

Die Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein elektrisches Feld

XI. Elektrische Polarisierbarkeiten einiger organischer Moleküle im Grundzustand und im ersten Singulett-Anregungszustand

W. LIPTAY, G. WALZ, WOLFRAM BAUMANN, H.-J. SCHLOSSER, H. DECKERS und N. DETZER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. 26 a, 2020—2038 [1971]; eingegangen am 27. Juli 1971)

The effect of an external electric field on the optical absorption of molecules in solution allows certain components of the polarizability tensors in the ground state and in excited electronic states to be determined. Electrooptical absorption measurements were performed on some aromatic hydrocarbons (anthracene, tetracene, perylene, bianthryl) and some tetraphenylpolyenes at different temperatures and in different solvents. For the aromatic hydrocarbons, the polarizabilities in the first excited singlet state were found to be 20 to 70 p.c. greater than those in the ground state. The increases are either mainly parallel or mainly perpendicular to the direction of the transition moment of the absorption bands. For the tetraphenylpolyenes, the measurements yielded much greater increases of up to 400 p.c. almost totally in the directions of the transition moments, which are approximately in the directions of the chains. Fluctuation effects of the local electric field were observed, they may be interpreted using the extended model⁹.

Für die dielektrischen Eigenschaften eines Systems sind die elektrischen Dipolmomente und die Polarisierbarkeiten der Moleküle im System maßgebend. Die Dipolmomente und die mittleren Polarisierbarkeiten gelöster Moleküle im Elektronengrundzustand können bekannterweise mittels dielektrischer und refraktometrischer Messungen bestimmt werden.

Mit einem Elektronenanregungsprozeß kann eine Veränderung der Dipolmomente und der Polarisierbarkeiten gekoppelt sein. Die Dipolmomente einer größeren Anzahl von Verbindungen in Elektronenanregungszuständen wurden aus der Beeinflussung der optischen Absorption durch ein äußeres elektrisches Feld bestimmt¹. Die gleiche Methode erlaubt bei geeigneten Molekülen auch die Bestimmung der Polarisierbarkeiten in Elektronenanregungszuständen. Über Untersuchungen an Molekülen, bei denen große Polarisierbarkeitsänderungen beobachtet werden konnte, wurde von LABHART (siehe ^{2,3,4}) berichtet. Die untersuchten Moleküle besitzen jedoch ein größeres permanentes elektrisches Dipolmoment, so daß die Auswertungen wegen der Überlagerung von Dipol- und Polarisierbarkeitseffekten erschwert sind. Über elektrochrome Effekte an Scheibe-Farbstoffen in mono-

molekularen Schichten und den daraus ermittelten Änderungen einer Komponente der Dipolmomente und einer Komponente der Polarisierbarkeit bei Elektronenanregungsprozessen wurde von BÜCHER und KUHN berichtet⁵. Diese Methode liefert andere und im allgemeinen weniger Informationen als durch elektrooptische Absorptionsmessungen in flüssigen und in glasig eingefrorenen Lösungen erhalten werden können. Weiterhin dürfte die effektive elektrische Feldstärke am Ort der absorbierenden Moleküle nur schwierig abzuschätzen sein.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Polarisierbarkeit einiger Moleküle im Elektronengrundzustand und im jeweiligen ersten Singulettanregungszustand berichtet. Vermessen wurden zuerst einige Polyene (Tetraphenyl-hexatrien, -decapentaen und -tetradecaheptaen), bei welchen aufgrund der Anisotropie der Polarisierbarkeit größere Effekte zu erwarten waren. Diese Moleküle besitzen mindestens näherungsweise die Symmetrie der Punktgruppe C_{2h} , so daß das permanente Dipolmoment Null oder sehr klein sein sollte. Die experimentellen Untersuchungen bestätigten diese Erwartung für die Moleküle im Grundzustand. Jedoch mußte aus den elektrooptischen Absorptionsmessungen entweder auf ein endliches Dipol-

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

² H. LABHART, Helv. Chim. Acta 44, 457 [1961].

³ H. LABHART, Tetrahedron 19 (Suppl. 2), 223 [1963].

⁴ K. SEIBOLD, H. NAVANGUL u. H. LABHART, Chem. Phys. Letters 3, 275 (1969).

⁵ H. BÜCHER u. H. KUHN, Z. Naturforsch. 25b, 1323 [1970].



moment im Elektronenanregungszustand geschlossen werden, oder aber angenommen werden, daß das der Auswertung zugrunde liegende theoretische Modell die Beeinflussung der optischen Absorption durch ein äußeres elektrisches noch nicht vollständig beschreibt. Daher wurde die Untersuchung auf einige aromatische Kohlenwasserstoffe (Anthracen, Tetracen und Perylen) ausgedehnt, da bei diesen Molekülen sowohl im Grund- als auch im Elektronenanregungszustand ein permanentes Dipolmoment Null erwartet werden kann. Bei Verwendung aliphatischer Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel waren die Meßergebnisse an den aromatischen Kohlenwasserstoffen in völliger Übereinstimmung mit älteren theoretischen Modellen^{6,7,8}. Bei Verwendung von Dioxan, Benzol oder von polaren Lösungsmitteln traten dagegen Abweichungen auf, die erst nach einer Erweiterung⁹ des theoretischen Modells interpretiert werden konnten.

I. Elektrooptische Absorptionsmessungen

Mit der verwendeten Meßanordnung¹⁰ zur Bestimmung der elektrooptischen Absorptionseffekte kann eine Größe $L(\tilde{\nu}_a, \chi)$ bestimmt werden, die von χ , dem Winkel zwischen der Polarisationsrichtung des einfallenden linear polarisierten Lichtes und der Richtung des äußeren elektrischen Feldes F_a , und von der Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ abhängig ist:

$$L(\tilde{\nu}_a, \chi) = \frac{\epsilon_F(\tilde{\nu}_a, \chi) - \epsilon^{L\ddot{o}s}(\tilde{\nu}_a)}{\epsilon^{L\ddot{o}s}(\tilde{\nu}_a)} \frac{1}{F_a^2} \quad (1)$$

$\epsilon_F(\tilde{\nu}_a, \chi)$ ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient der gelösten Moleküle im elektrischen

Feld, $\epsilon^{L\ddot{o}s}(\tilde{\nu}_a)$ ohne elektrisches Feld. Die Größe L ist die relative Änderung des Extinktionskoeffizienten bezogen auf die Einheit der elektrischen Feldstärke. Nach den Gln. (101) bis (104) der vorangehenden Arbeit⁹ ist

$$L(\tilde{\nu}_a, \chi) = A(\chi) + \frac{1}{15 h c} \left(\frac{d \ln \epsilon^{L\ddot{o}s}/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a} B(\chi) + \frac{1}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \epsilon^{L\ddot{o}s}/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \epsilon^{L\ddot{o}s}/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} \right] C(\chi) \quad (2)$$

und

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

$$B(\chi) = 5 F + (3 \cos^2 \chi - 1) G, \quad (4)$$

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

h ist das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Aus der Wellenzahlabhängigkeit der Werte L können die Größen A , B und C ermittelt werden, deren χ -Abhängigkeit zu den Werten D bis I führt.

Für viele Moleküle ist die direkte elektrische Feldabhängigkeit des Übergangsmoments relativ klein. Dann können in den von \hat{Q}_{ijk} und $\hat{\sigma}_{ijkl}$ abhängigen Gliedern der Gln. (105) bis (108) der vorangehenden Arbeit⁹ die Tensoren φ und \mathbf{f}_e näherungsweise durch ihre Mittelwerte $\varphi = \text{Sp } \varphi/3$ und $f_e = \text{Sp } \mathbf{f}_e/3$ ersetzt und die von der Fluktuation $(F_A)_i^2$ des Quadrats der elektrischen Feldstärke abhängige Anteile dieser Glieder vernachlässigt werden. In dieser Näherung gilt für die an einer isolierten Absorptionsbande hinreichend starrer Moleküle gewonnenen Werte D bis I im Falle (I) hinreichend langsamer Änderung der Fluktuation^{9, *}:

$$D = f_e^2 \beta \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \boldsymbol{\mu} + f_e^2 S^{(1)}, \quad (6)$$

$$E = \beta^2 [3(\tilde{\mathbf{m}}^{L\ddot{o}s} \mathbf{f}_e \boldsymbol{\mu})^2 - \tilde{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{f}_e^2 \boldsymbol{\mu}] + \beta [3 \tilde{\mathbf{m}}^{L\ddot{o}s} \mathbf{f}_e^2 \boldsymbol{\alpha} \mathbf{m}^{L\ddot{o}s} - \text{Sp}(\mathbf{f}_e^2 \boldsymbol{\alpha})] + f_e^2 [\beta (3 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)} - 2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)}) \boldsymbol{\mu} + 3 S^{(2)} - 2 S^{(1)}] + (\overline{F_A})_i^2 \beta^2 [3 \tilde{\mathbf{m}}^{L\ddot{o}s} \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \boldsymbol{\alpha}_g)^{-4} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_g)^2 \boldsymbol{\alpha}_g^2 \mathbf{m}^{L\ddot{o}s} - \text{Sp}\{\mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \boldsymbol{\alpha}_g)^{-4} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_g)^2 \boldsymbol{\alpha}_g^2\}], \quad (7)$$

$$F = \beta (\tilde{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{f}_e^2 \Delta \boldsymbol{\mu}) + \frac{1}{2} \text{Sp}(\mathbf{f}_e^2 \Delta \boldsymbol{\alpha}) + f_e^2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \Delta \boldsymbol{\mu} + (\overline{F_A})_i^2 \beta \text{Sp}\{\mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \boldsymbol{\alpha}_g)^{-4} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_g)^2 \boldsymbol{\alpha}_g [(\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_g) \boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g]\}, \quad (8)$$

⁶ W. LIPTAY, Z. Naturforsch. **20a**, 272 [1965].

⁷ W. LIPTAY, Modern Quantum Chemistry, Part 3, 45, Academic Press, New York 1965.

⁸ W. LIPTAY, B. DUMBACHER u. H. WEISENBERGER, Z. Naturforsch. **23a**, 1601 [1968].

⁹ W. LIPTAY u. G. WALZ, Z. Naturforsch. **26a**, 2007 [1971]; voranstehende Arbeit.

¹⁰ W. LIPTAY, W. EBERLEIN, H. WEIDENBERG u. O. ELFLEIN, Ber. Bunsenges. physikal. Chem. **71**, 548 [1967].

* Die Größen $\boldsymbol{\mu}$, $\mathbf{R}^{(1)}$ usw. sind Spaltenvektoren, $\tilde{\boldsymbol{\mu}}$, $\tilde{\mathbf{R}}^{(1)}$ usw. Zeilenvektoren, $\boldsymbol{\alpha}$, \mathbf{f}_e usw. sind Tensoren zweiter Stufe. Es wird also z.B. $\tilde{\boldsymbol{\mu}} \boldsymbol{\mu}$ ein Skalar und $\boldsymbol{\mu} \tilde{\boldsymbol{\mu}}$ ein Tensor zweiter Stufe.

$$F + G = 3\beta(\tilde{m}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \boldsymbol{\mu})(\tilde{m}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \Delta \boldsymbol{\mu}) + \frac{3}{2} \tilde{m}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e^2 \Delta \boldsymbol{\alpha} m^{\text{Lös}} + \frac{3}{2} f_e^2 \tilde{R}^{(2)} \Delta \boldsymbol{\mu} + 3(\overline{F_A})_i^2 \beta \tilde{m}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \boldsymbol{\alpha}_g)^{-4} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_g)^2 \boldsymbol{\alpha}_g [(\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_g) \boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g] m^{\text{Lös}}, \quad (9)$$

$$H = \Delta \tilde{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{f}_e^2 \Delta \boldsymbol{\mu} + (\overline{F_A})_i^2 \text{Sp} \{ \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \boldsymbol{\alpha}_g)^{-4} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_g)^2 [(\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_g) \boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g]^2 \}, \quad (10)$$

$$H + I = 3(\tilde{m}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e \Delta \boldsymbol{\mu})^2 + 3(\overline{F_A})_i^2 \tilde{m}^{\text{Lös}} \mathbf{f}_e^2 (\mathbf{1} - \mathbf{f} \boldsymbol{\alpha}_g)^{-4} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_g)^2 [(\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_g) \boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g]^2 m^{\text{Lös}}. \quad (11)$$

Für den Fall (II) hinreichend schneller Änderung der Fluktuation ändern sich die von $(\overline{F_A})_i^2$ abhängigen Glieder nach den Gln. (117) bis (122) der voranstehenden Arbeit⁹ geringfügig. Bei der derzeit verfügbaren Meßgenauigkeit kann zwischen beiden Fällen nicht unterschieden werden, so daß im folgenden die Ergebnisse der Auswertung nur für den Fall (I) angegeben und diskutiert werden sollen. Die in den Gln. (7) bis (11) verwendeten Symbole bedeuten⁹:

$$\boldsymbol{\mu} = (\mathbf{1} - \mathbf{f} \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\mu}_g, \quad (12)$$

$$\Delta \boldsymbol{\mu} = (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f} \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_g) \cdot (\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g) + \mathbf{f} \Delta \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\mu}_g, \quad (13)$$

$$\boldsymbol{\alpha} = (\mathbf{1} - \mathbf{f} \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\alpha}_g, \quad (14)$$

$$\Delta \boldsymbol{\alpha} = (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{f} \boldsymbol{\alpha}_g)^{-2} \cdot (\mathbf{1} - \mathbf{f}' \boldsymbol{\alpha}_g) (\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g), \quad (15)$$

$$\mathbf{R}^{(1)} = \varphi \mathbf{R}_0^{(1)}, \quad (16)$$

$$\mathbf{R}^{(2)} = \varphi \mathbf{R}_0^{(2)}, \quad (17)$$

$$S^{(1)} = \varphi^2 S_0^{(1)}, \quad (18)$$

$$S^{(2)} = \varphi^2 S_0^{(2)}, \quad (19)$$

$$\varphi = [1 + \frac{1}{2} f' (1 - f' \bar{\alpha}_a)^{-1} (\bar{\alpha}_a - \bar{\alpha}_g)] (1 - f \bar{\alpha}_g)^{-1}. \quad (20)$$

$\boldsymbol{\mu}_g$, $\boldsymbol{\mu}_a$, $\boldsymbol{\alpha}_g$ und $\boldsymbol{\alpha}_a$ sind die elektrischen Dipolmomente bzw. die Polarisierbarkeitstensoren des Moleküls im Grundzustand und im betrachteten Elektronenanregungszustand, $\bar{\alpha}_g$ und $\bar{\alpha}_a$ sind die mittleren Polarisierbarkeiten. $m^{\text{Lös}}$ ist der Einheitsvektor in Richtung des Übergangsmoments $\boldsymbol{\mu}_{ga}^{\text{Lös}}$ der Elektronenbande des gelösten Moleküls. Die Vektoren $\mathbf{R}_0^{(1)}$ und $\mathbf{R}_0^{(2)}$ und die Größen $S_0^{(1)}$ und $S_0^{(2)}$, durch welche die direkte Feldabhängigkeit des Übergangsmoments in erster bzw. zweiter Ordnung beschrieben wird, wurden in einer früheren Veröffentlichung⁸ explizit angegeben [Gln. (18) bis (20) und (25) bis (28)]. Unter der Annahme eines gelösten Moleküls in einem kugelförmigen Hohlraum mit einem Wechselwirkungsradius a in einem

homogenen dielektrischen Kontinuum und Approximation des Dipolmoments des gelösten Moleküls durch einen Punktdipol im Zentrum der Kugel wird

$$\mathbf{f}_e = f_e \mathbf{1} = \frac{3\varepsilon_{\text{DK}}}{2\varepsilon_{\text{DK}} + 1} \mathbf{1}, \quad (21)$$

$$\mathbf{f} = f \mathbf{1} = \frac{2(\varepsilon_{\text{DK}} - 1)}{a^3(2\varepsilon_{\text{DK}} + 1)} \mathbf{1}, \quad (22)$$

$$\mathbf{f}' = f' \mathbf{1} = \frac{2(n^2 - 1)}{a^3(2n^2 + 1)} \mathbf{1}. \quad (23)$$

ε_{DK} ist die Dielektrizitätskonstante und n der Brechungsindex der Lösung (für $\tilde{\nu} \rightarrow 0$). Für ellipsoidförmige Hohlräume sind die Tensoren \mathbf{f}_e , \mathbf{f} und \mathbf{f}' in ⁸ angegeben. Weiterhin ist $\beta = 1/kT$ mit k der Boltzmann-Konstanten und T der absoluten Temperatur. Der Mittelwert $(\overline{F_A})_i^2$ des Quadrats einer Komponente der Fluktuation der elektrischen Feldstärke wird für Lösungsmittel, deren Moleküle kein höheres Multipolmoment als ein elektrisches Dipolmoment besitzen, durch folgende Beziehung näherungsweise dargestellt⁹:

$$(\overline{F_A})_i^2 = \frac{2kT}{9a^3} \left[\frac{(\varepsilon_{\text{DK}} - 1)(2\varepsilon_{\text{DK}} + 1)}{\varepsilon_{\text{DK}}} - (1 - f_v \bar{\alpha}_v)^{-1} (1 - f'_v \bar{\alpha}_v) \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{n^2} \right]. \quad (24)$$

f_v und f'_v sind die durch Gl. (22) und (23) gegebenen Größen bezogen auf das Lösungsmittel, $\bar{\alpha}_v$ ist die mittlere Polarisierbarkeit eines Lösungsmittelmoleküls. Für nichtpolare Lösungsmittel wird in der betrachteten Dipolnäherung also $(\overline{F_A})_i^2 = 0$.

II. Experimentelle Einzelheiten

Die Absorptionsspektren wurden mit dem Spektrophotometer Zeiss PMQ II mit Doppelmonochromator MM 12 vermessen. Über die Apparatur zur Bestimmung der elektrooptischen Absorptionseffekte wurde früher berichtet¹⁰. Die bei den Messungen verwendeten elektrischen Feldstärken waren für das Gleichfeld 75000 bis 120000 V/cm und für das überlagerte Wechselfeld (Amplitude) 30000 bis 55000 V/cm. Die elektrooptischen Ab-

sorptionsmessungen wurden im allgemeinen in flüssigen Lösungen bei der Temperatur $T = 298,1$ K ausgeführt, nur bei einigen Tetraphenylpolyenen wurden zusätzliche Messungen bei $T = 230$ K und $T = 196$ K in flüssigen Lösungen und bei $T = 121$ K in glasig eingefrorenen Lösungen unternommen. Die Konzentrationen der Lösungen wurden so gewählt, daß die Extinktionen der Lösungen im vermessenen Bandenbereich zwischen etwa 0,3 und 1,5 liegen bzw. die optischen Dichten etwa 0,06 bis 1 sind. Assoziationserscheinungen machten sich in diesen Konzentrationsbereichen in keinem Falle bemerkbar.

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde ein Dipolmeter DM 01 der Firma WTW, Weilheim, und zur Messung der Brechungsindizes ein Pulfrich-Refraktometer der Firma Bellingham and Stanley, London, verwendet. Die Messungen wurden im allgemeinen bei der Temperatur $T = 298,1$ K ausgeführt, nur in einigen Fällen wurde zur Vergrößerung der Löslichkeiten und der Lösungsgeschwindigkeiten $T = 313,1$ K gewählt.

Anthracen (I) (Fa. E. Merck, Darmstadt); Präparat für Scintillationszwecke; Fp: 217–218°.

Tetracen (II) (Fa. E. Merck, Darmstadt); Reinigung durch mehrmalige Rekristallisation aus Xylol; Reinheitsprüfung durch Dünnschichtchromatographie; Fp: 337°.

Perylen (III) (Fa. Schuchardt, München); Reinigung nach mehrmaliger Rekristallisation aus Benzin 90–120° durch Zonenschmelzen. Fp: 274–275°.

9,9'-Bianthryl (IV); wurde uns von Prof. Lippert, Berlin, zur Verfügung gestellt. Fp: 323°.

1,1,2,2-Tetraphenyl-äthylen (V); Darstellung nach ¹¹; Reinigung durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid W 2000 basisch mit Benzol als Eluens; mehrmalige Rekristallisation aus Benzol/Methanol; Fp: 220–220,5°.

1,1,6,6-Tetraphenyl-hexatrien-(1,3,5) (VI); Darstellung nach ¹²; Reinigung durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid, neutral, Akt. I mit Benzol als Eluens; mehrmalige Rekristallisation aus Cyclohexan; Fp: 207 bis 208°.

1,1,10,10-Tetraphenyl-decapentaen-(1,3,5,7,9) (VII); Darstellung nach ¹²; Reinigung wie VI; mehrmalige Rekristallisation aus Acetanhydrid; Fp: 225–227°.

1,1,14,14-Tetraphenyl-tetradecaheptaen-(1,3,5,7,9,11,13) (VIII). Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von 2,4,6-Octatrien-(1,8)-dial¹³ mit Triphenyl-(3,3-diphenyl-allyl)phosphoniumbromid¹⁴ nach WITTIG¹⁵. Die Reinigung wurde nach Isomerisierung des Rohprodukts zur all-trans-Verbindung durch wiederholte Säulenchromatographie an Aluminiumoxid neutral, Akt. I mit Benzol als Eluens vor-

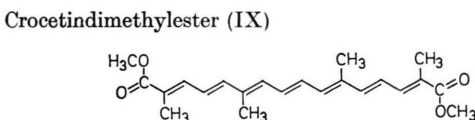
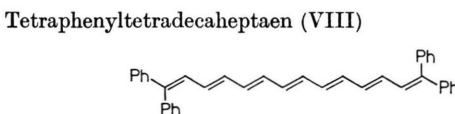
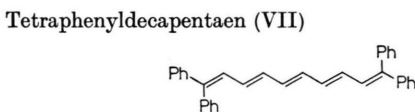
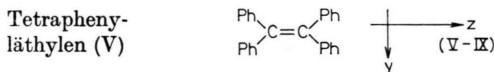
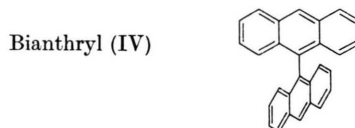
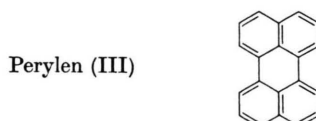
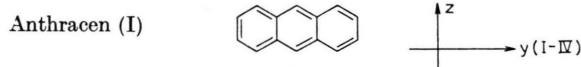
genommen. Anschließend mehrmalige Rekristallisation aus Benzol/Methanol liefert die analysenreine Verbindung. Fp: 210–211°. Experimentelle Einzelheiten der Darstellung und die Strukturzuordnung der Verbindung werden in einer späteren Arbeit beschrieben.

Croceindimethylester (IX) (Fa. BASF, Ludwigshafen); Reinigung nach ¹⁶; Fp: 219°.

Die Polyene lagen alle in der all-trans-Konfiguration vor. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden gereinigt.

III. Experimentelle Ergebnisse

Die dielektrischen und refraktometrischen Messungen und die elektrooptischen Absorptionsmessungen wurden mit folgenden Verbindungen ausgeführt:



¹¹ M. G. VORONKOV, Akad. Nauk. Latv. SSR **1965**, (5), 683; C. A. **64**, 11149a [1966].

¹² G. WITTIG u. A. KLEIN, Chem. Ber. **69**, 2087 [1936].

¹³ S. M. MAKIN u. N. I. TELEGINA, Zhur. Obshch. Khim. **32**, 1104 [1962]; C. A. **58**, 3308 h [1963].

¹⁴ G. DREHFAHL, G. PLÖTNER, W. HARTRODT u. R. KÜHNSTEDT, Chem. Ber. **93**, 1799 [1960].

¹⁵ A. MAERCKER, Org. Reactions **14**, 270 [1965], John Wiley Sons, New York.

Die Moleküle I, II und III besitzen die Symmetrie der Punktgruppe D_{2h} , das Molekül IV näherungsweise D_{2d} oder D_2 , das Molekül V näherungsweise D_{2h} und die Moleküle VI bis IX näherungsweise C_{2h} . Die im weiteren verwendeten Koordinatensysteme sind bei den obigen Formeln angegeben.

Aus den dielektrischen und refraktometrischen Messungen können die Größen $\beta(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e \mu) + \text{Sp}(\mathbf{f}_e \alpha)$ bzw. $\text{Sp}(\mathbf{f}'_e \alpha)$ erhalten werden⁸, aus den elektrooptischen Absorptionsmessungen, die in den Gln. (6) bis (11) angegebenen Größen D bis I . Zur Bestimmung der permanenten Dipolmomente μ_g und μ_a und der Komponenten und der Spur der Polarisierbarkeitstensoren α_g und α_a der Moleküle aus den experimentellen Daten müssen die Tensoren \mathbf{f}_e , \mathbf{f}'_e , \mathbf{f} und \mathbf{f}' bekannt sein. Die Ermittlung dieser Tensoren gelingt bisher nur auf der Basis vereinfachender Modelle. Im einfachsten Modell werden die Hohlräume, in welchen sich die gelösten Moleküle im umgebenden Medium befinden sollen, durch Kugeln approximiert; dann reduzieren sich die Tensoren zu den in den Gln. (21) bis (23) angegebenen Skalaren f_e , f'_e (analog f_e , jedoch ϵ_{DK} ersetzt durch n^2), f und f' . Für die Wechselwirkungsradien a konnten für einige der hier untersuchten Verbindungen Minimalwerte aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Spektren¹⁷ und aus der Größe der Fluktuationseffekte, über die im folgenden Abschnitt III.3 berichtet wird, abgeschätzt werden. Diese Werte a , die in der Tab. 1 aufgeführt sind, sind wesentlich größer als sie bei früheren Auswertungen verwendet wurden. Die Komponenten von $\mathbf{f}\alpha_g$, $\mathbf{f}'\alpha_g$, $\mathbf{f}\alpha_a$, $\mathbf{f}'\alpha_a$ sind kleiner als 0,1, so daß die in den Gln. (12) bis (15) auftretenden Tensoren $(\mathbf{1} - \mathbf{f}\alpha_g)$ usw. in sehr guter Näherung durch $(\mathbf{1} - f\bar{\alpha}_g)$ usw. mit $\bar{\alpha}_g = \frac{1}{3} \text{Sp} \alpha_g$ usw. ersetzt werden können und damit unabhängig von der Form der Hohlräume sind.

In einem verbesserten Modell können die Hohlräume durch Ellipsoide approximiert werden, die Komponenten von \mathbf{f}_e sind dann von den Achsenverhältnissen und der Dielektrizitätskonstante der Lösung abhängig^{8,18}. Die Achsenverhältnisse $a_x/a_y/a_z$ können für die untersuchten Moleküle abgeschätzt werden, wobei ein mittlerer Abstand zu den umgebenden Lösungsmittelmolekülen berücksichtigt werden muß. Für die Moleküle I—III und

näherungsweise auch für IV und V fallen die Hauptachsen der Polarisierbarkeitstensoren mit den Achsen der Ellipsoide zusammen; daher sind die verschiedenen in den Gln. (6) bis (11) auftretenden Tensoren kommutativ bezüglich der Multiplikation, was eine Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichungen ist. Weiterhin sind die Übergangsmomente der betrachteten Elektronenbanden parallel zu einer der Hauptachsen, und zwar bei den gewählten Koordinatensystemen parallel zur jeweiligen z -Achse. In den Molekülen VI bis IX müssen, auch wenn die Symmetrie der Punktgruppe C_{2h} zugrunde gelegt wird, die jeweiligen Hauptachsen der Polarisierbarkeitstensoren im Grund- und im Elektronenanregungszustand nicht mehr zusammenfallen und nicht mehr mit den Achsen der Ellipsoide übereinstimmen; weiterhin sind die möglichen Richtungen der Übergangsmomente nicht mehr aufgrund der Symmetrie beschränkt. Nach Absorptionsmessungen an Lösungen in gestreckten Folien sind die Übergangsmomente der Absorptionsbanden mit kleinster Wellenzahl in den Molekülen VI bis IX mindestens näherungsweise parallel zur Kettenrichtung (z -Achse), so daß die im folgenden zu schildernde weitere Auswertung auch für diese Moleküle brauchbar ist.

Zur Bestimmung der Komponenten α_{gx} , α_{gy} und α_{gz} der Polarisierbarkeit der betrachteten Moleküle im Grundzustand stehen nur die Werte von $\text{Sp}(\mathbf{f}'_e \alpha_g)$ aus refraktometrischen Messungen und von $f_{ez}^2 \alpha_{gz} - \text{Sp}(\mathbf{f}_e^2 \alpha_g)$ aus dem aus den elektrooptischen Absorptionsmessungen erhältlichen Wert E zur Verfügung, so daß eine Auflösung ohne weitere Annahmen nicht möglich ist. Zur Vereinfachung werden anstelle der x - und y -Komponenten in den Tensoren $\mathbf{f}'_e \alpha_g$ und $\mathbf{f}_e^2 \alpha_g$ Mittelwerte eingeführt, nämlich durch die Gleichungen

$$f'_{ex} \alpha_{gx} + f'_{ey} \alpha_{gy} = \overline{f'_{ex}} (\alpha_{gx} + \alpha_{gy}) \quad (25)$$

mit

$$\overline{f'_{ex}} = \frac{1}{2} (f'_{ex} + f'_{ey}) \quad (26)$$

und

$$f_{ex}^2 \alpha_{gx} + f_{ey}^2 \alpha_{gy} = \overline{f_{ex}^2} (\alpha_{gx} + \alpha_{gy}) \quad (27)$$

mit

$$\overline{f_{ex}^2} = \frac{1}{2} (f_{ex}^2 + f_{ey}^2). \quad (28)$$

¹⁶ H. H. INHOFFEN, O. ISLER, G. VON DER BEY, G. RASPÉ, P. ZELLER u. R. AHRENS, Liebigs Ann. Chem. **580**, 7 [1953].

¹⁷ W. LIPTAY, R. WEBER u. H.-J. SCHLOSSER, in Vorber. reitung.

¹⁸ J. A. OSBORN, Phys. Rev. **67**, 351 [1945].

Tab. 1. Ergebnisse der dielektrischen und refraktometrischen Messungen

	Anthracen (I)		Tetracen (II)		Perylen (III)		Bianthryl (IV)	Tetraphenyl- äthylen (V)
Lösungsmittel ^a	D	B	B	D	B	B	B	B
T [K]	313,1	298,1	298,1	313,1	298,1	298,1	298,1	298,1
$(d\varepsilon_{\text{DK}}/dw)_{w \rightarrow 0}$ ^b	0,76 \pm 0,13	0,61 \pm 0,01 ²⁰	0,76 \pm 0,01 ²⁰	0,98 \pm 0,19	0,66 \pm 0,03 ²⁰	—	—	—
$(dn^2/dw)_{w \rightarrow 0}$ ^{b, c}	0,99 \pm 0,11	0,59 \pm 0,02 ²⁰	0,78 \pm 0,07 ²⁰	1,07 \pm 0,08	0,66 \pm 0,01 ²⁰	—	0,52 \pm 0,01 ²²	0,47 \pm 0,02
$(dn^2/dw)_{w \rightarrow 0}$ ^{b, d}	—	—	—	—	—	—	—	—
$(d\rho/dw)_{w \rightarrow 0}$ ^{b, e}	0,19 \pm 0,06 ¹⁹	0,19 \pm 0,02 ²⁰	0,27 \pm 0,02 ²⁰	0,24 \pm 0,02 ²¹	0,24 \pm 0,02 ²⁰	—	0,22 \pm 0,02 ²²	(0,25 \pm 0,1)
M^f	178,2	178,2	228,3	252,3	252,3	354,4	332,4	332,4
$a \cdot 10^8$	7	7	8	7	7	8	8	8
$\text{Sp}(\mathbf{f}_e' \boldsymbol{\alpha}) \cdot 10^{24}$	113 \pm 10	117 \pm 2	154 \pm 7	162 \pm 9	163 \pm 2	217 \pm 13	191 \pm 22	191 \pm 22
$[\beta(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e \boldsymbol{\mu}) + \text{Sp}(\mathbf{f}_e \boldsymbol{\alpha})] \cdot 10^{24}$	110 \pm 12	120 \pm 2	155 \pm 7	168 \pm 18	165 \pm 3	—	—	—
$\text{Sp}(\mathbf{f}_e' \boldsymbol{\alpha}_g) \cdot 10^{24}$	108 \pm 9	113 \pm 2	149 \pm 7	154 \pm 8	154 \pm 2	206 \pm 12	182 \pm 21	182 \pm 21
$\mu_g \cdot 10^{18} \text{ g}$	0 \pm 0,7	0,3 \pm 0,3	0 \pm 0,5	0,3 \pm 0,6	0,2 \pm 0,4	—	0 \pm 1 ²³	0 \pm 1 ²³
$\alpha_g \cdot 10^{24} \text{ g}$	30 \pm 3	31 \pm 1	40 \pm 2	43 \pm 3	42 \pm 1	56 \pm 3	50 \pm 6	50 \pm 6
f_e'	1,20	1,226	1,226	1,20	1,226	1,23	1,23	1,23
f_{ex}'	1,32	1,37	1,39	1,34	1,39	1,23	1,34	1,34
f_{ey}'	1,13	1,13	1,10	1,16	1,18	1,23	1,18	1,18
f_{ez}'	1,19	1,21	1,22	1,12	1,14	1,23	1,18	1,18
\bar{f}_{ex}	1,22	1,25	1,25	1,25	1,26	1,23	1,25	1,25

	Tetraphenyl- hexatrien (VI)	Tetraphenyldecapentaen (VII)	Tetraphenyltetradecaheptaen (VIII)	Crocetindimethyl- ester (IX)
Lösungsmittel ^a	D	D	D	D
T [K]	313,1	298,1	313,1	313,1
$(d\varepsilon_{\text{DK}}/dw)_{w \rightarrow 0}$ ^b	0,83 \pm 0,05	—	1,17 \pm 0,16	—
$(dn^2/dw)_{w \rightarrow 0}$ ^{b, c}	1,08 \pm 0,08	1,55 \pm 0,06	1,48 \pm 0,09	—
$(dn^2/dw)_{w \rightarrow 0}$ ^{b, d}	—	1,53 \pm 0,05	—	—
$(d\rho/dw)_{w \rightarrow 0}$ ^{b, e}	(0,25 \pm 0,1)	0,25 \pm 0,1	(0,25 \pm 0,1)	(0,25 \pm 0,1)
M^f	384,5	436,6	436,6	488,7
$a \cdot 10^8$	10	12	12	15
$\text{Sp}(\mathbf{f}_e' \boldsymbol{\alpha}) \cdot 10^{24}$	246 \pm 18	335 \pm 20	335 \pm 20	441 \pm 22
$[\beta(\tilde{\mu} \mathbf{f}_e \boldsymbol{\mu}) + \text{Sp}(\mathbf{f}_e \boldsymbol{\alpha})] \cdot 10^{24}$	235 \pm 19	—	357 \pm 30	—
$\text{Sp}(\mathbf{f}_e' \boldsymbol{\alpha}_g) \cdot 10^{24}$	239 \pm 17	328 \pm 17	328 \pm 19	437 \pm 22
$\mu_g \cdot 10^{18} \text{ g}$	0 \pm 1,1	—	0 \pm 1	—
$\alpha_g \cdot 10^{24} \text{ g}$	67 \pm 5	91 \pm 5	91 \pm 6	121 \pm 6
f_e'	1,20	1,202	1,20	1,202
f_{ex}'	1,35	1,38	1,38	1,40
f_{ey}'	1,15	1,17	1,17	1,18
f_{ez}'	1,12	1,09	1,09	1,08
\bar{f}_{ex}	1,25	1,27	1,27	1,29

^a D = Dioxan (bei $T = 298,1 \text{ K}$: $\varepsilon_{\text{DK}} = 2,213$; $n^2 = 2,017^c$; $\rho = 1,027$;bei $T = 313,1 \text{ K}$: $\varepsilon_{\text{DK}} = 2,175$; $n^2 = 1,997^c$; $\rho = 0,977$)B = Benzol (bei $T = 298,1 \text{ K}$: $\varepsilon_{\text{DK}} = 2,273$; $n^2 = 2,250^c$; $\rho = 0,874$)CH = Cyclohexan (bei $T = 298,1 \text{ K}$: $\varepsilon_{\text{DK}} = 2,015$; $n^2 = 2,027^c$; $\rho = 0,774$)Für alle Lösungsmittel: $2 \text{ Sp}(\boldsymbol{\alpha}_{\text{LM}})/a_{\text{LM}}^3 \text{ Sp}(\boldsymbol{\alpha}_{\text{LM}}) = 0,85 \pm 0,2$;^b w = Gewichtsbruch;^c bei Wellenzahl $\tilde{\nu} = 16970 \text{ cm}^{-1}$ (Na-D-Linie);^d bei Wellenzahl $\tilde{\nu} = 15532 \text{ cm}^{-1}$;^e ρ = Dichte; die eingeklammerten Werte wurden abgeschätzt;^f Molekulargewicht;^g in Kugelnäherung.

Dann können die Komponente α_{gz} und die Summe ($\alpha_{gx} + \alpha_{gy}$) aus den experimentellen Daten ermittelt werden.

Aus den experimentellen Werten von F und G können in der gleichen Näherung die Komponente α_{az} und die Summe ($\alpha_{ax} + \alpha_{ay}$) der Polarisierbarkeit im betrachteten Elektronenanregungszustand und aus den Werten von H und I die Beträge $|\mu_a - \mu_g|$ und Aussagen über den Winkel zwischen der Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ und der Richtung $m^{L\ddot{o}s}$ des Übergangsmoments erhalten werden.

Die Auswertung der experimentellen Meßdaten erfolgt für die untersuchten Moleküle sowohl in der Kugelnäherung als auch in der Ellipsoidnäherung. Dies erlaubt einen Vergleich der Ergebnisse und damit eine Abschätzung des Einflusses des zugrundeliegenden Modells auf die Zahlenwerte für die Molekülkonstanten.

1. Dielektrische und refraktometrische Messungen

In der Tab. 1 sind die Meßdaten der dielektrischen und refraktometrischen Messungen und die daraus in Kugelnäherung erhaltenen Ergebnisse aufgeführt. Als einzige der untersuchten Verbindungen besitzt Crocetindimethylester (IX) im Elektronengrundzustand sicher ein endliches permanentes elektrisches Dipolmoment.

2. Elektrooptische Absorptionsmessungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel

a) Aromatische Kohlenwasserstoffe

In der Abb. 1 sind die Absorptionsspektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe I–IV im Bereich kleiner Wellenzahlen dargestellt. Die für die Auswertung der elektrooptischen Absorptionsmessungen verwendeten Wellenzahlbereiche sind durch waagrechte Striche veranschaulicht. In diesen Bereichen ist der Polarisationsgrad p der Fluoreszenz konstant und $p > 0.4$ ^{24,25}; also besitzt die

Absorptionsbande in diesem Bereich eine einheitliche Übergangsmomentrichtung, was eine Voraussetzung für die Gültigkeit der Gln. (6) bis (11) ist.

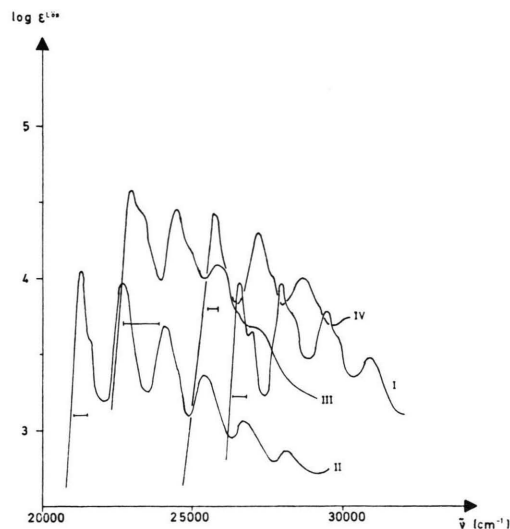


Abb. 1. Absorptionsspektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe Anthracen (I), Tetracen (II), Perylen (III) in Cyclohexan und Biantthryl (IV) in n-Heptan bei $T=298,1$ K. Die waagrechten Striche geben den Auswertungsbereich der elektrooptischen Absorptionsmessungen an.

Da die aromatischen Kohlenwasserstoffe I bis IV aufgrund der Symmetrie der Moleküle weder im Grund- noch im Anregungszustand ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzen sollen und da für aliphatische Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel nach Gl. (19) $(F_A)_i^2 = 0$ wird, ist nach den Gln. (10), (11) und (5) $H = I = C = 0$, so daß für Darstellungen von $L(\tilde{\nu}_a, \chi)$ in Abhängigkeit von

$$\left(\frac{d \ln \varepsilon^{L\ddot{o}s}/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \right) \tilde{\nu}_a$$

nach Gl. (2) Geraden zu erwarten sind. Als Beispiel sind in der Abb. 2 die Ergebnisse der Messungen an Anthracen (I) in Cyclohexan wiedergegeben. Die Darstellung zeigt, daß für alle Winkel χ einwandfreie Gerade resultieren. Sie zeigt weiterhin, daß zur Bestimmung der elektrooptischen Absorptionseffekte an aromatischen Kohlenwasserstoffen große Meßgenauigkeiten erforderlich sind. So entspricht dem in Abb. 2 angegebenen Ordinatenabschnitt eine relative Änderung des Extinktionskoeffizienten $(\varepsilon_F - \varepsilon^{L\ddot{o}s})/\varepsilon^{L\ddot{o}s} = 3,3 \cdot 10^{-6}$ bei den

Fußnoten zu Tabelle 1

¹⁹ I. G. M. CAMPBELL, C. G. LE FÈVRE, R. J. W. LE FÈVRE u. E. E. TURNER, J. Chem. Soc. **1938**, 404.

²⁰ R. J. W. LE FÈVRE u. K. M. S. SUNDARAM, J. Chem. Soc. B **1963**, 4442.

²¹ E. D. BERGMANN, E. FISCHER u. B. PULLMAN, J. Chim. Phys. **48**, 356 [1951].

²² E. D. BERGMANN u. R. J. W. LE FÈVRE, J. Chem. Soc. B **1968**, 1551.

²³ C. P. SMYTH u. R. W. DORNT, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1296 [1931].

²⁴ H. ZIMMERMANN u. N. JOOP, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 1215 [1960]; **65**, 138 [1961].

²⁵ F. SCHNEIDER u. E. LIPPERT, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **72**, 1155 [1968].

gewählten elektrischen Feldstärken. Die maximale relative Änderung des Extinktionskoeffizienten ist bei Anthracen etwa $17 \cdot 10^{-6}$, die Streuungen sind kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit der zu erwartenden Streuung der Apparatur, die unter den gegebenen experimentellen Bedingungen wesentlich durch die Statistik des Photoeffekts an der Kathode des Photomultipliers verursacht wird. Eine Verringerung der Streuung könnte durch Vergrößerung der Leuchtdichte der Lichtquelle und Verlängerung der Meßzeit erreicht werden.

Die Ergebnisse der elektrooptischen Absorptionsmessungen und die daraus berechneten Molekülkonstanten sind in den Tab. 2 bis 4 zusammengestellt. Die Werte von D sind für die aromatischen Kohlenwasserstoffe I bis III innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen Null, was auch für IV näherungsweise erfüllt ist. Demnach ist anzunehmen, daß die direkte elektrische Feldabhängigkeit der Übergangsmomente vernachlässigbar klein ist und in den Gln. (6) bis (9) alle von $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ abhängigen Glieder vernachlässigt werden dürfen. Aus den Werten von H und I folgt für die Änderung $\Delta\mu$ des Dipolmoments innerhalb eines kleinen Fehlers ein Wert Null. Also ist das Dipolmoment μ_a der Moleküle im Anregungszustand ebenfalls Null in Übereinstimmung mit der angenommenen Symmetrie der Moleküle. Aus den Werten von E und den aus refraktometrischen Messungen erhaltenen mittleren Polarisierbarkeiten $\bar{\alpha}_g$ in Kugelnäherung bzw. $\text{Sp}(\mathbf{f}'_e \boldsymbol{\alpha}_g)$ in Ellipsoidnäherung folgt die Komponente α_{gm} des Polarisierbarkeitstensors in Richtung des Übergangsmoments der betrachteten Elektronenbande (0—0-Anregung). Die Richtung des Übergangsmoments soll für die aromatischen Kohlenwasserstoffe I bis IV parallel zur z -Achse sein²⁵⁻³⁰. Unter dieser Voraussetzung können die Komponenten α_{gz} des Polarisierbarkeitstensors und die Summen $(\alpha_{gx} + \alpha_{gy})$ bestimmt werden, die in der Tab. 3 sowohl für die Auswertung in Kugelnäherung als auch für die Auswertung in Ellipsoidnäherung zusammengestellt sind. Für die Moleküle I, II und IV geben beide Auswerteverfahren prak-

tisch identische Ergebnisse. Beim Molekül III, in welchem das Übergangsmoment parallel zur langen Achse liegt (z -Achse), sind die Unterschiede beider Auswerteverfahren etwas größer, sie liegen aber noch innerhalb des Fehlerbereichs der Messungen. Für den Fehlerbereich der Werte für die Komponenten der Polarisierbarkeit sind die Fehler der refraktometrischen und der elektrooptischen Messungen etwa gleich verantwortlich, für $(\alpha_{gx} + \alpha_{gy})$ etwa im Verhältnis 2:1 und für α_{gz} etwa im Verhältnis 1:1. Eine Verbesserung der Meßgenauigkeit bedarf also sowohl einer Verbesserung der refraktometrischen als auch der elektrooptischen Messungen. Ein Vergleich der Komponenten $(\alpha_{gx} + \alpha_{gy})$ und α_{gz} mit den Ergebnissen anderer Messungen (siehe^{20,31-33}) und eine getrennte Bestimmung aller Komponenten der Polarisierbarkeitstensenoren $\boldsymbol{\alpha}_g$ unter Heranziehung von Kerr-Messungen erfolgt in einer anderen Arbeit³⁴.

Aus den Werten F und G können $\text{Sp}\{\mathbf{f}'_e(\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g)\}$ und $f_{ez}^2(\alpha_{az} - \alpha_{gz})$ und daraus die Komponenten α_{az} und $(\alpha_{ax} + \alpha_{ay})$ der Polarisierbarkeitstensenoren $\boldsymbol{\alpha}_a$ im ersten angeregten Singulettzustand, die in der Tab. 3 zusammengestellt sind, erhalten werden. Die in der Tab. 4 angegebenen Änderungen der Polarisierbarkeiten $\text{Sp}(\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g)$, $(\alpha_{ax} + \alpha_{ay} - \alpha_{gx} - \alpha_{gy})$ und $(\alpha_{az} - \alpha_{gz})$ beim Elektronenanregungsprozeß zeigen, daß bei den untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen mit der ersten Singulettanregung eine Zunahme der Polarisierbarkeit um etwa 20 bis 70% gekoppelt ist. Die Änderung kann wesentlich in der Richtung parallel zum Übergangsmoment, also in der z -Richtung, erfolgen (Molekül III), oder in den dazu senkrechten Richtungen (Molekül I und II).

Der Vergleich der Werte berechnet in Kugelnäherung mit den Werten in Ellipsoidnäherung zeigt, daß auch für die Polarisierbarkeiten im Anregungszustand mittels beider Näherungsverfahren innerhalb der Fehlerbereiche übereinstimmende Werte erhalten werden. Demnach sind für diese Moleküle, in welchen kein Achsenverhältnis größer als etwa 2,5 ist, die Ergebnisse nicht wesentlich vom Auswerteverfahren abhängig.

²⁶ J. R. PLATT, J. Chem. Phys. **17**, 484 [1949].

²⁷ J. A. POPLER, Proc. Phys. Soc. London A **68**, 81 [1955].

²⁸ R. PARISER, J. Chem. Phys. **24**, 250 [1956].

²⁹ E. W. THULSTRUP u. J. H. EGGERS, 8. Europäischer Kongreß für Molekülspektroskopie [1965].

³⁰ F. SCHNEIDER u. E. LIPPERT, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **74**, 624 [1970].

³¹ R. J. W. LE FÈVRE, L. RADOM u. G. L. D. RITCHIE, J. Chem. Soc. B **1967**, 595.

³² M. F. VUKS, Opt. a. Spectr. **20**, 361 [1966].

³³ H. G. KUBALL u. R. GÖB, Z. physik. Chem. **63**, 251 [1969].

³⁴ W. LIPTAY u. H.-J. SCHLOSSER, in Vorbereitung.

Tab. 2. Ergebnisse der elektrooptischen Absorptionsmessungen unter Verwendung aliphatischer Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel.

	Anthracen (I)	Tetracen (II)	Perylen (III)	Bianthryl (IV)	Tetraphenyl- äthylen (V)	Tetraphenyl- hexatrien (VI)
Lösungsmittel ^a	CH	CH	CH	Hp	CH	CH
T [K]	298,1	298,1	298,1	298,1	298,1	298,1
$D \cdot 10^{10}$	$0,1 \pm 0,6$	$-0,5 \pm 0,7$	$0,2 \pm 0,6$	$-1,4 \pm 0,9$	$0,1 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,6$
$E \cdot 10^{10}$	$-0,6 \pm 3,5$	-5 ± 4	8 ± 4	-11 ± 12	6 ± 3	14 ± 4
$F \cdot 10^{24}$	38 ± 2	60 ± 3	40 ± 3	38 ± 5	94 ± 15	150 ± 19
$(F + G) \cdot 10^{24}$	15 ± 10	35 ± 12	74 ± 12	46 ± 40	94 ± 62	354 ± 70
$H \cdot 10^{36}$	$0 \pm 0,2$	$0 \pm 0,1$	$0 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,3$	-3 ± 6	$0 \pm 2,2$
$(H + I) \cdot 10^{36}$	$0 \pm 0,7$	$0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,7$	$0,7 \pm 2,6$	4 ± 15	0 ± 9
$a_x/a_y/a_z$	3,6/7,5/5,4	3,6/8,8/5,4	3,6/6,3/7,5	7,5/7,5/7,5	5,0/7,8/7,7	5,0/8,9/10,5
f_e^2	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44
f_{ex}^2	1,75	1,81	1,82	1,44	1,68	1,83
f_{ey}^2	1,24	1,20	1,35	1,44	1,34	1,33
f_{ez}^2	1,42	1,44	1,26	1,44	1,35	1,29
f_{ex}^2	1,50	1,50	1,58	1,44	1,51	1,58
$S^{(1)} \cdot 10^{10}$	$0,1 \pm 0,4$	$-0,3 \pm 0,5$	$0,1 \pm 0,4$	$-0,9 \pm 0,6$	$0,1 \pm 0,3$	$-0,2 \pm 0,4$
$S^{(2)} \cdot 10^{10}$	—	—	—	—	—	—
$[3\tilde{m}^{L\ddot{o}s} f_e^2 \alpha_g m^{L\ddot{o}s} - Sp(f_e^2 \alpha_g)] 10^{24}$	-2 ± 14	-20 ± 16	31 ± 16	-45 ± 47	25 ± 12	56 ± 16
$Sp\{f_e^2(\alpha_a - \alpha_g)\} \cdot 10^{24}$	69 ± 4	110 ± 6	71 ± 5	69 ± 9	168 ± 26	276 ± 35
$\tilde{m}^{L\ddot{o}s} f_e^2(\alpha_a - \alpha_g) m^{L\ddot{o}s} \cdot 10^{24}$	9 ± 6	21 ± 9	44 ± 7	28 ± 24	56 ± 37	217 ± 43
$(\mu_a - \mu_g) f_e^2(\mu_a - \mu_g) \cdot 10^{36}$	$0 \pm 0,2$	$0 \pm 0,1$	$0 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,3$	0 ± 5	0 ± 2
$[\tilde{m}^{L\ddot{o}s} f_e(\mu_a - \mu_g)]^2 \cdot 10^{36}$	$0 \pm 0,2$	$0 \pm 0,2$	$0 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,8$	1 ± 4	0 ± 3
$(\alpha_{gx} + \alpha_{gy}) \cdot 10^{24} \text{ b}$	61 ± 3	85 ± 5	72 ± 4	122 ± 12	90 ± 11	110 ± 10
$\alpha_{gz} \cdot 10^{24} \text{ b}$	31 ± 5	37 ± 4	58 ± 4	46 ± 12	60 ± 8	91 ± 7
$(\alpha_{ax} + \alpha_{ay} - \alpha_{gx} - \alpha_{gy}) \cdot 10^{24} \text{ b}$	40 ± 7	59 ± 6	17 ± 6	30 ± 18	74 ± 32	37 ± 35
$(\alpha_{az} - \alpha_{gz}) \cdot 10^{24} \text{ b}$	6 ± 4	15 ± 6	35 ± 6	19 ± 16	42 ± 28	172 ± 35
$ \mu_a - \mu_g \cdot 10^{18} \text{ b}$	$0 \pm 0,4$	$0 \pm 0,3$	$0 \pm 0,4$	$0 \pm 0,3$	$0 \pm 1,3$	$0 \pm 1,2$

	Tetraphenyldecapentaen (VII)			Tetraphenyltetradecaheptaen (VIII)				Crocetindimethylester (IX)
Lösungsmittel ^a	CH	Dk—MCH	Dk—MCH	Dk—MCH	Dk—MCH	Dk—MCH	Dk—MCH	CH
T [K]	298,1	298,1	121	298,1	230	196	121	298,1
$D \cdot 10^{10}$	$-1,2 \pm 0,8$	$-1,2 \pm 0,4$	-2 ± 1	-4 ± 1	-4 ± 1	-4 ± 1	-3 ± 1	$-0,3 \pm 0,8$
$E \cdot 10^{10}$	26 ± 5	28 ± 6	-4 ± 8	41 ± 5	59 ± 13	72 ± 13	-12 ± 3	56 ± 5
$F \cdot 10^{24}$	289 ± 18	340 ± 35	345 ± 15	524 ± 27	575 ± 26	555 ± 26	640 ± 40	403 ± 18
$(F + G) \cdot 10^{24}$	794 ± 74	940 ± 90	1000 ± 70	1550 ± 90	1680 ± 80	1660 ± 80	1880 ± 140	1160 ± 70
$H \cdot 10^{36}$	7 ± 2	8 ± 3	7 ± 1	11 ± 2	12 ± 1	11 ± 2	$10,7 \pm 0,6$	$7,6 \pm 1,5$
$(H + I) \cdot 10^{36}$	16 ± 8	24 ± 9	21 ± 4	31 ± 5	35 ± 4	44 ± 10	31 ± 3	21 ± 6
$a_x/a_y/a_z$	5,0/8,9/13,4	5,0/8,9/13,4	5,0/8,9/13,4	5,0/8,9/16,3	5,0/8,9/16,3	5,0/8,9/16,3	5,0/8,9/16,3	5,9/5,9/14,1
f_e^2	1,44	1,47	1,57	1,47	1,51	1,54	1,55	1,44
f_{ex}^2	1,90	1,96	2,22	2,02	2,10	2,22	2,34	1,62
f_{ey}^2	1,36	1,38	1,46	1,39	1,44	1,46	1,49	1,62
f_{ez}^2	1,19	1,21	1,25	1,17	1,19	1,19	1,12	1,17
f_{ex}^2	1,63	1,67	1,85	1,70	1,77	1,84	1,91	1,62
$S^{(1)} \cdot 10^{10}$	$-0,8 \pm 0,5$	$-0,8 \pm 0,3$	$-1,3 \pm 0,6$	$-2,7 \pm 0,7$	$-2,7 \pm 0,7$	$-2,6 \pm 0,7$	$-1,9 \pm 0,6$	—
$S^{(2)} \cdot 10^{10}$	—	—	$-1,6 \pm 2$	—	—	—	$-4 \pm 0,8$	—
$[3\tilde{m}^{L\ddot{o}s} f_e^2 \alpha_g^{L\ddot{o}s} m - \text{Sp}(f_e^2 \alpha_g)] \cdot 10^{24}$	119 ± 36	128 ± 35	—	211 ± 23	218 ± 42	222 ± 35	—	462 ± 80
$\text{Sp}\{f_e^2(\alpha_a - \alpha_g)\} \cdot 10^{24}$	537 ± 33	626 ± 65	628 ± 28	985 ± 50	1074 ± 48	1034 ± 48	1180 ± 74	756 ± 34
$\tilde{m}^{L\ddot{o}s} f_e^2(\alpha_a - \alpha_g) m^{L\ddot{o}s} \cdot 10^{24}$	492 ± 45	577 ± 55	610 ± 43	974 ± 55	1043 ± 49	1028 ± 49	1160 ± 85	725 ± 44
$(\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) f_e^2(\mu_a - \mu_g) \cdot 10^{36}$	$6,3 \pm 1,8$	$7,2 \pm 2,7$	$6,1 \pm 0,9$	$10 \pm 1,8$	$11 \pm 0,9$	$10,9 \pm 1,8$	$9,5 \pm 0,5$	$6,9 \pm 1,4$
$[\tilde{m}^{L\ddot{o}s} f_e(\mu_a - \mu_g)]^2 \cdot 10^{36}$	$4,8 \pm 2,0$	$7,1 \pm 2,7$	$6,1 \pm 0,9$	$9,4 \pm 2,1$	$10,5 \pm 1,2$	$13,2 \pm 3$	$9,2 \pm 0,9$	$6,3 \pm 1,8$
$(\alpha_{gx} + \alpha_{gy}) \cdot 10^{24} \text{ b}$	134 ± 13	153 ± 10	—	175 ± 18	171 ± 19	169 ± 18	—	44 ± 26
$\alpha_{gz} \cdot 10^{24} \text{ b}$	142 ± 11	145 ± 13	—	218 ± 14	222 ± 19	223 ± 17	—	227 ± 25
$(\alpha_{ax} + \alpha_{ay} - \alpha_{gx} - \alpha_{gy}) \cdot 10^{24} \text{ b}$	28 ± 35	29 ± 52	—	7 ± 46	18 ± 40	3 ± 38	—	31 ± 56
$(\alpha_{az} - \alpha_{gz}) \cdot 10^{24} \text{ b}$	410 ± 38	478 ± 46	490 ± 35	834 ± 48	885 ± 42	865 ± 44	966 ± 71	620 ± 38
$ \mu_a - \mu_g \cdot 10^{18} \text{ b}$	$2,1 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,25$	$2,7 \pm 0,12$	$2,6 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,08$	$2,4 \pm 0,3$

^a CH = Cyclohexan (bei $T = 298,1$ K: $\varepsilon_{DK} = 2,015$; $n^2 = 2,027$);

Hp = n-Heptan (bei $T = 298,1$ K: $\varepsilon_{DK} = 1,919$; $n^2 = 1,919$);

Dk—MCH = Dekalin-Methylcyclohexan (Volumenverhältnis 1 : 1)

(bei $T = 298,1$ K: $\varepsilon_{DK} = n^2 = 2,1$; bei $T = 230$ K: $\varepsilon_{DK} = n^2 = 2,25$;

bei $T = 196$ K: $\varepsilon_{DK} = n^2 = 2,4$; bei $T = 121$ K (glasig eingefrorene Lösung): $\varepsilon_{DK} = n^2 = 2,6$).

^b Ellipsoidnäherung

Tab. 3. Polarisierbarkeiten und Dipolmomente im Grundzustand und im ersten

		$\text{Sp } \alpha_g \cdot 10^{24}$		$(\alpha_{gx} + \alpha_{gy}) \cdot 10^{24}$		$\alpha_{gz} \cdot 10^{24}$	
		K	E	K	E	K	E
Anthracen	(I)	91 ± 2	94 ± 2	61 ± 3	60 ± 3	30 ± 3	31 ± 3
Tetracen	(II)	121 ± 9	121 ± 9	85 ± 7	84 ± 3	36 ± 5	37 ± 6
Perylen	(III)	129 ± 19	129 ± 10	78 ± 7	72 ± 9	50 ± 5	58 ± 6
Bianthryl	(IV)	168 ± 9	168 ± 9	122 ± 12	122 ± 12	46 ± 12	46 ± 12
Tetraphenyläthylen	(V)	150 ± 18	151 ± 18	94 ± 12	90 ± 15	56 ± 7	60 ± 8
Tetraphenylhexatrien	(VI)	201 ± 15	201 ± 15	122 ± 11	110 ± 12	81 ± 6	92 ± 8
Tetraphenyldecapentaen	(VII)	273 ± 16	277 ± 15	154 ± 10	134 ± 15	120 ± 9	143 ± 12
Tetraphenyltetradecaheptaen	(VIII)	384 ± 18	393 ± 25	208 ± 19	174 ± 22	176 ± 14	221 ± 17
Croceindimethylester	(IX)	252 ± 30	270 ± 36	64 ± 27	44 ± 26	188 ± 21	227 ± 25

Für Bianthryl (IV) sind die Polarisierbarkeiten im Grundzustand näherungsweise doppelt so groß wie in Anthracen (I) und die Änderungen der Polarisierbarkeiten beim Übergang in den ersten angeregten Singulettzustand näherungsweise die gleichen wie in Anthracen (I). Demnach können Polarisierbarkeitseffekte nicht für die von LIPPERT und SCHNEIDER^{25,30} beobachtete anomale Lösungsmittelabhängigkeit der Lage und Form der Fluoreszenzbande von Bianthryl verantwortlich sein.

b) Tetraphenylpolyene

In der Abb. 3 sind die Absorptionsspektren der Tetraphenylpolyene V–VIII im Bereich kleiner Wellenzahlen dargestellt. Die für die Auswertung der elektrooptischen Absorptionsmessungen verwendeten Wellenzahlenbereiche sind durch waagrechte Striche veranschaulicht. In diesen Bereichen besitzt die Absorptionsbande eine einheitliche Übergangsmomentrichtung, was aus den Ergebnissen

der elektrooptischen Absorptionsmessungen gefolgert werden kann.

Unter der Annahme der Symmetrie der Punktgruppe C_{2h} für die Polyene sollte das permanente elektrische Dipolmoment der Moleküle sowohl im Grund- als auch im Anregungszustand Null, sein. Die mit den Verbindungen VI und VII ausgeführten dielektrischen Messungen ergeben für die Moleküle im Grundzustand ein Dipolmoment Null allerdings mit einer relativ großen Unsicherheit. Durch Vergleich der in Tab. 2 aufgeführten Ergebnisse der elektrooptischen Absorptionsmessungen in flüssigen Lösungen und in glasig eingefrorenen Lösungen kann abgeschätzt werden, daß für das Molekül VII $\mu_g < 0,4 \cdot 10^{-18}$ und für das Molekül VIII $\mu_g < 0,3 \cdot 10^{-18}$ ist. Demnach sind die permanenten Dipolmomente der Tetraphenylpolyene V bis VIII im Grundzustand so klein, daß in den Gln. (6) bis (11) alle von μ abhängigen Glieder Null gesetzt werden können. Würde das permanente Dipolmoment dieser Moleküle im Anregungszustand

Tab. 4. Änderungen der Polarisierbarkeiten und der Dipolmomente beim Elektronenanregungsprozeß $S_0 \rightarrow S_1$ [ermittelt in Kugelnäherung (K) und in Ellipsoidnäherung (E)]

		$\text{Sp}(\alpha_a - \alpha_g) \cdot 10^{24}$		$(\alpha_{ax} + \alpha_{ay} - \alpha_{gx} - \alpha_{gy}) \cdot 10^{24}$		$(\alpha_{az} - \alpha_{gz}) \cdot 10^{24}$		$ \mu_a - \mu_g \cdot 10^{18}$	
		K	E	K	E	K	E	K	E
Anthracen	(I)	50 ± 3	47 ± 8	43 ± 7	40 ± 4	6 ± 4	6 ± 4	0 ± 0,4	0 ± 0,4
Tetracen	(II)	79 ± 4	74 ± 13	64 ± 7	59 ± 6	15 ± 6	15 ± 6	0 ± 0,3	0 ± 0,3
Perylen	(III)	51 ± 4	52 ± 11	21 ± 7	17 ± 5	30 ± 5	35 ± 6	0 ± 0,4	0 ± 0,4
Bianthryl	(IV)	50 ± 7	48 ± 31	30 ± 16	29 ± 26	19 ± 26	19 ± 16	0 ± 0,3	0 ± 0,3
Tetraphenyläthylen	(V)	120 ± 19	115 ± 53	80 ± 32	74 ± 31	39 ± 20	42 ± 28	0 ± 1,3	0 ± 1,3
Tetraphenylhexatrien	(VI)	196 ± 25	209 ± 65	46 ± 39	37 ± 34	150 ± 30	172 ± 35	0 ± 1,2	0 ± 1,2
Tetraphenyldecapentaen	(VII)	426 ± 30	473 ± 80	42 ± 59	31 ± 70	274 ± 33	459 ± 40	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1
Tetraphenyltetradecaheptaen	(VIII)	702 ± 33	870 ± 90	24 ± 50	9 ± 70	691 ± 45	861 ± 57	2,5 ± 0,1	2,9 ± 0,1
Croceindimethylester	(IX)	531 ± 24	651 ± 67	29 ± 39	31 ± 56	502 ± 30	620 ± 38	2,2 ± 0,3	2,4 ± 0,3

angeregten Singulettzustand [ermittelt in Kugelnäherung (K) und in Ellipsoidnäherung (E)].

$\text{Sp } \alpha_a \cdot 10^{24}$		$(\alpha_{ax} + \alpha_{ay}) \cdot 10^{24}$		$\alpha_{az} \cdot 10^{24}$		$\mu_g \cdot 10^{18}$		$\mu_a \cdot 10^{18}$	
K	E	K	E	K	E	E		E	
141 ± 3	137 ± 12	104 ± 9	100 ± 9	36 ± 6	37 ± 6	0 ± 0,7		0 ± 0,8	
199 ± 10	195 ± 16	149 ± 10	143 ± 10	51 ± 8	52 ± 8	0 ± 0,7		0 ± 0,8	
180 ± 15	181 ± 15	99 ± 10	89 ± 10	80 ± 7	92 ± 8	0 ± 0,7		0 ± 0,8	
218 ± 11	218 ± 11	153 ± 21	153 ± 21	65 ± 29	65 ± 20	0 ± 0,7		0 ± 0,8	
270 ± 26	266 ± 56	174 ± 34	164 ± 23	95 ± 27	102 ± 29	0 ± 1,0		0 ± 1,6	
399 ± 29	410 ± 67	168 ± 41	147 ± 36	231 ± 31	263 ± 38	0 ± 1,1		0 ± 1,6	
680 ± 31	750 ± 81	196 ± 47	163 ± 38	485 ± 32	593 ± 41	0 ± 0,4		2,2 ± 0,5	
1097 ± 40	1263 ± 93	232 ± 51	181 ± 73	849 ± 38	1095 ± 59	0 ± 0,3		2,9 ± 0,4	
783 ± 39	922 ± 76	93 ± 45	75 ± 61	690 ± 37	847 ± 45	2,4 ± 0,4		3,4 ± 0,4	

ebenfalls Null sein, dann müßte bei elektrooptischen Absorptionsmessungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel, in welchen die Fluktuationseffekte verschwinden $[(F_A)_i^2 = 0]$, genau wie im Fall der aromatischen Kohlenwasserstoffe $H = I = C = 0$ sein und für die Darstellungen von $L(\tilde{\nu}_a, \chi)$ in Abhängigkeit von

$$\left(\frac{d \ln \varepsilon^{\text{LÖS}} / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}$$

nach Gl. (2) müßten Gerade resultieren. Dies ist bei Tetraphenyläthylen (V) und Tetraphenylhexatrien (VI) innerhalb der Meßgenauigkeit tatsächlich der Fall, nicht mehr aber bei Tetraphenyldecapentaen (VII) und Tetraphenyltetradeceptaen (VIII), was z.B. aus der Darstellung für VII in Abb. 4 ersichtlich ist. Dementsprechend sind die aus den experimentellen Daten nach Gl. (2) und Gl. (5) mittels einer Ausgleichsrechnung bestimmten Werte C , H und I endlich (vgl. Tab. 2). Bei einer Darstellung von

$$L(\tilde{\nu}_a, \chi) - \frac{1}{30 \hbar^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \varepsilon^{\text{LÖS}} / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}^2 + \left(\frac{d^2 \ln \varepsilon^{\text{LÖS}} / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} \right] C(\chi)$$

in Abhängigkeit von

$$\left(\frac{d \ln \varepsilon^{\text{LÖS}} / \tilde{\nu}}{d \tilde{\nu}} \right)_{\tilde{\nu}_a}$$

resultieren wieder Geraden, was nach Gl. (2) zu erwarten ist, und die Streuung der Meßpunkte ist kleiner als $0,3 \cdot 10^{-10}$. Als Beispiel sind die Ergebnisse für VII in der Abb. 5 dargestellt.

Aus den in Tab. 2 aufgeführten Werten H kann nach Gl. (10) der Wert von $(\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) f_e^2 (\mu_a - \mu_g)$ und daraus der Betrag $|\mu_a - \mu_g|$ berechnet werden, der mit dem Betrag μ_a des permanenten Dipolmoments im Anregungszustand übereinstimmen soll. Für die Moleküle V und VI ist $|\mu_a - \mu_g|$

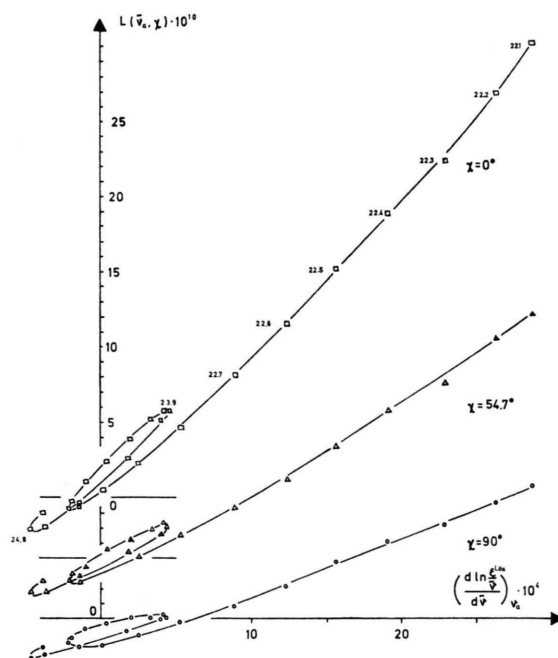


Abb. 4. Darstellung von $L(\tilde{\nu}_a, \chi)$ in Abhängigkeit von $[(d \ln \varepsilon^{\text{LÖS}} / \tilde{\nu}) / d \tilde{\nu}]_{\tilde{\nu}_a}$ für Tetraphenyldecapentaen (VII) in Cyclohexan bei $T = 298,1 \text{ K}$. \square : $\chi = 0^\circ$; \triangle : $\chi = 54,7^\circ$; \circ : $\chi = 90^\circ$. Der Maßstab auf der Ordinate ist um jeweils $4 \cdot 10^{-10}$ Einheiten verschoben. Die Zahlen an den Meßpunkten bedeuten die zugehörigen Wellenzahlen in 1000 cm^{-1} .

innerhalb der Meßgenauigkeit Null, für VII und VIII aber endlich (vgl. Tab. 2). Aus den Werten $(I + H)$ wird $[\tilde{m}^{\text{LÖS}} f_e (\mu_a - \mu_g)]^2$ erhalten. Der Wert dieser Größe ist für die Moleküle VII und VIII innerhalb der Meßgenauigkeit der gleiche wie von $(\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) f_e' (\mu_a - \mu_g)$. Demnach ist das Dipolmoment μ_a mindestens näherungsweise parallel zur Richtung $\tilde{m}^{\text{LÖS}}$ des Übergangsmoments der Elektronenbande des gelösten Moleküls. Nach Absorptionsmessungen von Lösungen in gestreckten Folien ist das Übergangsmoment mindestens

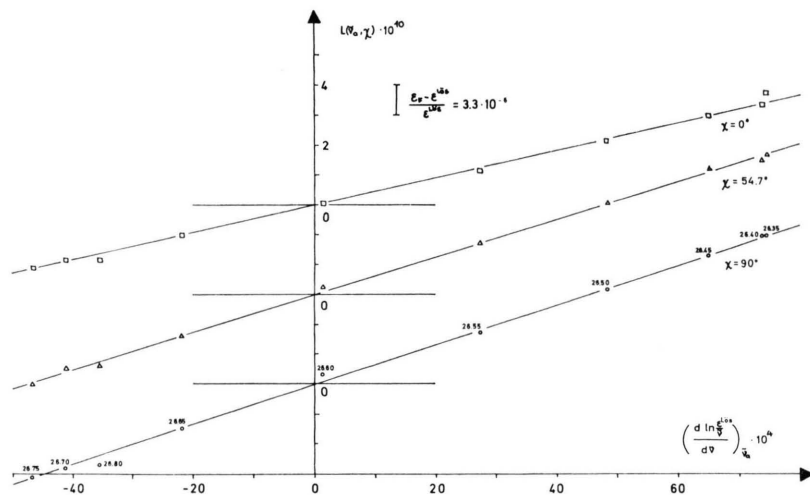


Abb. 2

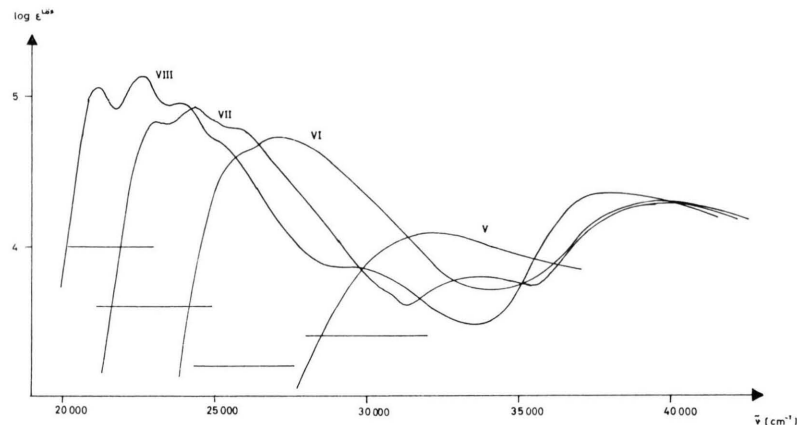


Abb. 3

Abb. 2. Darstellung von $L(\tilde{\nu}_a, \chi)$ in Abhängigkeit von $[(d \ln \epsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu})/d\tilde{\nu}]_{\tilde{\nu}_a}$ für Anthracen (I) in Cyclohexan bei $T = 298,1$ K. \square : $\chi = 0^\circ$; \triangle : $\chi = 54,7^\circ$; \circ : $\chi = 90^\circ$. Der Maßstab auf der Ordinate ist um jeweils $3 \cdot 10^{-10}$ Einheiten verschoben. Die Zahlen an den Meßpunkten bedeuten die zugehörigen Wellenzahlen in 1000 cm^{-1} .

Abb. 3. Absorptionsspektren von Tetraphenyläthylen (V), Tetraphenylhexatrien (VI), Tetraphenyldecapentaen (VII) und Tetraphenyltetradecaheptaen (VIII) in Cyclohexan bei $T = 298,1$ K. Die waagrechten Striche geben den Auswertungsbereich der elektrooptischen Absorptionsmessungen an.

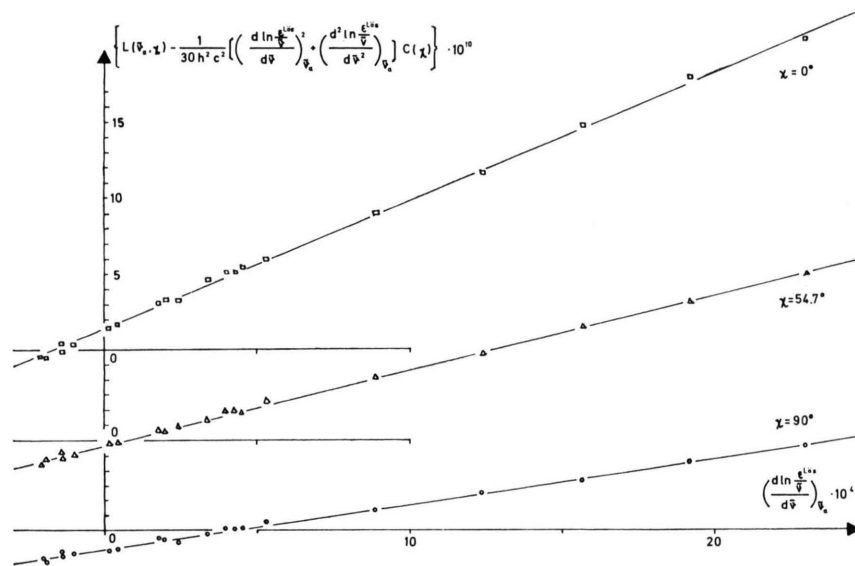


Abb. 5

Abb. 5. Darstellung von

$$L(\tilde{\nu}_a, \chi) - \frac{1}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \epsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \right)^2_{\tilde{\nu}_a} + \left(\frac{d^2 \ln \epsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} \right] C(\chi)$$

in Abhängigkeit von $[(d \ln \epsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu})/d\tilde{\nu}]_{\tilde{\nu}_a}$ für Tetraphenyldecapentaen (VII) in Cyclohexan bei $T = 298,1$ K. \square : $\chi = 0^\circ$; \triangle : $\chi = 54,7^\circ$; \circ : $\chi = 90^\circ$. Der Maßstab auf der Ordinate ist um jeweils $6 \cdot 10^{-10}$ Einheiten verschoben.

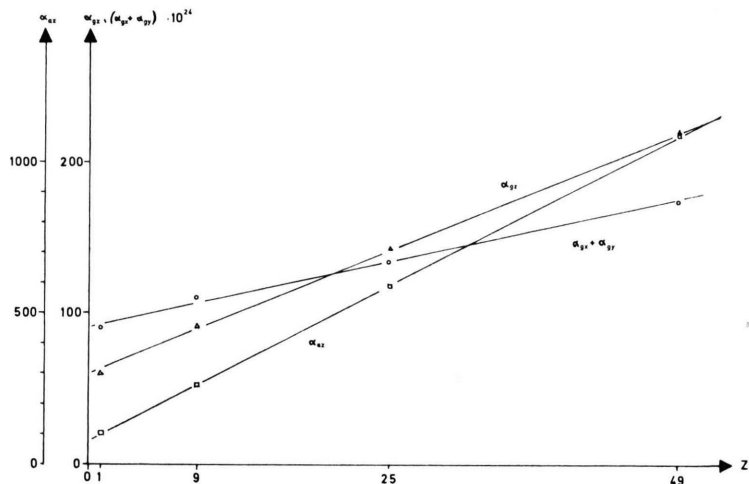


Abb. 6

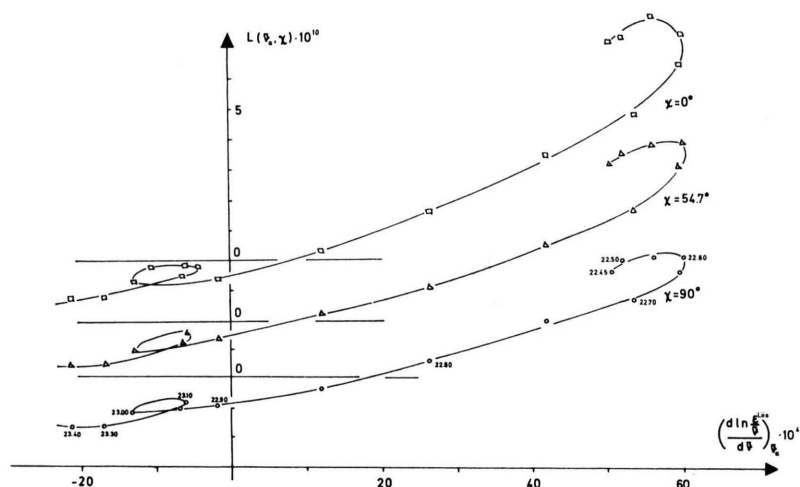
Abb. 6. Darstellung der Komponenten α_{gz} und α_{az} und der Summe ($\alpha_{gz} + \alpha_{gy}$) der Polarisierbarkeitstensoren der Tetraphenylpolyene V bis VIII in Abhängigkeit vom Quadrat der Anzahl Z der Doppelbindungen in der Polymerkette.

Abb. 9. Darstellung von $L(\nu_a, \chi)$ in Abhängigkeit von $[(d \ln \epsilon^{L\delta s}/\tilde{\nu})/d\tilde{\nu}]_{\tilde{\nu}_a}$ für Perylen (III) in Dioxan bei $T = 298,1$ K. \square : $\chi = 0^\circ$; \triangle : $\chi = 54,7^\circ$; \circ : $\chi = 90^\circ$. Der Maßstab auf der Ordinate ist um jeweils $2 \cdot 10^{-10}$ Einheiten verschoben. Die Zahlen an den Meßpunkten bedeuten die zugehörigen Wellenzahlen in 1000 cm^{-1} .

Abb. 10. Darstellung von

$$L(\tilde{\nu}_a, \chi) - \frac{1}{30h^2c^2} \left[\left(\frac{d \ln \epsilon^{L\delta s}/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \right)^2_{\tilde{\nu}_a} + \left(\frac{d^2 \ln \epsilon^{L\delta s}/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} \right] C(\chi)$$

in Abhängigkeit von $[(d \ln \epsilon^{L\delta s}/\tilde{\nu})/d\tilde{\nu}]_{\tilde{\nu}_a}$ für Perylen (III) in Dioxan bei $T = 298,1$ K. \square : $\chi = 0^\circ$; \triangle : $\chi = 54,7^\circ$; \circ : $\chi = 90^\circ$. Der Maßstab auf der Ordinate ist um jeweils $3 \cdot 10^{-10}$ Einheiten verschoben.



näherungsweise parallel zur Kettenrichtung der Polyene (z -Achse). Demnach besitzen die Polyene VII und VIII im ersten Singulettanregungszustand ein permanentes elektrisches Dipolmoment, das näherungsweise parallel zur z -Achse liegt. Die Konfiguration der gelösten Moleküle kann daher weder der Symmetrie der Punktgruppe C_{2h} noch der Punktgruppe C_2 entsprechen. Die Moleküle müssen eine gewisse Unsymmetrie in der Längsrichtung aufweisen; dann kann das Dipolmoment im Anregungszustand z. B. mittels eines „Molecules-in-Molecules“-Modells³⁵ durch Ladungstransferzustände mit unsymmetrischer Koeffizientenverteilung erklärt werden.

Die in der Tab. 2 aufgeführten Werte von D sind für die Verbindungen V und VI innerhalb der Meßgenauigkeit Null, für VII und VIII dagegen endlich. Daher kann bei V und VI für die weitere Auswertung $S^{(1)} = S^{(2)} = 0$ angenommen werden. Die Verbindungen VII und VIII wurden auch in glasig eingefrorenen Lösungen vermessen, in welchen alle Umorientierungseffekte im elektrischen Feld verschwinden, also in den Gln. (6) bis (11) formal $\beta = 0$ gesetzt werden muß. Unter diesen Meßbedingungen können aus D und E die Werte von $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ getrennt ermittelt werden. Die Resultate sind in der Tab. 2 aufgeführt. Für die Polyene VII und VIII sind die Größen $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$, durch welche die elektrische Feldabhängigkeit des Übergangsmoments in zweiter Ordnung beschrieben wird, negativ. Demnach nimmt die Intensität der Elektronenbande mit zunehmender elektrischer Feldstärke ab, was eine der Ursachen für die beobachtete Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität der Absorptionsbanden von Polyenen sein kann³⁶.

Weiterhin folgen aus E und den aus refraktometrischen Messungen erhaltenen Werten von $\text{Sp}(\mathbf{f}'_e \alpha_g)$ bzw. $\bar{\alpha}_g$ die Komponenten $(\alpha_{gx} + \alpha_{gy})$ und α_{gz} der Polarisierbarkeitstensoren, die in der Tab. 3 aufgeführt sind. Bei dem Molekül V führt die Kugelnäherung und die Ellipsoidnäherung zu praktisch gleichen Ergebnissen, bei den Molekülen VI bis VIII macht sich die Abweichung der Ergebnisse beider Näherungsmethoden zunehmend stark bemerkbar.

Die Werte von F und G ermöglichen, wie vorher beschrieben, die Ermittlung der Komponenten $(\alpha_{ax} + \alpha_{ay})$ und α_{az} der Polarisierbarkeiten im ersten angeregten Singulettzustand. Für das Molekül V

stimmen die nach der Kugelnäherung erhaltenen Ergebnisse mit den nach der Ellipsoidnäherung erhaltenen Ergebnissen überein, bei den Molekülen VI bis VIII werden die Abweichungen der beiden Näherungsverfahren recht groß, z. B. für α_{az} im Molekül VIII etwa 25%. Demnach unterscheiden sich die nach beiden Näherungsmethoden errechneten Ergebnisse für Moleküle mit größeren Achsenverhältnissen (etwa 3) und größerer Anisotropie der Polarisierbarkeit deutlich. Jedoch sind die Abweichungen noch so klein, daß die Signifikanz der Ergebnisse durch die Unsicherheit des der Auswertung zugrundeliegenden Modells nicht wesentlich beeinflußt wird. Es kann daher erwartet werden, daß die wirklichen Molekülkonstanten nicht allzu weit von den mittels der Ellipsoidnäherung berechneten Werten verschieden sind.

Die in der Tab. 4 aufgeführten Werte von $(\alpha_{ax} + \alpha_{ay} - \alpha_{gx} - \alpha_{gy})$ und von $(\alpha_{az} - \alpha_{gz})$ zeigen, daß die Polarisierbarkeiten der Tetraphenylpolyene VI bis VIII sich senkrecht zur Kettenrichtung beim Anregungsprozeß in den ersten Singulettzustand nur sehr wenig ändern, die Polarisierbarkeiten in Kettenrichtung (z -Achse) dagegen sehr stark zunehmen, und zwar bei VI um etwa 190%, bei VII um etwa 320% und bei VIII um etwa 400%.

Für die Tetraphenylpolyene V bis VIII sind die Komponenten α_{gz} und α_{az} der Polarisierbarkeiten im Grund- und im Anregungszustand in sehr guter Näherung lineare Funktionen des Quadrats der Anzahl Z der Doppelbindungen der Polyenkette, was in der Abb. 6 veranschaulicht ist. Eine stärker als lineare Zunahme mit der Anzahl der Doppelbindungen dürften auch die Summen $(\alpha_{gx} + \alpha_{gy})$ aufweisen; eine quadratische Abhängigkeit ist möglich, aufgrund der gegebenen Meßfehler aber nicht mit Sicherheit bestimmbar.

Zur Absicherung der Ergebnisse wurden die Tetraphenylpolyene VII und VIII mehrfach unabhängig, und zwar in verschiedenen aliphatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln, bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Apparaturen vermessen. In der Tab. 2 sind für einige Größen die aus unabhängigen elektrooptischen Absorptionsmessungen bestimmten Werte aufgeführt. Es zeigt sich, daß die Werte für $(\alpha_{gx} + \alpha_{gy})$, α_{gz} und $|\mu_a - \mu_g|$ sowohl für VII als auch für VIII praktisch zusammenfallen. Etwas

³⁵ J. H. MERZ, P. A. STRAUB u. E. HEILBRONNER, *Chimia* **19**, 302 [1965].

³⁶ F. FEICHTMAYR, E. HEILBRONNER, A. NÜRRENBACH, H. POMMER u. J. SCHLAG, *Tetrahedron* **25**, 5383 [1969].

größer aber immer noch im Fehlerbereich sind die Streuungen der Werte für $(\alpha_{ax} + \alpha_{ay} - \alpha_{gx} - \alpha_{gy})$ und von $(\alpha_{az} - \alpha_{gz})$.

Über die Polarisierbarkeiten von Polyenen gibt es einige einfache Modellrechnungen³⁷⁻⁴¹; die angegebenen Zahlenwerte sind teils kleiner und teils größer als die experimentellen Werte unter Berücksichtigung der Beiträge der Phenylgruppen. Die berechneten Polarisierbarkeiten beziehen sich wesentlich auf den sogenannten π -Elektronenanteil, experimentell dagegen werden die gesamten Polarisierbarkeiten der freien Moleküle bestimmt, so daß die verschiedenen Werte nicht direkt verglichen werden können.

c) Crocetindimethylester

In der Abb. 7 ist das Absorptionsspektrum von Crocetindimethylester (IX) im Bereich kleiner Wellenzahlen dargestellt. Der für die Auswertung

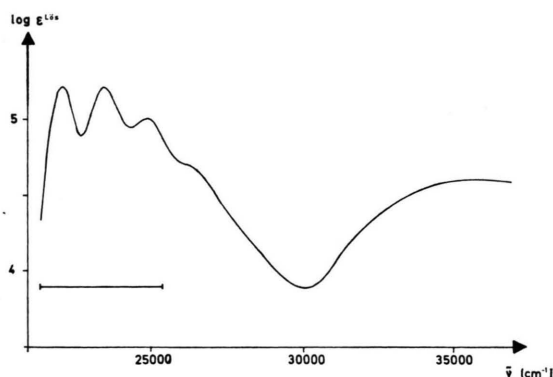


Abb. 7. Absorptionsspektrum von Crocetindimethylester (IX) in Cyclohexan bei $T = 298,1$ K. Der waagrechte Strich gibt den Auswertungsbereich der elektrooptischen Absorptionsmessungen an.

der elektrooptischen Absorptionsmessungen verwendete Wellenzahlbereich ist durch einen waagrecht gestrichelten Bereich veranschaulicht. Nach den Ergebnissen der elektrooptischen Absorptionsmessungen besitzt die Absorptionsbande in diesem Bereich eine einheitliche Übergangsmomentrichtung, die nach Absorptionsmessungen in gestreckten Folien näherungsweise parallel zur Kettenrichtung (z -Achse) liegt.

Elektrooptische Absorptionsmessungen an Crocetindimethylester wurden von LABHART²⁻⁴ schon

wiederholt durchgeführt. Aufgrund der Meßresultate wurde auf eine verschwindende Änderung $\Delta\mu$ des Dipolmoments beim Anregungsprozeß geschlossen und zur Auswertung der Resultate angenommen, daß auch das Dipolmoment im Grundzustand Null sei. Die Ergebnisse dielektrischer und refraktometrischer Messungen, die in der Tab. 1 aufgeführt sind, ergeben jedoch ein endliches Dipolmoment im Grundzustand, so daß die von der Größe μ abhängigen Glieder in den Gln. (6) bis (11) bei der Auswertung der elektrooptischen Absorptionsmessungen nicht vernachlässigt werden können. Im Falle einer verschwindenden Änderung $\Delta\mu$ des Dipolmoments beim Anregungsprozeß müßte bei Verwendung aliphatischer Kohlenwasserstoffe

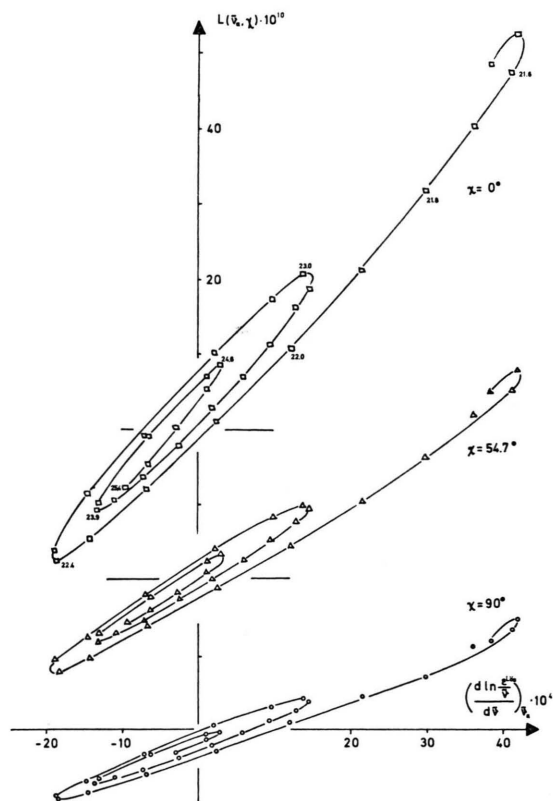


Abb. 8. Darstellung von $L(\bar{\nu}_a, \chi)$ in Abhängigkeit von $[(d \ln \epsilon''/\bar{\nu})/d\bar{\nu}]_{\bar{\nu}_a}$ für Crocetindimethylester (IX) in Cyclohexan bei $T = 298,1$ K. \square : $\chi = 0^\circ$; \triangle : $\chi = 54,7^\circ$; \circ : $\chi = 90^\circ$. Der Maßstab auf der Ordinate ist jeweils um $20 \cdot 10^{-10}$ Einheiten verschoben. Die Zahlen an den Meßpunkten bedeuten die zugehörigen Wellenzahlen in 1000 cm^{-1} .

³⁷ P. L. DAVIES, Trans. Faraday Soc. **48**, 789 [1952].

³⁸ J. H. GIBBS, Phys. Rev. **94**, 292 [1954].

³⁹ H. LABHART, Helv. Chim. Acta **44**, 447 [1961].

⁴⁰ T. MURAI, Progr. Theor. Phys. **27**, 899 [1962].

⁴¹ S. AONO u. Y. SUZUKI, J. Coll. Arts and Sciences, Chiba Univ. **4**, 421 [1966].

als Lösungsmittel $[(\overline{F_A^2}) = 0] H = I = C = 0$ sein und für die Darstellungen von $L(\tilde{\nu}_a, \chi)$ in Abhängigkeit von $[(d \ln \varepsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu})/d\tilde{\nu}]_{\tilde{\nu}_a}$ nach Gl. (2) müßten Geraden resultieren. Die Abb. 8 zeigt, daß dies nicht der Fall ist; die Schleifenbildung wird durch die endlichen Werte von H und I verursacht. Bei einer geringen Meßgenauigkeit können die Streuungen der Meßpunkte so groß werden, daß im Mittel eine Gerade vorgetäuscht werden kann.

Die mittels einer Ausgleichsrechnung bestimmten Werte von D bis I sind in der Tab. 2 aufgeführt. Auch bei diesem Molekül gibt eine Darstellung von

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

in Abhängigkeit von $[(d \ln \varepsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu})/d\tilde{\nu}]_{\tilde{\nu}_a}$ nach Gl. (2) Geraden mit einer Streuung der Meßpunkte kleiner als $1 \cdot 10^{-10}$. Aus H und I folgen die ebenfalls in Tab. 2 angegebenen Werte von $(\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) f_e^2(\mu_a - \mu_g)$ und $[\tilde{m}^{\text{Lös}} f_e(\mu_a - \mu_g)^2]$, die innerhalb der Fehler übereinstimmen. Demnach ist die Dipolmomentänderung $(\mu_a - \mu_g)$ näherungsweise parallel zum Übergangsmoment, also zur z -Achse.

Aus E folgt, daß das Dipolmoment μ_g im Grundzustand nicht parallel zur z -Achse liegen kann. Wird angenommen, daß μ_g senkrecht zur Kettenrichtung des Moleküls liegt, das Molekül also näherungsweise die Symmetrie der Punktgruppe C_2 besitzt, dann resultieren aus E und $\text{Sp}(f_e' \alpha_g)$, erhalten aus refraktometrischen Messungen, die in der Tab. 3 aufgeführten Werte für $(\alpha_{gx} + \alpha_{gy})$ und α_{gz} . Sollte der Winkel zwischen dem Dipolmoment μ_g und der z -Achse kleiner als 90° sein, dann würden der Wert von $(\alpha_{gx} + \alpha_{gy})$ größer und der Wert von α_{gz} kleiner sein als die in der Tab. 2 angegebenen Werte, also die Anisotropie der Polarisierbarkeit weniger ausgeprägt sein.

Aus den Werten von F und G folgen, wenn μ_g senkrecht zur Kettenrichtung angenommen wird, die Werte von

$$\text{Sp}\{f_e^2(\alpha_a - \alpha_g)\} \quad \text{und} \quad \tilde{m}^{\text{Lös}} f_e^2(\alpha_a - \alpha_g) m^{\text{Lös}}$$

(Tab. 2) und daraus die in den Tabn. 3 und 4 aufgeführten Änderungen $(\alpha_{ax} + \alpha_{ay} - \alpha_{gx} - \alpha_{gy})$ und $(\alpha_{az} - \alpha_{gz})$ der Polarisierbarkeit beim Anregungsprozeß und die Komponenten $(\alpha_{ax} + \alpha_{ay})$ und α_{az} der Polarisierbarkeit im ersten angeregten Singulettzustand. Die Änderung der Polarisierbarkeit ist wie bei den Tetraphenylpolyenen senkrecht zur Ketten-

richtung nur klein, in der Kettenrichtung dagegen sehr groß. Wegen der ungenauen Kenntnis der Richtung des Dipolmoments μ_g im Grundzustand sind aber alle Zahlenwerte für Crocetindimethylester mit einer zusätzlichen Unsicherheit behaftet.

3. Elektrooptische Absorptionsmessungen in Dioxan, Benzol und polaren Lösungsmitteln

Die Ergebnisse der elektrooptischen Absorptionsmessungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen können vollständig unter Verwendung der älteren theoretischen Modelle^{6,7,8} beschrieben werden, insbesondere hängen für die aromatischen Kohlenwasserstoffe I bis IV die Werte von $L(\tilde{\nu}_a, \chi)$ linear von der Steigung $[(d \ln \varepsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu})/d\tilde{\nu}]_{\tilde{\nu}_a}$ der Absorptionsbande ab (vgl. Abb. 2). Dagegen zeigen die gleichen Darstellungen der Ergebnisse von Messungen in Dioxan, Benzol oder in polaren Lösungsmitteln einen deutlich gekrümmten Verlauf, was am Beispiel Perylen (III) in Dioxan in der Abb. 9 veranschaulicht ist. Die Erweiterung der Theorie⁹ zeigte, daß diese Effekte durch die Fluktuation des Reaktionsfeldes verursacht sein können. Als Folge eines endlichen quadratischen Mittelwertes $(\overline{F_A})_i^2$ der Fluktuation des Reaktionsfeldes werden die Größen H und I nach den Gln. (10) und (11) auch für den Fall $\mu_g = \mu_a = 0$ nicht verschwinden, so daß wegen des endlichen Werts von $C(\chi)$ die Größe $L(\nu_a, \chi)$ nach Gl. (2) auch von der Krümmung der Absorptionsbande abhängig ist. Dementsprechend können aus den experimentellen Daten nach Gl. (2) bis (5) mittels einer Ausgleichsrechnung nicht nur die Werte von D , E , F und G , sondern auch endliche Werte von H und I bestimmt werden. Bei einer Darstellung von

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

in Abhängigkeit von $[(d \ln \varepsilon^{\text{Lös}}/\tilde{\nu})/d\tilde{\nu}]_{\tilde{\nu}_a}$ resultieren wieder Geraden mit einer Streuung der Meßpunkte kleiner als $0,3 \cdot 10^{-10}$; ein Beispiel ist in der Abb. 10 dargestellt. Dies zeigt, daß der Kurvenverlauf, z. B. in Abb. 9, tatsächlich durch einen endlichen Wert von $C(\chi)$ verursacht ist.

Zur Überprüfung der Modellvorstellungen wurden elektrooptische Absorptionsmessungen an Anthracen (I), Tetracen (II), Perylen (III) und Tetraphenyldecapentaen (VII) auch in einigen polaren

Lösungsmitteln ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 5 zusammengestellt⁴². Die Werte von D sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel innerhalb der Fehlergrenzen Null. Aus den Werten von E , F , $F + G$, H und $H + I$ können nach den Gln. (7) bis (11) bei Verwendung der in aliphatischen Kohlenwasserstoffen erhaltenen Ergebnisse und unter der Annahme, daß mit den betrachteten Elektronenanregungen sich die Polarisierbarkeiten nur in der yz -Ebene ändern, die quadratischen Mittelwerte $(\overline{F_A})_i^2$ der Fluktuation des Reaktionsfeldes bestimmt werden; die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 5 aufgeführt. Eine näherungsweise Bestimmung der Größen $(\overline{F_A})_i^2$ aus den dielektrischen Eigenschaften (Dielektrizitätskonstanten und Brechungsindizes) der Lösungsmittel erlaubt Gl. (24) für polare Lösungsmittel; die unter Verwendung der in Tab. 1 angegebenen Wechselwirkungsradien a erhaltenen Werte sind in der letzten Zeile der Tab. 5 aufgeführt. Die Auswertung der Meßdaten zeigt, daß die Fluktuations-effekte nur kleine Beiträge zu den Größen E , F und $(F + G)$ liefern. Daher sind die aus E , F und $(F + G)$ sowie die aus $(H + I)$ berechneten Werte von $(\overline{F_A})_i^2$ durchwegs mit großen Fehlern behaftet und die Werte zeigen nur, daß das zugrundeliegende theoretische Modell nicht im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen steht. Eine etwas bessere Genauigkeit haben die Werte $(\overline{F_A})_i^2$ erhalten aus H ; in polaren Lösungsmitteln stimmen sie der Größenordnung nach mit den nach Gl. (24) berechneten Werten überein.

⁴² VON VARMA und OOSTERHOFF⁴³ wurde kürzlich über elektrooptische Absorptionsmessungen an Tetracen in Benzol berichtet. Für die Auswertung der Meßdaten wurde eine lineare Beziehung zwischen $L(\tilde{\nu}_a, \chi)$ und $[(d \ln \epsilon^{L\tilde{\nu}_a}/d\tilde{\nu})/\tilde{\nu}]_{\tilde{\nu}_a}$ angenommen und die Anisotropie der Polarisierbarkeit des Moleküls vernachlässigt. Weiterhin wurde die Messung im Bereich 20750 bis 23000 cm^{-1} ausgewertet. Der Polarisationsgrad der Fluoreszenz liegt nur im ersten Absorptionsbereich mit einer Breite von etwa 500 cm^{-1} bei etwa 0,45 und sinkt bis 23000 cm^{-1} auf etwa 0,3 ab²⁴, dementsprechend liegt im ausgewerteten Bereich nicht nur eine Bande mit einer bestimmten Übergangsmomentrichtung vor. Aus diesem Grund und wegen des endlichen Wertes von $(\overline{F_A})_i^2$ in Benzol ist die angenommene lineare Beziehung nicht er-

Die Gl. (24) beschreibt den quadratischen Mittelwert $(\overline{F_A})_i^2$ der Fluktuation des Reaktionsfeldes in Punkt-Dipol-Näherung. Die in Dioxan und Benzol bestimmten experimentellen Werte von $(\overline{F_A})_i^2$ können nur durch die Quadrupolmomente (oder höhere Multipolmomente) dieser Moleküle verursacht sein, so daß die Gl. (24) für diese Lösungsmittel nicht brauchbar ist. Eine Erweiterung der Gleichungen unter Berücksichtigung der Quadrupoleffekte wurde bisher noch nicht durchgerechnet. Ein anomal großes Reaktionsfeld wurde bei Dioxan, Benzol und ähnlichen Verbindungen bei der Lösungsmittelabhängigkeit der Lage und Intensität von Absorptionsbanden beobachtet und im Falle des Dioxans durch Quadrupoleffekte, beim Benzol aber durch die stark anisotrope Polarisierbarkeit dieses Lösungsmittelmoleküls erklärt^{44,45}. Nachdem nach obigen Untersuchungen aber auch die Effekte durch die Fluktuation des Reaktionsfeldes in Benzol nur wenig kleiner als in Dioxan sind, muß gefolgert werden, daß das anomal große Reaktionsfeld eines polaren Moleküls in Benzol als Lösungsmittel durch das Quadrupolmoment des Benzols, das von vergleichbarer Größenordnung mit dem des Dioxans sein muß, verursacht wird.

Unser Dank für die Unterstützung der Untersuchungen gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk. Weiterhin danken wir Herrn Prof. LIPPERT herzlich für die Überlassung von Bianthryl und der Firma BASF, Ludwigshafen, für Crocetindimethylester.

füllt; die Abweichungen konnten offensichtlich infolge ungenügender Meßgenauigkeit nicht beobachtet werden. Die von VARMA und OOSTERHOFF aus diesen Messungen bestimmten Werte $D = -6,9 \cdot 10^{-10}$, $F = 129 \cdot 10^{-24}$ und $G = -43,5 \cdot 10^{-24}$ entsprechen etwa den Werten, die durch eine lineare Mittelung aus einer Darstellung analog zu der in Abb. 9 erhalten werden können und weichen daher stark von unseren Werten ab (vgl. Tab. 5).

⁴³ C. A. G. O. VARMA u. L. J. OOSTERHOFF, Chem. Phys. Letters **8**, 1 [1971].

⁴⁴ W. LIPTAY, H. WEISENBERGER, F. TIEMANN, W. EBERLEIN u. G. KONOPKA, Z. Naturforsch. **23a**, 377 [1968].

⁴⁵ W. LIPTAY, H.-J. SCHLOSSER, B. DUMBACHER u. S. HÜNIC, Z. Naturforsch. **23a**, 1613 [1968].