

$A^3\Sigma_u^+$ ²¹. Their measurements for the $a'^3\Sigma^+$ -state can equally be interpreted. BROCKLEHURST and DOWNING ($N_2 C^3\Pi_u$)³³ report equivalent results.

The selection rules should also be discussed in this connection. If the process can be handled as a radiationless transition, the selection rules $u \longleftrightarrow u$,

³³ B. BROCKLEHURST and F. A. DOWNING, J. Chem. Phys. **46**, 2976 [1967].

* Note added in proof: To Fig. 3 and 4 see also: G. DAVIDSON and R. O'NEIL, Report AFCRL-67-0277 [1968]; M. JEUNEHOME, J. Chem. Phys. **44**, 4253 [1966]; K. B. MITCHELL, J. Chem. Phys. **53**, 1795 [1970]; M. N. HIRSH, E. POSS, and P. N. EISNER, Phys. Rev. **1A**, 1615 [1970].

$g \longleftrightarrow g$ and $\Delta S = 0$ hold⁵. They are, however, less strict for heavy particles. Furthermore, polarisation results in electric fields of such a high strength that the symmetry of the states involved is destroyed. It is therefore well understandable that collisional deactivation processes occur even when violating the above-mentioned selection rules *.

Computing facilities at the Institut für Instrumentelle Mathematik, Bonn, as well as financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft are gratefully acknowledged. L. v. ERICHSEN kindly lent us a scaler and a ratemeter.

Die Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein elektrisches Feld

X. Erweiterung der Theorie unter Berücksichtigung der Fluktuationen der effektiven elektrischen Felder *

W. LIPTAY und G. WALZ

Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **26 a**, 2007—2019 [1971]; eingegangen am 27. Juli 1971)

The optical properties of molecules may be affected by an electric field. With suitable molecules, these effects allow to determine the electric dipole moments and certain components of the polarisability tensors in the ground state and in excited electronic states, the directions of transition moments and certain components of the transition polarisability tensors. The magnitude of the electro-optical effects depends on the effective electric field acting on the molecule. In preceding papers the representation of the effective field was based on the Onsager model. More recent experimental investigations have shown that this approximation is not sufficient when using polar solvents. Here, local fluctuations of the electric field have to be taken into account. Basing on previous theories, an extension including these effects is developed which agrees with the experimental results, as will be shown in the following paper⁷. Also, an approximate expression is derived for the mean square of the effective electric field.

Die optischen Eigenschaften von Molekülen können durch ein elektrisches Feld beeinflußt werden; die in einem äußeren elektrischen Feld auftretenden Effekte werden unter dem Begriff Elektrochromie zusammengefaßt¹. Die Änderungen der optischen Absorption können durch Überlagerung von drei Effekten, nämlich dem Orientierungseffekt, dem Bandenverschiebungseffekt und der direkten Feldabhängigkeit des Übergangsmoments, beschrieben werden. Die Auswertung von elektrooptischen Absorptionsmessungen^{2,3} kann bei geeigneten Molekülen eine Bestimmung der Über-

gangsmomentrichtung der untersuchten Absorptionsbande, des elektrischen Dipolmoments und bestimmter Komponenten der Polarisierbarkeit des Moleküls im Grund- und Elektronenanregungszustand sowie von bestimmten Komponenten der Übergangspolarisierbarkeit erlauben.

Für die Größe der elektrooptischen Effekte ist das effektive Feld am Ort des gelösten Moleküls maßgebend. In den bisherigen Untersuchungen wurde das effektive Feld auf Grundlage des Onsagerschen Modells als Summe des Hohlraumfelds und des Reaktionsfelds des Moleküls dargestellt^{4–6}. Für die

* Mitteilung IX, Angew. Chem. **81**, 195 [1969].

¹ W. LIPTAY, Angew. Chem. **81**, 195 [1969]; Intern. Edit. **8**, 177 [1969].

² H. LABHART, Chimia **15**, 20 [1961].

³ W. LIPTAY, W. EBERLEIN, H. WEIDENBERG u. O. ELFLEIN, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 548 [1967].

⁴ W. LIPTAY, Z. Naturforsch. **20a**, 272 [1965].

⁵ W. LIPTAY, Modern Quantum Chemistry, Part 3, 45, Academic Press, New York 1965.

⁶ W. LIPTAY, B. DUMBACHER u. H. WEISENBERGER, Z. Naturforsch. **23a**, 1601 [1968].

⁷ W. LIPTAY, G. WALZ, W. BAUMANN, H.-J. SCHLOSSER, H. DECKERS u. N. DETZER, Z. Naturforsch. **26a**, 2020 [1971]; nachstehende Arbeit.



Auswertung elektrooptischer Absorptionsmessungen in nichtpolaren Lösungsmitteln ist dieses Modell ausreichend, in polaren Lösungsmitteln treten dagegen Abweichungen auf⁷, die eine erweiterte theoretische Behandlung der Beeinflussung der optischen Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld notwendig machen. Ähnliche Abweichungen, die mit der erweiterten Theorie erklärt werden können, wurden kürzlich auch von LABHART und Mitarbeitern⁸ beobachtet.

Bei der Darstellung des effektiven elektrischen Felds nach dem Onsagerschen Modell wird das Lösungsmittel durch ein isotropes und homogenes dielektrisches Kontinuum approximiert. Dementsprechend ist in dieser Näherung der Anteil des Feldes \mathbf{F}_β am Ort eines bestimmten Moleküls, der durch die umgebenden Lösungsmittelmoleküle verursacht wird, für jedes äquivalente Molekül gleich. Tatsächlich hängt aber der Anteil des Feldes \mathbf{F}_β^* von der gerade zufällig vorliegenden Anordnung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle ab; \mathbf{F}_β^* wird daher in flüssigen Lösungen zeitlich und in flüssigen und auch in festen Lösungen örtlich über die Gesamtheit äquivalenter Moleküle um einen Mittelwert fluktuieren. Mittels des Onsagerschen Modells wird der Mittelwert des effektiven Feldes approximiert, die Fluktuationen verschwinden. Das Modell ist also brauchbar, solange nur Mittelwerte über die Gesamtheit der gelösten Moleküle von linear feldabhängigen Größen benötigt werden. Bei der Bildung von Mittelwerten (über die Gesamtheit der gelösten Moleküle des Systems) von Größen, die quadratisch vom elektrischen Feld abhängen, müssen dagegen zusätzliche Glieder auftreten, verursacht durch die Fluktuation des Anteils \mathbf{F}_β des Feldes. Die Fluktuationen werden wesentlich durch die permanenten Dipolmomente der Lösungsmittelmoleküle bedingt oder auch durch größere Quadrupolmomente. In Lösungsmitteln von Molekülen ohne Dipolmoment und ohne größeres Quadrupolmoment werden die Fluktuationseffekte daher allgemein vernachlässigbar klein sein.

Die Theorie der Beeinflussung der optischen Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld soll unter Berücksichtigung dieser Glieder in der vor-

liegenden Arbeit ergänzt werden, einige experimentelle Ergebnisse werden in der nachfolgenden Arbeit⁷ mitgeteilt. Weiterhin wird eine Beziehung zur approximativen Berechnung der quadratischen Fluktuationseffekte unter Verwendung der Dielektrizitätskonstanten und der Brechungsindices der Lösungsmittel hergeleitet. Eine ähnliche Beziehung wurde von NICOL⁹ zur Berechnung des quadratischen Stark-Effekts bei der Lösungsmittel-abhängigkeit der Wellenzahl von Absorptionsbändern verwendet. Eine Diskussion der Lösungsmittel-abhängigkeit unter Berücksichtigung des quadratischen Stark-Effekts soll in einer späteren Arbeit erfolgen.

1. Darstellung der effektiven Felder am Ort eines gelösten Moleküls

Das in den folgenden Untersuchungen behandelte System sind gelöste Moleküle in umgebenden Lösungsmittelmolekülen. Die Konzentration der gelösten Moleküle soll so klein sein, daß alle Wechselwirkungen der gelösten Moleküle untereinander vernachlässigt werden können. In den ersten Abschnitten werden gelöste Moleküle mit gleicher Kernkonfiguration bezüglich eines molekularen Koordinatensystems und gleicher Orientierung bezüglich eines ortsfesten Koordinatensystems betrachtet, also Moleküle, die durch Translation ineinander überführt werden können. Solche Moleküle sollen als äquivalente Moleküle bezeichnet werden.

Das effektive elektrische Feld \mathbf{F}_{sg}^* am Ort eines gelösten Moleküls im Grundzustand kann als Summe des Hohlraumfelds \mathbf{F}_h , des Reaktionsfelds \mathbf{F}_{Rg} und einer Fluktuation \mathbf{F}_A , die von der jeweiligen Konfiguration der umgebenden Lösungsmittelmoleküle abhängig ist, dargestellt werden*:

$$\mathbf{F}_{sg}^* = \mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Rg} + \mathbf{F}_A. \quad (1)$$

Das Hohlraumfeld wird in einem äußeren elektrischen Feld \mathbf{F}_a

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

Das gesamte elektrische Dipolmoment $\mathbf{\mu}_g^*$ eines gelösten Moleküls im Grundzustand ist

$$\mathbf{\mu}_g^* = \mathbf{\mu}_g + \alpha_g \mathbf{F}_{sg}^*. \quad (3)$$

* Die Größen μ , F usw. sind Spaltenvektoren, $\tilde{\mu}$, \tilde{F} Zeilenvektoren, α , f usw. sind Tensoren zweiter Stufe. Es wird also z. B. $\tilde{\mu}$ ein Skalar und $\mu \tilde{\mu}$ ein Tensor zweiter Stufe.

⁸ K. SEIBOLD, H. NAVANGUL u. H. LABHART, Chem. Phys. Letters **3**, 275 [1969].

⁹ M. E. BAUR u. M. NICOL, J. Chem. Phys. **44**, 3337 [1966]; M. NICOL, J. SWAIN, Y.-Y. SHUM, R. MERIN u. R. H. H. CHEN, J. Chem. Phys. **48**, 3587 [1968].

μ_g ist das permanente Dipolmoment und α_g ist die Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls im Grundzustand. Durch das Dipolmoment des gelösten Moleküls wird das umgebende Medium polarisiert, was ein Reaktionsfeld $\dot{\mathbf{F}}_{Rg}$ am Ort des gelösten Moleküls zur Folge hat. Bei hinreichend langsamem Fluktuationen gilt

$$\dot{\mathbf{F}}_{Rg} = \mathbf{f} \dot{\mu}_g, \quad (4)$$

so daß mit den Gln. (1) und (3) resultiert

$$\dot{\mathbf{F}}_{sg} = (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-1} (\mathbf{F}_h + \mathbf{f} \mu_g + \mathbf{F}_A). \quad (5)$$

Die Fluktuation \mathbf{F}_A des Feldes wird im wesentlichen durch die unterschiedlichen Orientierungen der Dipolmomente benachbarter Lösungsmittelmoleküle verursacht. Daher wird eine mögliche zeitliche Änderung der Fluktuation mit Geschwindigkeiten in der Größenordnung der Rotationsbewegung der Moleküle erfolgen. Die Polarisation des Mediums unter dem Einfluß des Dipolmoments $\dot{\mu}_g$ kann als Summe der Elektronenverschiebungspolarisation und der Kernverschiebungs- und Orientierungspolarisation dargestellt werden. Die Elektronenverschiebungspolarisation kann den Fluktuationen des Feldes $\dot{\mathbf{F}}_{sg}$ und damit des Dipolmoments $\dot{\mu}_g$ praktisch momentan folgen, die Orientierungspolarisation dagegen würde bei hinreichend schnell veränderlichen Fluktuationen nur noch durch den Mittelwert $\bar{\mu}_g$ des Dipolmoments verursacht werden. Zur Berechnung des Reaktionsfeldes $\dot{\mathbf{F}}_{Rg}$ kann dieses in einen Anteil $\dot{\mathbf{F}}_{REG}$ korrespondierend zur Elektronenverschiebungspolarisation und in einen Anteil $\dot{\mathbf{F}}_{ROG}$ korrespondierend zur Kernverschiebungs- und Orientierungspolarisation zerlegt werden:

$$\dot{\mathbf{F}}_{Rg} = \dot{\mathbf{F}}_{REG} + \dot{\mathbf{F}}_{ROG}. \quad (6)$$

Für den ersten Anteil gilt

$$\dot{\mathbf{F}}_{REG} = \mathbf{f}' \dot{\mu}_g. \quad (7)$$

Der zweite Anteil muß bei hinreichend schneller Fluktuation des Feldes durch den Mittelwert über eine Gesamtheit äquivalenter Moleküle ersetzt werden, für welchen gilt

$$\bar{\mathbf{F}}_{ROG} = (\mathbf{f} - \mathbf{f}') \bar{\mu}_g \quad (8)$$

mit dem mittleren gesamten Dipolmoment eines gelösten Moleküls

$$\bar{\mu}_g = \mu'_g = \mu_g + \alpha_g \dot{\mathbf{F}}_{sg} \quad (9)$$

und dem mittleren effektiven Feld

$$\bar{\mathbf{F}}_{sg} = \mathbf{F}_{sg} = (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-1} (\mathbf{F}_h + \mathbf{f} \mu_g). \quad (10)$$

Mit den Gln. (6) bis (8) folgt für das effektive Feld $\dot{\mathbf{F}}_{sg}$ im Fall hinreichend schneller Fluktuationen

$$\dot{\mathbf{F}}_{sg} = (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-1} (\mathbf{F}_h + \mathbf{f} \mu_g) + (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^{-1} \mathbf{F}_A. \quad (11)$$

In den beiden Grenzfällen langsamer (I) und schneller (II) Fluktuation unterscheidet sich also $\dot{\mathbf{F}}_{sg}$ nur durch das von \mathbf{F}_A abhängige Glied. Im folgenden wird daher gesetzt

$$\dot{\mathbf{F}}_{sg} = \mathbf{F}_{sg} + \mathbf{F}_{Ag} \quad (12)$$

mit

$$\mathbf{F}_{Ag}(I) = (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-1} \mathbf{F}_A, \quad (13a)$$

$$\mathbf{F}_{Ag}(II) = (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^{-1} \mathbf{F}_A. \quad (13b)$$

Die Größen \mathbf{f}_e , \mathbf{f} und \mathbf{f}' sind Tensoren zweiter Stufe. Unter der Annahme eines gelösten Moleküls in einem kugelförmigen Hohlraum mit einem Wechselwirkungsradius a in einem isotropen, homogenen dielektrischen Kontinuum wird

$$\mathbf{f}_e = f_e \mathbf{1} = \frac{3 \epsilon_{DK}}{2 \epsilon_{DK} + 1} \mathbf{1}. \quad (14)$$

ϵ_{DK} ist die Dielektrizitätskonstante der Lösung. Wird weiterhin das elektrische Dipolmoment des gelösten Moleküls durch einen Punktdipol im Zentrum der Kugel approximiert, dann wird

$$\mathbf{f} = f \mathbf{1} = \frac{2(\epsilon_{DK} - 1)}{a^3(2\epsilon_{DK} + 1)} \mathbf{1} \quad (15)$$

und

$$\mathbf{f}' = f' \mathbf{1} = \frac{2(n^2 - 1)}{a^3(2n^2 + 1)} \mathbf{1}. \quad (16)$$

n ist der Brechungsindex der Lösung. Für ellipsoidförmige Hohlräume sind die Tensoren \mathbf{f}_e , \mathbf{f} und \mathbf{f}' in ⁶ angegeben. In den Berechnungen wird angenommen, daß alle Tensoren kommutativ bezüglich der Multiplikation sind, was bei Molekülen mit hinreichender Symmetrie, so daß die Tensoren auf gemeinsame Hauptachsen transformiert werden können, erfüllt ist.

Die Fluktuation \mathbf{F}_A des Feldes am Ort eines gelösten Moleküls verschwindet im Mittel, der Mittelwert des Quadrats F_A^2 der Fluktuation wird im nächsten Abschnitt unter Zugrundelegung eines kugelförmigen Hohlraums für das gelöste Molekül berechnet. Eine analoge Berechnung könnte auch für ellipsoidförmige Hohlräume ausgeführt werden.

Da die von $(\bar{F}_A)^2$ abhängigen Glieder aber im allgemeinen klein gegenüber anderen Gliedern sind, soll die weitere Behandlung der Fluktuationseffekte auf Kugelnäherung beschränkt bleiben.

Mit der Elektronenanregung eines gelösten Moleküls aus dem Grundzustand g in einen Zustand a kann die Elektronendichteverteilung des gelösten Moleküls und der umgebenden Lösungsmittelmoleküle geändert werden, im Franck-Condon-(FC-)Anregungszustand bleibt dagegen die Kernkonfiguration der umgebenden Lösungsmittelmoleküle erhalten. Daher wird der Anteil $\dot{\mathbf{F}}_{Ra}^{FC}$ des Reaktionsfelds im FC-Anregungszustand, der durch die Elektronenverschiebungspolarisation in den umgebenden Lösungsmittelmolekülen verursacht wird, von dem Anteil $\dot{\mathbf{F}}_{Rg}$ im Grundzustand verschieden sein; der Anteil $\dot{\mathbf{F}}_{Ro}^{FC}$ verursacht durch die Kernverschiebungs- und Orientierungspolarisation, ist dagegen gleich dem Anteil $\dot{\mathbf{F}}_{Ro}$ im Grundzustand. Weiterhin ist die Fluktuation \mathbf{F}_A , die im wesentlichen durch die Orientierung der Lösungsmittelmoleküle verursacht ist, im Grund- und Anregungszustand gleich. Das effektive Feld $\dot{\mathbf{F}}_{sa}^{FC}$ am Ort des gelösten Moleküls im FC-Anregungszustand kann analog zu Gl. (1) dargestellt werden

$$\dot{\mathbf{F}}_{sa}^{FC} = \dot{\mathbf{F}}_h + \dot{\mathbf{F}}_{Ra}^{FC} + \mathbf{F}_A. \quad (17)$$

Das gesamte elektrische Dipolmoment $\dot{\mu}_a$ eines gelösten Moleküls im FC-Anregungszustand ist

$$\dot{\mu}_a = \mu_a + \alpha_a \dot{\mathbf{F}}_{sa}^{FC}. \quad (18)$$

μ_a ist das permanente Dipolmoment und α_a die Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls im Anregungszustand. Bei hinreichend langsamem Fluktuationen (I) gilt

$$\dot{\mathbf{F}}_{Ra}^{FC} = \mathbf{f}' \dot{\mu}_a + (\mathbf{f} - \mathbf{f}') \dot{\mu}_g. \quad (19)$$

Damit wird

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{F}}_{sa}^{FC} &= \dot{\mathbf{F}}_{sa}^{FC} + (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} \\ &\quad \times (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \mathbf{F}_A. \end{aligned} \quad (20)$$

$\dot{\mathbf{F}}_{sa}^{FC}$ ist der Mittelwert von $\dot{\mathbf{F}}_{sa}^{FC}$ über eine Gesamttheit äquivalenter Moleküle:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{sa}^{FC} &= (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} \{ \mathbf{f}' \mu_a + (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-1} \\ &\quad \times [(\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \mathbf{F}_h + (\mathbf{f} - \mathbf{f}') \mu_g] \}. \end{aligned} \quad (21)$$

Im Grenzfall hinreichend schneller Fluktuationen (II) gilt

$$\dot{\mathbf{F}}_{Ra}^{FC} = \mathbf{f}' \dot{\mu}_a + (\mathbf{f} - \mathbf{f}') \mu'_g, \quad (22)$$

und damit wird

$$\dot{\mathbf{F}}_{sa}^{FC} = \mathbf{F}_{sa}^{FC} + (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} \mathbf{F}_A. \quad (23)$$

Im folgenden wird gesetzt

$$\dot{\mathbf{F}}_{sa}^{FC} = \mathbf{F}_{sa}^{FC} + \mathbf{F}_{Aa} \quad (24)$$

mit

$$\mathbf{F}_{Aa}(\text{I}) = (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \mathbf{F}_A \quad (25 \text{ a})$$

bzw.

$$\mathbf{F}_{Aa}(\text{II}) = (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} \mathbf{F}_A. \quad (25 \text{ b})$$

2. Die Fluktuation des effektiven elektrischen Feldes am Ort eines gelösten Moleküls und dessen linearer und quadratischer Mittelwert

Das effektive Feld $\dot{\mathbf{F}}_{sg}$ am Ort eines gelösten Moleküls in einem äußeren elektrischen Feld kann z.B. nach den Gln. (5) und (10) in folgender Form dargestellt werden

$$\dot{\mathbf{F}}_{sg} = \mathbf{F}_{sg} + \mathbf{F}_A + (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-1} \mathbf{f} \alpha_g \mathbf{F}_A. \quad (26)$$

\mathbf{F}_{sg} ist das mittlere effektive Feld über eine Gesamttheit äquivalenter Moleküle, \mathbf{F}_A ist die durch die spezielle Konfiguration der umgebenden Lösungsmittelmoleküle verursachte Fluktuation des Feldes, das dritte Glied ist die durch \mathbf{F}_A über die Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls verursachte induzierte Fluktuation. Das effektive Feld $\dot{\mathbf{F}}_{sg}$ kann auch in folgender Form dargestellt werden:

$$\dot{\mathbf{F}}_{sg} = \mathbf{F}_\alpha + \dot{\mathbf{F}}_\beta + (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-1} \mathbf{f} \alpha_g \mathbf{F}_A. \quad (27)$$

\mathbf{F}_α ist der Anteil des Feldes verursacht durch die äußeren Ladungen, $\dot{\mathbf{F}}_\beta$ ist der Anteil des Feldes verursacht durch die Ladungen der Lösungsmittelmoleküle, jedoch ohne den Anteil verursacht durch die induzierte Fluktuation. Für ein bestimmtes Molekül ist $\dot{\mathbf{F}}_\beta$ von der Konfiguration der umgebenden Lösungsmittelmoleküle abhängig. Daher wird in einer Gesamttheit äquivalenter Moleküle $\dot{\mathbf{F}}_\beta$ und damit auch $\dot{\mathbf{F}}_{sg}$ um einen Mittelwert \mathbf{F}_{sg} fluktuieren. Zur Berechnung des linearen und quadratischen Mittelwerts von $\dot{\mathbf{F}}_{sg}$ wird folgendes Modell zugrunde gelegt.

Das System bestehe aus einem gelösten Molekül und N Lösungsmittelmolekülen. Das gelöste Molekül befindet sich in einer Hohlkugel mit Radius a , jedes Lösungsmittelmolekül in einer Hohlkugel mit

Radius a_v im umgebenden homogenen und isotropen dielektrischen Kontinuum. Die Lösungsmittelmoleküle sollen außerhalb der Hohlkugel des gelösten Moleküls homogen und isotrop verteilt sein; die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle in der Volumeneinheit ist $\varrho_{LM} N_A / M_{LM}$ mit ϱ_{LM} der Dichte und M_{LM} dem Molekulargewicht des Lösungsmittels und N_A der Avogadroschen Zahl. Wird weiterhin angenommen, daß der Anteil $\dot{\mathbf{F}}_p$ des Feldes durch die entsprechenden Dipolfelder der N Lösungsmittelmoleküle beschrieben und in Punktdipolnäherung dargestellt werden kann, dann wird

$$\dot{\mathbf{F}}_p = \sum_{p=1}^N R_p^{-3} (\mathbf{1} - 3 \mathbf{R}_p^0 \tilde{\mathbf{R}}_p^0) \boldsymbol{\mu}'_p. \quad (28)$$

\mathbf{R}_p ist der Ortsvektor vom gelösten Molekül zum p -ten Lösungsmittelmolekül mit dem Betrag R_p und der Richtung des Einheitsvektors \mathbf{R}_p^0 . Wird die Anisotropie der Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle vernachlässigt, also der Polarisierbarkeitstensor durch die mittlere Polarisierbarkeit α_v approximiert, dann ist

$$\boldsymbol{\mu}'_p = \boldsymbol{\mu}_p + \alpha_v \mathbf{F}'_p. \quad (29)$$

$\boldsymbol{\mu}_p$ ist das permanente elektrische Dipolmoment des p -ten Lösungsmittelmoleküls. \mathbf{F}'_p ist das effektive elektrische Feld am Ort des p -ten Lösungsmittelmoleküls, jedoch ohne den Anteil korrespondierend zur induzierten Fluktuation. Fluktuationen von \mathbf{F}'_p können durch die umgebenden Lösungsmittelmoleküle verursacht werden. Diese Fluktuationen wirken nur über die Polarisierbarkeit des Lösungsmittelmoleküls auf das effektive Feld $\dot{\mathbf{F}}_{sg}$ am Ort des gelösten Moleküls und tragen daher im allgemeinen wenig zur Fluktuation von $\dot{\mathbf{F}}_{sg}$ bei. Daher kann dieser Beitrag in guter Näherung vernachlässigt und \mathbf{F}'_p mit dem Mittelwert \mathbf{F}_p über eine Gesamtheit äquivalenter Moleküle identifiziert und in folgender Form dargestellt werden:

$$\mathbf{F}'_p = \mathbf{F}_p = \mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Gp} + \mathbf{F}_{Lp} - \mathbf{F}_{vp}. \quad (30)$$

\mathbf{F}_h ist das Hohlraumfeld gegeben durch Gl. (2). \mathbf{F}_{Gp} ist der Anteil des Feldes am Ort des p -ten Lösungsmittelmoleküls, der durch das mittlere Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}'_g$ des gelösten Moleküls [vgl. Gl. (9)] verursacht ist und für welchen im betrachteten Modell gilt¹⁰

$$\mathbf{F}_{Gp} = (j_e^2 / \epsilon_{DK}) R_p^{-3} [\mathbf{1} - 3 \mathbf{R}_p^0 \tilde{\mathbf{R}}_p^0] \boldsymbol{\mu}'_g. \quad (31)$$

¹⁰ W. F. BROWN, Handbuch der Physik, Band 17, Springer-Verlag, Berlin 1956.

\mathbf{F}_{Lp} ist das Onsagersche Reaktionsfeld des p -ten Lösungsmittelmoleküls, also

$$\mathbf{F}_{Lp} = f_v \boldsymbol{\mu}'_p. \quad (32)$$

\mathbf{F}_{vp} ist das mittlere Feld, das durch Lösungsmittelmoleküle im Hohlraum des gelösten Moleküls in einem System ohne gelöstes Molekül und ohne äußeres Feld am Ort des p -ten Lösungsmittelmoleküls erzeugt werden würde. \mathbf{F}_{vp} kann durch eine Gleichung analog zu Gl. (31) dargestellt werden, jedoch $\boldsymbol{\mu}'_g$ ersetzt durch den Mittelwert $\bar{\boldsymbol{\mu}}'_p$ des gesamten Dipolmoments von a^3/a_v^3 Lösungsmittelmolekülen im Hohlraum des gelösten Moleküls. Mit einer Gleichung analog zu Gl. (43) resultiert

$$\mathbf{F}_{vp} = \frac{a^3}{a_v^3} \left(\frac{\beta \mu_v^2}{3} + \alpha_v \right) \frac{j_e^4}{\epsilon_{DK}^2} R_p^{-6} [\mathbf{1} - 3 \mathbf{R}^0 \tilde{\mathbf{R}}^0] \boldsymbol{\mu}'_p. \quad (33)$$

μ_v ist der Betrag des Dipolmoments eines Lösungsmittelmoleküls, β ist $1/kT$. Im allgemeinen ist $|\mathbf{F}_{Gp} + f_v \boldsymbol{\mu}'_p| \gg |\mathbf{F}_{vp}|$, so daß \mathbf{F}_{vp} in Gl. (30) vernachlässigt werden kann. Dann folgt mit den Gln. (29) bis (32)

$$\mathbf{F}_p = (1 - f_v \alpha_v)^{-1} (\mathbf{F}_h + f_v \boldsymbol{\mu}_p + \mathbf{F}_{Gp}) \quad (34)$$

und

$$\boldsymbol{\mu}'_p = (1 - f_v \alpha_v)^{-1} (\boldsymbol{\mu}_p + \alpha_v \mathbf{F}_h + \alpha_v \mathbf{F}_{Gp}). \quad (35)$$

Mit Gl. (35) wird nach den Gln. (26) bis (28)

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{sg} + \mathbf{F}_A &= \mathbf{F}_\alpha + (1 - f_v \alpha_v)^{-1} \\ &\times \sum_{p=1}^N R_p^{-3} (\mathbf{1} - 3 \mathbf{R}_p^0 \tilde{\mathbf{R}}_p^0) (\boldsymbol{\mu}_p + \alpha_v \mathbf{F}_h + \alpha_v \mathbf{F}_{Gp}). \end{aligned} \quad (36)$$

Im betrachteten Modell werden die Fluktuationen \mathbf{F}_A an verschiedenen gelösten Molekülen nach Gl. (36) ausschließlich durch unterschiedliche Orientierungen der Lösungsmittelmoleküle und damit der Dipolmomente $\boldsymbol{\mu}_p$ verursacht.

Der Mittelwert \mathbf{F}_{sg} des elektrischen Felds am Ort eines Moleküls in einer Gesamtheit gelöster Moleküle mit gleicher Orientierung bezüglich eines ortsfesten Koordinatensystems kann aus Gl. (36) durch Ersatz des Dipolmoments $\boldsymbol{\mu}_p$ des p -ten Lösungsmittelmoleküls durch dessen Mittelwert $\bar{\boldsymbol{\mu}}_p$ über alle Orientierungsmöglichkeiten eines Lösungsmittelmoleküls am Ort \mathbf{R}_p erhalten werden. Das mittlere Dipolmoment $\bar{\boldsymbol{\mu}}_p$ eines Lösungsmittelmoleküls ist

$$\bar{\boldsymbol{\mu}}_p = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \boldsymbol{\mu}_p w_p \sin \gamma d\gamma d\epsilon. \quad (37)$$

$w_p(\mathbf{R}_p, \gamma, \varepsilon)$ ist die Wahrscheinlichkeit ein Lösungsmittelmolekül am Ort \mathbf{R}_p mit einer bestimmten Orientierung, die durch die Winkel γ und ε beschrieben sein soll, anzutreffen. Nach der Maxwell-Boltzmann-Statistik wird

$$w_p = C \exp \{-\beta E_p\}. \quad (38)$$

$E_p(\mathbf{R}_p, \gamma, \varepsilon)$ ist die Energie eines Lösungsmittelmoleküls am Ort \mathbf{R}_p mit einer bestimmten Orientierung, also

$$E_p = E_p^0 + \frac{1}{2} \tilde{\mu}_p' \mathbf{F}_{Lp} - \tilde{\mu}_p \mathbf{F}_p - \frac{1}{2} \alpha_v \tilde{\mathbf{F}}_p \mathbf{F}_p. \quad (39)$$

Mit den Gln. (32), (34) und (35) wird Gl. (39) zu

$$E_p = E_p^0 - (1 - f_v \alpha_v)^{-1}$$

$$\times [\frac{1}{2} f_v \mu_p^2 + \frac{1}{2} \alpha_v (\mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Gp})^2 + \tilde{\mu}_p (\mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Gp})] \quad (40)$$

oder

$$E_p = E_p' - (1 - f_v \alpha_v)^{-1} \tilde{\mu}_p (\mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Gp}), \quad (41)$$

wobei in E_p' alle von der Orientierung der Lösungsmittelmoleküle unabhängigen Energieglieder zusammengefaßt sind. Bei hinreichend hohen Temperaturen ist

$$kT = 1/\beta \gg (1 - f_v \alpha_v)^{-1} \tilde{\mu}_p (\mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Gp}),$$

so daß bei Entwicklung der Exponentialfunktion aus Gl. (38) folgt

$$4\pi w_p = 1 + \beta (1 - f_v \alpha_v)^{-1} \tilde{\mu}_p (\mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Gp}) + \frac{1}{2} \beta^2 (1 - f_v \alpha_v)^{-2} [\tilde{\mu}_p (\mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Gp})]^2. \quad (42)$$

Damit wird Gl. (37) zu

$$\bar{\mu}_p = \frac{1}{3} \beta \mu_v^2 (1 - f_v \alpha_v)^{-1} (\mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Gp}). \quad (43)$$

Die Mittelwertbildung der Gl. (36) führt bei Verwendung der Gln. (31) und (43) zu

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{F}}_{sg} = \mathbf{F}_{sg} &= \mathbf{F}_a + (1 - f_v \alpha_v)^{-1} [\frac{1}{3} \beta \mu_v^2 (1 - f_v \alpha_v)^{-1} + \alpha_v] \sum_{p=1}^N \left\{ R_p^{-3} (\mathbf{1} - 3 \mathbf{R}_p^0 \tilde{\mathbf{R}}_p^0) \mathbf{F}_h \right. \\ &\quad \left. + \frac{f_e^2}{\varepsilon_{DK}} R_p^{-6} (\mathbf{1} + 3 \mathbf{R}_p^0 \tilde{\mathbf{R}}_p^0) \mu_g' \right\}. \end{aligned} \quad (44)$$

Ohne äußeres Feld verschwindet \mathbf{F}_a und das erste Glied in der geschweiften Klammer der Gl. (44); ohne Molekül im Hohlraum des gelösten Moleküls verschwindet das zweite Glied in der geschweiften Klammer. Daher kann die Summe von \mathbf{F}_a und dem ersten Glied in der geschweiften Klammer der Gl. (44) mit dem mittleren Hohlraumfeld \mathbf{F}_h und das zweite Glied in der geschweiften Klammer mit dem mittleren Reaktionsfeld \mathbf{F}_{Rg} am Ort des ge-

lösten Moleküls identifiziert werden. Zur Berechnung von \mathbf{F}_{Rg} kann die Summe über die N Lösungsmittelmoleküle, die das gelöste Molekül umgeben, durch eine Integration über den Raum in der Umgebung des gelösten Moleküls ersetzt werden, so daß mit $\mathbf{R} = R \tilde{\mathbf{R}}^0 = (R \sin \vartheta \cos \varphi, R \sin \vartheta \sin \varphi, R \cos \vartheta)$ aus der Gl. (44) resultiert:

$$\mathbf{F}_{sg} = \mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Rg} \quad (45)$$

mit

$$\mathbf{F}_{Rg} = (1 - f_v \alpha_v)^{-1} [\frac{1}{3} \beta \mu_v^2 (1 - f_v \alpha_v)^{-1} + \alpha_v] \frac{N_A \varrho_{LM}}{M_{LM}} \frac{f_e^2}{\varepsilon_{DK}} \int_a^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R^{-4} (\mathbf{1} + 3 \mathbf{R}^0 \tilde{\mathbf{R}}^0) \mu_g' \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dR. \quad (46)$$

Die Integration führt zu

$$\mathbf{F}_{Rg} = \frac{2 f_e^2}{3 \varepsilon_{DK} a^3} \frac{4\pi N_A \varrho_{LM}}{M_{LM}} (1 - f_v \alpha_v)^{-1} [\frac{1}{3} \beta \mu_v^2 (1 - f_v \alpha_v)^{-1} + \alpha_v] \mu_g'. \quad (47)$$

Es ist⁶

$$(\varepsilon_{DK} - 1) \mathbf{F}_a = \frac{f_e 4\pi N_A \varrho_{LM}}{M_{LM}} (1 - f_v \alpha_v)^{-1} [\frac{1}{3} \beta \mu_v^2 (1 - f_v \alpha_v)^{-1} + \alpha_v] \mathbf{F}_a, \quad (48)$$

also wird mit Gl. (14)

$$\mathbf{F}_{Rg} = \frac{2 f_e (\varepsilon_{DK} - 1)}{3 \varepsilon_{DK} a^3} \mu_g' = f \mu_g', \quad (49)$$

wobei f durch Gl. (14) gegeben ist. Der lineare Mittelwert \mathbf{F}_{sg} des effektiven Feldes $\bar{\mathbf{F}}_{sg}$ am Ort des gelösten Moleküls wird also in der betrachteten

Näherung unter Verwendung des Onsagerschen Reaktionsfeldes $\mathbf{F}_{Rg} = f_v \mu_g'$ richtig wiedergegeben. Die Fluktuation \mathbf{F}_A des Feldes am Ort eines gelösten Moleküls ist nach Gl. (36) mit Gl. (37)

$$\mathbf{F}_A = (1 - f_v \alpha_v)^{-1} \sum_{p=1}^N R_p^{-3} (\mathbf{1} - 3 \mathbf{R}_p^0 \tilde{\mathbf{R}}_p^0) (\mu_p - \bar{\mu}_p), \quad (51)$$

der Mittelwert $\bar{\mathbf{F}}_A$ der Fluktuation verschwindet:

$$\bar{\mathbf{F}}_A = 0. \quad (52)$$

Der Mittelwert $\overline{(\tilde{\mathbf{F}}_{sg})^2}$ des Quadrats des effektiven Feldes wird z. B. nach Gl. (5) bei Verwendung der Gl. (52)

$$\begin{aligned} \overline{(\tilde{\mathbf{F}}_{sg})^2} &= F_{sg}^2 + 2 \tilde{\mathbf{F}}_{sg} (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-1} \bar{\mathbf{F}}_A \\ &\quad + \tilde{\mathbf{F}}_A (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-2} \mathbf{F}_A \\ &= F_{sg}^2 + \overline{\tilde{\mathbf{F}}_A (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-2} \mathbf{F}_A}. \end{aligned} \quad (53)$$

Der Mittelwert $\overline{(\mathbf{F}_A)_i^2}$ des Quadrats einer Komponente ($i = x, y, z$) der Fluktuation soll als nächstes berechnet werden.

Nach Gl. (51) ist

$$\begin{aligned} F_A^2 &= (1 - f_v \alpha_v)^{-2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N R_p^{-3} R_q^{-3} (\tilde{\mu}_p - \bar{\mu}_p) \\ &\quad \cdot (\mathbf{1} - 3 \mathbf{R}_p^0 \tilde{\mathbf{R}}_p^0) (\mathbf{1} - 3 \mathbf{R}_q^0 \tilde{\mathbf{R}}_q^0) (\mu_q - \bar{\mu}_q). \end{aligned} \quad (54)$$

Der Mittelwert $\overline{F_A^2}$ kann aus Gl. (54) durch Mittelung über alle Orientierungen der Lösungsmittelmoleküle erhalten werden. In der Doppelsumme der Gl. (54) verschwinden alle Glieder, in denen über die Lösungsmittelmoleküle p und q unabhängig voneinander gemittelt werden muß, so daß für den Mittelwert $\overline{(\mathbf{F}_A)_i^2}$ des Quadrats einer Komponente ($i = x, y, z$) der Fluktuation des Feldes resultiert

$$\begin{aligned} \overline{(\mathbf{F}_A)_i^2} &= (1 - f_v \alpha_v)^{-2} \\ &\quad \cdot \sum_{p=1}^N R_p^{-6} \{ \overline{\mu_{pi}^2} - \overline{\mu_{pi}}^2 - 6 \tilde{\mathbf{R}}_p^0 (\overline{\mu_p \mu_{pi}} - \overline{\mu_p} \overline{\mu_{pi}}) R_{pi}^0 \\ &\quad + 9 \tilde{\mathbf{R}}_p^0 (\overline{\mu_p \tilde{\mu}_p} - \overline{\mu_p} \tilde{\mu}_p) \mathbf{R}_p^0 R_{pi}^{02} \}. \end{aligned} \quad (55)$$

Die Berechnung der Mittelwerte kann analog zu Gl. (37) ausgeführt und die Summe analog zu Gl. (46) durch ein Integral ersetzt werden. Bei Vernachlässigung der kleinen, von \mathbf{F}_h abhängigen Beiträge und der Glieder, die mit zunehmendem Abstand stärker als R^{-6} abnehmen, wird

$$\overline{(\mathbf{F}_A)_i^2} = (1 - f_v \alpha_v)^{-2} \mu_v^2 \frac{N_A \varrho_{LM}}{M_{LM}} \frac{8\pi}{9a^3}. \quad (56)$$

In guter Näherung gilt analog zu Gl. (48) mit n dem Brechungsindex des Lösungsmittels

$$\begin{aligned} &\frac{(\varepsilon_{DK} - 1)(2\varepsilon_{DK} + 1)}{\varepsilon_{DK}} - (1 - f_v \alpha_v)^{-1} \\ &\quad \cdot (1 - f'_v \alpha_v) \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{n^2} \\ &\quad = \frac{4\pi N_A \varrho_{LM}}{M_{LM}} \beta (1 - f_v \alpha_v)^{-2} \mu_v^2, \end{aligned} \quad (57)$$

so daß der Mittelwert des Quadrats einer Komponente der Fluktuation auch durch die Dielektrizitätskonstante und den Brechungsindex des Lösungsmittels dargestellt werden kann:

$$\begin{aligned} \overline{(\mathbf{F}_A)_i^2} &= \frac{2kT}{9a^3} \left[\frac{(\varepsilon_{DK} - 1)(2\varepsilon_{DK} + 1)}{\varepsilon_{DK}} \right. \\ &\quad \left. - (1 - f_v \alpha_v)^{-1} (1 - f'_v \alpha_v) \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{n^2} \right]. \end{aligned} \quad (58)$$

Für nichtpolare Lösungsmittel verschwindet der Mittelwert des Quadrats der Fluktuation, für sehr polare Lösungsmittel wächst er proportional mit der Dielektrizitätskonstante an.

3. Die Übergangswahrscheinlichkeit eines gelösten Moleküls im elektrischen Feld

Unter dem Einfluß einer Lichtwelle mit einer geeigneten Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ kann ein Molekül aus dem Grundzustand (g) in einen Elektronenanregungszustand (a) angeregt werden. Für ein *freies Molekül* ist die Übergangswahrscheinlichkeit im Bereich einer isolierten Absorptionsbande in einer linear polarisierten Lichtwelle mit der Richtung e des elektrischen Feldvektors

$$\pi(\tilde{\nu}_a, e) = B' \frac{|\tilde{\mathbf{e}} \mu_{ga}|^2}{|\mu_{ga}|^2} \frac{\varepsilon(\tilde{\nu}_a)}{\tilde{\nu}_a}. \quad (59)$$

ε ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient, μ_{ga} das elektrische Übergangsdipolmoment des Elektronenübergangs des ungestörten Moleküls. Die Konstante B' ist

$$B' = \frac{3 \cdot 2,303 \cdot 1000}{N_A h}, \quad (60)$$

mit N_A der Avogadroschen Zahl und h der Planckischen Konstante. Experimentell beobachtbar ist die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit $\Pi(\tilde{\nu}_a)$ eines Moleküls in einer Gesamtheit von Molekülen, die aus Gl. (59) durch einen entsprechenden Mittelungsprozeß erhalten werden kann.

Die Übergangswahrscheinlichkeit eines gelösten Moleküls ist von der Übergangswahrscheinlichkeit π

des freien Moleküls verschieden. Die Lösungen sollen so verdünnt sein, daß Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen vernachlässigt werden können. Dann wird die Veränderung der Übergangswahrscheinlichkeit beim Übergang vom freien zum gelösten Molekül durch das elektrische Feld am Ort des gelösten Moleküls und durch weitere Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen besonders durch Dispersionswechselwirkungen verursacht^{11,12}. Wird das gelöste Molekül in ein äußeres elektrisches Feld gebracht, dann wird sich das effektive Feld am Ort des Moleküls ändern und damit auch die Übergangswahrscheinlichkeit einer weiteren Veränderung unterliegen. Die Übergangswahrscheinlichkeit π_F^* eines gelösten Moleküls in einem äußeren elektrischen Feld ist von den Wechselwirkungen des gerade betrachteten Moleküls mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen abhängig. Da der Absorptionsprozeß viel schneller als alle Umorientierungsprozesse erfolgt, hängt π_F^* von der jeweiligen Kernkonfiguration der Lösungsmittelmoleküle in der Umgebung des betrachteten gelösten Moleküls ab. Der Wert von π_F^* kann daher für äquivalente gelöste Moleküle mit unterschiedlicher Umgebung verschieden sein. Die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit π_F eines Moleküls einer Gesamtheit äquivalenter gelöster Moleküle kann aus π_F^* durch Mittelung über alle möglichen Kernkonfigurationen der umgebenden Lösungsmittelmoleküle erhalten werden. Die experimentell meßbare mittlere Übergangswahrscheinlichkeit Π_F eines Moleküls in der Gesamtheit aller gelösten Moleküle folgt aus π_F durch Mittelung über alle möglichen Kernkonfigurationen des gelösten Moleküls und über alle Orientierungen im ortsfesten Koordinatensystem.

Durch ein äußeres elektrisches Feld kann die Verteilung der gelösten Moleküle über die möglichen Kernkonfigurationen und über die Orientierungen im ortsfesten Koordinatensystem beeinflußt werden, was bei der Bildung des Mittelwertes Π_F berücksichtigt werden muß. Das effektive elektrische Feld am Ort eines gelösten Moleküls beeinflußt die Energien der stationären Zustände und damit die Lage der Absorptionsbande. Weiterhin kann das effektive Feld das Übergangsmoment verändern. Die beiden letzten Effekte sind die Ursache der

Feldabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit π_F^* .

Die folgenden Betrachtungen werden auf hinreichend starre Moleküle mit einer isolierten Absorptionsbande beschränkt. Unter hinreichend starren Molekülen mit einer isolierten Absorptionsbande sollen Moleküle mit folgenden Eigenschaften verstanden werden¹³:

1. Im betrachteten Bereich der Absorptionsbande sollen alle beteiligten Übergänge die gleiche Richtung und die gleiche Feldabhängigkeit des Übergangsmoments besitzen.
2. Alle im betrachteten Absorptionsbereich beteiligten Anfangszustände sollen das gleiche permanente elektrische Dipolmoment μ_g , die gleiche Polarisierbarkeit α_g (im Grundzustand) und die gleichen Wechselwirkungen mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen besitzen.
3. Alle im betrachteten Absorptionsbereich beteiligten Endzustände sollen das gleiche permanente Dipolmoment μ_a , die gleiche Polarisierbarkeit α_a (im Elektronenanregungszustand) und die gleichen Wechselwirkungen mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen besitzen.

Für hinreichend starre Moleküle genügt bei der Berechnung der mittleren Übergangswahrscheinlichkeit Π_F die Mittelung eines Moleküls in der starren Kernkonfiguration über alle Orientierungen relativ zum ortsfesten Koordinatensystem. Weiterhin ist die Verschiebung der Absorptionswellenzahl $\Delta\tilde{\nu}_F^*$ eines Moleküls durch das elektrische Feld und durch sonstige Wechselwirkungen mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen für alle beteiligten Übergänge gleich. Unter der Annahme eines feldunabhängigen Übergangsmoments wird dann der Extinktionskoeffizient eines gelösten Moleküls im Feld bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ gleich dem Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\tilde{\nu}_a - \Delta\tilde{\nu}_{F,\text{Lös}}^*)$ eines freien Moleküls ohne Feld bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a - \Delta\tilde{\nu}_{F,\text{Lös}}^*$ (siehe¹³). Für den Bereich einer isolierten Absorptionsbande folgt dann aus Gl. (59) bei Berücksichtigung der Feldabhängigkeit des Übergangsmoments für die Übergangswahrscheinlichkeit π_F^* eines gelösten Moleküls im elektrischen Feld:

$$\pi_F^*(\tilde{\nu}_a, e) = B' \frac{|\tilde{\epsilon} \mu_{ga}^*|^2}{|\mu_{ga}|^2} \frac{\varepsilon(\tilde{\nu}_a - \Delta\tilde{\nu}_{F,\text{Lös}}^*)}{\tilde{\nu}_a}. \quad (61)$$

¹¹ W. LIPTAY, Z. Naturforsch. **20a**, 1441 [1965].

¹² W. LIPTAY, Z. Naturforsch. **21a**, 1605 [1966].

¹³ W. LIPTAY u. J. CZEKALLA, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 721 [1961].

$\dot{\mu}_{ga}^F$ ist das Übergangsmoment der Elektronen-anregung des gelösten Moleküls im elektrischen Feld.

4. Die Wellenzahlverschiebung eines gelösten Moleküls im elektrischen Feld

Für den Übergang zwischen zwei diskreten Zuständen mit den Energien E_g^0 und E_a^0 im isolierten Molekül ist die Absorptionswellenzahl $\tilde{\nu}_a$ durch die Beziehung

$$\hbar c \tilde{\nu}_a = E_a^0 - E_g^0 \quad (62)$$

gegeben, mit c der Lichtgeschwindigkeit. In einer Lösung in einem elektrischen Feld werden die Energien der Zustände verändert nach \dot{E}_{gF} , der Energie des betrachteten Moleküls im Grundzustand, und \dot{E}_{aF}^F , der Energie des Moleküls im Franck-Condon-Anregungszustand, in welchem die Kernkoordinaten aller umgebenden Lösungsmittelmoleküle die gleichen sind wie im Grundzustand. Mit $\tilde{\nu}_F^*$, der Absorptionswellenzahl des gelösten Moleküls im elektrischen Feld, folgt

$$\hbar c \tilde{\nu}_F^* = \dot{E}_{aF}^F - \dot{E}_{gF} \quad (63)$$

Für die Verschiebung $\Delta \tilde{\nu}_F^*$ der Absorptionswellenzahl durch das elektrische Feld und durch sonstige Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen resultiert

$$\begin{aligned} \hbar c \Delta \tilde{\nu}_{F, \text{Lös}}^* &= \hbar c (\tilde{\nu}_F^* - \tilde{\nu}_a) \\ &= (\dot{E}_{aF}^F - E_a^0) - (\dot{E}_{gF} - E_g^0). \end{aligned} \quad (64)$$

Die Energien des gelösten Moleküls im elektrischen Feld können durch folgende Summen approximiert werden¹¹:

$$\begin{aligned} \dot{E}_{gF} &= E_g^0 + E_{Lg} + E_{Dg} + \dot{W}_{Pg} \\ &\quad - \tilde{\mu}_g \dot{F}_{sg} - \frac{1}{2} \tilde{F}_{sg} \alpha_g \dot{F}_{sg}, \end{aligned} \quad (65)$$

$$\begin{aligned} \dot{E}_{aF}^F &= E_a^0 + E_{La} + E_{Da} + \dot{W}_{Pa} \\ &\quad - \tilde{\mu}_a \dot{F}_{sa}^F - \frac{1}{2} \tilde{F}_{sa}^F \alpha_a \dot{F}_{sa}^F. \end{aligned} \quad (66)$$

E_{Lg} , E_{La} , E_{Dg} und E_{Da} sind die Energien der Lochbildung und der Dispersionswechselwirkungen im Grund- bzw. Anregungszustand; es wird angenommen, daß diese Größen vom äußeren Feld unabhängig sind und daher keinen Beitrag zur Feld-abhängigkeit der optischen Absorption liefern. Die

am Ort des gelösten Moleküls im Grund- und FC-Anregungszustand wirksamen elektrischen Felder \dot{F}_{sg} und \dot{F}_{sa}^F wurden in den Gln. (12) und (24) dargestellt. \dot{W}_{Pg} und \dot{W}_{Pa}^F sind die Polarisationsenergien verursacht durch das betrachtete Molekül im Grund- und FC-Anregungszustand. Die Polarisationsenergien können in zwei Anteile zerlegt werden¹¹:

$$\dot{W}_{Pg} = \dot{W}_{PEg} + \dot{W}_{POg}, \quad (67)$$

$$\dot{W}_{Pa}^F = \dot{W}_{PEa}^F + \dot{W}_{POg}. \quad (68)$$

Die ersten Anteile \dot{W}_{PEg} und \dot{W}_{PEa}^F werden durch die Elektronenverschiebungspolarisation verursacht. Die zweiten Anteile \dot{W}_{POg} werden durch die Orientierungs- und Kernverschiebungspolarisation verursacht und sind im Grundzustand und im FC-Anregungszustand gleich. Die Polarisation des Mediums durch Elektronenverschiebung erfolgt viel schneller als die Fluktuationen des Feldes durch Orientierungsänderungen der Lösungsmittelmoleküle, daher gilt

$$\dot{W}_{PEg} = \frac{1}{2} \tilde{\mu}_g \mathbf{f}' \dot{\mu}_g \quad (69)$$

und

$$\dot{W}_{PEa}^F = \frac{1}{2} \tilde{\mu}_a \mathbf{f}' \dot{\mu}_a. \quad (70)$$

Die gesamten Dipolmomente $\dot{\mu}_g$ und $\dot{\mu}_a$ des gelösten Moleküls im Grund- und Anregungszustand sind durch Gl. (3) bzw. Gl. (18) gegeben.

Für hinreichend langsame Fluktuationen F_A wird

$$\dot{W}_{POg}(I) = \frac{1}{2} \tilde{\mu}_g (\mathbf{f} - \mathbf{f}') \dot{\mu}_g. \quad (71)$$

Mit den Gln. (3), (9) und (12) und den Abkürzungen

$$W_{POg} = \frac{1}{2} \tilde{\mu}_g' (\mathbf{f} - \mathbf{f}') \mu_g' \quad (72)$$

und

$$W_A = \tilde{\mu}_g' (\mathbf{f} - \mathbf{f}') \alpha_g F_{Ag} + \frac{1}{2} \tilde{F}_{Ag} (\mathbf{f} - \mathbf{f}') \alpha_g^2 F_{Ag} \quad (73)$$

folgt

$$\dot{W}_{POg}(I) = W_{POg} + W_A. \quad (74)$$

Für hinreichend schnelle Fluktuationen F_A wird

$$\dot{W}_{POg}(II) = W_{POg}. \quad (75)$$

Unter Verwendung der Abkürzungen

$$\begin{aligned} \Delta \alpha &= (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-2} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) (\alpha_a - \alpha_g), \\ &\quad (76) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \mu &= (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-1} \\ &\quad \cdot (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) (\mu_a - \mu_g) + \mathbf{f} \Delta \alpha \mu_g \end{aligned} \quad (77)$$

und

$$\Delta \dot{\mu} = \Delta \mu + (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \cdot (\alpha_a F_{\Delta a} - \alpha_g F_{\Delta g}) \quad (78)$$

wird

$$hc \Delta \tilde{\nu}_{F, \text{Lös}}^* = hc \Delta \tilde{\nu}_{\text{Lös}}^* + hc \Delta \tilde{\nu}_F^*, \quad (79)$$

mit der Verschiebung $\Delta \tilde{\nu}_F^*$ der Wellenzahl eines gelösten Moleküls durch das äußere Feld:

$$hc \Delta \tilde{\nu}_F^* = -\tilde{F}_a \mathbf{f}_e \Delta \dot{\mu} - \frac{1}{2} \tilde{F}_a \mathbf{f}_e^2 \Delta \alpha F_a. \quad (80)$$

In $\Delta \tilde{\nu}_{\text{Lös}}^*$ sind die vom äußeren Feld F_a unabhängigen Anteile von $\Delta \tilde{\nu}_{F, \text{Lös}}^*$ zusammengefaßt, $\Delta \tilde{\nu}_{\text{Lös}}^*$ ist also die Verschiebung der Wellenzahl, verursacht durch die Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen. Es gilt

$$\begin{aligned} hc \Delta \tilde{\nu}_{\text{Lös}}^* &= E_{La} - E_{Lg} + E_{Da} - E_{Dg} \\ &\quad - \frac{1}{2} (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) \mathbf{f}' (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} (\mu_a - \mu_g) \\ &\quad - (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) \mathbf{f}' (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^{-1} \mu_g \\ &\quad - \tilde{\mu}_g (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^{-2} \mathbf{f}' (\alpha_a - \alpha_g) \\ &\quad \cdot [\frac{1}{2} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \mathbf{f}' \mu_g + (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \mathbf{f}' (\mu_a - \mu_g)] \\ &\quad - \frac{1}{2} \tilde{F}_{\Delta a} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a) \alpha_a F_{\Delta a} \\ &\quad + \frac{1}{2} \tilde{F}_{\Delta g} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \alpha_g F_{\Delta g} \quad (81) \\ &\quad - [\tilde{\mu}_a + \tilde{\mu}_g (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^{-1} (\mathbf{f}' - \mathbf{f}') \alpha_a] F_{\Delta a} \\ &\quad + \tilde{\mu}_g (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) F_{\Delta g}. \end{aligned}$$

Bei der Mittelwertbildung über eine Gesamtheit gelöster Moleküle verschwinden die beiden letzten Glieder in Gl. (81) wegen Gl. (52). Die Fluktuation Δ trägt zur Lösungsmittelabhängigkeit über die in $F_{\Delta a}$ bzw. $F_{\Delta g}$ quadratischen Glieder bei.

5. Die Feldabhängigkeit des Übergangsmoments

Die Feldabhängigkeit des elektrischen Übergangsmoments μ_{ga}^F eines gelösten Moleküls im effektiven elektrischen Feld \hat{F}_M wird durch folgende Gleichung

Mit Gl. (87) folgt aus Gl. (82)

$$\begin{aligned} (\mu_{ga}^F)_i &= (\mu_{ga}^{\text{Lös}})_i + \sum_j \{(\alpha_{ga})_{ij} + \frac{1}{2} \sum_k [(\beta_{ga})_{ijk} + (\beta_{ga})_{ikj}] [(F_{RM})_k + \frac{1}{2} (F_{\Delta g})_k + \frac{1}{2} (F_{\Delta a})_k]\} \sum_l (\varphi \mathbf{f}_e)_{jl} (F_a)_l \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m (\beta_{ga})_{ijk} (\varphi \mathbf{f}_e)_{jl} (\varphi \mathbf{f}_e)_{km} (F_a)_l (F_a)_m. \quad (88) \end{aligned}$$

$\mu_{ga}^{\text{Lös}}$ ist das Übergangsmoment in der Lösung ohne äußeres Feld. In diesem Glied sind alle Glieder der Gl. (82) zusammengefaßt, die nicht vom äußeren Feld abhängen. $\mu_{ga}^{\text{Lös}}$ kann wegen der Lösungsmittelabhängigkeit von F_{RM} , $F_{\Delta g}$ und $F_{\Delta a}$ vom Lösungsmittel abhängig sein was die wesentliche Ursache der Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von Elektronenbanden ist¹².

beschrieben^{1, 6}:

$$\begin{aligned} (\mu_{ga}^F)_i &= (\mu_{ga})_i + \sum_j (\alpha_{ga})_{ij} (\hat{F}_M)_j \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k (\beta_{ga})_{ijk} (\hat{F}_M)_j (\hat{F}_M)_k. \quad (82) \end{aligned}$$

$(\mu_{ga})_i$ ist eine Komponente ($i = x, y, z$) des Übergangsmoments des ungestörten Moleküls, $(\alpha_{ga})_{ij}$ ist eine Komponente des Tensors der Übergangspolarisierbarkeit:

$$\begin{aligned} (\alpha_{ga})_{ij} &= \frac{[(\mu_a)_i - (\mu_g)_i](\mu_{ga})_j}{E_a^0 - E_g^0} \\ &\quad + \sum_{r \neq g, a} \left[\frac{(\mu_{ra})_i (\mu_{gr})_j}{E_r^0 - E_g^0} + \frac{(\mu_{gr})_i (\mu_{ra})_j}{E_r^0 - E_a^0} \right]. \quad (83) \end{aligned}$$

μ_{gr} , μ_{ar} sind die Übergangsmomente vom Grundzustand bzw. Anregungszustand zu den Zuständen r , E_g^0 , E_a^0 , E_r^0 sind die Energien der Zustände im isolierten Molekül. $(\beta_{ga})_{ijk}$ ist eine Komponente eines Tensors dritter Stufe, der als Übergangshyperpolarisierbarkeit bezeichnet wird und in⁶ explizit angegeben ist. \hat{F}_M ist das arithmetische Mittel des effektiven Feldes am Ort des gelösten Moleküls im Grundzustand und FC-Anregungszustand, also mit den Gln. (10), (12), (21) und (24)

$$\begin{aligned} \hat{F}_M &= \frac{1}{2} (\hat{F}_{sg} + \hat{F}_{sa}^{\text{FC}}) \\ &= \frac{1}{2} (F_{sg} + F_{sa}^{\text{FC}}) + \frac{1}{2} (F_{\Delta g} + F_{\Delta a}). \quad (84) \end{aligned}$$

Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} F_{RM} &= [\mathbf{1} + \frac{1}{2} \mathbf{f}' (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} (\alpha_a - \alpha_g)] \\ &\quad \cdot \mathbf{f} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^{-1} \mu_g + \frac{1}{2} \mathbf{f}' (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} (\mu_a - \mu_g) \quad (85) \end{aligned}$$

und

$$\varphi = [\mathbf{1} + \frac{1}{2} \mathbf{f}' (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} (\alpha_a - \alpha_g)] (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^{-1} \quad (86)$$

wird

$$\hat{F}_M = F_{RM} + \varphi \mathbf{f}_e F_a + \frac{1}{2} (F_{\Delta g} + F_{\Delta a}). \quad (87)$$

Mit den weiteren Abkürzungen

$$\begin{aligned}\dot{\varrho}_{ijk} = & (\mu_{ga}^{\text{Lös}})_i \{(\alpha_{ag})_{jk} + \frac{1}{2} \sum_m [(\beta_{ag})_{jkm} + (\beta_{ag})_{jm}k] [(F_{RM})_m + \frac{1}{2}(F_{Ag})_m + \frac{1}{2}(F_{Aa})_m]\} \\ & + (\mu_{ag}^{\text{Lös}})_j \{(\alpha_{ga})_{ik} + \frac{1}{2} \sum_n [(\beta_{ga})_{ikn} + (\beta_{ga})_{in}k] [(F_{RM})_n + \frac{1}{2}(F_{Ag})_n + \frac{1}{2}(F_{Aa})_n]\}\end{aligned}\quad (89)$$

und

$$\begin{aligned}\dot{\sigma}_{ijkl} = & 2 \{(\alpha_{ag})_{il} + \frac{1}{2} \sum_m [(\beta_{ag})_{ilm} + (\beta_{ag})_{iml}] [(F_{RM})_m + \frac{1}{2}(F_{Ag})_m + \frac{1}{2}(F_{Aa})_m]\} \\ & \cdot \{(\alpha_{ga})_{jk} + \frac{1}{2} \sum_n [(\beta_{ga})_{jkn} + (\beta_{ga})_{jn}k] [(F_{RM})_n + \frac{1}{2}(F_{Ag})_n + \frac{1}{2}(F_{Aa})_n]\} \\ & + (\mu_{ga}^{\text{Lös}})_i (\beta_{ag})_{jkl} + (\mu_{ag}^{\text{Lös}})_j (\beta_{ga})_{ikl}\end{aligned}\quad (90)$$

wird unter Verwendung der Gl. (88)

$$|\tilde{\mathbf{e}} \dot{\mu}_{ga}^{\text{F}}|^2 = \sum_i \sum_j e_i e_j [(\mu_{ag}^{\text{Lös}})_i (\mu_{ga}^{\text{Lös}})_j + F_a \sum_k \sum_l \dot{\varrho}_{ijk} (\boldsymbol{\varphi} \mathbf{f}_e)_{kl} l_l + \frac{1}{2} F_a^2 \sum_k \sum_l \sum_m \sum_n \dot{\sigma}_{ijkl} (\boldsymbol{\varphi} \mathbf{f}_e)_{lm} (\boldsymbol{\varphi} \mathbf{f}_e)_{kn} l_m l_n]. \quad (91)$$

F_a ist der Betrag des äußeren elektrischen Feldes \mathbf{F}_a , l_i sind die Richtungskosinus von \mathbf{F}_a und e_i die Richtungskosinus der Polarisationsrichtung \mathbf{e} der Lichtwelle mit dem molekularen Koordinatensystem des gelösten Moleküls.

6. Die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit eines Moleküls

Für gelöste Moleküle ist in guter Näherung

$$\frac{\varepsilon(\tilde{\nu}_a - \Delta\tilde{\nu}_{F,\text{Los}}^*)}{\tilde{\nu}_a} = \frac{|\mu_{ga}|^2}{|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2} \frac{\varepsilon^{\text{Lös}}(\tilde{\nu}_a - \Delta\tilde{\nu}_F^*)}{\tilde{\nu}_a}. \quad (92)$$

$\varepsilon^{\text{Lös}}(\tilde{\nu}_a)$ ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient der Moleküle in der Lösung ohne äußeres Feld. Die Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_F^*$ der Wellenzahl eines gelösten Moleküls im äußeren elektrischen Feld ist viel kleiner als die Halbwertsbreite der Absorptionsbande. Daher kann $\varepsilon^{\text{Lös}}(\tilde{\nu}_a - \Delta\tilde{\nu}_F^*)$ durch die ersten Glieder einer Taylorreihe approximiert werden, so daß aus Gl. (61) folgt

$$\dot{\pi}_F(\nu_a, \mathbf{e}, \vartheta, \varphi) = B' \frac{|\tilde{\mathbf{e}} \dot{\mu}_{ga}^{\text{F}}|^2}{|\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^2} \left[\frac{\varepsilon^{\text{Lös}}(\tilde{\nu}_a)}{\tilde{\nu}_a} - \left(\frac{d\varepsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a} \Delta\tilde{\nu}_F^* + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\varepsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} (\Delta\tilde{\nu}_F^*)^2 - \dots \right]. \quad (93)$$

Für die Differentialquotienten müssen die Werte bei $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_a$ eingesetzt werden.

In einem äußeren elektrischen Feld sind gelöste Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment oder mit anisotroper Polarisierbarkeit anisotrop bezüglich der Orientierung verteilt. Die Wahrscheinlichkeit $\dot{w}(\vartheta, \varphi)$, ein Molekül mit einer bestimmten Orientierung ϑ, φ in der Lösung anzutreffen, wird durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt:

$$\dot{w}(\vartheta, \varphi) = \left[\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp(-\beta \dot{E}_{gF}) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \right]^{-1} \exp\{-\beta \dot{E}_{gF}\}. \quad (94)$$

Bei Verwendung der Gl. (65) und der Abkürzungen

$$\boldsymbol{\mu} = (\mathbf{1} - \mathbf{f} \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\mu}_g, \quad \boldsymbol{\alpha} = (\mathbf{1} - \mathbf{f} \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\alpha}_g, \quad \dot{\boldsymbol{\mu}} = \boldsymbol{\mu} + (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_g) \boldsymbol{\alpha} \mathbf{F}_{Ag}, \quad (95), (96), (97)$$

und Entwicklung bis zu in \mathbf{F}_a quadratischen Gliedern folgt aus Gl. (94)

$$\dot{w}(\vartheta, \varphi) = (8\pi^2)^{-1} \{1 + \beta \tilde{\mathbf{F}}_a \mathbf{f}_e \dot{\boldsymbol{\mu}} + \frac{1}{6} \beta \tilde{\mathbf{F}}_a [3\beta \mathbf{f}_e \dot{\boldsymbol{\mu}} \tilde{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{f}_e - \beta \tilde{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{f}_e^2 \dot{\boldsymbol{\mu}} + 3\mathbf{f}_e^2 \boldsymbol{\alpha} - \text{Sp}(\mathbf{f}_e^2 \boldsymbol{\alpha})] \mathbf{F}_a\}. \quad (98)$$

Die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit $\Pi_F(\nu_a, \mathbf{e})$ eines Moleküls in der Gesamtheit aller gelösten Moleküle im äußeren elektrischen Feld wird

$$\Pi_F(\tilde{\nu}_a, \mathbf{e}) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \overline{\dot{\pi}_F(\tilde{\nu}_a, \mathbf{e}, \vartheta, \varphi) \dot{w}(\vartheta, \varphi)} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (99)$$

$\overline{\pi_F \dot{w}}$ ist der Mittelwert von $\pi_F \dot{w}$ über die Gesamtheit äquivalenter Moleküle. Für den Fall einer Lösung der Moleküle in einem homogenen elektrischen Feld \mathbf{F}_a und Durchstrahlung senkrecht zur Feldrichtung mit linear polarisiertem Licht mit der Polarisationsrichtung χ relativ zur Feldrichtung und Entwicklung bis zu in F_a quadratischen Gliedern wird

$$\Pi_F(\tilde{\nu}_a, \chi) = \frac{B' \varepsilon^{\text{Lös}}(\tilde{\nu}_a)}{3\tilde{\nu}_a} [1 + F_a^2 L(\tilde{\nu}_a, \chi)] \quad (100)$$

mit

$$L(\tilde{\nu}_a, \chi) = A(\chi) + \frac{1}{15 \hbar c} \left(\frac{d \ln \varepsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a} B(\chi) + \frac{1}{30 \hbar^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \varepsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} \right] C(\chi) \quad (101)$$

und

$$A(\chi) = \frac{1}{3} D + \frac{1}{30} (3 \cos^2 \chi - 1) E, \quad (102)$$

$$B(\chi) = 5 F + (3 \cos^2 \chi - 1) G, \quad (103)$$

$$C(\chi) = 5 H + (3 \cos^2 \chi - 1) I. \quad (104)$$

Weiterhin ist

$$D = |\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^{-2} \sum_i \sum_j \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s [\beta \varrho_{ppi} \varphi_{ir}(f_e)_{rq}(f_e)_{jq} \mu_j + \frac{1}{2} \overline{\sigma}_{ppji} \varphi_{ir} \varphi_{js}(f_e)_{rq}(f_e)_{sq}], \quad (105)$$

$$\begin{aligned} E = & \beta^2 [3 (\overline{\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \tilde{\mu}})^2 - \overline{\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \tilde{\mu}}] + \beta [3 \tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e^2 \alpha \mathbf{m}^{\text{Lös}} - \text{Sp}(\mathbf{f}_e^2 \alpha)] \\ & + |\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^{-2} \sum_i \sum_j \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s [\beta \{3 \varrho_{qpi} \varphi_{ir}(f_e)_{rp}(f_e)_{jq} + 3 \varrho_{qpi} \varphi_{ir}(f_e)_{rq}(f_e)_{jp} - 2 \varrho_{ppi} \varphi_{ir}(f_e)_{rq}(f_e)_{jq}\} \mu_j \\ & + \frac{3}{2} \overline{\sigma}_{qpji} \varphi_{ir} \varphi_{js}(f_e)_{rp}(f_e)_{sq} + \frac{3}{2} \overline{\sigma}_{qpji} \varphi_{ir} \varphi_{js}(f_e)_{rq}(f_e)_{sp} - \overline{\sigma}_{qqji} \varphi_{ir} \varphi_{js}(f_e)_{rp}(f_e)_{sp}], \end{aligned} \quad (106)$$

$$F = \beta (\overline{\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \tilde{\mu}}) + \frac{1}{2} \text{Sp}(\mathbf{f}_e^2 \Delta \alpha) + |\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^{-2} \sum_i \sum_j \sum_p \sum_r \varphi_{jr}(f_e)_{rq}(f_e)_{iq} (\overline{\tilde{\varrho}_{ppi} \Delta \tilde{\mu}_i}), \quad (107)$$

$$\begin{aligned} G = & \beta [3 (\overline{\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \tilde{\mu}})(\overline{\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \Delta \tilde{\mu}}) - (\overline{\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \tilde{\mu}})] + \frac{3}{2} \tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e^2 \Delta \alpha \mathbf{m}^{\text{Lös}} - \frac{1}{2} \text{Sp}(\mathbf{f}_e^2 \Delta \alpha) \\ & + \frac{1}{2} |\mu_{ga}^{\text{Lös}}|^{-2} \sum_i \sum_j \sum_p \sum_q \sum_r [3 \varphi_{jr}(f_e)_{rp}(f_e)_{iq} (\overline{\tilde{\varrho}_{qpj} \Delta \tilde{\mu}_i}) + 3 \varphi_{jr}(f_e)_{rq}(f_e)_{ip} (\overline{\tilde{\varrho}_{qpj} \Delta \tilde{\mu}_i}) \\ & - 2 \varphi_{jr}(f_e)_{rq}(f_e)_{iq} (\overline{\tilde{\varrho}_{ppj} \Delta \tilde{\mu}_i})], \end{aligned} \quad (108)$$

$$H = \overline{(\Delta \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \tilde{\mu})}, \quad (109)$$

$$I = 3 \overline{(\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \Delta \tilde{\mu})^2} - \overline{(\Delta \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \tilde{\mu})}. \quad (110)$$

$\mathbf{m}^{\text{Lös}}$ ist der Einheitsvektor in Richtung des Übergangsmoments $\mu_{ga}^{\text{Lös}}$ des gelösten Moleküls. Weiterhin ist $\varrho_{pqi} = \overline{\varrho}_{pqi}$. Die überstrichenen Größen sollen Mittelungen über die Fluktuation des elektrischen Feldes darstellen. Insbesondere wird bei Approximation des Hohlraums des gelösten Moleküls bezüglich der Fluktuation durch eine Kugel und bei hinreichend langsamem Änderungen der Fluktuationen (Fall I)

$$(\overline{\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \tilde{\mu}})^2 = (\overline{\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \mu})^2 + (F_A)_i^2 \tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-4} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^2 \alpha_g^2 \mathbf{m}^{\text{Lös}}, \quad (111)$$

$$\overline{(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \tilde{\mu})} = \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \mu + (\overline{F_A})_i^2 \text{Sp} \{ \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-4} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^2 \alpha_g^2 \}, \quad (112)$$

$$\overline{(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \tilde{\mu})} = \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu + (\overline{F_A})_i^2 \text{Sp} \{ \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-4} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^2 \alpha_g [(\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \alpha_a - \alpha_g] \}, \quad (113)$$

$$\begin{aligned} \overline{(\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \tilde{\mu})(\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \Delta \tilde{\mu})} = & (\overline{\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \mu})(\overline{\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \Delta \mu}) \\ & + (\overline{F_A})_i^2 \tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-4} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^2 \alpha_g [(\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \alpha_a - \alpha_g] \mathbf{m}^{\text{Lös}}, \end{aligned} \quad (114)$$

$$\begin{aligned} \overline{(\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \Delta \tilde{\mu})^2} = & (\overline{\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \Delta \mu})^2 \\ & + (\overline{F_A})_i^2 \tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-4} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^2 [(\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \alpha_a - \alpha_g]^2 \mathbf{m}^{\text{Lös}}, \end{aligned} \quad (115)$$

$$\overline{(\Delta \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \tilde{\mu})} = \Delta \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu + (\overline{F_A})_i^2 \text{Sp} \{ \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-4} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^2 [(\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \alpha_a - \alpha_g]^2 \}. \quad (116)$$

Bei hinreichend schnellen Änderungen der Fluktuationen (Fall II) wird analog

$$\overline{(\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \overset{*}{\mu})^2} = (\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \mu)^2 + \overline{(F_d)_i^2} \tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-2} \alpha_g^2 \mathbf{m}^{\text{Lös}}, \quad (117)$$

$$\overline{(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \overset{*}{\mu})} = \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \mu + \overline{(F_d)_i^2} \text{Sp} \{ \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-2} \alpha_g^2 \}, \quad (118)$$

$$\overline{(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \overset{*}{\mu})} = \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu + \overline{(F_d)_i^2} \text{Sp} \{ \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-2} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \alpha_g [(\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} \alpha_a - (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \alpha_g] \}, \quad (119)$$

$$\begin{aligned} (\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \overset{*}{\mu}) (\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \Delta \overset{*}{\mu}) &= (\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \mu) (\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \Delta \mu) \\ &+ \overline{(F_d)_i^2} \tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-2} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \alpha_g [(\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} \alpha_a - (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g) \alpha_g] \mathbf{m}^{\text{Lös}}, \end{aligned} \quad (120)$$

$$\begin{aligned} (\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \Delta \overset{*}{\mu})^2 &= (\tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \Delta \mu)^2 \\ &+ \overline{(F_d)_i^2} \tilde{\mathbf{m}}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-2} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^2 [(\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} \alpha_a - (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^{-1} \alpha_g]^2 \mathbf{m}^{\text{Lös}}, \end{aligned} \quad (121)$$

$$\overline{(\Delta \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \overset{*}{\mu})} = \Delta \tilde{\mu} \mathbf{f}_e^2 \Delta \mu + \overline{(F_d)_i^2} \text{Sp} \{ \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \alpha_g)^{-2} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^2 [(\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_a)^{-1} \alpha_a - (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \alpha_g)^{-1} \alpha_g]^2 \}. \quad (122)$$

Die in den Gln. (105) bis (108) von $\dot{\varrho}_{pqij}$ und besonders von $\dot{\sigma}_{pqij}$ abhängigen Glieder sind im allgemeinen klein und können in vielen Fällen gegenüber anderen Gliedern der Gleichungen vernachlässigt werden.

Die experimentelle Bestimmung der Größen $L(\tilde{\nu}_a, \chi)$ und D bis I wurde vorher beschrieben³,

einige Untersuchungsergebnisse unter Berücksichtigung der Fluktuationseffekte werden in der folgenden Arbeit mitgeteilt⁷.

Unser Dank für die Unterstützung der Untersuchungen gilt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.