

Analogiebetrachtungen und Analogrechner zur quantenmechanischen Behandlung der Lichtabsorption der Farbstoffe

Von H. KUHN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

Man ist bestrebt, jeden neuen Sachverhalt, mit dem man sich auseinandersetzen hat, auf ein bekanntes Analogon zurückzuführen, das Neue soweit wie möglich in den Begriffen des Gewohnten und Vertrauten zu beschreiben, Analogiebetrachtungen anzustellen. Bei der näheren Untersuchung eines komplizierten Sachverhalts werden umständliche numerische Berechnungen vermieden durch Verwendung eines Analogrechners, d. h. durch experimentelle Untersuchung eines entsprechenden Sachverhalts an einem geeigneten Analogon. Analogiebetrachtungen und Analogrechner sind daher auch bei der Untersuchung der Lichtabsorption organischer Farbstoffe wichtig, einerseits zur Veranschaulichung der theoretischen Zusammenhänge und andererseits zur Gewinnung detaillierter quantitativer Aussagen.

A. Lichtabsorption kettenförmiger Farbstoffe bei klassischer, korrespondenzmäßiger und wellenmechanischer Betrachtungsweise

Monochromatisches Licht besitzt Eigenschaften einer Welle der Wellenlänge λ und der Frequenz $\nu = c/\lambda$ ($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/s, Lichtgeschwindigkeit). Ein Elektron besitzt Eigenschaften eines Teilchens der Masse $m = 9,1 \cdot 10^{-28}$ g und der Ladung $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ esu. Das für die Absorption eines kettenförmigen Farbstoffmoleküls im Sichtbaren maßgebende Elektron, das Leuchtelektron, verhält sich in gewissem Sinne wie ein Teilchen, das sich der Farbstoffkette entlang mit einer bestimmten Geschwindigkeit v frei bewegt und an den Kettenenden reflektiert wird (Elektronengasmodell), also eine periodische Bewegung mit der Frequenz

$$\nu_0 = \frac{v}{2L} \quad (1)$$

($L =$ Kettenlänge) ausführt. Ist die Frequenz des Lichts gerade gleich der Frequenz ν_0 des Elektrons, so erfährt das Elektron, falls die Molekülkette in der Richtung des elektrischen Feldes des Lichts steht und der elektrische Feldvektor phasenrichtig schwingt, in jeder Phase eine beschleunigende Kraft (Abb. 1 a). Das Elektron nimmt Energie auf; der Farbstoff hat bei der betrachteten Frequenz $\nu_1 = \nu_0$ das erste Absorptionsmaximum. Ist die Lichtfrequenz gleich $\nu_2 = 2\nu_0$, so wird unter sonst gleichen Bedingungen das Elektron abwechselungsweise beschleunigt und verzögert (Abb. 1 b); das Licht wird nicht absorbiert. Ist die Lichtfrequenz gleich $\nu_3 = 3\nu_0$, so wird das Elektron während zwei Drittel der Zeit seiner Hin- und Her-Bewegung be-

schleunigt und während des restlichen Drittels verzögert (Abb. 1 c); es ist somit auf Grund des Modells zu erwarten, daß Licht absorbiert wird, daß aber die Absorptionsbande dreimal schwächer ist als die Bande bei ν_1 . Ist die Kette geknickt, so werden die Banden bei ν_1 und ν_3 schwächer sein als im Falle einer gestreckten Kette, da nur die Komponente des elektrischen Vektors in der Bewegungsrichtung des Elektrons, in der Kettenrichtung, wirksam ist.

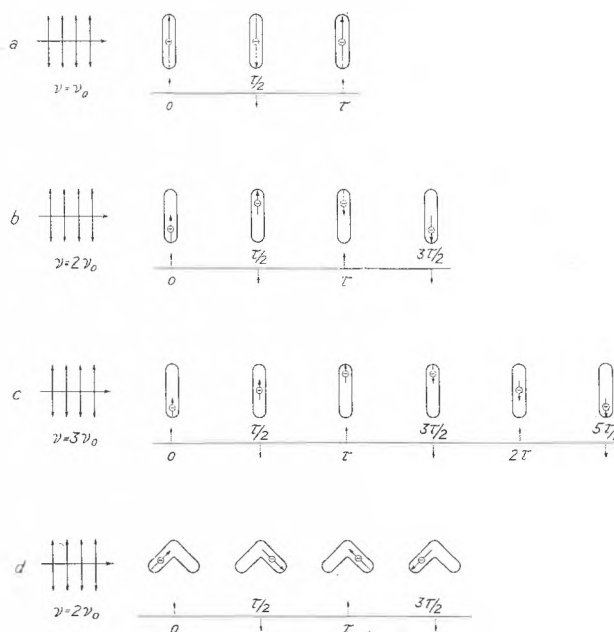


Abb. 1. Farbstoffkette im Feld der Lichtwelle zur Zeit 0, $\tau/2$, τ , $3\tau/2 \dots$ ($\tau = 1/\nu$; $\nu =$ Lichtfrequenz). Am Leuchtelektron greift eine alternierend nach oben und unten ziehende Kraft (punktierter Pfeil) an. Das Leuchtelektron bewegt sich der Farbstoffkette entlang hin und her (Frequenz ν_0); der ausgezogene Pfeil gibt die Bewegungsrichtung an. In den Fällen a, c und d wird Licht absorbiert, im Fall b nicht

Steht die Farbstoffkette senkrecht zur Richtung des elektrischen Lichtvektors, so wird aus den eben genannten Gründen im Falle einer gestreckten Kette kein Licht absorbiert. Im Fall einer geknickten Kette wird das Elektron durch Licht der Frequenz ν_1 oder ν_3 im Verlauf seiner Hin- und Her-Bewegung gleich lang beschleunigt und verzögert, so daß ebenfalls keine Lichtabsorption erfolgt. Die Banden bei ν_1 und ν_3 sind Längsbanden; allein die Komponente des elektrischen Vektors in Richtung vom Anfangspunkt zum Endpunkt der Kette ist wirksam. Wird dagegen im Fall der geknick-

ten Kette mit der Frequenz $\nu_2 = 2\nu_0$ phasenrichtig ange-regt (Abb. 1d), so wird das Leuchtelektron in jeder Phase beschleunigt. Je größer die Querausdehnung des Moleküls ist, um so stärker ist die zu erwartende Quer-bande bei ν_2 .

Bekanntlich werden Banden, die den so erwarteten Banden entsprechen, festgestellt¹. Es sei hier nur das Beispiel von Vitamin B₁₂ betrachtet. Neben der Bande im Sichtbaren (ν_1 in Abb. 2) sind zwei starke Banden im Ultraviolett festzustellen², wobei die langwelligere Bande (ν_2 in Abb. 2) besonders stark ist, stärker als ν_1 . Die besonders große Intensität von ν_2 beruht darauf³, daß der Chromophor (stark ausgezogene Bindungen in Abb. 2) quer zur Verbindungslinie vom Anfangspunkt und Endpunkt der mesomeren Kette besonders ausge-dehnt ist. Wie kürzlich im betrachteten Fall und in weiteren Fällen gezeigt werden konnte⁴, ergibt sich aus dem Dichroismus gestreckter Folien, welche die betrach-teten Stoffe in fester Lösung enthalten, eine Bestätigung dafür, daß ν_2 (Abb. 2) eine Querbande ist und ν_1 und ν_3 Längsbanden sind.

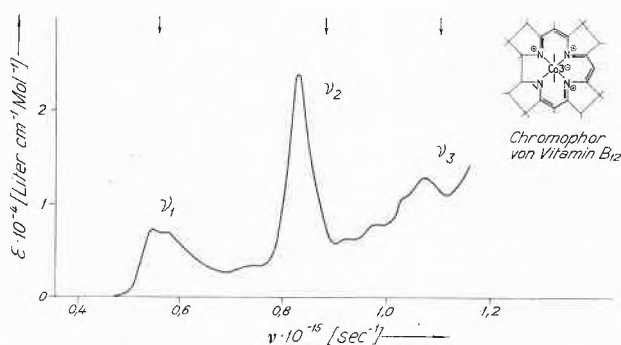


Abb. 2. Absorptionsspektrum von Vitamin B₁₂ (Kurve) und auf Grund des zweidimensionalen Elektronengasmodells (Abschnitt D) berechnete Lagen der Maxima der Banden ν_1 , ν_2 , ν_3 (Pfeile)

Bei näherer Betrachtung ist dem Elektron neben sei-ner Teilchennatur Wellennatur zuzuschreiben. Die Wel-len der π -Elektronen stehen in Analogie zu den stehen-den Wellen einer Saite, die man sich der Molekülkette entlanggespannt denkt. Zwei ersten π -Elektronen ist die stehende Welle mit einem Bauch zuzuschreiben, zwei weiteren π -Elektronen die Welle mit zwei Bäuchen, usw.; den letzten beiden für die Lichtabsorption maßgeben-den π -Elektronen, die Welle mit n Bäuchen, falls n die Zahl der π -Elektronenpaare in der Farbstoffkette dar-stellt. Die Wellenlänge eines Leuchtelektrons ist somit gleich $\lambda = 2L/n$. Da nach DE BROGLIE die Wellenlänge eines Elektrons mit der Geschwindigkeit durch die Be-

ziehung $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$ verknüpft ist ($h = 6,6 \cdot 10^{-27}$ erg/s, Plancksches Wirkungsquantum), wird

$$v = \frac{h}{m\lambda} = \frac{h}{2mL} n, \quad (2)$$

und somit folgt

$$\nu_0 = \frac{v}{2L} = \frac{hn}{4mL^2} \quad (3)$$

eine Beziehung, welche ν_0 (und damit ν_1 , ν_2 , ν_3) aus L und n zu ermitteln gestattet.

Bei weiterer Vervollständigung der Betrachtung ist dem Licht neben seiner Wellennatur Quantennatur zu-zuschreiben und von der Tatsache auszugehen, daß die Absorption von Licht der Frequenz ν dann erfolgt, wenn die Energie $h\nu$ eines Lichtquants gleich der Energie ist, die aufgewendet werden muß, um das Leuchtelektron aus seinem Zustand mit n Bäuchen der Elektronenwelle in den Zustand mit $n+1$, $n+2$ oder $n+3$ Bäuchen zu bringen. (Übergänge aus energieärmeren π -Elektronen-zuständen in unbesetzte höhere Zustände sind bei der gegebenen rohen Betrachtung zu vernachlässigen³). Es folgt dann

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \nu_0 \left(1 + \frac{1}{2n}\right) \\ \nu_2 &= 2\nu_0 \left(1 + \frac{2}{2n}\right) \\ \nu_3 &= 3\nu_0 \left(1 + \frac{3}{2n}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

wobei ν_0 durch Gl. (3) gegeben ist. Diese Beziehungen unterscheiden sich nur wenig von den oben erhaltenen Ausdrücken

$$\nu_1 = \nu_0, \nu_2 = 2\nu_0, \nu_3 = 3\nu_0$$

und gehen für große Werte von n in diese über.

Auf Grund von Gl. (4) ergeben sich nur im Falle der einfachsten Farbstoffe (symmetrische Cyanine) und auch hier nur im Falle der Bande ν_1 (Hauptbande) mit dem Experiment in quantitativer Übereinstimmung stehende Aussagen über die Lage der Absorptionsban-den³. Bei der näheren Betrachtung dieser einfachen Farbstoffe und beim Übergang zu komplizierteren Chromophoren ist das zur Beschreibung der Zustände der π -Elektronen zugrunde gelegte Analogon der schwin-genden Saite in verschiedener Hinsicht zu korrigieren und zu erweitern, wie in den folgenden Abschnitten ge-zeigt werden soll.

Die bekannte Tatsache, daß bei Verlängerung der Kette eines Cyanins um eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppe die Wellenlänge des Absorptionsmaximums der Hauptbande um etwa 100 m μ ansteigt, läßt sich bereits auf Grund von Gl. (1) verstehen, wenn man $v = 1,3 \cdot 10^8$ cm/s setzt. [Dieser Wert ergibt sich auf Grund der Tatsache, daß die Atome der mesomeren Kette abwechs-lungsweise an einem Bauch und an einem Knoten der Welle des Leuchtelektrons sitzen; die Wellenlänge λ des Leuchtelek-trons ist also gleich $4l$ ($l = 1,40 \text{ \AA} =$ Länge der CC-Andert-halbbindung) und die Geschwindigkeit gleich $v = \frac{h}{m\lambda} = 1,3 \cdot 10^8$ cm/s⁻¹]. Bezeichnen wir mit $\lambda_{1,L}$ bzw. $\lambda_{1,L+2l}$ die

¹ G. M. LEWIS und M. CALVIN, *Chem. Rev.* 25 (1939) 237; L. ZECHMEISTER, A. L. LE ROSEN, W. A. SCHROEDER, A. POLGAR und L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 1940.

² R. BONNETT, J. R. CANNON, A. W. JOHNSON und A. TODD, *J. Chem. Soc. (London)* 1957, 1148.

³ H. KUHN, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 16 (1958) 169, 17 (1959) 404.

⁴ R. ECKERT und H. KUHN, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 356.

Wellenlänge des Absorptionsmaximums des betrachteten Cyanins (Kettenlänge L) bzw. des um eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe verlängerten Homologen (Kettenlänge $L + 2l$), so ist nach Gl. (1)

$$\begin{aligned} \Delta\lambda &= \lambda_{1,L+2l} - \lambda_{1,L} = \frac{c}{\nu_{1,L+2l}} - \frac{c}{\nu_{1,L}} \\ &= c \left(\frac{2(L+2l)}{v} - \frac{2L}{v} \right) = c \frac{4l}{v} \end{aligned}$$

und mit $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/s, $l = 1,40 \cdot 10^{-8}$ cm, $v = 1,3 \cdot 10^8$ cm/s, wird $\Delta\lambda$ gleich $128 \cdot 10^{-7}$ cm = 128 m μ .

B. Verzweigung

Im Fall eines verzweigten π -Elektronensystems sind die π -Elektronenzustände analog zu den Schwingungszuständen einer entsprechend verzweigten Saite, ähnlich wie sie im unverzweigten Fall den stationären Schwingungszuständen einer gewöhnlichen Saite entsprechen. Diese Zustände werden, vom Zustand mit der größten Wellenlänge der stehenden Welle beginnend, der Reihe nach mit den vorhandenen π -Elektronen besetzt; die Elektronen im obersten besetzten Zustand sind für die Lichtabsorption im Sichtbaren maßgebend. Auf Grund des verzweigten Saitenmodells läßt sich die Lichtabsorption einer Reihe von Verbindungen mit zum Teil überraschender Farbigkeit deuten³. Abb. 3 zeigt die

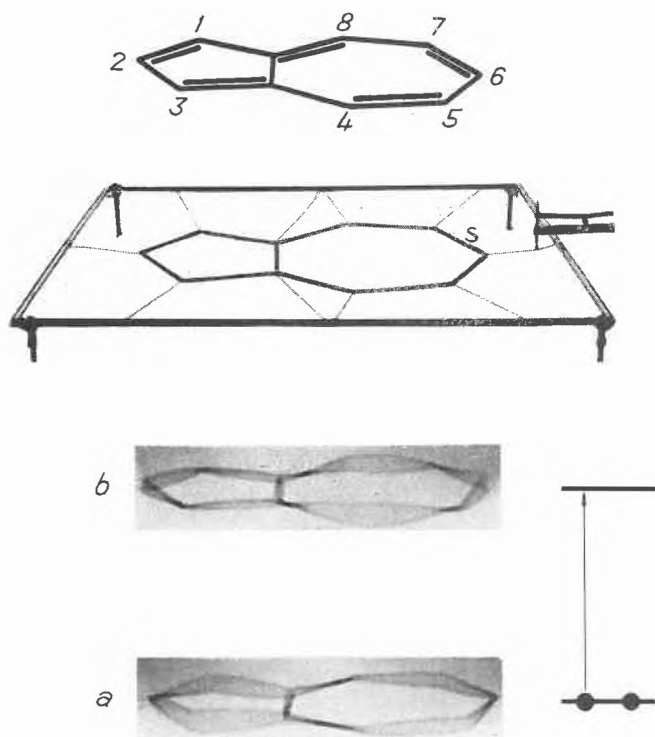


Abb. 3. Azulen. Wellenfunktion des Leuchtelektrons vor und nach dem Sprung, dargestellt durch die stehenden Wellen *a* und *b*, die man entlang der verzweigten Saite *s* erzeugen kann

Schwingungszustände, die dem obersten besetzten und dem nächsthöheren Elektronenzustand von Azulen entsprechen. Wie im Fall der unverzweigten Saite läßt sich

aus den Wellenlängen der stehenden Wellen der beiden Zustände unmittelbar die Anregungsenergie und damit die Frequenz des Absorptionsmaximums ermitteln. Der so erhaltene Wert unterscheidet sich um weniger als 20% vom experimentellen Betrag. Da die Elektronendichte proportional dem Quadrat der Wellenfunktion ist, sind die Anhäufungsstellen der Elektronenwolke an den Bäuchen der Elektronenwelle. Wie man aus Abb. 3 erkennt, sind diese Anhäufungsstellen im Zustand des Leuchtelektrons vor dem Sprung (Zustand *a*) an den Atomen 1, 3, 5, 7; nach dem Sprung (Zustand *b*) ist die Elektronendichte an diesen Atomen jedoch besonders gering. Denken wir uns an einem dieser Atome einen elektronenanziehenden Substituenten angebracht, der also eine positive Ladung am C-Atom zurückläßt, so tritt ein Gewinn an Coulombscher Energie ein, das Niveau von *a* wird gesenkt. Da nach dem Elektronensprung die Wolke am betrachteten Atom nicht mehr konzentriert ist, wird das Niveau von *b* vom betrachteten Substituenten kaum beeinflusst. Die Anregungsenergie steigt an, der Substituent bewirkt einen hypsochromen Effekt. Umgekehrt wirkt sich ein elektronenanziehender Substituent an den Stellen 2, 4, 6, 8 aus. Den gegenteiligen Effekt hat ein elektronenabstoßender Substituent. Der empirische Befund (Plattnersche Regel⁵) entspricht genau diesen Erwartungen, und das Ergebnis dieser Betrachtung deckt sich mit den Ergebnissen eingehenderer theoretischer Untersuchungen von PULLMAN, BROWN, MOFFITT und anderen⁶, die auf Grund der Molecular-Orbital-Methode durchgeführt wurden.

C. Berücksichtigung von Heteroatomen

Wir betrachten als Beispiel Kupferphthalocyanin (Abb. 4). Jeder der vier Benzolkerne stellt näherungsweise ein für sich geschlossenes Resonanzsystem dar, und als Chromophor bleibt der kräftig ausgezogene sechzehngliedrige Ring mit 18 π -Elektronen. Die Wellen der π -Elektronen in den beiden obersten besetzten Zuständen besitzen, auf den Ringumfang verteilt, acht Bäuche und dementsprechend acht Anhäufungsstellen der Elektronenwolke (Abb. 5, Zustände *a* und *b*). Im Zustand *b* sind die acht Bäuche an den acht N-Atomen, im Zustand *a* liegen sie an den Stellen der Knoten von Zustand *b*, also an den acht zwischen den N-Atomen liegenden C-Atomen. Vernachlässigen wir die Effekte, die durch den Unterschied der Elektronegativität von N und C hervorgerufen werden, so sind beide Zustände als

⁵ P. A. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta* 24 (1951) 283; P. A. PLATTNER und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 910, 31 (1948) 804.

⁶ B. PULLMAN, M. MAYOT und G. BERTHIER, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 257; R. D. BROWN, *Nature* 169 (1952) 286; C. A. COULSON, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 933; H. C. LONGUET-HIGGINS und R. G. SOWDEN, *J. Chem. Soc. (London)* 1952, 1404; W. MOFFITT, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 320; R. PARISER, *J. Chem. Physics* 25 (1956) 1112; F. GERSON und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1877.

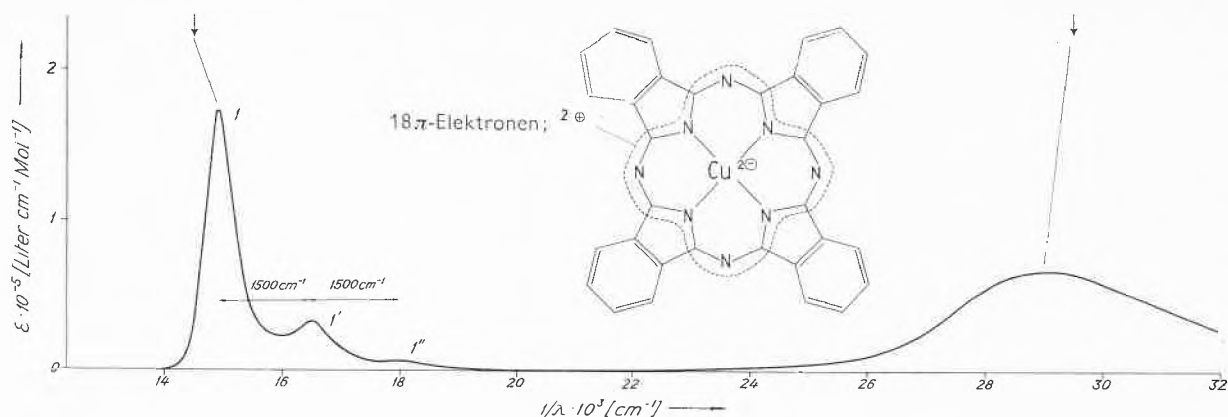


Abb. 4. Kupferphthalocyanin. Absorptionsspektrum eines in den Benzolkernen sulfurierten Produkts in Alkohol (90prozentig) (Kurve). Berechnete Lagen der Absorptionsmaxima (Pfeile)

energetisch gleichwertig zu betrachten, da die Elektronenwellenlänge λ gleich groß ist. Da jedoch Stickstoff elektronegativer ist als Kohlenstoff, besitzen die beiden Elektronen, deren Anhäufungsstellen der Ladungswolke an den N-Atomen liegen, geringere Energie als die beiden anderen Elektronen. In den beiden nächsthöheren im Grundzustand des Moleküls nicht besetzten π -Elektronenzuständen c und d (Abb. 5) erstreckt sich

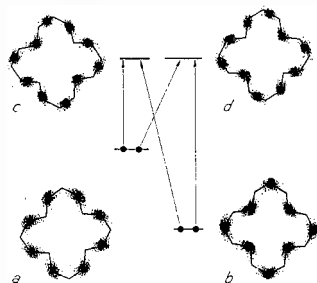


Abb. 5. Kupferphthalocyanin. Elektronenwolken und Energieniveaus der höchsten besetzten und der nächsthöheren π -Elektronenzustände

eine Wellenlänge mehr über den Ringumfang, und es sind daher zehn Anhäufungsstellen der Elektronenwolke über den Ringumfang verteilt. Wieder liegen die Wellenbäuche des einen Zustandes an den Knoten des anderen Zustandes; beide Ladungsverteilungen sind äquivalent (die eine entsteht aus der anderen durch Drehung von 90° um die Molekülmitte) und daher sind beide Zustände energetisch gleichwertig. Es sind zwei Absorptionsbanden zu erwarten, die den Übergängen $a \rightarrow c$, $a \rightarrow d$ und $b \rightarrow c$, $b \rightarrow d$ entsprechen.

Die Anregungsenergien und damit die Frequenzen der beiden Absorptionsmaxima lassen sich leicht ermitteln³. Es ist

$$\nu_{a \rightarrow c, d} = \nu_0 - \alpha \quad \nu_{b \rightarrow c, d} = \nu_0 + \alpha, \quad (6)$$

wo

$$\nu_0 = \frac{9}{2} \frac{h}{U^2 m} \quad (6a)$$

die Frequenz bei Vernachlässigung des Elektronegativitätsunterschiedes von N und C ist und

$$\alpha = \frac{1}{h} \left(4A_{=N-} + 4A_{=N-}^{\ominus} \right) \cdot \frac{2}{U}$$

Metall

diesem Unterschied Rechnung trägt. Darin ist $U = 16 l$ (Ringumfang) und $A_{=N-} = 3,9 \cdot 10^{-20}$ erg/cm bzw. $A_{=N-}^{\ominus} =$

$4,5 \cdot 10^{-20}$ erg/cm ein Parameter, der für den Elektronegativitätsunterschied von $=CH-$ und $=N-$ bzw. $=N-$ maßgebend ist.

Metall

Nach der korrespondenzmäßigen Betrachtung gemäß Abschnitt A ist die Umlaufgeschwindigkeit eines Leuchtelektrons (Wellenlänge $U/4$) gleich $v = h/(m \cdot U/4)$; die Umlauffrequenz und somit die Frequenz des Absorptionsmaximums bei Vernachlässigung des Elektronegativitätsunterschiedes von N und C ist also gleich $\nu_0 = v/U = 4h/(m \cdot U^2)$. Die Beziehung unterscheidet sich von Gl. (6a) nur darin, daß der Faktor 4 anstelle von $9/2$ steht.

Man findet, daß die Maxima an den durch Pfeile in Abb. 4 angedeuteten Stellen liegen sollten. Die gute Übereinstimmung mit der Erfahrung (Kurve) ist überraschend. Das Spektrum bezieht sich auf ein in den Benzolringen sulfuriertes Produkt in einer Lösung von 90% Alkohol und 10% Wasser⁷. In diesem Medium liegen Einzelmoleküle vor, und die Banden sind einfach. Bei höherem Wassergehalt besitzen die Banden kompliziertere Struktur, was darauf beruht, daß ein Gemisch von Monomeren und Dimeren, bei höherer Konzentration ein Gemisch von Dimeren und Tetrameren, vorliegt⁷. Es wäre von Interesse, an anderen Stellen im inneren Ring eines Phthalocyanins N-Atome einzuführen oder N-Atome durch C-Atome zu vertauschen. Dadurch müßten starke voraussehbare Farbverschiebungen eintreten.

Im Falle der freien Base des Phthalocyanins (Abb. 6) besitzt die Bande im Sichtbaren auch unter Bedingun-

⁷ E. SCHNABEL, H. NÖTHER und H. KUHN, in Vorbereitung.

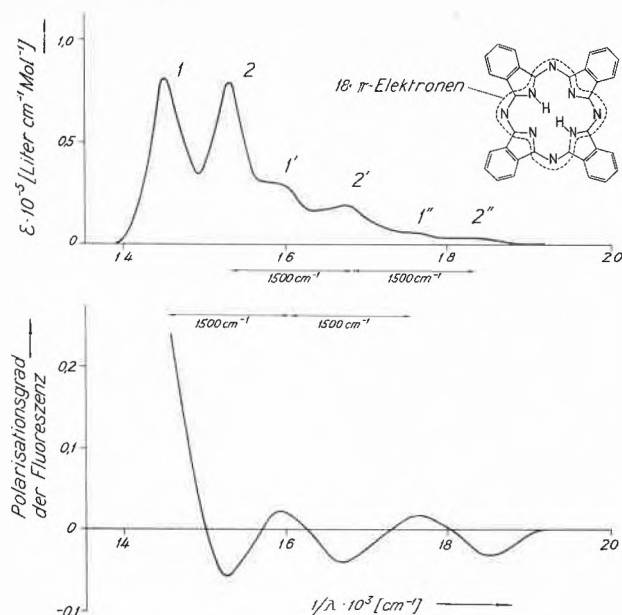


Abb. 6. Phthalocyanin, freie Base. In den Benzolringen sulfuriertes Produkt in Glycerin. Extinktionskoeffizient ϵ und Fluoreszenzpolarisationsgrad in Abhängigkeit von der Wellenzahl des Erregerlichts. Die Banden 1, 1', 1'' entsprechen dem Übergang $a \rightarrow c$, die Banden 2, 2', 2'' dem Übergang $a \rightarrow d$

gen, wo Einzelmoleküle vorliegen (10^{-5} molare Lösung des in den Benzolringen sulfurierten Produktes in 70prozentigem Alkohol oder in Glycerin) kompliziertere Struktur (Abb. 6). Die Aufspaltung in zwei starke Banden (1 und 2) kommt dadurch zustande, daß die beiden Zustände c und d hier nicht mehr wie im Metallkomplex äquivalent sind. Bei c liegen an den N-Atomen, welche mit H-Atomen verknüpft sind, Anhäufungsstellen der Elektronenwolke, bei d an den beiden anderen (weniger elektronegativen) N-Atomen. c ist daher energieärmer als d . Die kleinen Banden entsprechen Übergängen in höhere Schwingungsquantenzustände. 1' und 1'' sind wie 1 dem Elektronensprung $a \rightarrow c$ zuzuschreiben, 2' und 2'' wie 2 dem Sprung $a \rightarrow d$. Die Übergangsmomente von $a \rightarrow c$ und $a \rightarrow d$ stehen senkrecht aufeinander; da das Übergangsmoment der Fluoreszenzbande (Übergang $c \rightarrow a$) parallel zum Übergangsmoment von $a \rightarrow c$ liegt, ist zu erwarten, daß der Polarisationsgrad p des Fluoreszenzlichts einer Lösung des Farbstoffs in einem viskosen Medium im Bereich der Banden

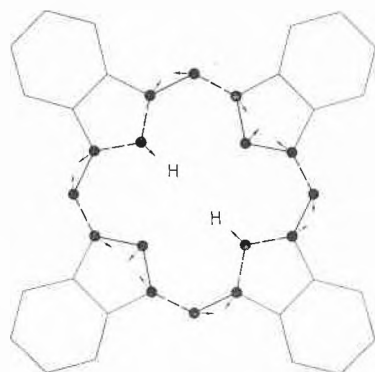


Abb. 7. Phthalocyanin, freie Base. Beim Elektronenübergang $a \rightarrow c$ angeregte Normalschwingung des Molekülgerüsts

1, 1', 1'' positiv, im Bereich der Banden 2, 2', 2'' negativ ist. Dies wird tatsächlich festgestellt⁸ (Abb. 6).

Betrachten wir das Zustandekommen der Banden 1' und 1'' (die Betrachtung kann sofort auf die Banden 2' und 2'' und auf die Banden 1' und 1'' von Abb. 4 übertragen werden): Beim Übergang eines Elektrons aus dem Zustand a in den Zustand c nimmt die π -Elektronendichte in den in Abb. 7 kräftig ausgezogenen Bindungen zu, in den gestrichelten Bindungen ab; die erstgenannten Bindungen werden also verkürzt, die letztgenannten verlängert. Die Zunahme der π -Elektronendichte über den kräftig ausgezogenen Bindungen rührt daher, daß nach Abb. 5 über jeder dieser Bindungen im Zustand c ein Dichtemaximum ist, während die Dichtemaxima im Zustand a über den C-Atomen liegen. Es wird somit die in Abb. 7 angedeutete Normalschwingung angeregt. Die Frequenz dieser Normalschwingung ist etwa gleich der Frequenz, die man der Valenzschwingung einer CN-Anderthalbbindung zuzuschreiben hat ($\nu_0/c = 1500 \text{ cm}^{-1}$) und die sich beispielsweise aus dem IR-Spektrum von Melamin⁹ ergibt. Man erwartet also, daß der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Schwingungsteilbanden etwa 1500 cm^{-1} beträgt. Dies ist tatsächlich der Fall (Abb. 6). Je stärker die betrachtete Normalschwingung angeregt wird, je stärker also beim Elektronensprung die Bindungslängen geändert werden, um so stärker treten die höheren (bei höheren Frequenzen liegenden) Schwingungsteilbanden hervor. Es verhalten sich die Intensitäten aufeinanderfolgender Schwingungsteilbanden (bei der Teilbande niedrigster Frequenz beginnend) wie $1 : a : \frac{a^2}{2!} : \frac{a^3}{3!} : \dots$, wobei der Parameter a dadurch gegeben ist, daß die Größe $\sqrt{2a}$ das Verhältnis ist zwischen der Amplitude, mit welcher die betrachtete Normalschwingung beim Elektronensprung angeregt wird, und der Amplitude, die nach der klassischen Mechanik der zugehörigen Nullpunktsschwingung zuzuschreiben wäre¹⁰.

Aus der Elektronendichteänderung, die sich auf Grund des Modells ergibt, kann die Änderung der Bindungslänge und damit der Wert von a abgeschätzt werden. Es ist, wie im folgenden näher ausgeführt wird, $a \approx 0,2$. Die Intensitäten der Banden 1, 1' und 1'' müßten sich demnach etwa wie $1 : 1/5 : 1/50$ verhalten. Tatsächlich ist nach Abb. 6 die Bande 1' viermal kleiner als 1, und 1'' ist gerade noch feststellbar. Entsprechendes gilt für 2, 2', 2''.

Nach dem Elektronengasmodell folgt, daß beim Sprung $a \rightarrow c$ die π -Elektronendichte in der Mitte jeder in Abb. 7 kräftig dargestellten Bindung um etwa 5% zunimmt, in der Mitte jeder schwach angedeuteten Bindung um etwa 5% abnimmt¹¹.

⁸ F. BÄR, H. LANG, E. SCHNABEL und H. KUHN, im Druck.

⁹ A. ROOSENS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 59 (1950) 377.

¹⁰ F. BÄR, W. HUBER und H. KUHN, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 551.

¹¹ Zu diesem Ergebnis gelangt man auf Grund des verfeinerten eindimensionalen Elektronengasmodells von Abschnitt D, und zu praktisch derselben Aussage führt auch das Elektronengasmodell in seiner einfachsten Form (Beschreibung der Elektronenzustände durch Sinuswellen).

Die betrachteten Bindungen werden also zunächst um etwa 5% des Unterschiedes zwischen der Bindungslänge einer CN-Einfachbindung und einer CN-Anderthalbbindung (0,1 Å) verkürzt bzw. verlängert. Da jedoch bei der Verkürzung bzw. Verlängerung einer Bindung die π -Elektronendichte in der Bindung wiederum zu- bzw. abnimmt, tritt eine etwa doppelt so große Verkürzung bzw. Verlängerung auf, als oben zunächst angenommen wurde, d. h. die betrachteten Bindungen verändern beim Übergang vom Grundzustand zum betrachteten Elektronenanregungszustand ihre Gleichgewichtslängen um 0,01 Å. Dadurch wird, wie erwähnt, die Normalschwingung in Abb. 7 angeregt, wobei näherungsweise angenommen werden kann, daß alle Atome im Innenring mit derselben Amplitude γ um ihre neue Gleichgewichtslage schwingen, wobei $\gamma \approx 0,01 \text{ \AA} / \sqrt{3}$ ist (vgl. Abb. 7). Unter dieser Voraussetzung wird

$$\sqrt{2a} = \frac{\gamma}{(1/2\pi)\sqrt{h/(M_{ges}v_0)}}, \quad (7)$$

wobei $M_{ges} = (8 \cdot 12 + 8 \cdot 14)/(6 \cdot 10^{23}) \text{ g} = 3,5 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ die gesamte schwingende Masse darstellt und h wiederum das Plancksche Wirkungsquantum ist. Durch Einführen der angegebenen Werte in diese Beziehung folgt, wie oben erwähnt, der Betrag $a = 0,2$. Die hier gegebene einfache Betrachtungsweise führt auch im Falle der Polyene und Polyine, wo eingehendere Untersuchungen^{10,12} vorliegen, zu einer mit dem Experiment in Übereinstimmung stehenden Beschreibung der Schwingungsstruktur der Hauptbande.

D. Berücksichtigung des Potentialverlaufs entlang der Molekülkette

Bei näherer Betrachtung ist zu berücksichtigen, daß sich ein π -Elektron nicht frei entlang der Molekülkette bewegen kann, sondern sich in einem durch das Molekülgerüst gegebenen Potential $V(s)$ befindet. Diese Tatsache ist beispielsweise für die Lichtabsorption des kürzlich von SONDHEIMER¹³ dargestellten vielgliedrigen durchkonjugierten Kohlenstoffrings von Abb. 8 wichtig,

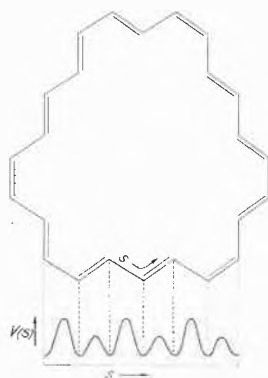


Abb. 8. Cyclotetracosadodecaen. Ausschnitt aus dem Potential $V(s)$ eines π -Elektrons, das man sich der Kette entlanggeführt denkt (schematisch)

da hier wie bei Polyenen abwechselungsweise Einfachbindungen (Bindungsabstand 1,47 Å) und Doppelbindungen

¹² H. KUHN, W. HUBER und F. BÄR, *Calcul des Fonctions d'Onde Moléculaire*, Editeur Centre Nationale de Recherche Scientifique, Paris 1958, S. 179.

¹³ F. SONDHEIMER und R. WOLOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4755.

(Bindungsabstand 1,34 Å) vorliegen¹⁴. Die potentielle Energie $V(s)$ eines π -Elektrons, das man sich der Kette entlanggeführt denkt (Koordinate s), besitzt den in Abb. 8 für einen Ausschnitt schematisch angedeuteten Verlauf. $V(s)$ ist in der Mitte jeder Doppelbindung tiefer als in der Mitte jeder Einfachbindung. Der Potentialverlauf läßt sich auf Grund gewisser Modellvorstellungen^{12,3} leicht angeben und durch Superposition von Anteilen jedes einzelnen Atoms erhalten.

Die Zustände eines Elektrons in einem in dieser Weise vorgegebenen Potential lassen sich mit Hilfe eines elektrischen Analogrechners ermitteln. Das Prinzip dieses Rechners beruht auf der bekannten Analogie zwischen elektrischen, mechanischen und wellenmechanischen Systemen¹⁶. Er besteht aus einer (in dem hier betrachteten Fall zu einem Ring geschlossenen) Kette von Schwingkreisen, die durch gleiche Kapazitäten miteinander gekoppelt sind. Jeder Schwingkreis wird einem Punkt im Potential $V(s)$ zugeordnet, und die Kapazität des Schwingkreises wird so festgelegt, daß sie bis auf einen Proportionalitätsfaktor gleich ist der potentiellen

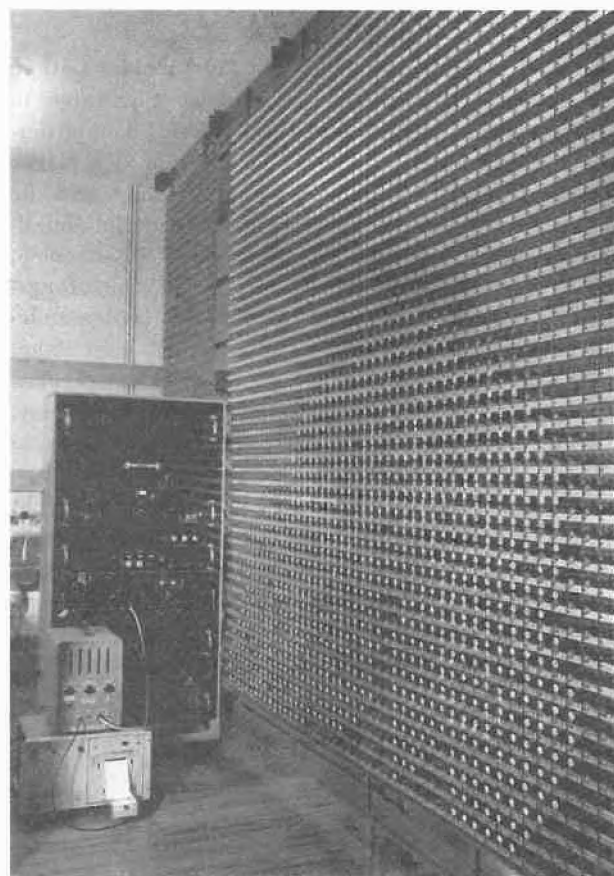


Abb. 9. Analogrechner zur Ermittlung der Wellenfunktionen und Eigenwerte der Energie eines Elektrons im zweidimensionalen Potentialfeld

¹⁴ Dies ergibt sich auf Grund einer entsprechenden theoretischen Untersuchung, wie sie in vorangehenden Arbeiten¹² im Fall der Polyene und Polyacetylene durchgeführt wurde¹⁵.

¹⁵ K. DREXHAGE und H. KUHN, in Vorbereitung.

¹⁶ Vgl. H. KUHN, *Chimia* 9 (1955) 237.

Energie $V(s)$ am entsprechenden Punkt. Die Selbstinduktionen aller Schwingkreise und die Kopplungskapazitäten sind alle gleich groß. Man regt mit Wechselspannung an und ändert die Frequenz. Bei bestimmten Frequenzen stellen sich Eigenschwingungen des gesamten Systems ein; es bilden sich entlang der Kette stehende Wellen aus, die den Elektronenwellen entsprechen. Ist eine solche Eigenschwingung angeregt, so kann durch Abtasten der Spannungsamplitude an jedem Schwingkreis die entsprechende Elektronenwellenfunktion ermittelt werden. Aus der Eigenfrequenz kann die Energie des entsprechenden Elektronenzustandes bestimmt werden. Aus Energien und Wellenfunktionen der interessierenden Elektronenzustände lassen sich Lage und Intensität der Absorptionsbanden angeben.

In noch besserer Näherung sind die π -Elektronen als Elektronen zu behandeln, die sich in einem zweidimensionalen Potential $V(x,y)$ befinden. Der genaue Verlauf des Potentials kann wiederum auf Grund von bestimmten Modellvorstellungen leicht durch Superposition der Anteile jedes Atoms ermittelt werden. Das Problem läßt sich mit einem entsprechenden Analogrechner lösen, in welchem das Potentialgebirge $V(x,y)$ durch ein Netz von Schwingkreisen simuliert wird. Abb. 9 zeigt eine Teilansicht des Rechners, der zusammen mit W. HUBER, F. P. SCHÄFER, F. BÄR, H. MARTIN, W. KNAAK und H. DEHNERT entwickelt wurde. Zur Nachbildung der interessierenden Funktionen $V(x,y)$ sind 4000 Schwingkreise vorhanden. An jedem Verknüpfungspunkt des Netzwerkes wird die Spannung automatisch abgetastet. Ein Signal, das die abgetastete Spannung angibt, wird auf ein Tonband gegeben und dort zunächst für jeden Punkt des Netzes gespeichert. Da die *normierte* Wellenfunktion interessiert, muß zunächst die Summe der Quadrate der gespeicherten Werte gebildet werden, und jeder Wert muß durch diese Quadratsumme geteilt werden; diese Operationen geschehen auf elektronischem Wege. Das Ergebnis wird automatisch gedruckt. Diese Vorrichtung wurde von F. P. SCHÄFER entwickelt.

Auch ohne nähere Betrachtung der Ergebnisse, die mit den genannten Analogrechnern erhalten werden, kann das recht komplizierte Spektrum von Cyclotetracosadodecaen¹⁷ (Abb. 11) quantitativ gedeutet werden¹⁵. Man findet leicht durch Abzählen der π -Elektronen, daß sich im höchsten besetzten Elektronenzustand (wie bei den Polyenen) an jeder Doppelbindung ein Bauch der Elektronenwelle, also eine Anhäufungsstelle, befindet (Abb. 10, Zustand *c*). Im untersten unbesetzten Zustand hat die Welle gleich viele Bäuche, die sich aber nun in jeder Einfachbindung (Abb. 10, Zustand *d*) befinden. Wäre das Potential entlang der Molekülkette konstant, so müßte beiden Zuständen dieselbe Energie zugeschrieben werden, da die de-Broglie-Wellenlänge in beiden Fällen gleich groß ist. Da die Anhäufungsstellen der Elektronenwolke von Zustand *c* an Stellen tieferer

potentieller Energie liegen als die Anhäufungsstellen von Zustand *d*, ist *c* energieärmer als *d*. Nach einer vor längerer Zeit gegebenen einfachen Behandlung der Polyene ist der Energieunterschied zwischen diesen Zuständen

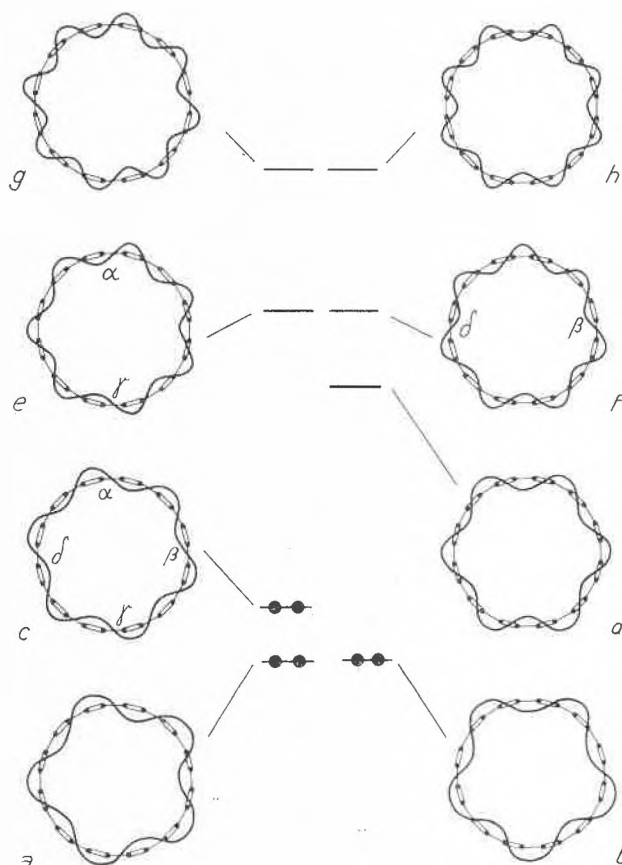


Abb. 10. Cyclotetracosadodecaen. Elektronenwellen und Energie-niveaus der höchsten besetzten und nächst höheren Zustände von π -Elektronen. Molekülkette schematisierend auf Kreis dargestellt

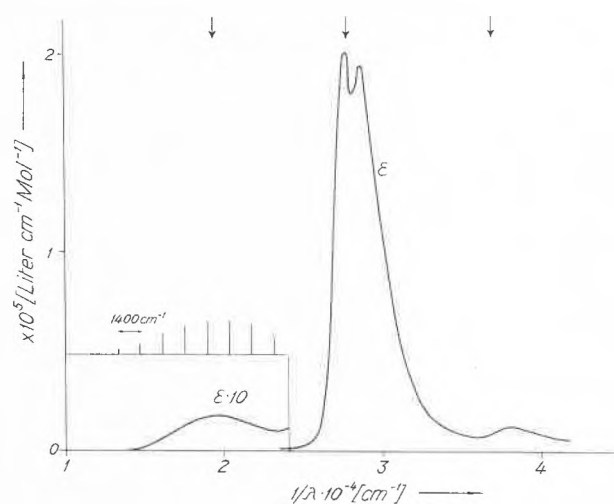


Abb. 11. Cyclotetracosadodecaen. Absorptionsspektrum in Isooktan nach SONDHEIMER (Kurve). Berechnete Lagen der Absorptionsmaxima (Pfeile). Berechnete Lagen und relative Intensitäten der Schwingungsteilbanden der langwelligsten Absorptionsbande (Striche)

¹⁷ Herr Professor SONDHEIMER hat uns das Spektrum in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

gleich 2,4 eV¹⁸. Das Maximum der langwelligen schwachen Bande, welche dem Übergang $c \rightarrow d$ entspricht, müßte somit bei 520 $m\mu$ liegen. Die genauere Untersuchung¹⁵ liefert den Wert 535 $m\mu$. Die Werte stehen mit dem experimentellen Befund (Abb. 11) in guter Übereinstimmung.

Es stellt sich die Frage, warum die langwellige Bande so überraschend breit ist. Nach Anregung des Moleküls in dieser Bande sind die Elektronenzustände c und d durch je ein Elektron besetzt. Da die Wellenbäuche und damit die Anhäufungsstellen der Elektronenwolke im Zustand c an den Doppelbindungen, im Zustand d an den Einfachbindungen liegen, ist die den beiden Elektronen insgesamt zuzuschreibende Wolke gleichmäßig über den Ring verschmiert. Da sich auch die Wolken der übrigen besetzten Elektronenzustände zu einer gleichmäßig über den Ringumfang verteilten Wolke ergänzen, sind im betrachteten Elektronenanregungszustand des Moleküls alle CC-Bindungen als Aderhalbbindungen zu betrachten, und es ist ihnen (wie den CC-Bindungen im Grundzustand von Benzol¹⁹) eine Gleichgewichtslänge von 1,40 Å zuzuschreiben. Da im Grundzustand des betrachteten zyklischen Polyens die Bindungslängen alternierend 1,34 Å und 1,47 Å betragen, findet nach der Elektronenanregung sofort eine Verkürzung aller Einfachbindungen und eine Verlängerung aller Doppelbindungen statt, und es setzt eine CC-Valenzschwingung ein. Aus der angegebenen Bindungslängeänderung kann leicht der Parameter a ermittelt werden, und es ergibt sich der Wert $a = 7$ ²⁰. (Da die Bindungslängenänderung etwa 6 mal so groß ist wie im oben betrachteten Fall des Phthalocyanins, ist a rund $6^2 = 36$ mal so groß wie in jenem Fall). Man erwartet daher Schwingungsteilbanden im Intensitätsverhältnis $1 : a^2/2! : a^3/3! : \dots$ usw., also im Verhältnis $1 : 7 : 24,5 : \dots$, deren Abstand durch die reziproke Wellenlänge der angeregten CC-Valenzschwingung gegeben ist, welche etwa 1400 cm^{-1} beträgt (Abb. 11). Nimmt man an, daß die Schwingungsteilbanden durch Lösungsmittelleffekte

verschmiert sind, so folgt eine Bandenform, welche mit der Form der beobachteten Bande praktisch übereinstimmt (Abb. 11).

Die Hauptbande entspricht Übergängen von c (Abb. 10) in die Zustände e und f , in welchen sich eine Welle mehr über den Ringumfang erstreckt als in den Zuständen c und d . Der Sprung $c \rightarrow e$ entspricht praktisch genau der Hauptbande eines Polyens mit sechs konjugierten Doppelbindungen. Dies folgt daraus, daß die Wellenfunktionen der Zustände c und e unverändert bleiben, wenn wir die Kette an den Stellen α und γ unterbrochen denken. Entsprechendes gilt für den Übergang $c \rightarrow f$, falls man die Kette an den Stellen β und δ unterbrochen denkt. Es ist daher bei derselben Wellenlänge, wo die Hauptbande von Dodecahexaen liegt (bei $360 m\mu$ ²¹) eine starke Bande zu erwarten. Diese Erwartung wird durch den experimentellen Befund bestätigt (Abb. 11). Wären alle Einfachbindungen unter sich als gleichwertig zu betrachten und ebenso alle Doppelbindungen, so müßten die Banden, die den Übergängen $c \rightarrow e$ und $c \rightarrow f$ entsprechen, zusammenfallen. Am Kalottenmodell ist jedoch zu erkennen, daß eine ebene Anordnung des Moleküls sterisch gehindert ist und gewisse Einfachbindungen stärker als andere aus der Ebene herausgedreht sind, also nicht als gleichwertig mit den anderen zu betrachten sein werden¹⁵. Es ist daher zu erwarten, daß die Energieniveaus der Zustände e und f nicht genau zusammenfallen, und es ist somit nicht überraschend, daß die Bande bei $360 m\mu$ ein Doppelmaximum besitzt (Abb. 10).

Die nähere Betrachtung¹⁵ zeigt, daß an der Hauptbande bei $360 m\mu$ auch die Übergänge $a \rightarrow d$, $b \rightarrow d$, $a \rightarrow e$, $b \rightarrow e$, $a \rightarrow f$, $b \rightarrow f$ (Abb. 10) und Übergänge aus den unterhalb von a und b liegenden Zuständen mit vier über den Ringumfang sich erstreckenden Wellen in Zustand d beteiligt sind; diesen Übergängen ist jedoch (wie sich bei Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen gemäß Abschnitt E zeigt) insgesamt eine 30 mal kleinere Oszillatorenstärke zuzuschreiben als den Übergängen $c \rightarrow e$ und $c \rightarrow f$; die jenen weiteren Übergängen entsprechenden Banden werden daher im Untergrund der Hauptbande verborgen sein.

Ferner ergibt sich, daß die schwache Bande bei $260 m\mu$ (Abb. 11) mit den Übergängen aus den unterhalb von a und b liegenden Zuständen (mit vier über den Ringumfang sich erstreckenden Wellen) in die Zustände e und f verknüpft ist, ebenso mit den Übergängen $c \rightarrow g$ und $c \rightarrow h$. Es ist zu erwarten, daß die Maxima dieser Übergänge bei $270 m\mu$ auftreten und daß die letztgenannten Übergänge eine etwa 10 mal kleinere Oszillatorenstärke besitzen als die erstgenannten, falls die Molekülform von Abb. 8 zugrunde gelegt wird. Bei Zugrundelegung der unten diskutierten Molekülform von Abb. 12 ist dagegen die für die Übergänge $c \rightarrow g$, $c \rightarrow h$ berechnete Oszillatorenstärke merklich größer, als man auf Grund des Experiments (Abb. 11) erwartet. Dies deutet darauf hin, daß die Molekülform in Abb. 8 und nicht die Form in Abb. 12 wirklich ist.

Die Oszillatorenstärken der Banden bei $360 m\mu$ und $260 m\mu$ können leicht berechnet werden¹⁵, und es folgen bei Zugrundelegung der Molekülform von Abb. 8 die Werte 3,4 und 0,3. In guter Übereinstimmung da-

¹⁸ Bei roher Betrachtung kann anstelle des Potentials von Abb. 8 ein Potential zugrunde gelegt werden, das die Form einer Sinuswelle mit Wellentälern an den Doppelbindungen und Wellenberg an den Einfachbindungen hat (Amplitude V_0). Im Fall $V_0 = 2,4 \text{ eV}$ ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den nach diesem Modell berechneten Wellenlängen der Absorptionsmaxima der Polyene mit der Erfahrung^{3,12}. Im vorliegenden Fall eines zyklischen Polyens ergibt sich auf Grund dieses Modells, daß der Energieunterschied zwischen oberstem besetztem und nächsthöherem Zustand gleich $0,999 V_0$, also wie oben erwähnt gleich $2,4 \text{ eV}$ ist.

¹⁹ L. PAULING, *Nature of the Chemical Bond*, 2. Auflage, Cornell University Press, Ithaca 1960, S. 235.

²⁰ Die Doppelbindungen verlängern sich um $(1,40 - 1,34) \text{ \AA} = 0,06 \text{ \AA}$, und die Einfachbindungen verkürzen sich um $1,47 - 1,40 = 0,07 \text{ \AA}$. Bei der so angeregten Normalschwingung (Frequenz $\nu_0 = 1400 \text{ cm}^{-1} \cdot c = 4,2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$) schwingen alle 24 CH-Gruppen, deren Massen man sich vereinfachend in den C-Kernen vereinigt denkt (Gesamtmasse $M_{\text{ges}} = 24 \cdot 13/6 \cdot 10^{23} \text{ g} = 5 \cdot 10^{-22} \text{ g}$), mit näherungsweise gleicher Amplitude ($\gamma = 0,06 \text{ \AA} / \sqrt{3}$) um ihre neuen Gleichgewichtslagen¹⁵. Durch Einführen der angegebenen Werte in Gl. (7) folgt der oben erwähnte Betrag $a = 7$.

²¹ L. ZECHMEISTER, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 15 (1958) 31.

mit ergeben sich experimentell die Beträge 3,14 und 0,25. Im Fall der Bande bei $520\text{ m}\mu$ hängt der berechnete Wert der Oszillatorenstärke empfindlich von den Annahmen über die Atomanordnung ab, da der Übergang bei vollkommen ebener und symmetrischer Anordnung verboten wäre. Unter der Annahme, daß gewisse Bindungen so aus der Ebene herausgedrückt seien, wie es am Kalottenmodell als plausibel erscheint, ergibt sich, daß der Übergang erlaubt ist und eine Intensität besitzt, welche der beobachteten ungefähr entspricht.

Ein Weg zur Berechnung der Oszillatorenstärken und Richtungen der Übergangsmomente von Absorptionsbanden sei im folgenden am Beispiel der Form a in Abb. 12 des betrachteten Moleküls und am Übergang $c \rightarrow e$ angedeutet. Diese Form ist, ebenso wie verschiedene fast ebene Formen¹³, in Betracht zu ziehen, wie man am Kalottenmodell ansehen kann¹⁵. Da eine numerische Berechnung der Oszillatorenstärken insbesondere im Fall nicht ebener Moleküle sehr mühsam ist, verwenden wir einen Analogrechner¹⁵. Man ermittelt in der oben erwähnten Weise die eindimensionalen Wellenfunktionen Ψ_c und Ψ_e des Elektrons vor und nach dem Sprung, bildet das Produkt der beiden Funktionen, trägt dieses Produkt graphisch gegen s (Koordinate entlang der Molekülkette) auf eine Bleifolie auf und schneidet die Abschnitte aus, welche die Funktion $\Psi_c \Psi_e$ mit der Abszissenachse bildet. Ein Drahtmodell M , welches die Form des Molekülgerüsts besitzt und denselben Maßstab hat wie die Abszissenachse in der graphischen Auftragung von $\Psi_c \Psi_e$ und ein zweites spiegelbildliches Modell M' werden an den Enden einer um ihren Mittelpunkt 0 allseitig drehbaren Achse A so befestigt, daß dieser Mittelpunkt zum Inversionszentrum wird (Abb. 12). Das System ist dann bei beliebiger Richtung der

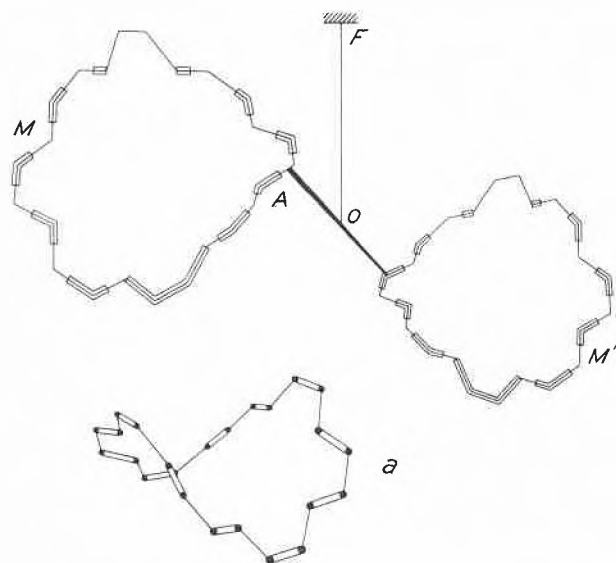


Abb. 12. Analogrechner für Oszillatorenstärke und Polarisation von Absorptionsbanden. Achse A in Mittelpunkt 0 aufgehängt. An A sind Molekülmodell M (mit positiven Anteilen von $\Psi_c \Psi_e$) und spiegelbildliches Modell M' (mit negativen Anteilen von $\Psi_c \Psi_e$) befestigt. Das Übergangsmoment besitzt die Richtung F des Lotes

Achse A stets in der Schwebelage. Nun wickelt man alle Abschnitte, welche die positiven Teile der Funktion $\Psi_c \Psi_e$ mit der Abszissenachse bilden, an die zugehörige Stelle auf dem Drahtmodell des Molekülgerüsts, und alle Abschnitte, welche die negativen Teile bilden, an die zugehörige Stelle auf dem spiegelbildlichen Modell (Abb. 12). Das Gebilde ist dann nicht mehr in der Schwebelage, sondern nimmt eine bestimmte stabile Lage an. Man kann zeigen, daß die Richtung des Lotes die Richtung des Übergangsmomentes darstellt. Die Achse A wird nun mit einer zweiten Achse A' , welche A im Mittelpunkt 0 trifft und lotrecht steht, fest verbunden. Die ganze in sich feste Anordnung $M M' A A'$ ist um 0 allseitig frei drehbar. Man bringt nun auf der Achse A' ein Gewicht an und verschiebt es so lange, bis die Anordnung wieder (bei beliebiger Richtung der Achse) in der Schwebelage ist. Aus der Größe des Gewichts und dessen Abstand vom Drehpunkt 0 ergibt sich die Oszillatorenstärke der Bande.

E. Berücksichtigung der Coulombschen Wechselwirkung des Leuchtelektrons mit anderen Elektronen

Bei genauerer Betrachtung muß berücksichtigt werden, daß nicht nur das Leuchtelektron, sondern auch die anderen Elektronen im Molekül durch das elektrische Feld der Lichtwelle beeinflusst werden und dann ihrerseits durch ihre COULOMBSche Ladung das Leuchtelektron beeinflussen. Die Wirkung, welche die σ -Elektronen des Farbstoffmoleküls und die Elektronen der Lösungsmittelmoleküle auf das Leuchtelektron ausüben, kann man dadurch berücksichtigen, daß man die Molekülsubstanz einerseits und das Lösungsmittel andererseits als Dielektrika verschiedener Dielektrizitätskonstanten betrachtet²². Es stellt sich dann die Aufgabe, bei gegebenem äußerem Feld E das am Leuchtelektron angreifende Feld F zu ermitteln. Diese Aufgabe ist bis jetzt nur im Fall kugelförmiger und ellipsoidaler Teilchen behandelt worden, und es ist von Interesse, das Feld F im Inneren eines beliebig geformten Moleküls zu kennen. Um die numerische Behandlung dieses Problems, die in jedem Einzelfall sehr mühsam wäre, zu umgehen, kann von der bekannten Tatsache ausgegangen werden, daß die Potentialverteilung in einem elektrostatischen Feld mit der Potentialverteilung in einem analogen stationären elektrischen Feld, einem Elektrolyttrog, übereinstimmt²³. Zwischen zwei parallelen Kupferplatten (Abstand d), die in einen Elektrolyten eintauchen und an denen die Spannung V angelegt ist, ist ein elektrisches Feld $E' = V/d$ vorhanden, das dem elektrischen Feld E der Lichtwelle entspricht. In

²² Siehe z. B. C. J. F. BÖTTCHER, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier Publishers, Amsterdam 1952.

²³ Das Prinzip ist von verschiedenen Autoren²⁴ als Analogrechner angewandt worden, um das Feld im Innern von Röhren zu berechnen, allerdings nur in Fällen mit räumlich konstanter Dielektrizitätskonstante.

²⁴ R. THEILE und J. HIMPAN, *Telefunkenröhre* 18 (1940) 50; F. REINIGER, *Philips techn. Rdsch.* 17 (1956) 220; W. J. KARPLUS, *Analog Simulation*, New York 1958, S. 157.

diesen Elektrolyten wird ein Körper von der Form des interessierenden Moleküls gebracht, der ebenfalls aus leitfähigem Material besteht, und zwar muß das Verhältnis der Leitfähigkeit des Außenmediums zur Leitfähigkeit dieses Körpers gleich sein dem Verhältnis der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zur Dielektrizitätskonstante des Moleküls. Mit einer Sonde wird dann das Potential im maßgebenden Bereich im Innern des Modells abgetastet. Aus dem Gradienten F' dieses gemessenen Potentials in einem betrachteten Punkt ergibt sich das innere Feld F am entsprechenden Punkt im Inneren des Moleküls, da die Beziehung $F/E = F'/E'$ gelten muß. Praktisch genügt es, aus Symmetriegründen Modelle von Halbmolekülen zu benutzen, die dadurch erhalten werden, daß Hohlmodelle aus Polyäthylen hergestellt werden, die in den Außen elektrolyten eintauchen und mit einem Innenelektrolyten anderer Leitfähigkeit gefüllt werden. Viele kurze Kupfernägel durchstecken nagelbrettähnlich den Polyäthylenmantel und stellen so an jeder Stelle des Mantels Potentialgleichheit zwischen den angrenzenden Punkten des Innenelektrolyts und des Außenelektrolyts her²⁵.

Bei der näheren Betrachtung der Lichtabsorption und bei Untersuchung metastabiler Zustände ist es wichtig, die Wechselwirkung des Leuchtelektrons mit den anderen für das Absorptionsspektrum des Farbstoffs im Sichtbaren und nahen Ultraviolett maßgebenden π -Elektronen zu berücksichtigen. Die quantenmechanische Betrachtung führt unter gewissen vereinfachten Annahmen auf dasselbe System von Differentialgleichungen, welches auch das Verhalten eines Systems gekoppelter Oszillatoren beschreibt, die von einer periodisch wirkenden Kraft angeregt werden; die Eigenfrequenzen und Kopplungsgrößen sind durch die Einzelwellenfunktionen der π -Elektronenzustände festgelegt und lassen sich daher angeben, wenn die Eielektronwellenfunktionen (etwa in der in Abschnitt D beschriebenen Weise) ermittelt worden sind. Das Verhalten eines Systems gekoppelter mechanischer Oszillatoren bei Einwirkung einer periodisch wirkenden äußeren Kraft läßt sich unter Umgehung mühsamer numerischer Berechnungen leicht angeben, indem man experimentell untersucht, wie sich ein analoges System gekoppelter elektrischer Schwingkreise bei Anregung mit Wechselspannung verhält. Wir verwenden einen entsprechenden Analogrechner²⁶, bei welchem die in jedem Einzelfall verschiedenen Werte der Eigenfrequenzen, Kopplungsgrößen und Dämpfungsglieder durch Einstecken geeigneter Kondensatoren und Widerstände leicht einzustellen sind. Man regt mit verschiedenen Frequenzen ν_{el} an, mißt die dissipierte Leistung L_{el} in

Abhängigkeit von ν_{el} und trägt L_{el}/ν_{el}^2 als Ordinate gegen ν_{el} als Abszisse auf. Man kann zeigen, daß diese Auftragung (bei Anlegen geeigneter linearer Abszissen- und Ordinatenmaßstäbe) gleichzeitig den berechneten molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{Licht} des Farbstoffs gegen λ_{Licht} darstellt. In gewissen Bereichen der Frequenz ν_{el} ist L_{el} besonders groß (Resonanzbereiche des Systems gekoppelter elektrischer Schwingkreise) und in den zugehörigen Bereichen von λ_{Licht} ist daher ϵ_{Licht} besonders groß (Absorptionsbereiche der Farbstoffe, die durch den Analogrechner simuliert werden). Naturgemäß bleibt die Schwingungsstruktur der Absorptionsbanden hier unberücksichtigt.

Die für das betrachtete Problem erforderlichen Kopplungsgrößen sind auf numerischem Wege nur sehr mühsam zu gewinnen. Das Problem läßt sich auf die Frage zurückführen nach der Coulombschen Wechselwirkungsenergie $\sum_{k,l>k} \frac{e_{1k} e_{2l}}{r_{kl}}$ zwischen einer ersten Gesamtheit von n_1 Punktladungen (e_{1k} ; $k = 1$ bis n_1), die sich auf einer Ebene E_1 befinden, und einer zweiten Gesamtheit von n_2 Punktladungen (e_{2l} ; $l = 1$ bis n_2), die auf einer Parallelebene E_2 sitzen, die sich in einem bestimmten Abstand von E_1 befindet. Jede dieser Gesamtheiten besteht in praktischen Fällen aus etwa 10^3 Ladungen, und die interessierende Summe hat somit etwa 10^6 Glieder. Um eine numerische Berechnung zu umgehen, kann ein analoges Problem wiederum im stationären elektrischen Feld behandelt werden. Man simuliert jede positive bzw. negative Punktladung der ersten Gesamtheit durch eine Stromquelle bzw. Stromsenke entsprechender Größe, die an einer entsprechenden Stelle in einem Elektrolyten sitzt. Dies läßt sich leicht erreichen, indem man alle Stromquellen bzw. Stromsenken über Widerstände, die proportional $1/|e_{1k}|$ ($k = 1$ bis n_1) sind, an dieselbe Spannung $+V$ bzw. $-V$ gegen Erde anlegt. Jede Punktladung der zweiten Gesamtheit wird durch eine Sonde an der entsprechenden Stelle im Elektrolyten simuliert, die man mit einem Widerstand, der proportional $1/|e_{2l}|$ ($l = 1$ bis n_2) ist, verbindet. Die freien Enden aller Widerstände zu den Sonden, die positive Ladungen simulieren, werden verbunden und über einen Strommesser geerdet. Entsprechend wird mit den Widerständen, die negative Ladungen simulieren, vorgegangen. Aus der Differenz der Ströme, die in den beiden Strommessern gemessen werden, ergibt sich der Wert der gesuchten Summe. Es muß die Bedingung erfüllt sein, daß der Spannungsabfall im Elektrolyten neben dem Spannungsabfall in den Widerständen zu vernachlässigen ist. Wir haben eine Anordnung mit steckbaren Widerständen gebaut, mit der die interessierenden Probleme rasch behandelt werden können²⁷.

²⁵ G. SIMON, Diss. Marburg 1960; H. KRAUSE, Diss. Marburg 1959.

²⁶ F. SEELIG, W. HUBER und H. KUHN, in Vorbereitung.

²⁷ W. HUBER, G. SIMON und H. KUHN, in Vorbereitung.