

# Experimentelle und Quantenchemische Untersuchungen der Dipolmomente von Substituierten Stilbenen im Ersten Angeregten Singulettzustand

A. Kowski und I. Gryczyński

Lumineszenz-Forschungsgruppe, Institut für Physik der Universität Gdańsk, Gdańsk, Polen

Ch. Jung und K.-H. Heckner

Sektion Chemie der Humboldt-Universität, Bereich Theoretische Chemie, Berlin DDR

(Z. Naturforsch. **32a**, 420–425 [1977]; eingegangen am 10. Januar 1977)

## *Experimental and Quantum Chemical Investigations of Dipole Moments of Substituted Stilbens in the First Excited Singlet State*

The values  $\alpha/a^3$  ( $\alpha$  = polarizability), the Onsager cavity radii  $a$  and the dipole moments  $\mu_e$  of six substituted stilbens in the fluorescent state have been determined. It is shown that if the dipole moment of the lowest excited singlet state  $\mu_e$  is parallel to the dipole moment in the ground state  $\mu_g$ , the values of  $\mu_e$  and  $a$  can be determined from the solvent effects. Moreover, quantum chemical investigations of the dipole moments in the ground and excited states were carried out with the Pariser-Parr-Pople method and compared with the experimental values.

### 1. Einleitung

Im Falle gestreckter Moleküle, wie z. B. der substituierten trans-Stilbene, in denen sich die moment-erzeugenden Ladungen in der Nähe der Enden des Moleküls befinden, kann angenommen werden, daß die Richtung des elektrischen Dipolmoments bei der Anregung annähernd gleich bleibt. Deswegen kann das Dipolmoment im ersten angeregten Singulettzustand spektroskopisch ohne Kenntnis des Onsager-Wechselwirkungsradius  $a$  bestimmt werden<sup>1</sup>. Die Polarisierbarkeitsglieder wurden bisher in den Theorien<sup>2–5</sup> zumeist unter Verwendung der Approximation  $\alpha/a^3 = 1/2$  ( $\alpha$  = Polarisierbarkeit) berücksichtigt.

Das Ziel unserer Arbeit ist, an sechs substituierten Stilbenen die  $\alpha/a^3$ -Werte, die Onsager-Wechselwirkungsradien mit zwei unabhängigen Methoden, sowie die Dipolmomente im Anregungszustand experimentell zu untersuchen. Die Dipolmomente einiger der substituierten Stilbene im Grund- und Anregungszustand wurden von uns mit dem Pariser-Parr-Pople (PPP-)Verfahren quantenchemisch berechnet und mit den aus den Experimenten ermittelten Werten verglichen.

### 2. Bestimmung der $\alpha/a^3$ -Werte

Nach Schuyer<sup>6</sup> und Bakhshiev<sup>7</sup> kann die Größe  $\alpha/a^3$  aus den Absorptionmessungen mit Hilfe folgender Beziehung zwischen dem molaren Extink-

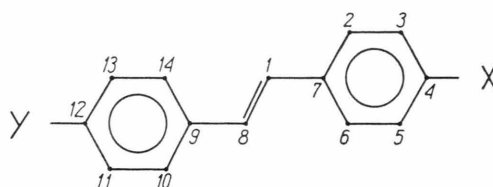
tionskoeffizient  $K_\nu$  und dem Brechungsindex  $n$  des Lösungsmittelgemisches bestimmt werden:

$$(g' \int K_\nu d\nu)^{-1/2} = A^{-1/2} - \frac{\alpha}{a^3} A^{-1/2} \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}. \quad (1)$$

Dabei sind

$$g' = \frac{3mc}{\pi e^2} \frac{(2n^2 + 1)^2}{9n^3}, \quad (2)$$

$A$  die Oszillatorstärke,  $e$  und  $m$  die Ladung und Masse des Elektrons.



Die Absorptionsspektren von 12-Amino-4-nitrostilben (ANS), 12-Dimethylamino-4-nitrostilben (DNS), 12-Methoxy-4-nitrostilben (MNS), 12-Dimethylamino-4-cyanostilben (DCS), 12-Dimethylamino-4-Diphenylphosphinoxidstilben (DPS) und 12-Dimethylamino-4-Bromstilben (DBS) in Lösungsmittelgemischen ( $n$ -Heptan:  $n = 1,3880$  und Tetrachloräthylen:  $n = 1,5057$ ) mit verschiedenen Brechungsindizes wurden bei 20 °C mit Hilfe des Beckman Spektrophotometers Modell 25 gemessen. Die Brechungsindizes der Lösungsmittelgemischen wurden mit Hilfe des Abbe-Refraktometers UPΦ-22 gemessen. Aus der graphischen Darstellung von  $(g' \int K_\nu d\nu)^{-1/2}$  als Funktion von  $(2n^2 - 2)/(2n^2 + 1)$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Alfons Kowski, Instytut Fizyki, Uniwersytet Gdański, Gdańsk (Polen).



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

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

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

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

wurden die in Tabelle 1 zusammengestellten  $\alpha/a^3$ -Werte bestimmt.

### 3. Der Einfluß von $\alpha/a^3$ auf die Funktion $f(\epsilon, n, \alpha/a^3)$ der Orientierungspolarisation des Lösungsmittels

Die Größe  $\alpha/a^3$  tritt in den Gleichungen <sup>4, 5</sup> für die Wellenzahldifferenz der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima

$$\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F = m_1 f(\epsilon, n, \alpha/a^3) + \text{const}, \quad (3)$$

sowie für die Fluoreszenzverschiebung

$$-\tilde{\nu}_F - m_1 \frac{f(\epsilon, n, \alpha/a^3)}{2} = m_2 \left\{ \frac{f(\epsilon, n, \alpha/a^3)}{2} + g\left(n, \frac{\alpha}{a^3}\right) \right\} + \text{const} \quad (4)$$

auf.  $f$ ,  $g$ ,  $m_1$  und  $m_2$  sind durch die Gln. (5) – (8) definiert:

$$f\left(\epsilon, n, \frac{\alpha}{a^3}\right) = \frac{\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1}}{\left(1 - \frac{2\alpha}{a^3} \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}\right) \left(1 - \frac{2\alpha}{a^3} \frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)^2}, \quad (5)$$

$$g\left(n, \frac{\alpha}{a^3}\right) = \frac{\frac{n^2-1}{2n^2+1} \left(1 - \frac{\alpha}{a^3} \frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)}{\left(1 - \frac{2\alpha}{a^3} \frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)^2}, \quad (6)$$

$$m_1 = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{h c a^3}, \quad (7)$$

$$m_2 = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{h c a^3}. \quad (8)$$

$\epsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante (DK),  $\mu_e$  und  $\mu_g$  die elektrischen Dipolmomente im angeregten und im Grundzustand.

Die eingeführten Größen  $f$  und  $g$  hängen von  $\epsilon$ ,  $n^2$  und dem Wert  $\alpha/a^3$  des gelösten Moleküls ab. In der Abb. 1 wurde die Abhängigkeit der Funktion  $f$  von dem Wert  $\alpha/a^3$  des gelösten Moleküls in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Die Messungen zeigen, daß im allgemeinen  $2\alpha/a^3$  von der Größenordnung 0,7 bis 1,4 ist (siehe Tab. 1 und auch <sup>8</sup>).

Bei großen Werten von  $\alpha/a^3$  wurden daher Lösungsmittel gewählt, welche nicht zu hohe DK be-

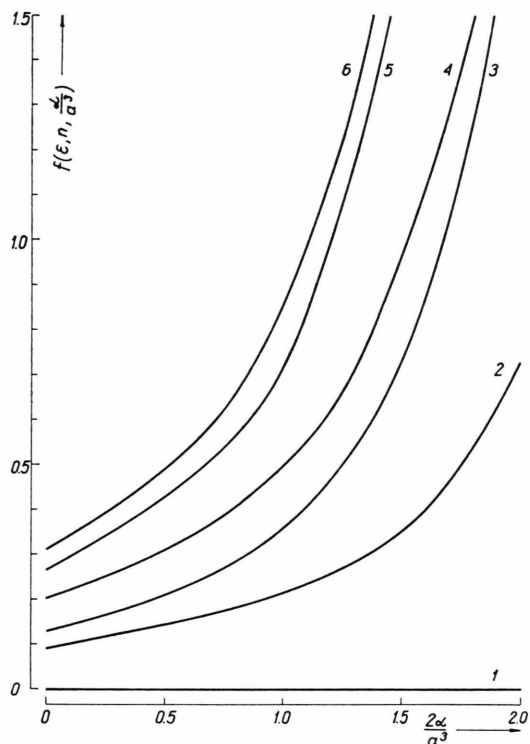


Abb. 1.  $f(\epsilon, n, \alpha/a^3)$  als Funktion von  $2\alpha/a^3$  für die Lösungsmittel: 1 – *n*-Hexan und Cyclohexan, 2 – Trichloräthylen, 3 – Bromobenzol, 4 – Äthylazetat, 5 – *n*-Butanol, 6 – Methanol.

Tabelle 1

Nr.	Substanz	$x$	$y$	$\alpha/a^3$	$m_1$	$m_2$	$\mu_g$	$\mu_e$	$a$ [Å]		$\mu_e$	
											ED	PFE
					[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[D]	[D]	Gl. (8)	Gl. (10)	[D]	[D]
I	ANS	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	0,60	4800 ± 150	9200 ± 200	6,5	20,7 ± 2,2	7,45	7,15	22	23
II	DNS	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,68	4100 ± 150	7800 ± 200	7,2	23,1 ± 2,8	8,5	8,25	26	25
III	MNS	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	0,50*	5900 ± 200	10100 ± 200	5,5	20,9 ± 2,5	7,4	8,05	—	—
IV	DCS	CN	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,53	4100 ± 100	7800 ± 150	6,95	22,3 ± 2,0	8,3	8,3	20	21
V	DPS	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PO	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,55	2600 ± 100	5700 ± 100	7,5**	20,1 ± 1,8	8,5***	8,6	—	—
VI	DBS	Br	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,53	1800 ± 100	3900 ± 100	5,6**	15,2 ± 2,0	8***	6,7	—	—

\* Angenommener Wert.

\*\*  $\mu_g$  aus Formel (8) bestimmt.

\*\*\* Aus der Geometrie des Moleküls bestimmt.

sitzen. Es wurde schon früher<sup>9</sup> festgestellt, daß die Größe  $f$ , die ein Maß für die Orientierungspolarisation des Lösungsmittels ist [Gl. (5)], ihren Wert für DK bis ungefähr 7 erheblich ändert.

#### 4. Bestimmung des Onsager-Wechselwirkungsradius und des Dipolmomentes im ersten angeregten Singulettzustand

Wenn die Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand parallel sind, bekommt man aus den Gln. (7) und (8) folgende Beziehung zwischen  $\mu_e$  und  $\mu_g$ :

$$\mu_e = \mu_g \frac{m_1 + m_2}{m_2 - m_1}, \quad (9)$$

wobei  $m_1$  und  $m_2$  aus den Bandenverschiebungen [Gln. (3) und (4)] experimentell bestimmt werden können. Bei Kenntnis der Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand kann der Onsager-Wechselwirkungsradius  $a$  aus der Gl. (8) ermittelt werden.

Die zweite Methode der Bestimmung des Onsager-Wechselwirkungsradius, beruht auf der Anwendung der Gorodyskii-Bakshiev-Theorie<sup>10</sup> über die Elektronenbanden-Verschiebung in Lösungsmittelge-

mischen. Die Absorptionsverschiebung<sup>10</sup> des gelösten Moleküls in Lösungsmittelgemischen kann in folgender Weise dargestellt werden:

$$\ln \left( \frac{1}{\Delta \tilde{\nu}_A^{\text{rel}}} - 1 \right) = \ln \left( \frac{1}{x} - 1 \right) \quad (10)$$

$$+ l \frac{\langle \mu_1^{\text{II}} \rangle^2}{a_1^3} \beta_{\text{II}} - l \frac{\langle \mu_1^{\text{I}} \rangle^2}{a_1^3} \beta_{\text{I}} - \frac{\mu_g^2}{a^3} (\beta_{\text{II}} - \beta_{\text{I}}),$$

wobei

$$\beta_{\text{I, II}} = \frac{1}{kT} \frac{\epsilon_{\text{I, II}} - 1}{\epsilon_{\text{I, II}} + 2}, \quad (11)$$

und

$$\Delta \tilde{\nu}_A^{\text{rel}} = \frac{\tilde{\nu}_A^{\text{I}} - \tilde{\nu}_A^{\text{II}}}{\tilde{\nu}_A^{\text{I}} - \tilde{\nu}_A^{\text{II}}} \quad (12)$$

die relative Absorptionsverschiebung ist.

Die Indizes I und II beziehen sich auf unpolare und polare Lösungsmittel.  $\langle \mu_1^{\text{I}} \rangle$  und  $\langle \mu_1^{\text{II}} \rangle$  sind die gemittelten Werte von Dipolmomenten der Lösungsmittelmoleküle I und II,  $a_1$  ist der Onsager-Radius der Lösungsmittelmoleküle,  $l$  ein empirischer Parameter, der mit der Bildung eines Hohlraumes verbunden ist;  $x$  ist der Molenbruch des polaren Lösungsmittels.

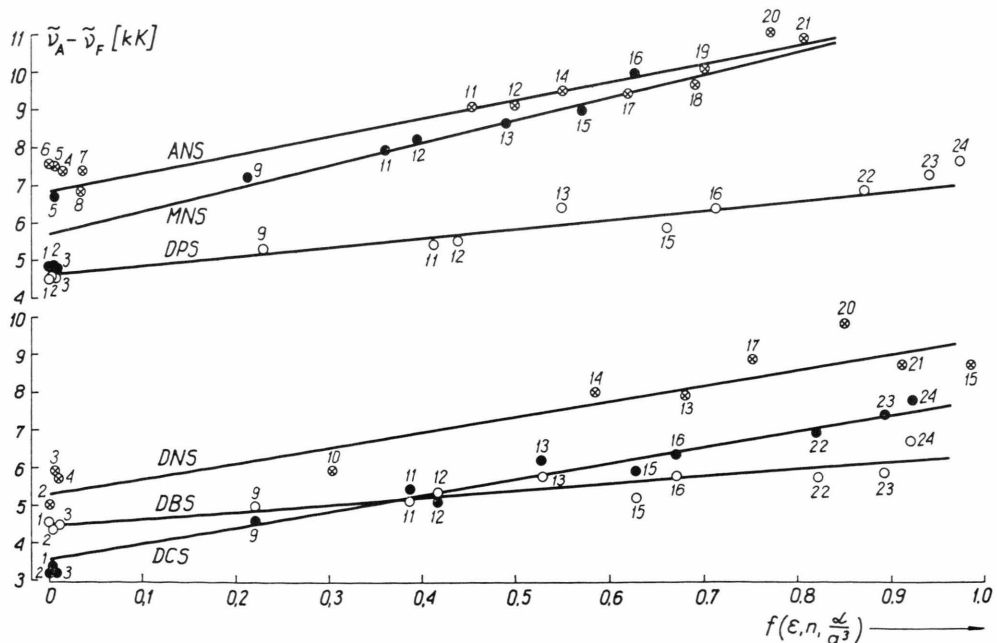


Abb. 2. Wellenzahldifferenz  $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$  von ANS, DNS, MNS, DCS, DPS und DBS als Funktion von  $f(\epsilon, n, a/a^3)$  in verschiedenen Lösungsmitteln. (1 – n-Hexan, 2 – n-Heptan, 3 – Cyclohexan, 4 – Tetrachlorkohlenstoff, 5 – Benzol, 6 – Tetralin, 7 – Toluol, 8 – p-Xylol, 9 – Trichloräthylen, 10 – Triäthylamin, 11 – Bromobenzol, 12 – Chlorobenzol, 13 – Äthylazetat, 14 – n-Butylchlorid, 15 – o-Dichlorbenzol, 16 – 1,2-Dichloräthan, 17 – Tetrachloräthan, 18 – Tetrahydrofuran, 19 – Methylazetat, 20 – Methylenechlorid, 21 – Äthylenchlorid, 22 – Butanol, 23 – Äthanol, 24 – Methanol).

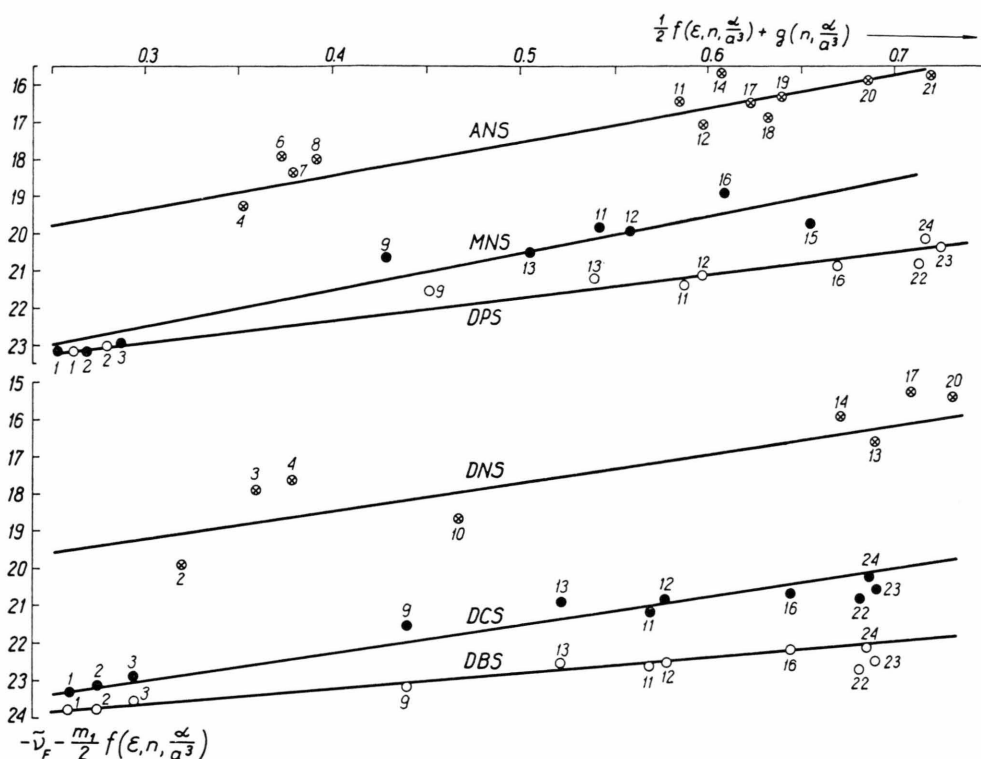


Abb. 3. Fluoreszenzverschiebung  $-\tilde{\nu}_F - (m_1/2) f(\epsilon, n, \alpha/a^3)$  von ANS, DNS, MNS, DCS, DPS und DBS als Funktion von  $\frac{1}{2} f(\epsilon, n, \alpha/a^3) + g(n, \alpha/a^3)$  in verschiedenen Lösungsmitteln. (Bezeichnungen wie auf Abbildung 2).

In den Abb. 2 und 3 sind die Wellenzahldifferenzen  $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$  in Abhängigkeit von  $f(\epsilon, n, \alpha/a^3)$  und die Fluoreszenzverschiebungen

$$-\tilde{\nu}_F - \frac{1}{2} m_1 f(\epsilon, n, \alpha/a^3)$$

in Abhängigkeit von

$$\frac{1}{2} f(\epsilon, n, \alpha/a^3) + g(n, \alpha/a^3)$$

für die untersuchten Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Aus den Neigungen der Geraden wurden nach den Gln. (3) und (4) die Werte von  $m_1$  und  $m_2$  bestimmt und daraus die Dipolmomente im ersten angeregten Singulettzustand (Tabelle 1). Diese Tabelle enthält auch die Onsager-Wechselwirkungsradien, die mit Hilfe der Gl. (8) bestimmt wurden und die Dipolmomente im Grundzustand  $\mu_g$  (es wurden die kleinsten Werte aus den bisherigen Messungen<sup>11</sup> angenommen).

Mit Hilfe der logarithmischen Funktion (10) wurden aus den experimentellen Daten für die untersuchten Substanzen in n-Heptan/n-Butanol-Mischungen die Werte  $\mu_g^2/a^3$  bestimmt. In der Abb. 4 wurden z. B. für ANS, MNS und DCS die experimen-

ten Ergebnisse dargestellt. Die erhaltenen Werte von  $a$  sind in der Tab. 1 angegeben. Die mit den

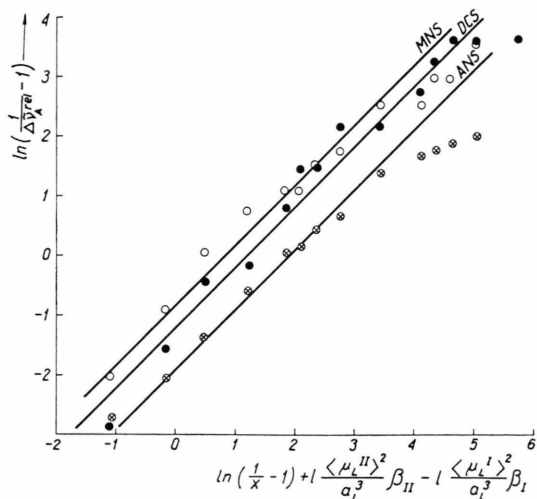


Abb. 4. Relative Absorptionsverschiebung  $\ln(1/\Delta\tilde{\nu}_{rel} - 1)$  von ANS, MNS und DCS als Funktion von

$$\ln\left(\frac{1}{x} - 1\right) + l \frac{\langle \mu_{II}^2 \rangle^2}{a^3} \beta_{II} - l \frac{\langle \mu_I^2 \rangle^2}{a^3} \beta_I$$

in Lösungsmittelgemischen n-Heptan/n-Butanol.

$\pi$ -Zentrum X	XH	$I_p(\text{XH})^a$	$I_p(\text{XH}^+)^b$	$N_\pi(\text{X})^b$	$\gamma_{\text{XX}}^c$	$k_{\text{CX}}^d$
—C<	·CH <sub>3</sub>	9,84		1	10,53	1,0
—OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH		31,38	2	18,78	1,0
—N<	NH <sub>3</sub>		27,27	2	16,75	1,1
—NH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>					
—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		24,99	2	16,75	1,1
—O>	·OH	13,7		1	15,33	1,2
=N	·NH	13,1		1	13,26	1,49
—C=	CH <sub>2</sub>	10,396		1	10,56	0,95

Tab. 2. Parameter der PPP-Berechnungen (in eV)

$$I_p(\text{XH}^+) = I_p(\text{XH}) + \gamma_{\text{XX}}.$$

<sup>b</sup> Zahl der  $\pi$ -Elektronen vom Zentrum X.

<sup>c</sup> Einzentrumelektronenwechselwirkungsintegral.

<sup>d</sup> Faktor für das Resonanzintegral  $\beta_{\text{CX}} = \beta_{\text{CC}} \cdot k_{\text{CX}}$  ( $\beta_{\text{CC}} = -2,318$ ). Bei X = —O> ist  $k_{\text{CX}} = k_{\text{NO}}$ .

beiden Methoden bestimmten Radien  $a$  stimmen gut überein. Zum Vergleich sind in der Tab. 1 auch die Dipolmomente  $\mu_e$  aus den Messungen des elektrischen Dichroismus (ED) und aus dem Polarisationsgrad der Fluoreszenz im äußeren elektrischen Feld (PFE) <sup>12</sup> für ANS, DNS und DCS zusammengestellt.

### 5. Quantenchemische Berechnung der Dipolmomente und Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten

Die Berechnungen mit dem PPP-Verfahren unter Einschluß aller einfach angeregten Konfigurationen für die angeregten Zustände wurden mit den in Tab. 2 angegebenen Parametern ausgeführt. Um die Unterschiede der am  $\pi$ -System beteiligten Atome X hinsichtlich ihres umgebenden  $\sigma$ -Elektronensystems [z. B. —NH<sub>2</sub> und —N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zu berücksichtigen, wurden einer Anregung Kwiatkowskis <sup>13</sup> folgend die Ionisierungspotentiale der Wasserstoffverbindungen XH im analogen Valenzzustand benutzt [z. B. NH<sub>3</sub> und HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Für die Elektronenwechselwirkungsintegrale  $\gamma_{\text{XX}}$  wurde die Mataga-Nishimoto-Approximation <sup>14</sup> verwendet. Für die Berechnungen wurde eine planare Anordnung der trans-Stilbene für den Grund- und angeregten Zustand angenommen. Diese idealisierte Geometrie mit einheitlichen Bindungslängen von 1,4 Å und Winkeln von 120° zwischen allen am  $\pi$ -System beteiligten Zentren (bis auf die C≡N-Bindung mit 1,14 Å) ist durch die Rechenergebnisse selbst motiviert:

a) Die trans-Stilbene I—IV (Tab. 1) besitzen in starkem Maße eine heteropolare Grenzstruktur mit einer positiven Ladung  $Q_D$  am Donorsubstituenten und einer negativen Ladung  $Q_A$  am Akzeptorsubstituenten (Tabelle 3).

b) Durch a) wird der Doppelbindungscharakter der Äthylenbindung (11') im Stilben verringert, während die Bindungen zu den Phenylringen (12

bzw. 1'2') partiellen Doppelbindungscharakter erhalten.

c) Die in Tab. 3 angegebenen  $\pi$ -Bindungsordnungen  $P_{ij}$  zeigen, daß diese die planare Anordnung begünstigende Tendenz zum Bindungslängenausgleich im angeregten Zustand verstärkt auftritt. Eine

Tab. 3. Quantenchemisch berechnete  $\pi$ -Ladungsdichten ( $Q$ ) und  $\pi$ -Bindungsordnungen ( $P$ ) im Grund- und angeregten Zustand (g und e).

Substanz	$\frac{Q_{Dg}}{Q_{De}}$ <sup>a</sup>	$\frac{Q_{Ag}}{Q_{Ae}}$ <sup>a</sup>	$\frac{P_{11'g}}{P_{11'e}}$ <sup>b</sup>	$\frac{P_{12g}}{P_{12e}}$ <sup>c</sup>	$\frac{P_{1'2'g}}{P_{1'2'e}}$ <sup>c</sup>
ANS	0,12	—0,02	0,858	0,380	0,380
	0,16	—0,30	0,597	0,558	0,509
DNS	0,20	—0,02	0,855	0,382	0,386
	0,28	—0,12	0,577	0,554	0,549
MNS	0,07	—0,02	0,860	0,378	0,377
	0,08	—0,11	0,553	0,584	0,561
DCS	0,20	—0,03	0,857	0,379	0,383
	0,27	—0,07	0,560	0,562	0,570
t-Stilben <sup>d</sup>	—	—	0,865	0,372	0,372
	—	—	0,494	0,581	0,581

<sup>a</sup> Nettoladung am Donor- (D) bzw. Akzeptorsubstituenten (A).

<sup>b</sup>  $\pi$ -Bindungsordnung der Äthylenbindung im Stilben.

<sup>c</sup>  $\pi$ -Bindungsordnungen der Bindungen zwischen den Äthylenkohlenstoffatomen und den Phenylringen im Stilben.

<sup>d</sup> Planares unsubstituiertes trans-Stilben ( $r_{\text{CC}} = 1,4$  Å,  $\angle \text{CCC} = 120^\circ$ ).

Tab. 4. Quantenchemisch berechnete Dipolmomente im Grund- ( $\mu_g$ ) und angeregten Zustand ( $\mu_e$ ) und Anregungsenergien.

Substanz	$\mu_g$ [D]	$\mu_e$ [D]	$\Delta E$ [eV]	$\Delta E_{\text{exp}}^*$ [eV]
ANS	5,4	20,7	3,340	2,706
DNS	6,6	16,8	3,220	2,740
MNS	4,5	11,2	3,413	3,181
DCS	4,7	12,5	3,317	3,084

\* In unpolaren Lösungsmitteln bestimmt.

Analyse der Wellenfunktion im angeregten Zustand ergibt, daß er auch bei den substituierten Stilbenen einem Elektronenübergang aus dem bindenden MO der Äthylenbindung in ihr antibindendes MO entspricht.

d) Aus genaueren quantenchemischen Berechnungen ist bekannt, daß das unsubstituierte trans-Stilben im Grund- und angeregten Zustand nahezu planar ist<sup>15</sup>. Der Vergleich der Bindungsordnungen (Tab. 3) spricht daher ebenfalls für die Annahme einer planaren Anordnung bei den substituierten Stilbenen.

Die berechneten Dipolmomente und Anregungsenergien sind in Tab. 4 angegeben. In Übereinstimmung mit den aus den Experimenten ermittelten Werten (Tab. 1) erhält man für den angeregten Zustand wesentlich größere Dipolmomente als im Grundzustand. Eine quantitative gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten und mit deren Abhängigkeit vom Substituenten ist jedoch nicht vorhanden. Die Richtungen von  $\mu_e$  und  $\mu_g$  stimmen nach den Berechnungen bis auf einen Winkel von  $\pm 2,5^\circ$  überein, und beide sind nahezu parallel dem Übergangsdipolmoment.

<sup>1</sup> B. Bartoszewicz u. A. Kawski, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astr. Phys. **19**, 249 [1971]; hier weitere Literatur.

<sup>2</sup> E. G. McRae, J. Phys. Chem. **61**, 562 [1957].

<sup>3</sup> N. G. Bakhshiev, Opt. Spektrosk. **10**, 379 [1961].

<sup>4</sup> L. Bilot, A. Kawski, Z. Naturforsch. **17 a**, 621 [1962].

<sup>5</sup> A. Kawski, Acta Phys. Polon. **29**, 507 [1966].

<sup>6</sup> J. Schuyer, Rec. Trav. Chim. **72**, 933 [1953].

<sup>7</sup> N. G. Bakhshiev, Opt. Spektrosk. **5**, 646 [1958].

<sup>8</sup> A. Kawski, B. Bartoszewicz u. I. Janić, Acta Phys. Polon. **A 50**, 287 [1976].

<sup>9</sup> A. Kawski, Acta Phys. Polon. **23**, 647 [1965].

<sup>10</sup> V. A. Gorodyskii u. N. G. Bakhshiev, Opt. Spektrosk. **31**, 218 [1971].

<sup>11</sup> O. A. Osipov, W. I. Minkin u. A. D. Garnovskii, Spravochnik po dipolnym momentam (russisch) (Handbuch über Dipolmomente) Izd. Wysaja Skola, Moskva 1971.

<sup>12</sup> W. Liptay, Dipole Moments and Polarizabilities of Molecules in Excited Electronic States, in Excited States, Vol. 1, S. 129–229 [1974] Acad. Press, Inc. (Hier weitere Literatur über Dipolmomente im Anregungszustand).

<sup>13</sup> S. Kwiatkowski, Acta Phys. Polon. **29**, 477 [1966].

<sup>14</sup> N. Mataga u. K. Nishimoto, Z. Phys. Chem. **13**, 140 [1957].

<sup>15</sup> G. Fischer, G. Seger, K. A. Muszkat u. E. Fischer, J. Chem. Soc. (Perkin Transactions II) 1569 [1975].