungsrichtung des Lichts und r_j ein Ortsvektor. Mit dem Störoperator⁷

$$\mathcal{H}' = - \sum_{\beta} \left\{ \frac{e}{mc} A_i p_i \right\}_{\beta}$$

und der Annahme, daß das Vektorpotential über den geometrischen Bereich des Moleküls konstant ist, erhält man für das durch die Lichtwelle induzierte Moment eines Moleküls im Zustand $|Nnx\rangle$:

$|Nnx\rangle$ zusammensetzen. Nimmt man an, daß noch verschiedene Molekülarten α in der Lösung vorliegen, dann erhält man für die dielektrische Verschiebung

$$D_i = \varepsilon_{ij} L_j = \{ \delta_{ij} + (4\pi/V) \sum_{\alpha} \sum_{\gamma} N_0^{(\alpha)} \cdot \langle\langle f^{(\alpha)}(\tau, \gamma) \varrho^{(\alpha)}(\omega_{\gamma}) \prod_{ik}^{(\alpha)} R_{kj}^{''} \rangle\rangle \} L_j, \quad (5)$$

ε_{ij} ist der Tensor der Dielektrizitätskonstante, L_j ist die von der Lichtwelle erzeugte Feldstärke:

$L_j = - (1/c) \cdot \partial A_j / \partial t$.
 \sum_{α} läuft über alle Molekülarten α mit $N_0^{(\alpha)}$ Molekülen im Volumen V und \sum_{γ} erstreckt sich über alle Moleküle der Art α in der verschiedenen Zuständen $|Nnx\rangle$. $f^{(\alpha)}(\tau, \gamma)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Molekül von der Art α im Zustand $|Nnx\rangle$ in der Orientierung τ vorliegt. Das Symbol $\langle\langle \rangle\rangle$ soll die Mittelwertbildung über alle Orientierungen τ andeuten.

Gemäß

$$\mu_i^{(\alpha)}(\gamma, t) = \overline{\prod_{ik}^{(\alpha)} R_{kj}^{''} L_j} \quad (6)$$

⁷ H. F. HAMEKA, Advanced Quantum Chemistry, Addison-Wesley Publishing Co. London 1965. — H. EYRING J. Walter u. G. E. KIMBALL, Quantum Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New York 1944. — D. R. BATES, Quantum Theory I. Elements, Academic Press, New York-London 1961.

stellt $\bar{\Pi}_{ij}^{(\alpha)}$ die optische Polarisierbarkeit des Moleküls der Art α im Zustand $|Nnx\rangle$ dar. R''_{kj} ist der Umrechnungstensor vom äußeren zum inneren Feld (dem Feld am Ort des Moleküls), dessen explizite Form im Rahmen des Kontinuummodells in Gl. (L-I,10) bzw. Gl. (L-II,4)⁸ angegeben ist.

Obwohl mit diesem Modell eine brauchbare Theorie der Lösungsmittelabhängigkeit der Kerr-Konstanten entwickelt werden kann⁴, ist die Verwendung dieser Darstellung für die Korrektur der Intensität der Lichtwelle problematisch. R''_{kj} soll daher als unbestimmter Korrekturtensor angesehen werden.

Die Verteilungsfunktion $f^{(\alpha)}(\gamma, \tau)$ wird mit dem Boltzmann-Ansatz beschrieben. Für die potentielle Energie des Moleküls im elektrostatischen Feld gilt:

$$U = U_0 - S_i E_i - Q_{ij} E_i E_j. \quad (7)$$

U_0 ist die Energie des Moleküls in der Lösung im Zustand $|Nnx\rangle$ ohne äußeres Feld. S_i ist das durch Lösungsmittelkorrekturen veränderte Dipolmoment. Q_{ij} ist die entsprechend veränderte Polarisierbarkeit. Die expliziten Gleichungen für U_0 , S_i und Q_{ij} sind für einen Ansatz der Lösungsmittelkorrektur mit Hilfe des Kontinuummodells von Onsager in Gl. (L-I,13a bis c) angegeben⁴. Im Gaszustand ist S_i gleich dem Dipolmoment und Q_{ij} die mit dem Faktor 2 multiplizierte statische Polarisierbarkeit.

Nimmt man an, daß die Verteilungsfunktion für alle Moleküle einer Art α gleich, d.h. unabhängig vom Zustand $|Nnx\rangle$ ist, dann kann \sum_{γ} in das Integral $\langle\langle \rangle\rangle$ hineingezogen und $f(\tau, \gamma)$ aus dieser Summe herausgezogen werden. Damit läßt sich eine über das Ensemble der Moleküle der Art α gemittelte Polarisierbarkeit definieren:

$$\mu_i^{(\alpha)}(t) = \sum_{\gamma} \varrho(\omega_{\gamma}) \bar{\Pi}_{ik}^{(\alpha)} R''_{kj} L_j = \text{Re}\{\bar{\Pi}_{ik}^{(\alpha)} R''_{kj} L_j\}. \quad (8)$$

$\text{Re}\{\}$ bedeutet dabei, daß nur der Realteil des einklammerten Ausdrucks verwandt werden soll. Für Lösungen im thermischen Gleichgewicht ist die Annahme, daß $f(\tau, \gamma)$ für die Moleküle in allen Zuständen von $|Nnx\rangle$ gleich ist, gerechtfertigt, da hier nur Librationszustände x und eventuell Schwingungszustände n angeregt sind. Nach Untersuchun-

gen von Molekülen im angeregten Zustand mit Hilfe der Elektrochromie und anderen Methoden¹ (siehe Tab. 2), sind die Änderungen von S_i und Q_{ij} im Bereich einer Elektronenanregungsbande und damit in verschiedenen k bzw. n und y bzw. x Zuständen im allgemeinen nicht so groß, daß $f(\tau, \gamma)$ über Gl. (6) wesentlich verändert wird. Sind elektronisch angeregte Moleküle in der Lösung vorhanden, dann sind diese als eine neue Molekülart α zu betrachten.

Gl. (3) bzw. (8) wird mit einer Methode erhalten⁷, in der die Besetzung des Zustandes $|Nnx\rangle$ als zeitunabhängig angesetzt wird, d.h. der Zustand besitzt eine unendliche Lebensdauer. Dadurch ist der Übergang $|Kky\rangle \leftarrow |Nnx\rangle$ unendlich scharf, und der Ausdruck für $\mu_i(t)$ wird für $\omega_{\delta\gamma} = \omega$ singulär. Die Annahme von „quasi“-kontinuierlichen Librationszuständen führt aber, wie MOFFIT und MOSCOWITZ in der Theorie der optischen Aktivität zeigten², zu einer endlichen Bandbreite der Absorptionsbande.

Ist die Zahl der Librationszustände des Schwingungszustandes Nn bzw. Kk mit der Energie zwischen ε_{γ} und $\varepsilon_{\gamma} + d\varepsilon_{\gamma}$ bzw. ε_{δ} und $\varepsilon_{\delta} + d\varepsilon_{\delta}$ gleich

$$g_{\gamma}(\omega_{\gamma}) d\omega_{\gamma} \quad \text{bzw.} \quad g_{\delta}(\omega_{\delta}) d\omega_{\delta} \quad (9)$$

dann kann

$$\sum_{\gamma} \sum_{\delta} = \sum_{Nn} \sum_{Kk} \sum_x \sum_y \quad \text{in} \quad \sum_{Nn} \sum_{Kk} \int \int d\omega_{\gamma} d\omega_{\delta}$$

zerlegt werden. Mit der Variablentransformation $\omega_{\delta} - \omega_{\gamma} = \omega'$ erfolgt die Integration von Gl. (3) unter Verwendung von Gl. (8) mit Hilfe der Cauchy-Integralfomel und, da $F_{ij}(\omega)$ eine ungerade Funktion von ω ist¹, erhält man für $\bar{\Pi}_{ij}$:

$$\bar{\Pi}_{ij} = \frac{i\pi}{2} F_{ij}(\omega) + \oint_{\omega'} \frac{\omega' F_{ij}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (10)$$

$$F_{ij}(\omega) = \frac{2}{\hbar} \sum_{Nn} \sum_{Kk} \int \varrho(\omega_{\gamma}) g_{\gamma}(\omega_{\gamma}) g_{\delta}(\omega_{\gamma} + \omega) D_{ij} d\omega_{\gamma}.$$

Das Symbol \oint gibt an, daß der Hauptwert des Integrals zu bilden ist. $\bar{\Pi}_{ij}$ ist dann die komplexe optische Polarisierbarkeit des Moleküls α . Da sich die Moleküle bei der Untersuchung des Kerr-Effektes und der Elektrochromie in einem elektrostatischen Feld befinden, wird $\bar{\Pi}_{ij}$ im allgemeinen selbst noch von diesem Feld abhängig sein.

Wird der linear polarisierte Lichtstrahl senkrecht zum statischen Feld und mit einer Polarisationsebene von 45° zum Feld eingestrahlt, dann sind nur die Diagonalelemente von ε_{ij} von Null verschieden. Dabei sind zwei Diagonalelemente gleich. Die Lö-

⁸ Gleichungen aus den vorangegangenen Mitteilungen werden durch die zusätzliche Angabe der Nummer der Mitteilung bezeichnet, z.B. Gl. (II, 8) heißt Gl. (8) der II. Mitteilung¹; Gl. (L-I, 10) heißt Gl. (10) der Mitteilung L-I⁴.

sung im elektrostatischen Feld verhält sich wie ein optisch einachsiger Kristall. In diesem System wird die Lichtwelle in zwei Strahlen, die senkrecht zueinander polarisiert sind, aufgespalten⁹. Nach Gl. (5) bis (10) ist der Brechungsindex $\mathcal{N}_\alpha^2 = \varepsilon_{\alpha\alpha}$ ($\alpha = 1, 2$) komplex. Damit werden die beiden Lichtstrahlen gegeneinander eine komplexe Phasendifferenz von

$$I(\nu) = 2\pi\nu d(\mathcal{N}_2 - \mathcal{N}_1) \quad (11)$$

aufweisen, die aus

$$(\mathcal{N}_2^2 - \mathcal{N}_1^2)/2\mathcal{N} = (\varepsilon_{22} - \varepsilon_{11})/2\mathcal{N} = \mathcal{N}_2 - \mathcal{N}_1 \quad (11a)$$

mit der Näherung $2\mathcal{N} = \mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2$ erhalten wird.

Die Anisotropie der Suszeptibilität ist vernachlässigt worden, da nur dia- und paramagnetische Lösungen behandelt werden sollen. Die Richtung „Index 3“ ist die Fortpflanzungsrichtung des Lichtes, und das elektrostatische Feld liegt in der „2“-Richtung. „1“, „2“ und „3“ bilden ein rechtshändiges Koordinatensystem. In Analogie zur Kerr-Konstante $K = (n_2 - n_1)/nE_2^2$ wird eine komplexe Kerr-Konstante $\mathcal{K} = (\mathcal{N}_2 - \mathcal{N}_1)/\mathcal{N}^*E_2^2$ definiert. Der konjugiert komplexe Brechungsindex \mathcal{N}^* wurde in dieser Definition eingeführt, um die Trennung von Real- und Imaginärteil bei \mathcal{K} zu erleichtern. Zusammen mit Gl. (11a) ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \mathcal{K} &= (\mathcal{N}_2^2 - \mathcal{N}_1^2)/2\mathcal{N}\mathcal{N}^*E_2^2 \\ &= K(\bar{\nu}) + i \frac{2,303 \sum_\alpha C^\alpha \varepsilon^\alpha(\bar{\nu})}{4\pi\bar{\nu}n(\bar{\nu})} (L'_{0^\circ}(\bar{\nu}) - L'_{90^\circ}(\bar{\nu})), \end{aligned} \quad (12)$$

wobei $\bar{\nu}$ die Wellenzahl ist. Im Realteil wurde

$$\left(2,303 \sum_\alpha C^\alpha \varepsilon^\alpha(\bar{\nu})/4\pi\bar{\nu}n(\bar{\nu})\right)^2 (L'_{0^\circ}(\bar{\nu}) - L'_{90^\circ}(\bar{\nu}))$$

gegenüber $K(\bar{\nu})$, im Imaginärteil $K(\bar{\nu})$ gegenüber $L'_{0^\circ}(\bar{\nu}) - L'_{90^\circ}(\bar{\nu})$ und im Nenner

$$\left(2,303 \sum_\alpha C^\alpha \varepsilon^\alpha(\bar{\nu})/4\pi\bar{\nu}\right)^2$$

gegenüber n^2 vernachlässigt. Bei den bisher untersuchten Verbindungen beträgt der dadurch bedingte Fehler weniger als 1%.

E_2 ist das äußere Feld¹, $\varepsilon^\alpha(\bar{\nu})$ der molare dekadische Absorptionskoeffizient der Komponente α , deren molare Konzentration C^α beträgt. $L'_{0^\circ}(\bar{\nu})$ bzw. $L'_{90^\circ}(\bar{\nu})$ ist ein Maß für die Anisotropie der Lichtabsorption der Lösung¹. Bei den vorgegebenen speziellen experimentellen Bedingungen bestimmt der

Realteil von $\mathcal{K}(\bar{\nu})$ die Phasendifferenz und der Imaginärteil die Azimutdrehung des elliptisch polarisierten Lichtes.¹⁰

Mit Gl. (7), (9), (10) und (12) ergibt sich für \mathcal{K} die Gleichung:

$$\mathcal{K} = X_{ij} P_{ij}^{(1)} + Y_{ijk} P_{ijk}^{(2)} + Z_{ijkl} P_{ijkl}^{(3)}, \quad (13)$$

wenn sich nur eine Molekülsorte im elektrostatischen Feld befindet und die Vertauschbarkeit der Integration über ω' und ω_γ angenommen wird.

Mit Gl. (10) folgt dann

$$\mathcal{K} = \frac{i\pi}{2} \Lambda(\omega) + \oint_{\omega'} \frac{\omega' \Lambda(\omega', \omega)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (13a)$$

$$\begin{aligned} P_{ij}^{(1)} &= \frac{2\pi N_L}{n^2 V} \left[\frac{R'_{22} - R'_{11}}{3 E_2^2} \delta_{ij} + \left\{ \frac{\beta}{15} (3 Q_{ki} - \delta_{ki} Q_{nn}) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\beta^2}{30} (3 S_k S_i - \delta_{ki} S_n S_n) \right\} R_{lj} V'_{lk} \right], \end{aligned} \quad (13b)$$

$$\begin{aligned} P_{ijk}^{(2)} &= \frac{2\pi N_L \beta}{15 n^2 V} \left(\frac{3}{2} [\delta_{kn} S_i + \delta_{ik} S_n] \right. \\ &\quad \left. - \delta_{in} S_k \right) R_{lj} V'_{ln} \end{aligned} \quad (13c)$$

$$P_{ijkl}^{(3)} = \frac{2\pi N_L}{15 n^2 V} (3 \delta_{il} \delta_{kn} - \delta_{in} \delta_{kl}) R_{lj} V'_{rn}, \quad (13d)$$

$$\begin{aligned} \Lambda(\omega) &= \left\{ F_{ij}(\omega) + D_k \frac{\partial}{\partial F_k} F_{ij}(\omega) \right. \\ &\quad + \frac{1}{2} D_k D_l \frac{\partial^2}{\partial F_k \partial F_l} F_{ij}(\omega) \Big\} P_{ij}^{(1)} \\ &\quad + \left\{ G_{lj} \frac{\partial}{\partial F_l} F_{ip}(\omega) \right. \\ &\quad + G_{lj} D_m \frac{\partial^2}{\partial F_l \partial F_m} F_{ip}(\omega) \Big\} P_{ip}^{(2)} \\ &\quad + \left\{ \frac{1}{2} G_{lj} G_{mr} \frac{\partial^2}{\partial F_l \partial F_m} F_{ip}(\omega) \right\} P_{ip}^{(3)}. \end{aligned}$$

$\Lambda(\omega)$ geht in $\Lambda(\omega', \omega)$ über, wenn $F_{ij}(\omega)$ durch $F_{ij}(\omega')$ ersetzt wird. Alle von der Frequenz abhängigen Lösungsmittelkorrekturen unter dem Hauptwertintegral in Gl. (13a) sind dabei von ω abhängig. $\beta = 1/kT$ mit der absoluten Temperatur T und der Boltzmann-Konstante k .

Die Faktoren für die Lösungsmittelkorrektur \tilde{R}'_{11} , \tilde{R}'_{22} , R_{lp} , V'_{ls} , G_{lj} und D_m sind durch Gl. (L-I, 9, 10) bzw. Gl. (L-II, 2 bis 4) gegeben. X_{ij} , Y_{ijk} und Z_{ijkl} stellen die durch Lösungsmittelkorrekturen veränderte optische Polarisierbarkeit und die Hyperpolarisierbarkeiten B und C dar, deren explizite Form durch Gl. (L-I, 14) beschrieben wird. Im Gegensatz zu Gl. (L-I, 14) sind hier die Polarisierbarkeit und die Hyperpolarisierbarkeiten als komplexe

⁹ C. SCHÄFER, Einführung in die Theoretische Physik Bd. III, W. D. Gruyter & Co, Berlin 1950.

¹⁰ H.-G. KUBALL u. D. SINGER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 73, 403 [1969].

Größen anzusehen. Dadurch bedingt beschreibt der Realteil von Gl. (13a) den Kerr-Effekt, der Imaginärteil die Elektrochromie. Für den Gaszustand gilt

$$\begin{aligned} X_{ij} &= A_{ij} = (\Pi_{ij})_{E=0}; \\ Y_{ijk} &= B_{ijk} = (\partial \Pi_{ij} / \partial F_k)_{E=0}; \\ Z_{ijkl} &= C_{ijkl} = (\partial^2 \Pi_{ij} / \partial F_k \partial F_l)_{E=0}, \end{aligned} \quad (14)$$

wenn Π_{ij} durch Gl. (8) und (10) gegeben ist und das innere Feld F_k an der Stelle $F_k = 0$ entwickelt wird. Aus dem Vergleich von den Gln. (12) und (13), (13a) folgt direkt die Kramers-Kronig-Relation

$$K(\bar{\nu}) = \frac{2,303}{2\pi^2 n(\bar{\nu})} \sum_{\alpha} C^{\alpha} \int_{\bar{\nu}'} \frac{\varepsilon^{\alpha}(\bar{\nu}') \{L'_{0^\circ}(\bar{\nu}') - L'_{90^\circ}(\bar{\nu}')\}}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' \quad (15)$$

Durch eine weitere Integraltransformation folgt daraus:

$$\begin{aligned} \{L'_{0^\circ}(\bar{\nu}) - L'_{90^\circ}(\bar{\nu})\} \sum_{\alpha} C^{\alpha} \varepsilon^{\alpha}(\bar{\nu}) \\ = - \frac{8}{2,303} \int \frac{\bar{\nu}'^2 n(\bar{\nu}') K(\bar{\nu}')}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}'. \end{aligned} \quad (16)$$

Das sind die Gln. (I,7,8) und Gln. (IV,9,10), die aus dem formalen Ansatz einer komplexen Phasendifferenz erhalten wurden.

Die Messungen von $K(\bar{\nu})$ und $L'_{0^\circ}(\bar{\nu}) - L'_{90^\circ}(\bar{\nu})$ sind nach Gl. (15) und Gl. (16) identisch und liefern daher die gleichen Informationen über die molekularen Eigenschaften der Moleküle. Methoden, die $L'_{\chi}(\bar{\nu})$ (χ beliebiger Winkel) und nicht die Differenz zweier $L'_{\chi}(\bar{\nu})$ — Werte messen, ergeben zusätzlich 3 Informationen, wenn man bei der Auswertung von der Theorie der Elektrochromie von LIPTAY ausgeht^{1,10}. Letztere Methoden sind damit der Messung des Kerr-Effekts prinzipiell überlegen, wenn man Aussagen über molekulare Eigenschaften erhalten möchte.

2. Experimentelle Ergebnisse

a) Die Dispersion der molaren Kerr-Konstante, der Polarisierbarkeit und der Hyperpolarisierbarkeiten

Die molare Kerr-Konstante mK_2^* kann als Summe von Beiträgen der Absorptionsbanden eines Moleküls nach Gl. (17) dargestellt werden¹¹.

$$mK_2^* = \sum_{\varrho} (mK_{\varrho}^*)_2 \quad (17) = (II,6)$$

¹¹ Die lösungsmittelabhängige molare Kerr-Konstante mK_2^* ergibt sich aus der molaren Kerr-Konstante mK^* der Arbeiten⁴, wenn für die dort verwandten allgemeinen Ansätze für das Hohlräumfeld die Gleichungen von Scholte und für das Reaktionsfeld die Gleichungen von Onsager eingesetzt werden.

Für die in den vorangegangenen Arbeiten untersuchten Verbindungen wurde die Dispersion des partiellen Beitrags einer Absorptionsbande zum Kerr-Effekt weder durch die von der Wigner-Weisskopf Beziehung für die optische Polarisierbarkeit ausgehende Theorie (Gln. II,6,7,8)¹² noch durch die aus der Kramers-Kronig-Relation abgeleitete Theorie (Gln. I,11,12), in der die Absorptionsbande nur mit einer Gauß-Funktion approximiert wurde, befriedigend beschrieben. Die gleichen Verhältnisse ergeben sich für das Azamerocyanin I¹³ (Strukturformel s. Abb. 2), für das in Abb. 1 mK_2^* aus dem Experiment (Gl. II,15), $(mK_{\varrho}^*)_2^W$ aus Gl. (II,8) (Wigner-Weisskopf) und $(mK_2^*)_2^K$ aus der Kramers-Kronig Relation [Gl. (16) bzw. IV,11,12] dargestellt ist. Dabei ist die Berechnung von $(mK_{\varrho}^*)_2^K$ gegenüber den ersten Arbeiten verbessert worden, indem

$$\{L'_{0^\circ}(\bar{\nu}) - L'_{90^\circ}(\bar{\nu})\}$$

zunächst durch die Summe von Gauß-Funktionen approximiert und zusätzlich die Differenz zwischen der experimentellen Kurve und dieser Approximation durch ein Verfahren von EMEIS et. al¹⁴ angenähert wurde (siehe Anhang).

Abgesehen von der parallel zur Ordinate verlaufenden Verschiebung der Kurven mK_2^* , $(mK_{\varrho}^*)_2^W$ und $(mK_{\varrho}^*)_2^K$ stimmt $(mK_{\varrho}^*)_2^K$ innerhalb der Fehlergrenze mit mK_2^* überein, während $(mK_2^*)_2^W$ die Frequenzabhängigkeit nicht richtig wiedergibt. Die zur Anpassung der Amplituden von $(mK_{\varrho}^*)_2^W$ an mK_2^* notwendige Dipolstärke $D_{\alpha\alpha}$ ist, wie in den vorangegangenen Arbeiten, um einen Faktor in der Größenordnung von 2 größer als die Dipolstärke aus dem Absorptionsspektrum (Gl. III,2). Die Ursache dieser Abweichungen liegt in der Tatsache, daß die Wigner-Weisskopf-Beziehung für die optische Polarisierbarkeit nur bei Übergängen zwischen zwei diskreten Zuständen gültig ist, nicht aber für die hier vorliegenden Übergänge zwischen Zuständen mit ungelösten Schwingungs-Rotations- und Librationsniveaus. Mit der Annahme „quasi“-kontinuierlicher Librationszustände kann $(mK_2^*)_2$ (Gl. II,5 bis 7, III,2 bis 6) in die Kramers-Kronig Relation [Gl. (16), IV,9] übergeführt werden¹⁵.

¹² Bei V_1 , V_2 und V_3 in Gl. (II, 5; II, 3) ist der Faktor 1/3 zu streichen.

¹³ S. HÜNIG, G. BERNHARD, W. LIPTAY u. W. BRENNINGER, Liebigs Ann. Chem. **690**, 9 [1965].

¹⁴ C. A. EMEIS, L. J. OOSTERHOFF u. O. DE VRIES, Proc. Roy. Chem. Soc. London **297**, 54 [1967].

¹⁵ H.-G. KUBALL u. W. GALLER, unveröffentlicht.

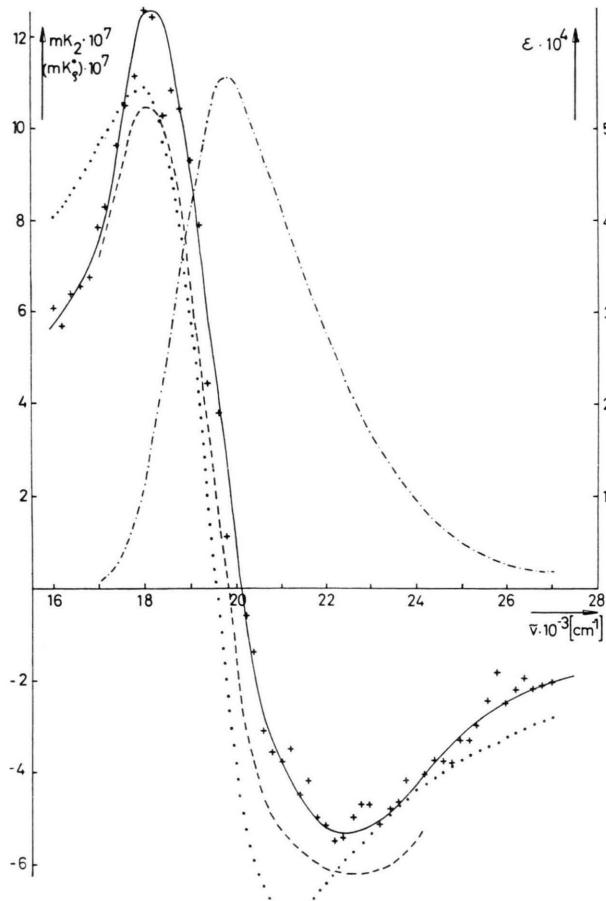


Abb. 1. Die experimentelle molare Kerr-Konstante (mK_2^*) (—), (Meßpunkte + + +), $(mK_2^*)_2^W$ (• • •) aus der Kerr-Konstante mit der Wigner-Weisskopf-Dispersion Gl. (II, 8), $(mK_2^*)_2^K$ (— — —) aus der Kramers-Kronig Relation Gl. (IV, 11) und $\varepsilon(\bar{\nu})$ (— · — · —) das Absorptionspektrum von I in Benzol.

Die Aufteilung von $(mK_2^*)_2$ bei I in die Anteile von Dipol-, Polarisierbarkeits- und Hyperpolarisierbarkeitsglieder B und C zeigt, daß der Hauptanteil vom Dipolglied gestellt wird. Einen kleineren Anteil liefert das Hyperpolarisierbarkeitsglied B , während das Polarisierbarkeitsglied und das Hyperpolarisierbarkeitsglied C innerhalb der Meßgenauigkeit vernachlässigt werden können. Die Dispersionskurven dieser Anteile¹⁶ entsprechen völlig denen der früher untersuchten Verbindungen.

$$H_3(\bar{\nu}) = \bar{\nu} \oint_0^\infty \frac{\{\varepsilon^{(2)}(\bar{\nu}')\}_\varrho}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} \left\{ \left(\frac{d \ln [\varepsilon(\bar{\nu}')/\bar{\nu}']}{d\bar{\nu}'} \right)^2 + \frac{d^2 \ln [\varepsilon(\bar{\nu}')/\bar{\nu}']}{d\bar{\nu}'^2} \right\}_{\bar{\nu}_a} .$$

¹⁶ D. SINGER, Diplomarbeit, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Würzburg 1968.

Methode/ Amplitude von:	$A_{11}^{(g)} \cdot 10^{22}$ cm ³	$B_{11}^{(g)} \cdot 10^{26}$ cgs	$C_{1111}^{(g)} \cdot 10^{30}$ cgs
1	5,5	—	—
2	5,3	1,4	0,9
3	5,2	1,8	0,9
5	5,7	—	—

Tab. 1. Amplitude der Polarisierbarkeit und der Hyperpolarisierbarkeiten B und C von I.

In Abb. 2 sind die optischen Polarisierbarkeiten von I in der langwelligsten Absorptionsbande nach vier, in der III. Mitteilung angegebenen Methoden dargestellt. Die Hyperpolarisierbarkeiten B und C nach Gl. (18) bis (20) und Gl. (II, 8a) sind in der Abb. 3 angegeben. Die Amplituden¹⁷ der Polarisierbarkeit und der Hyperpolarisierbarkeiten nach den verschiedenen Methoden sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist innerhalb der Fehlergrenze gut.

$$A_{11}^{(g)} = Q(n) H_1(\bar{\nu}), \quad (18a)$$

$$B_{11\alpha}^{(g)} = Q(n) (\Delta\mu_\alpha^{(g)} / hc) H_2(\bar{\nu}),$$

$$\alpha = \begin{cases} 1 & e_i \parallel \mu_i^{(g)} \\ 3 & e_i \perp \mu_i^{(0)}; \quad \mu_i^{(0)} \parallel \Delta\mu_i^{(g)} \end{cases} \quad (18b)$$

$$C_{11\alpha\alpha}^{(g)} = Q(n) (\Delta\mu_\alpha^{(g)} / hc)^2 H_3(\bar{\nu}),$$

$$\alpha = \begin{cases} 1 & e_i \parallel \Delta\mu_i^{(g)} \\ 3 & e_i \perp \Delta\mu_i^{(g)} \end{cases} \quad (18c)$$

$$Q(n) = \frac{6.218 \cdot 10^4 (1 - g A^{(2)}) (2 n^2 + 1) F_1(n, x_2)}{8 \pi^3 N_L n^3 m_{11} \bar{\nu}} \quad (19a)$$

$$F_1(n, x_2) = \frac{8 \pi n^2}{27} \left\{ \frac{1}{4\pi} - \frac{3 N_L}{(2 n^2 + 1)^2} \right\} (A^{(1)} + [A^{(2)} - A^{(1)}] x_2) \frac{2}{M_1 + (M_2 - M_1) x_2}, \quad (19b)$$

$$H_1(\bar{\nu}) = \bar{\nu} \oint_0^\infty \frac{\{\varepsilon^{(2)}(\bar{\nu}')\}_\varrho}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}', \quad (20a)$$

$$H_2(\bar{\nu}) = \bar{\nu} \oint_0^\infty \frac{\{\varepsilon^{(2)}(\bar{\nu}')\}_\varrho \left\{ \frac{d \ln [\varepsilon(\bar{\nu}')/\bar{\nu}']}{d\bar{\nu}'} \right\}_{\bar{\nu}_a}}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}, \quad (20b)$$

$$(20c)$$

¹⁷ Als Amplitude wird die Differenz der Extremwerte der Dispersionskurve in einer isolierten Absorptionsbande definiert.

$A_{11}^{(\varrho)}$, $B_{11\alpha}^{(\varrho)}$ und $C_{11\alpha\alpha}^{(\varrho)}$ ($\alpha = 1, 2$) geben die Komponenten der entsprechenden Tensoren in der Polarisationsrichtung e_i des Übergangsmoments an. Alle übrigen Komponenten sind wesentlich kleiner. $\{\varepsilon^{(2)}(\bar{\nu})\}_\varrho$ ist der Absorptionskoeffizient, der zum ϱ -ten Übergang gehört. $\mu_i^{(0)}$ ist das Dipolmoment im Grundzustand, $\Delta\mu_i^{(\varrho)}$ die Differenz zwischen dem Dipolmoment im ϱ -ten angeregten Zustand und im Grundzustand. n ist der Brechungsindex der Lösung und

$$m_{11} = (2n^2 + 1)/[3n^2 + 3(1 - n^2)O_1]$$

wenn O_1 der Entelektrisierungsfaktor³ in Richtung des Dipolmomentes ist. ϱ ist die Dichte der Lösung, $A^{(\alpha)}$ die mittlere optische Polarisierbarkeit, M_α das Molekulargewicht und x_α der Molenbruch der α -ten Komponente der Lösung. N_L ist die Loschmidttsche Zahl, h die Plancksche Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Das Symbol $\{\}_{\bar{\nu}_a}$ bedeutet, daß die Differentialquotienten von $\{\varepsilon^{(2)}(\bar{\nu})\}_\varrho$ an der Stelle $E_2 = 0$ zu bilden sind.

b) Die Amplituden der Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten aus Literaturwerten

Nur für wenige Moleküle kann im Augenblick die Anisotropie der Polarisierbarkeit und der Hyperpolarisierbarkeiten im Bereich von Absorptionsbändern untersucht werden, da die Empfindlichkeit der heute zugänglichen Apparaturen nur ausreicht, um bei Molekülen mit einem Dipolmoment größer als 7 Debye den Kerr-Effekt im Absorptionsgebiet zu messen. Mit Gl. (18) bis (20) können diese Größen berechnet werden, wenn das Absorptionsspektrum und das Dipolmoment im Grund- und angeregten Zustand bekannt sind. Überlagern sich im Absorptionsspektrum Übergänge, die zu verschiedenen angeregten Zuständen führen, dann ist eine Zerlegung der Bande in die Anteile der verschiedenen Übergänge notwendig, was nicht ohne Willkür möglich ist. Häufig lassen sich die Maxima der Absorptionsbänder ($\varepsilon_0(\bar{\nu}_a)$), die zu den einzelnen Übergängen gehören, und deren Halbwertsbreiten noch gut bestimmen. Es empfiehlt sich in diesem Falle, die Bande nur mit einer einzigen Gauß-Funktion zu beschreiben. Dieses Verfahren ist, wie die Ergebnisse in Abb. 4 zeigen, ausreichend, wenn nur nach der Amplitude, nicht aber nach der Dispersion der Kurven gefragt wird.

In Tab. 2 sind für eine größere Zahl von Molekülen die Amplituden der Polarisierbarkeit und der

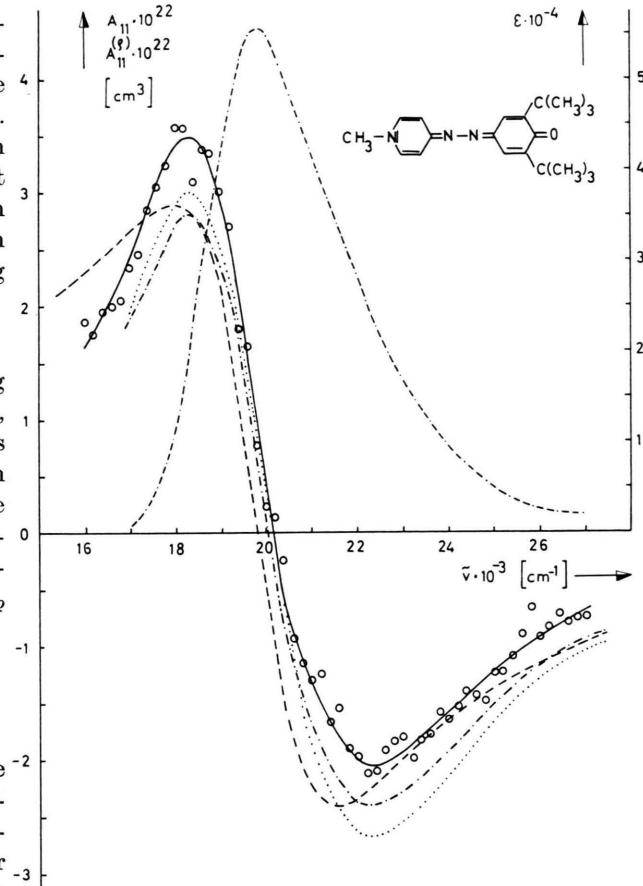


Abb. 2. Die Polarisierbarkeit von I in Benzol aus dem Kerr-Effekt (— Meßpunkte, ○○ Methode 1); aus $(mK_0)_2$ (—, Methode 2); aus Gl. (18) (—·—·—, Methode 3) und über die Kramers-Kronig Relation Absorptionskoeffizient/Brechungsindex (Gl. III, 14) (●●●, Methode 5) und der Absorptionskoeffizient $\varepsilon(\bar{\nu})$ (—·—·—·—).

Hyperpolarisierbarkeit B angegeben. Auf die Angabe der Hyperpolarisierbarkeit C wurde verzichtet, da uns hierfür das Rechenverfahren noch nicht genügend gesichert erscheint. Neben $A_{11}^{(\varrho)}$ wurde die Amplitude der Polarisierbarkeit A_{11} aus Gl. (III, 14) angegeben, die aus der Kramers-Kronig Relation zwischen Absorption und Brechungsindex erhalten wurde¹. $A_{11}^{(\varrho)}$ und A_{11} sind innerhalb der Fehlergrenze gleich. Das bestätigt die in der III. Mitteilung enthaltene Aussage, daß die Komponente des Polarisierbarkeitstensors in Richtung des Übergangsmomentes im Bereich der Halbwertsbreite der Absorptionsbande sehr viel größer als alle übrigen Komponenten des Tensors ist.

Die Amplituden von $A_{11}^{(\varrho)}$ bzw. A_{11} für die in Tab. 2 angegebenen Moleküle ändern sich von 10^{-24}

Nr.		$\varepsilon_0(\bar{\nu}_a) \cdot 10^{-3}$	$\bar{\nu}_a \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	$\Gamma \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	$\mu_i^{(0)}$ Debye	$\mu_i^{(0)}$ Debye	$\Delta\mu_i^{(0)}$ Debye	$\measuredangle(e_i, \mu_i^{(0)})$
1	p-Nitroanilin	14,5	28,3	3,1	6,1	15,5	11,8*	0
2	1-Nitro-3,5-Diaminobenzol	1,41	25,3	3,6	5	11,8	8*	90
3	1-Nitro-3,5-Diaminobenzol	2,82	29,8	3,6	5,2	15,7	12,3*	0
4	3,5-Dinitroanilin	2,34	25	3,6	5,8	11,8	6,8*	90
5	Carbazol	3,39	29,6	0,6	1,9	3,1	1,4*	0
6	Carbazol	18,2	34,3	0,6	1,6	3,1	1,4*	90
7	3,6-Dinitrocarbazol	18,2	28,2	3,6	6,6	19,0	7*	90
8	p-Dimethylamino-p'-Nitrostilben	31,6	23	3	7,25	27,5	20,25	0
9	p-Dimethylamino-p'-Cyanostilben	25,1	24,7	3	7,05	20	12,95	0
10	p-Amino-p'-Nitrobiphenyl	14,1	25	5	6,05	23,0	16,95	0
11	2-Amino-7-Nitrofluoren	15,8	25	3,4	5,75	23,0	17,25	0
12	p-Amino-p'-Nitrostilben	25,1	24,3	3	6,5	22	15,50	0
13	p-Dimethylamino-p'-Nitrobiphenyl	20	24	3,4	6,6	24	17,4	0
14	p-Dimethylamino-p'-Nitrostyrol	31,6	24	3,2	7,65	18	10,35	0
15	p-Nitrodimethylanilin	20,2	26	3,2	6,85	15	8,15	0
16	p-Nitrosodimethylanilin	31,6	25	2,2	6,9	11,9	5	0
17	p-Nitrosodimethylanilin	6,3	36	3,6	6,45	13,4	7	90
18	Nitrosobenzol	1,5	31	3	3,1	12,2	9,1	60-90
19	Fluoren	0,85	30,9	0,6	3,4	4,1	0,7	90
20	p-Nitrodimethylanilin	10	44	6,4	6,9	11,8	4,9	90
21	Nitrobenzol	0,8	36	4,8	4,2	9	4,8	90
22	Benzaldehyd	1	35	2,4	2,75	7,1	4,35	90
23	p-Dimethylaminobenzaldehyd	35	36	1,8	5,6	13,3	6,7	0
24	[1-Methyl-1,4 dihydropyridin]-4-azino-4-[2,6 dimethyl-1,4 dihydro-1-oxo-benzol]	49,4	19,8	3,5	13,9*	4,5*	9,4*	0
25	[1-Methyl-1,4 dihydropyridin]-4-azino-10-[anthron (9)]	31,2	20,3	4,4	13,2*	0,8*	12,4*	0

Nr.	$\measuredangle(e_i, \Delta\mu_i^{(0)})$	a_1 Å ³	O ₁	$a:b:c$	α_μ Å ³	$A_{11}^{(0)} \cdot 10^{24}$ cm ³	$A_{11} \cdot 10^{24}$ cm ³	$B_{11\alpha}^{(0)} \cdot 10^{28}$ cgs	LM	Lit.
1	0	3,5	0,2045	1:1,8:2,2	19,5	107	119	33	D	b
2	90	4	0,2221	1:2,1:1,8	20,7	11	13	2,1	D	b
3	0	4	0,2221	1:2,1:1,8	20,7	19	21	5,6	D	b
4	90	4	0,2199	1:2,5:2,3	17,9	19	21	3,1	D	b
5	0	4	0,1761	1:2,6:1,9	18,7	24	26	4,8	D	b
6	90	4	0,1761	1:2,6:1,9	18,7	110	123	23	D	b
7	90	4	0,2482	1:3,4:2,3	28,3	129	143	23	D	b
8	0	8,7	0,1028	1:2,1:4,4	39,5	296	328	199	D	c
9	0	7,6	0,0956	1:2,1:4,8	37,5	202	244	95	D	c
10	0	5,7	0,1223	1:1,8:3,5	29,6	129	141	44	B	c
11	0	5,1	0,1515	1:3,2:2,1	37,4	130	142	66	B	c
12	0	7,1	0,1039	1:2,1:4,4	39,5	239	261	123	B	c
13	0	5,9	0,1201	1:1,7:3,6	37,2	191	209	98	B	c
14	0	4,8	0,1508	1:1,7:2,9	32,5	304	335	100	B	c
15	0	3,7	0,1995	1:1,7:2,3	22	178	197	46	B	c
16	0	4,2	0,1776	1:1,7:2,5	22,7	300	333	69	B	c, e
17	90	4,2	0,1776	1:1,7:2,5	22	39	42	7,0	B	c
18	60-90	3,7	0,1962	1:1,8:2,3	13,4	9,8	11	2,9	H	d
19	90	4,3	0,1748	1:2,6:1,9	23	5,7	6,3	0,7	D	b
20	90	3,7	0,1995	1:1,7:2,6	22,7	50	54	3,8	B	c, e
21	90	3,3	0,2265	1:1,7:2,0	17,8	4,4	4,9	0,4	H	d
22	90	3,4	0,2162	1:1,8:2,1	14,5	5,7	6,3	1,0	H	d
23	0	3,9	0,1922	1:1,8:2,3	22,6	204	226	77	H	d
24	0	7,2	0,1124	1:2:4	30	577	632	150	B, D	a
25	0	7,2	0,1230	1:2,5:4	40	352	385	94	B, D	a

* $\Delta\mu^* = \Delta\mu/(1 - \alpha f)$, $\mu^* = \mu/(1 - \alpha f)$, $f = (2/a_1^3) \cdot (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$.

a) H.-G. KUBALL u. W. GALLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71**, 646 (1967). S. HÜNIG u. H. HERRMANN, Liebigs Ann. Chem. **636**, 21 [1960]. S. HÜNIG, G. BERNHARD, W. LIPTAY u. W. BRENNINGER, Liebigs Ann. Chem. **690**, 9 [1965].

b) W. LIPTAY, W. EBERLEIN, H. WEIDENBERG u. O. ELFLEIN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71**, 348 (1967).

c) J. CZEKALLA, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **65**, 727 (1961).

d) H. LABHART u. G. WAGNIERE, Helv. Chim. Acta **46**, 1304 (1963).

e) H. LABHART, Helv. Chim. Acta **44**, 457 (1961).

Tab. 2. Amplituden der optischen Polarisierbarkeit $A_{11}^{(0)}$ und A_{11} und der Hyperpolarisierbarkeit $B_{11\alpha}^{(0)}$;
 $\alpha = 1$ für $\measuredangle(e_i, \Delta\mu_i^{(0)}) \approx 0^\circ$, $\alpha = 3$ für $\measuredangle(e_i, \Delta\mu_i^{(0)}) \approx 90^\circ$; e_i ≡ Richtung des Übergangsmoments; a_1 ≡ mittlerer Wirkungsradius des Moleküls; a, b, c Achsen des Ellipsoids, durch welches die geometrische Form des Moleküls approximiert wird; LM Lösungsmittel; D = Dioxan; B = Benzol; H = Hexan; α_μ = Polarisierbarkeit in Richtung des Dipolmoments $\mu_i^{(0)}$; Lit ≡ Literatur.

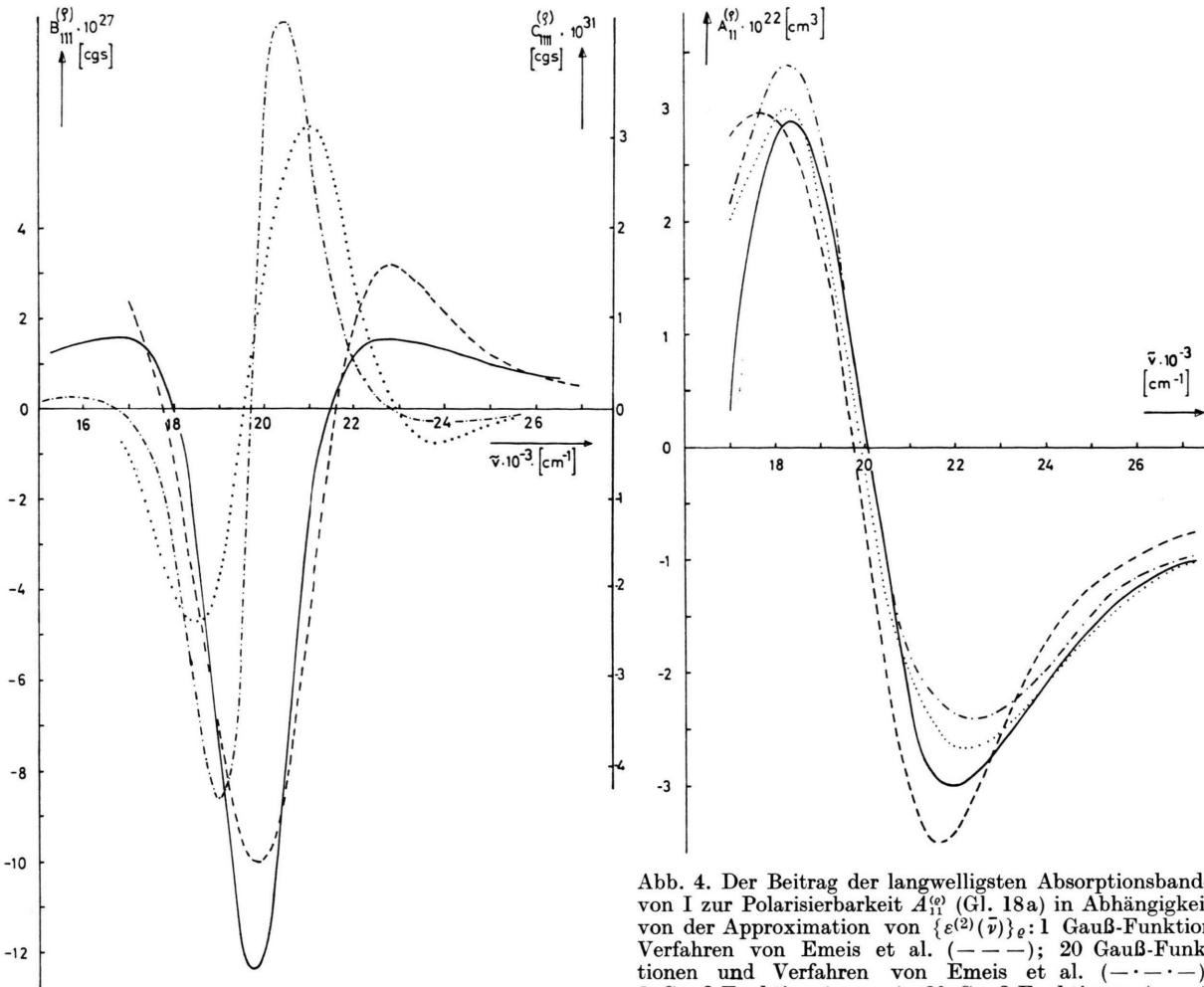


Abb. 3. Die Hyperpolarisierbarkeiten B (— — —) bzw. (—) und C (·····) bzw. (— · — —) von I in Benzol aus Gl. (18) bzw. Gl. (II, 8a).

bis 10^{-22} cm^3 . Dabei ist die Amplitude von $A_{11}^{(g)}$ proportional zum Wert von $\epsilon_0(\bar{\nu}_a)$ im Maximum der Absorptionsbande oder besser zur Dipolstärke $D_{\alpha\alpha}$. Auch die Hyperpolarisierbarkeiten B weisen eine Änderung um zwei Größenordnungen (10^{-28} bis 10^{-26} cgs) auf. Die verwandte Näherungsmethode ist für die Berechnung von $B_{11\alpha}^{(g)}$ wesentlich schlechter als für $A_{11}^{(g)}$ bzw. A_{11} , da hier nach Gl. (18b) die Bandenform der Absorptionsbanden stärker eingeht als bei Gl. (18a). Die Amplituden von $A_{11}^{(g)}$ und $B_{11\alpha}^{(g)}$ sind näherungsweise proportional.

Wir danken Herrn Professor Dr. G. BRIEGLEB herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Abb. 4. Der Beitrag der langwiggsten Absorptionsbande von I zur Polarisierbarkeit $A_{11}^{(g)}$ (Gl. 18a) in Abhängigkeit von der Approximation von $\{\epsilon^{(2)}(\bar{\nu})\}_\theta$: 1 Gauß-Funktion Verfahren von Emeis et al. (— — —); 20 Gauß-Funktionen und Verfahren von Emeis et al. (— · — —); 1 Gauß-Funktion (— — —); 20 Gauß-Funktionen (·····).

3. Anhang

Zur Berechnung der molaren Kerr-Konstanten $(_m K_q^*)_2$, der optischen Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten muß der Zähler des Integranden $F(\bar{\nu})$ der Hauptwertintegrale $H_\alpha(\bar{\nu})$ Gl. (15), (16) und (20) als Funktion von $\bar{\nu}$ bekannt sein. Im ersten Schritt wird $F(\bar{\nu})$ als Summe von Gauß-Funktionen dargestellt.

$$F^*(\bar{\nu}) = \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha \exp(-y_\alpha^2),$$

$$y_\alpha = 1,665(\bar{\nu}' - x'_\alpha)/\Gamma_\alpha. \quad (21)$$

Die Approximation erfolgt mit der Bedingung

$$\sum_{\alpha=1}^n [F(\bar{\nu}_\alpha) - F^*(\bar{\nu}_\alpha)]^2 = \text{Minimum}. \quad (22)$$

N ist die Anzahl der Gauß-Funktionen, n die Zahl der Meßpunkte, a_α der Wert im Maximum der α -ten Gauß-Funktion, x'_α die Lage des Maximums und Γ_α die dazugehörige Halbwertsbreite. Bei der Variation der Gl. (22) können die $3N$ freien Parameter a_α , x'_α und Γ_α variiert werden. Im allgemeinen genügt es aber, a_α zu variieren und x'_α und Γ_α fest vorzugeben. Die Lösung des Hauptwertintegrals für $F(\bar{\nu}) = a_\alpha \exp(-y_\alpha^2)$ ist¹⁸:

$$\begin{aligned} R_\alpha^{(1)}(\bar{\nu}) &= \oint_0^\infty \frac{a_\alpha \exp(-y_\alpha^2)}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' \\ &= \frac{a_\alpha \sqrt{\pi}}{\bar{\nu}} \left\{ e^{-c_1^2} \int_0^{c_1} e^{x^2} dx - \frac{\Gamma_\alpha}{3,33(x'_\alpha + \bar{\nu})} \right\}, \\ c_1 &= 1,665(x'_\alpha - \bar{\nu})/\Gamma_\alpha. \end{aligned} \quad (23)$$

Setzt man $F(\bar{\nu}) - F^*(\bar{\nu}) = G(\bar{\nu})$, dann kann das Hauptwertintegral in

$$\begin{aligned} H_1(\bar{\nu}) &= \oint_0^\infty \frac{F(\bar{\nu}')}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' = \sum_{\alpha=1}^N R_\alpha^{(1)}(\bar{\nu}) \\ &+ \oint_0^\infty \frac{G(\bar{\nu}')}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' \end{aligned} \quad (24)$$

zerlegt werden. Der erste Term von Gl. (24) ist durch Gl. (23) explizit gelöst, und der zweite kleine Korrekturterm kann nach EMEIS et al.¹⁴ berechnet

¹⁸ W. KUHN, Ann. Rev. Phys. Chem. **9**, 417 [1958].

werden. Bei der Hyperpolarisierbarkeit B ist das Hauptwertintegral vom Typ

$$\begin{aligned} H_2(\bar{\nu}) &= \oint_0^\infty \frac{F(\bar{\nu}') \{d \ln[F(\bar{\nu}')/\bar{\nu}']/d\bar{\nu}'\}}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' \\ &= \oint_0^\infty \frac{dF(\bar{\nu}')/d\bar{\nu}' - F(\bar{\nu}')/\bar{\nu}'}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}' \end{aligned} \quad (25)$$

Ist $F(\bar{\nu})$ eine Exponentialfunktion, dann ist Gl. (25) explizit mit

$$\begin{aligned} R_\alpha^{(2)} &= -\frac{1,665 a_\alpha \sqrt{\pi}}{\bar{\nu} \Gamma_\alpha} \left(\left\{ \frac{\Gamma_\alpha}{1,665 \bar{\nu}} - \frac{3,33(x'_\alpha - \bar{\nu})}{\Gamma_\alpha} \right\} \right. \\ &\quad \left. \cdot e^{-c_1^2} \int_0^{c_1} e^{x^2} dx + 1 - \frac{(2\bar{\nu} + x'_\alpha) \Gamma_\alpha}{5,544 x'_\alpha \bar{\nu} (x'_\alpha + \bar{\nu})} \right) \end{aligned} \quad (26)$$

gelöst. Damit wird $H_2(\bar{\nu})$:

$$H_2(\bar{\nu}) = \sum_{\alpha=1}^N R_\alpha^{(\alpha)}(\bar{\nu}) + \oint_0^\infty \frac{dG(\bar{\nu}')/d\bar{\nu}' - G(\bar{\nu}')/\bar{\nu}'}{\bar{\nu}'^2 - \bar{\nu}^2} d\bar{\nu}'. \quad (27)$$

Der zweite kleine Korrekturterm wird wieder nach EMEIS et al.¹⁴ berechnet. $dF(\bar{\nu})/d\bar{\nu} = d\varepsilon(\bar{\nu})/d\bar{\nu}$ wurde aus der experimentellen $\varepsilon(\bar{\nu})$ -Kurve durch numerische Differentiation erhalten. Das Integral $\int_0^{c_1} e^{x^2} dx$ wurde numerisch berechnet¹⁹.

¹⁹ T. H. BÜRER u. L. I. KATZIN, J. Chem. Phys. **70**, 2663 [1966].