

236. Über das Absorptionsspektrum der Polyene¹⁾

von Werner Kuhn.

(3. IX. 48.)

1. Einleitung.

Systematische Untersuchungen über die optische Absorption von Polyenen, bei welchen eine grössere Zahl von zueinander konjugierten Doppelbindungen vorhanden ist, sind vor einer Reihe von Jahren insbesondere von *K. W. Haussner*, *R. Kuhn* und *A. Smakula* durchgeführt worden²⁾.

Es zeigte sich, dass sich die Lage der langwelligsten Absorptionsbanden solcher Verbindungen in regelmässiger Weise gegen das Langwellige verschiebt, wenn die Zahl der in der Verbindung enthaltenen konjugierten Doppelbindungen zunimmt (siehe unten Fig. 2). Versuche zu einer Deutung dieser Zusammenhänge sind zuerst von *Lewis* und *Calvin*³⁾ unternommen worden, wobei als Modell einer n konjugierte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung ein System von ebenso vielen linear schwingenden, miteinander gekoppelten Resonatoren angenommen wurde. Nach *Lewis* und *Calvin* soll für die Frequenz ν_1 der langwelligsten Absorptionsbande eines solchen Systems gelten:

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{nm}} = \frac{\text{const}}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Daneben sind Versuche einer angenäherten Berechnung von verschiedenen Autoren mit Hilfe quantenmechanischer Ansätze⁴⁾ durchgeführt worden (Berechnung der Energie im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand unter Berücksichtigung der Überlappung

¹⁾ Vorgetragen im Chemischen und Physikalisch-chemischen Kolloquium in Basel am 15. 1. 1948.

²⁾ *K. W. Haussner*, *R. Kuhn*, *A. Smakula* und *A. Kreuchen*, Z. physikal. Ch. (B) **29**, 363 (1935); *K. W. Haussner*, *R. Kuhn*, *A. Smakula* und *M. Hoffer*, ibid. **29**, 371 (1935); *K. W. Haussner*, *R. Kuhn*, *A. Smakula* und *A. Deutsch*, ibid. **29**, 378 (1935); *K. W. Haussner*, *R. Kuhn* und *A. Smakula*, ibid. **29**, 384 (1935); *K. W. Haussner*, *R. Kuhn* und *G. Seitz*, ibid. **29**, 391 (1935); *K. W. Haussner*, *R. Kuhn* und *E. Kuhn*, ibid. **29**, 417 (1935); *A. Smakula*, Z. angew. Chem. **47**, 657 (1934); *K. W. Haussner*, Z. techn. Physik **15**, 1 (1934); *R. Kuhn*, Z. angew. Ch. **1937**, 703. Über die Absorption von Carotinoiden s. a. *L. Zechmeister*, Chem. Rev. **34**, 267 (1944).

³⁾ *G. N. Lewis* und *M. Calvin*, Chem. Rev. **25**, 273 (1939); *G. E. K. Branch* und *M. Calvin*, The Theory of Organic Chemistry, New York 1941, S. 165.

⁴⁾ *E. Hückel*, Z. Physik **70**, 204 (1931); Z. El. Ch. **43**, 752 (1937); *J. E. Lennard-Jones*, Proc. Roy. Soc. **158**, 280, 297 (1937); *R. S. Mulliken*, J. Chem. Phys. **7**, 364, 570 (1939); *C. A. Coulson*, Proc. Roy. Soc. **164**, 383 (1938), **169**, 413 (1939); *Th. Förster*, Z. physikal. Ch. (B) **47**, 245 (1940).

der den Valenzelektronen zuzuschreibenden ψ -Funktionen). Auf einen neueren Ansatz, die Bindung der Elektronen in Polyenen durch ein in der Kettenrichtung periodisches Potentialfeld zu beschreiben¹⁾, werden wir weiter unten kurz eingehen.

Eine unmittelbare Veranlassung, uns mit den Absorptionspektren der Polyene und mit dem diesen Spektren entsprechenden Schwingungsbild zu befassen, ergab sich aus Versuchen über die photochemische Ausbleichung von in festem Polystyrol eingefrorenem Carotin bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht. Über solche Versuche, welche zusammen mit Herrn *R. Landolt* durchgeführt worden sind, wird in einer späteren Arbeit berichtet.

Eine Modellbetrachtung, bei welcher das optische Verhalten von Polyenen durch ein System linear angeordneter, miteinander gekoppelter Resonatoren (also durch das von *Lewis* und *Calvin* benützte Modell) gedeutet wird, zeigte, dass für die Lage der langwelligsten Absorptionsbande in Wirklichkeit eine von der Beziehung (1) abweichende Beziehung resultiert, und zwar eine einfache Beziehung, welche die experimentellen Ergebnisse im gesamten Bereich, für welche Messungen vorliegen, d. h. von $n = 1$ bis etwa $n = 18$, gut wiedergibt.

Die Berechnung sei im folgenden kurz wiedergegeben.

2. Modell.

Als Modell für ein Polyen, welches n konjugierte Doppelbindungen in linearer Anordnung enthält, betrachten wir ein System von n linearen, je in einem Abstande a voneinander auf der x -Achse angebrachten, in der x -Richtung schwingenden Resonatoren. Die Ladung jedes dieser Resonatoren sei e_0 und seine Masse je m_0 . Die Verschiebung des ersten Resonators aus seiner Ruhelage bezeichnen wir mit x_1 , die des zweiten aus seiner Ruhelage mit x_2 usw. (Fig. 1). Da die Resonatoren, solange wir die Koppelung vernachlässigen, alle miteinander identisch sind, ist auch ihre Bindungskonstante identisch. Ist k_0 diese (für alle Resonatoren identische) Bindungskonstante, so gilt für die potentielle Energie U bei Verschiebung des ersten Resonators aus seiner Ruhelage um die Strecke x_1 :

$$U = \frac{k_0}{2} x_1^2 \quad (2)$$

Die Frequenz der freien Schwingung des für sich betrachteten ersten bzw. zweiten usw. Resonators, welche mit ν_0 bezeichnet sei, ist dann (sowohl quantenmechanisch als klassisch berechnet)

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_0}{m_0}} \quad (3)$$

¹⁾ *H. Kuhn*, im Erscheinen.

Wir werden k_0/m_0 so wählen, dass ν_0 mit der Frequenz der langwelligsten Absorptionsbande der Äthylen-Doppelbindung übereinstimmt. Wir setzen daher:

$$\nu_0 = 1,91 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1} \quad (3a)$$

entsprechend einer Wellenlänge

$$\lambda_0 = 1570 \text{ Å} = 1,57 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \quad (3b)$$

Ausser der Lage (ν_0 oder λ_0) einer Absorptionsbande bzw. eines Resonators, ist für das praktische Verhalten die Intensität der Bande von Bedeutung. Ist die Konzentration eines gelösten Stoffes C Mol im Liter und wird ein Lichtstrahl der Frequenz ν beim Durchlaufen einer Schicht der Länge d cm von der Intensität J_0 auf die Intensität J abgeschwächt, so setzen wir

$$\frac{J}{J_0} = 10^{-k_\nu C d} \quad (4)$$

und nennen k_ν den molekularen Absorptionskoeffizienten der Substanz. Es ist also:

$$k_\nu = \frac{1}{C d} \log_{10} \frac{J_0}{J} \quad (4a)$$

Befinden sich die Teilchen in einem Medium, welches für die Frequenz ν den Brechungsindex n_0 besitzt, so gilt, wenn sich auf jedem Teilchen ein Resonator der Masse m_0 und der Ladung e_0 befindet¹⁾:

$$\int_{\text{Abs.-Band}} \left(\frac{3}{n_0^2 + 2} \right)^2 n_0 k_\nu d\nu = \frac{e_0^2}{m_0} \frac{\pi}{c} \frac{N_L}{2,303 \cdot 10^3} \quad (4b)$$

c bedeutet die Lichtgeschwindigkeit, N_L die Loschmidt'sche Zahl pro Mol. Der Flächeninhalt der Absorptionsbande ist also proportional e_0^2/m_0 mit einem von ν_0 unabhängigen Proportionalitätsfaktor. Es ist üblich, in (4b)

$$\frac{e_0^2}{m_0} = f \frac{e^2}{m} \quad (4c)$$

zu setzen, wo e und m die Ladung und Masse eines Elektrons bedeutet. Anstatt (4b) haben wir dann

$$\int_{\text{Abs.-Band}} \left(\frac{3}{n_0^2 + 2} \right)^2 n_0 k_\nu d\nu = f \frac{e^2}{m} \frac{\pi}{c} \frac{N_L}{10^3} \frac{1}{2,303} \quad (4d)$$

f ist die Oszillatorenstärke der Absorptionsbande oder die Anzahl von Dispersionselektronen, welche von der Molekel für die Absorptionsbande betätigt werden. f bestimmt sich aus dem Flächeninhalt der Absorptionsbande durch Einsetzen der Zahlenwerte der in (4d) vorkommenden Konstanten

$$f = 14,4 \cdot 10^{-20} \int_{\text{Abs.-Band}} \left(\frac{3}{n_0^2 + 2} \right)^2 n_0 k_\nu d\nu \quad (4e)$$

¹⁾ Siehe z. B. W. Kuhn, Z. physikal. Ch. (B) **30**, 356 (1935).

Auf Grund von (4e) sowie weiter unten anzugebender Formeln für Polyene und auf Grund der in den zitierten Arbeiten enthaltenen Angaben über Intensität und Breite der Absorptionsbanden von Polyenen ist der f-Wert für die langwelligste Absorptionsbande der einzelnen Äthylenbindung ungefähr

$$f = 0,22 \quad (4f)$$

Der Wert gilt für statistische Orientierung der Molekel gegen den Lichtstrahl. Ist die Orientierung der Molekeln die in Fig. 1 angedeutete und schwingt der elektrische Vektor des einfallenden Lichtstrahls in Richtung der x-Achse der Fig. 1, so wäre der f-Wert dreimal grösser, also

$$f_0 = 0,66 \quad (4g)$$

Wir dürfen uns also vorstellen, dass bei Betätigung der Äthylenabsorptionsbande $\lambda = 1570 \text{ \AA}$ etwa 0,66 Elektronen durch Schwingung in Richtung der C=C-Doppelbindung teilnehmen.

(4d) besagt, dass der Flächeninhalt einer Absorptionsbande mit vorgegebenem f-Wert genau f-mal grösser ist als der Flächeninhalt der Absorptionsbande, welcher von einem isotrop gebundenen mit derselben Frequenz schwingenden Elektron hervorgerufen würde. Es zeigt sich, dass auch der Beitrag einer Absorptionsbande zur Refraktion genau f-mal so gross ist als der Beitrag eines mit jener Eigenfrequenz schwingenden Elektrons, und dass überhaupt die Reaktion eines Atoms oder einer Molekel auf eine von aussen kommende Störung weitgehend durch den Ersatzresonator mit dem durch (4c) gegebenen f-Wert beschrieben werden kann.

Es sei noch erwähnt, dass die Summe der f-Werte der Absorptionsbanden eines Systems, an welchem q Elektronen beteiligt sind, insgesamt gleich ist¹⁾

$$\sum f_i = q \quad (4h)$$

Es ist damit gesagt, dass das Absorptionsvermögen in einem komplizierten System im allgemeinen auf viele diskrete oder kontinuierlich verteilte Frequenzen aufgeteilt ist, jedoch so, dass der Flächeninhalt der insgesamt zu beobachtenden Absorption durch q festgelegt ist. In der Matrizenmechanik werden zu den f-Werten der Absorptions- und Emissionslinien proportionale Grössen an Stelle der Teilchenkoordinaten in die Bewegungsgleichungen eingesetzt.

Diese Tatsache, insbesondere der erwähnte Umstand, dass die Reaktion eines Systems auf eine von aussen kommende Störung mit Hilfe des durch f-Wert und ν_0 -Wert gekennzeichneten Ersatzresonators beschrieben werden kann, gibt die Berechtigung, auch die Wechselwirkung mehrerer, in der Molekel nebeneinander vorhandener, gleicher oder verschiedener Gruppen durch ein mit Ersatzresonatoren arbeitendes System (Fig. 1) anzunähern.

Falls der erste Resonator des Systems Fig. 1 um x_1 , der zweite um x_2 usw., der n-te um x_n aus seiner Ruhelage verschoben wird, so

¹⁾ W. Kuhn, Z. Physik 33, 408 (1925); ebenso W. Thomas, Naturwiss. 13, 627 (1925).

lautet der Ausdruck für die gesamte potentielle Energie, solange die Koppelung vernachlässigt wird:

$$U = \frac{k_0}{2} (x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2) \quad (5)$$

und die kinetische Energie

$$L = \frac{m_0}{2} (x_1'^2 + x_2'^2 + \dots + x_n'^2) \quad (6)$$

Das ungekoppelte System besteht aus n voneinander unabhängigen, je mit der Frequenz ν_0 (Gleichung 3) schwingenden Resonatoren.

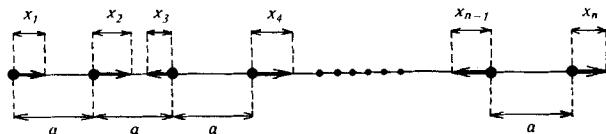


Fig. 1.

Wir berücksichtigen nun eine Koppelung zwischen benachbarten Resonatoren des Systems Fig. 1; die Koppelung zwischen dem ersten und zweiten Resonator z. B. soll zur Folge haben, dass eine Kraft auf den in seiner Ruhelage befindlichen zweiten Resonator wirkt, wenn der erste aus seiner Ruhelage entfernt wird, d. h. wenn $x_1 \neq 0, x_2 = 0$ gemacht wird. Eine solche Kraft tritt auf, wenn wir den Ausdruck (5) durch ein Zusatzglied $k' \cdot x_1 \cdot x_2$ ergänzen. Da wir alle Resonatoren des Systems Fig. 1 als identisch betrachtet haben, werden wir auch die Koppelung zwischen benachbarten Resonatoren je als identisch ansetzen. An Stelle von (5) tritt dann

$$U = \frac{k_0}{2} (x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2) + k' (x_1 x_2 + x_2 x_3 + x_3 x_4 + \dots + x_{n-1} x_n) \quad (7)$$

Die Koppelung zwischen in der Fig. 1 nicht unmittelbar nebeneinander befindlichen Resonatoren vernachlässigen wir. Ebenso wollen wir über den genauen Betrag des Koppelungskoeffizienten k' in (7) noch keine Aussage machen. Es sei nur bemerkt, dass k' bei Grundlegung eines Modells elektrisch geladener Resonatoren für die Anordnung Fig. 1 negativ ist.

3. Bestimmung der Normalschwingungen.

Die Bestimmung des Absorptionsspektrums des Systems Fig. 1 besteht in der Ermittlung der Schwingungsfrequenzen in dem durch (6) und (7) gegebenen gekoppelten System.

Die Methode besteht darin, dass wir an Stelle der Verschiebungen $x_1, x_2 \dots x_n$ durch eine geeignete Koordinatentransformation neue Variablen $\xi_1, \xi_2 \dots \xi_n$ einführen. Wir setzen

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= \alpha_{11} \xi_1 + \alpha_{12} \xi_2 + \dots + \alpha_{1n} \xi_n \\ x_2 &= \alpha_{21} \xi_1 + \alpha_{22} \xi_2 + \dots + \alpha_{2n} \xi_n \\ \dots &\dots \\ x_n &= \alpha_{n1} \xi_1 + \alpha_{n2} \xi_2 + \dots + \alpha_{nn} \xi_n \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Die Transformationskoeffizienten $\alpha_{11}, \alpha_{12} \dots \alpha_{nn}$ wählen wir so, dass sowohl U als auch L rein quadratische Ausdrücke in $\xi_1 \dots \xi_n$ bzw. $\dot{\xi}_1 \dots \dot{\xi}_n$ werden, dass also

$$\left. \begin{aligned} U &= \frac{\kappa_1}{2} \xi_1^2 + \frac{\kappa_2}{2} \xi_2^2 + \dots + \frac{\kappa_n}{2} \xi_n^2 \\ L &= \frac{m_0}{2} (\dot{\xi}_1^2 + \dot{\xi}_2^2 + \dots + \dot{\xi}_n^2) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

wird.

Für die nähere Begründung der orthogonalen Transformation (8) können wir uns, da das allgemeine Verfahren in den Lehrbüchern der Mechanik beschrieben ist, kurz fassen.

Wenn wir $\xi_1, \xi_2 \dots \xi_{i-1} \xi_{i+1} \dots \xi_n$ alle gleich 0 setzen und nur $\xi_i \neq 0$ setzen, so wird, auf Grund von (9), die Gesamtenergie E gleich:

$$E = U + L = \frac{\kappa_i}{2} \xi_i^2 + \frac{m_0}{2} \dot{\xi}_i^2 \quad (10)$$

Für den Fall, dass keine äusseren Kräfte auf das System einwirken, wird dann

$$\frac{dE}{dt} = 0 = \kappa_i \xi_i \dot{\xi}_i + m_0 \ddot{\xi}_i \dot{\xi}_i \quad (11)$$

oder nach Division mit $\dot{\xi}_i$:

$$\ddot{\xi}_i = -\frac{\kappa_i}{m_0} \xi_i \quad (12)$$

und hieraus (durch Integration):

$$\xi_i = \xi_{i0} \sin \left[\sqrt{\frac{\kappa_i}{m_0}} t + \delta_i \right] \quad (13)$$

oder auch

$$\xi_i = \xi_{i0} \sin [2 \pi v_i t + \delta_i],$$

wobei

$$v_i = \frac{1}{2 \pi} \sqrt{\frac{\kappa_i}{m_0}} \quad (14)$$

Die freie ξ_i -Schwingung erfolgt also mit einer Frequenz v_i , welche wir angeben können, wenn m_0 und κ_i [letzteres aus Gleichung (9)] bekannt ist, während die Amplitude ξ_{i0} und die Phase δ_i beliebig sein kann.

Für den Fall, dass einzig die ξ_i -Schwingung angeregt ist, folgt durch Einsetzen von (13) in (8):

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= \alpha_{11} \xi_{10} \sin \left[\sqrt{\frac{\kappa_1}{m_0}} t + \delta_1 \right] \\ x_2 &= \alpha_{21} \xi_{10} \sin \left[\sqrt{\frac{\kappa_1}{m_0}} t + \delta_1 \right] \\ \dots &\dots \\ x_n &= \alpha_{n1} \xi_{10} \sin \left[\sqrt{\frac{\kappa_1}{m_0}} t + \delta_1 \right] \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

eine Beziehung, welche dazu verwendet werden kann, eine verhältnismässig übersichtliche Bestimmungsgleichung für die Transformationskoeffizienten von Gleichung (8) zu erhalten.

Verlangen wir nämlich, dass bei Betätigung der ξ_1 -Schwingung, die beispielsweise auf den r-ten Resonator wirkende Kraft jederzeit gleich der Beschleunigung $m_0 \ddot{x}_r$ dieses Teilchens sei, so gilt

$$m_0 \ddot{x}_r = -\frac{\partial U}{\partial x_r} \quad \text{oder} \quad m_0 \ddot{x}_r + \frac{\partial U}{\partial x_r} = 0$$

Indem wir für r der Reihe nach die Zahlen 1, 2 ... n einsetzen und (7) berücksichtigen, gibt sich der Reihe nach

$$\begin{aligned} m_0 \ddot{x}_1 + k_0 x_1 + k' x_2 &= 0 \\ m_0 \ddot{x}_2 + k' x_1 + k_0 x_2 + k' x_3 &= 0 \\ \dots & \\ m_0 \ddot{x}_j + k' x_{j-1} + k_0 x_j + k' x_{j+1} &= 0 \\ m_0 \ddot{x}_n + k' x_{n-1} + k_0 x_n &= 0 \end{aligned}$$

und, wenn wir die Werte (15) hierin einsetzen und den willkürlichen Amplitudenfaktor ξ_{10} wegkürzen:

$$\begin{aligned} \alpha_{11}(k_0 - \alpha_1) + \alpha_{21}k' &= 0 \\ \alpha_{11}k' + \alpha_{21}(k_0 - \alpha_1) + \alpha_{31}k' &= 0 \\ \dots & \\ \alpha_{j-1,1}k' + \alpha_{j1}(k_0 - \alpha_1) + \alpha_{j+1,1}k' &= 0 \\ \dots & \\ \alpha_{n-2,1}k' + \alpha_{n-1,1}(k_0 - \alpha_1) + \alpha_{n,1}k' &= 0 \\ \alpha_{n-1,1}k' + \alpha_{n,1}(k_0 - \alpha_1) &= 0 \end{aligned}$$

Diese Gleichung zur Bestimmung der Transformationskoeffizienten $\alpha_{11} \dots \alpha_{n,1}$ besitzt von Null verschiedene Lösungen nur dann, wenn die Determinante dieses Gleichungssystems verschwindet, wenn also

$$\left| \begin{array}{ccccccc|c} k_0 - \alpha_1 & k' & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & \\ k' & k_0 - \alpha_1 & k' & 0 & \dots & \dots & 0 & \\ 0 & k' & k_0 - \alpha_1 & k' & \dots & \dots & 0 & \\ \dots & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k' & k_0 - \alpha_1 & k' & \\ & & & & & k' & k_0 - \alpha_1 & \end{array} \right| = 0 \quad (16)$$

ist. Dies ist eine Gleichung n-ten Grades zur Bestimmung von α_1 . Es finden sich dementsprechend n voneinander verschiedene Werte von α , welche wir mit $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$ bezeichnen.

Die Lösungen der Gleichung (16) sind vor einiger Zeit im Zusammenhang mit einem quantenmechanischen Störungsproblem von E. Hückel¹⁾ angegeben worden. Wir können (nach E. Hückel) setzen:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= k_0 + 2 k' \cos \frac{\pi}{n+1} \\ \alpha_2 &= k_0 + 2 k' \cos \frac{2\pi}{n+1} \\ \dots & \\ \alpha_s &= k_0 + 2 k' \cos \frac{s\pi}{n+1} \\ \dots & \\ \alpha_n &= k_0 + 2 k' \cos \frac{n\pi}{n+1} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

¹⁾ E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931).

und auf Grund hiervon erhält man (nach *E. Hückel*) für die in Gleichung (8) eingeführten Transformationskoeffizienten allgemein

$$\alpha_{j1} = \frac{1}{\sqrt{N_1}} \sin \left(\frac{\pi l}{n+1} j \right) \quad (18)$$

wobei

$$N_1 = \sum_{j=1}^n \sin^2 \left(\frac{\pi l}{n+1} j \right) \quad (18a)$$

zu setzen ist.

Es zeigt sich¹⁾, dass sich diese Formeln noch etwas vereinfachen lassen. Es ist nämlich

$$N_1 = \sum_{j=1}^n \sin^2 \frac{\pi l}{n+1} j = \frac{n+1}{2}$$

unabhängig von l, so dass wir anstatt (18) setzen können

$$\alpha_{j1} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{\pi l}{n+1} j \quad (19)$$

Wir haben also beispielsweise

$$\left. \begin{array}{ll} \alpha_{11} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{\pi}{n+1} & \text{oder allgemein: } \alpha_{s1} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{\pi}{n+1} s \\ \alpha_{12} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{2\pi}{n+1} & \alpha_{s2} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{2\pi}{n+1} s \\ \dots & \dots \\ \alpha_{1l} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{l\pi}{n+1} & \alpha_{sl} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{l\pi}{n+1} s \\ \dots & \dots \\ \alpha_{1n} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{n\pi}{n+1} & \alpha_{sn} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{n\pi}{n+1} s \end{array} \right\} \quad (20)$$

wobei s der Reihe nach alle Werte zwischen 1 und n annimmt. n ist die Zahl der in der Verbindung vorhandenen zueinander konjugierten Doppelbindungen.

4. Lage der langwelligsten Absorptionsbande.

Aus (17) erkennen wir, dass an Stelle der n nichtgekoppelten je mit der Bindungskonstante k_0 gebundenen Resonatoren bei Berücksichtigung der Koppelung n Normalschwingungen, mit voneinander verschiedenen ω -Werten auftreten. Nach (14) entspricht dies n verschiedenen Schwingungsfrequenzen $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_n$. Wenn (wie wir schon angedeutet haben) der Koppelungskoeffizient k' für unser Modell negativ ist, so erkennen wir aus (17), dass ν_1 unter den gemäss (17) auftretenden ω -Werten der kleinste ist und das bedeutet nach (14), dass die der ξ_1 -Schwingung entsprechende Absorptionsbande unter sämtlichen Absorptionsbanden des Systems Fig. 1 die

¹⁾ Nach einer Berechnung, welche von Herrn Dr. O. Künzle durchgeführt wurde.

langwelligste ist. Für die Schwingungsfrequenz ν_1 der langwelligsten Absorptionsbande haben wir also:

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_1}{m_0}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_0 + 2k' \cos \frac{\pi}{n+1}}{m_0}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_0}{m_0}} \sqrt{1 + 2k' \cos \frac{\pi}{n+1}}$$

oder unter Berücksichtigung von (3):

$$\nu_1 = \nu_0 \sqrt{1 + 2 \frac{k'}{k_0} \cos \frac{\pi}{n+1}} \quad (21)$$

oder, wenn wir

$$-\frac{k'}{k_0} = \alpha \quad (21a)$$

setzen:

$$\nu_1 = \nu_0 \sqrt{1 - 2\alpha \cos \frac{\pi}{n+1}} \quad \text{bzw.} \quad \lambda_1 = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - 2\alpha \cos \frac{\pi}{n+1}}} \quad (21b)$$

wenn λ_1 die Wellenlänge der langwelligsten Absorptionsbande, λ_0 die Wellenlänge der isolierten, d. h. nicht in Konjugation stehenden Äthylen-Doppelbindung ist. Die Werte von ν_0 und λ_0 wurden in (3a) und (3b) angegeben. Da $\alpha > 0$ ist, ersieht man aus (21b), wie die Frequenz der langwelligsten Absorptionsbande eines gekoppelten Systems mit zunehmendem n (Zahl der konjugierten Doppelbindungen) in regelmässiger Weise abnehmen muss. Für die quantitative Angabe von ν_1 in Abhängigkeit von n steht außer dem bereits festgelegten ν_0 -Wert nur der Zahlenwert von α zur Verfügung. α kann beispielsweise daraus bestimmt werden, dass ν_1 für $n = 14$ gleich $6 \cdot 10^{14}$ ($\lambda_1 = 5000 \text{ \AA E}$) ist. Man erhält daraus

$$\alpha = 0,461 \quad (21c)$$

Damit ist die Lage der langwelligsten Absorptionsbanden konjugierter Systeme von Äthylenbindungen allgemein gegeben durch

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 &= 1,91 \cdot 10^{15} \sqrt{1 - 0,922 \cos \frac{\pi}{n+1}} \text{ sec}^{-1} \\ \lambda_1 &= \frac{1,57 \cdot 10^3}{\sqrt{1 - 0,922 \cos \frac{\pi}{n+1}}} \text{ \AA E} \end{aligned} \right\} \quad (21d)$$

Die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz ν_1 ist auf Grund von (21d) in Abhängigkeit von der Anzahl n der in der Molekel enthaltenen konjugierten Doppelbindungen als ausgezogene Kurve in Fig. 2 wiedergegeben. Zum Vergleich mit der Erfahrung sind die für einige Polyene beobachteten Werte aus einer Zusammenstellung von A. Smakula (l. c.) entnommen und als Punkte in der Figur eingetragen. In Phenyl-Polyenen (oder Diphenyl-Polyenen), welche am einen Ende (oder an beiden Enden) einer aus konjugierten Doppelbindungen bestehenden Kette Phenylgruppen tragen, ist die Anwesenheit einer

Phenylgruppe ungefähr gleichbedeutend mit einer Vermehrung der Zahl der konjugierten Doppelbindungen um $\Delta n = 1,5$; das Äquivalent einer COOH-Gruppe in Konjugation mit einer Doppelbindung (Beispiel in Crotonsäure) ist ungefähr $\Delta n = 0,8$, das einer Keton-C=O Gruppe (Beispiel in Crotylidienaceton) etwa $\Delta n = 0,9$, das einer Furyl-Gruppe $\Delta n = 1,9$.

Wie die Figur zeigt, erhält man eine recht gute Übereinstimmung der beobachteten mit der nach Formel (21d) berechneten Lage der langwelligsten Absorptionsbanden.

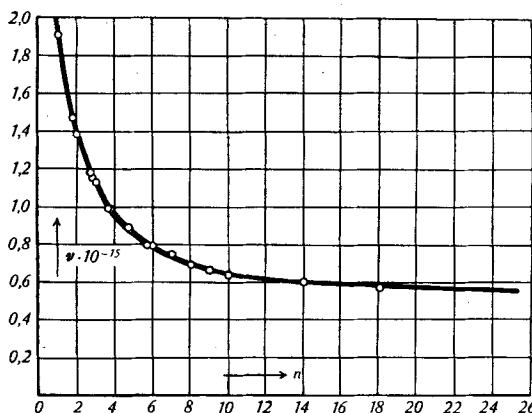


Fig. 2.

Schwingungsfrequenz ν_5 der langwelligsten Absorptionsbande von Polyenen in Abhängigkeit von der Anzahl der in der Moleköl konjugierten Doppelbindungen. Ausgezogene Kurve: berechnet nach Formel (21d). Eine Anzahl von gemäss Literaturangaben beobachteten Punkten ist durch Kreise wiedergegeben.

Es zeigt sich, worauf ich von Herrn H. Kuhn aufmerksam gemacht wurde, dass auch die Lage der langwelligsten Absorptionsbande von Polyphenylen durch eine zu (21d) analoge Formel dargestellt werden kann. Ist p die Anzahl der in einem Polyphenyl in gerader Kette miteinander verbundenen Benzolkerne, so ist sehr annähernd

$$\lambda_1 = \frac{2.08 \cdot 10^3}{\sqrt{1 - 0,634 \cos \frac{\pi}{p+1}}} \quad (21f)$$

Es kann also auf diese Stoffgruppe das Modell Fig. 1 angewendet werden mit aus (21f) zu entnehmenden geänderten Zahlenwerten von ν_0 und k' .

5. Intensität in Abhängigkeit von der Zahl n der konjugierten Doppelbindungen.

Es zeigt sich, dass nicht nur die Lage, sondern auch die Intensität der langwelligsten Absorptionsbanden von Polyenen durch die Mo-

dellbetrachtungen gut wiedergegeben wird. Experimentell wird beobachtet, dass der Flächeninhalt der langwelligsten Absorptionsbande recht genau proportional der Zahl n der im Molekül vorhandenen konjugierten Doppelbindungen zunimmt.

Um den f -Wert der ξ_1 -Absorptionsbande zu finden, lassen wir auf das System Fig. 1 eine Lichtwelle einwirken, deren elektrischer Vektor in der x -Richtung liegt und gegeben ist durch

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi\nu t \quad (22)$$

Für die Einwirkung dieses Feldes auf die ξ_1 -Schwingung ist dann massgebend, dass dE/dt nicht wie in Gleichung (11) gleich Null, sondern gleich der vom Feld an dieser Schwingung pro Sekunde geleisteten Arbeit ist, dass also gilt

$$\frac{dE}{dt} = \mathbf{x}_1 \dot{\xi}_1 \ddot{\xi}_1 + m_0 \ddot{\xi}_1 \ddot{\xi}_1 = - \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_1} \dot{\xi}_1 \quad (22a)$$

wenn $-\partial\Phi/\partial\xi_1$ die vom Felde (22) auf die ξ_1 -Schwingung ausgeübte Kraft ist.

Nun ist diese Kraft gleich

$$- \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_1} = - \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial \xi_1} - \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial \xi_1} - \cdots - \frac{\partial \Phi}{\partial x_n} \frac{\partial x_n}{\partial \xi_1} \quad (22b)$$

wobei

$$- \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} = - \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_2} = \cdots = - \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_n} = e_0 \mathfrak{E} \quad (22c)$$

die auf das erste, zweite ... n -te Teilchen des Systems Fig. 1 vom Felde (22) ausgeübte Kraft ist. Dabei gilt nach (8)

$$\frac{\partial x_1}{\partial \xi_1} = \alpha_{11}; \quad \frac{\partial x_2}{\partial \xi_2} = \alpha_{21}, \quad \cdots \quad \frac{\partial x_r}{\partial \xi_1} = \alpha_{r1}$$

oder wegen (20):

$$\frac{\partial x_1}{\partial \xi_1} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{\pi}{n+1}; \quad \frac{\partial x_j}{\partial \xi_1} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{j\pi}{n+1} \quad (22d)$$

Allgemein wäre

$$\frac{\partial x_s}{\partial \xi_1} = \alpha_{s1} \quad (22e)$$

oder

$$\frac{\partial x_s}{\partial \xi_1} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{l\pi}{n+1} s \quad (22f)$$

Für (22b) haben wir somit

$$- \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_1} = \mathfrak{E} e_0 \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_{j=1}^n \sin \frac{j\pi}{n+1} = a_{\xi_1} \cdot \mathfrak{E} \quad (22g)$$

wobei

$$a_{\xi_1} = e_0 \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_{j=1}^n \sin \frac{j\pi}{n+1} = e_0 \sum_{j=1}^n \alpha_{j1} \quad (22h)$$

gesetzt ist. Allgemein wäre

$$a_{\xi_r} = e_0 \sum_{j=1}^n \alpha_{jr} = e_0 \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_{j=1}^n \sin \frac{j\pi}{n+1} r \quad (22i)$$

Indem wir (22g) in (22a) einsetzen, erhalten wir für die vom Felde (22) erzwungene ξ_1 -Schwingung:

$$x_1 \ddot{\xi}_1 + m_0 \ddot{\xi}_1 = a_{\xi_1} E_0 \cos 2\pi v t \quad (23)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet, analog wie in der gewöhnlichen Dispersionstheorie:

$$\ddot{\xi}_1 = \ddot{\xi}_{10} \cos 2\pi v t \quad (23a)$$

wobei die Amplitude

$$\ddot{\xi}_{10} = \frac{a_{\xi_1} E_0}{x_1 - 4\pi^2 v^2 m_0}$$

oder unter Berücksichtigung von (14):

$$\ddot{\xi}_{10} = \frac{a_{\xi_1} E_0}{4\pi^2 m_0} \frac{1}{v_1^2 - v^2} \quad (23b)$$

ist. Da jeder der Resonatoren die Ladung e_0 trägt, ist das dieser erzwungenen Schwingung entsprechende elektrische Moment gleich

$$m_{\xi_1} = e_0 (x_1 + x_2 + \dots + x_n)$$

wobei x_1, x_2, \dots, x_n erhalten werden, wenn ξ_1 in (8) durch (23a, b) ersetzt wird. Wir erhalten so:

$$\begin{aligned} m_{\xi_1} &= e_0 \frac{a_{\xi_1} E_0}{4\pi^2 m_0} \frac{1}{v_1^2 - v^2} (\alpha_{11} + \alpha_{21} + \dots + \alpha_{n1}) \\ &= \frac{e_0^2}{m_0} \left[\sum_{j=1}^n \alpha_{j1} \right]^2 \frac{E_0}{4\pi^2} \frac{1}{v_1^2 - v^2} \end{aligned} \quad (23c)$$

Für ein elastisch schwingendes Elektron wäre

$$m = \frac{e^2}{m} \frac{E_0}{4\pi^2} \frac{1}{v_1^2 - v^2}$$

Es ist daher

$$m_{\xi_1} = \frac{e^2}{m} f_{\xi_1} \frac{E_0}{4\pi^2} \frac{1}{v_1^2 - v^2}$$

wobei

$$f_{\xi_1} = \frac{m}{e^2} \frac{e_0^2}{m_0} \left[\sum_{j=1}^n \alpha_{j1} \right]^2$$

oder wegen (4c):

$$f_{\xi_1} = f_0 \left[\sum_{j=1}^n \alpha_{j1} \right]^2 \quad (24)$$

wo f_0 (gemäß 4c) der f-Wert der isoliert vorliegenden (nicht mit anderen Schwingungen gekoppelten) Äthylenbande ist.

Durch Einsetzen von (20) in (24) wird

$$f_{\xi_1} = f_0 \frac{2}{n+1} \left[\sum_{j=1}^n \sin \frac{j\pi}{n+1} \right]^2 \quad (25)$$

Analog käme als f-Wert der ξ_s -Schwingung:

$$f_{\xi_s} = f_0 \frac{2}{n+1} \left[\sum_{j=1}^n \sin \frac{j\pi}{n+1} s \right]^2 \quad (1 \leq s \leq n) \quad (25a)$$

Der f-Wert der (langwelligsten) Absorptionsbande, d. h. der ξ_1 -Schwingung, wird nach (25)

$$\begin{array}{ll} \text{für } n = 1 & f_{\xi_1} = f_0 \\ n = 2 & f_{\xi_1} = 2 f_0 \\ n = 3 & f_{\xi_1} = 2,912 f_0 \\ n = 4 & f_{\xi_1} = 3,79 f_0 \end{array}$$

Man sieht, wie der f-Wert der ξ_1 -Bande, zunächst bis $n = 4$, nahezu proportional mit n ansteigt, ist er doch für $n = 4$ in großer Näherung gleich $4 f_0$.

Dass dieses Verhalten sich bis zu beliebig grossen Werten von n fortsetzt, erkennen wir auf Grund von (25) folgendermassen:

Der in (25) in eckige Klammer gesetzte Ausdruck lautet:

$$S = \sin \frac{\pi}{n+1} + \sin \frac{2\pi}{n+1} + \sin \frac{3\pi}{n+1} + \dots + \sin \frac{n\pi}{n+1} \quad (26)$$

Die Summanden sind die Sinusse von Winkeln, welche im Falle von grossem n in gleichem Abstande auf das Intervall 0 bis π verteilt sind (Fig. 3). Für grosses n kann daher die Summe der n in (26) auftretenden Summanden ersetzt werden durch das n -fache des für das Intervall 0 bis π genommenen Mittelwertes der Funktion $\sin x$, also:

$$S = n \frac{\int_0^\pi \sin x}{\pi} = \frac{2n}{\pi} \quad (26a)$$

Durch Einsetzen in (25) erhalten wir sofort für grosse Werte von n :

$$f_{\xi_1} = f_0 \frac{2}{n+1} \left(\frac{2n}{\pi} \right)^2 \approx f_0 \frac{8}{\pi^2} n = 0,811 f_0 n \quad (26b)$$

Nach dieser Betrachtung nimmt also der f-Wert und damit der Flächeninhalt der langwelligsten Absorptionsbande, deren Lage durch (21b) bestimmt ist, proportional mit der Zahl n der in der Verbindung vorhandenen konjugierten Doppelbindungen zu. Das ist genau das Verhalten, welches nach der eingangs dieses Abschnittes erwähnten Feststellung experimentell gefunden wurde.

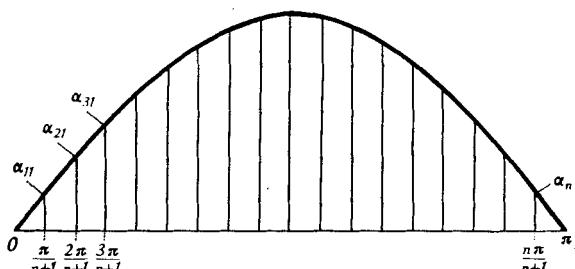


Fig. 3.

Zur weiteren Veranschaulichung des Schwingungsbildes sei noch festgestellt, dass nach (20) bzw. nach Fig. 3 die in der Mitte des Systems Fig. 1 befindlichen Teilchen bei Betätigung der ξ_1 -Absorptionsbande mit besonders grossen Amplituden beteiligt sind, dass also das Streumoment bei dieser Schwingung im wesentlichen in den mittleren Teilen des Fadens lokalisiert ist, während die endständigen Teile z. B. bei der Schwingung mit Laufzahl $s = n/2$ stark mitbeteiligt sind.

6. Intensität und Lage weiterer Absorptionsbanden des gekoppelten Systems.

Wir können weitergehen und feststellen, dass die langwelligste ξ_1 -Absorptionsbande auch weitaus die intensivste Absorptionsbande des Systems Fig. 1 sein muss. Der f-Wert der zweiten, dritten usw. Normalschwingung lässt sich ja aus (25a) berechnen, während die Lage der s-ten Absorptionsbande auf Grund von (17) und analog zu (21b) gegeben ist durch

$$\nu_s = \nu_0 \sqrt{1 - 2 \alpha \cos \frac{\pi s}{n+1}} \approx 1,91 \cdot 10^{15} \sqrt{1 - 0,922 \cos \frac{\pi s}{n+1}} \quad (27)$$

Aus (25a) ergibt sich z. B.

$$\left. \begin{array}{lll} \text{für } n = 2; & f_{\xi_2} = 0 \\ n = 3; & f_{\xi_3} = 0; & f_{\xi_3} = 0,098 f_0 \\ n = 4; & f_{\xi_4} = 0; & f_{\xi_3} = 0,21 f_0; \quad f_{\xi_4} = 0 \end{array} \right\} \quad (28)$$

Für grosse Werte von n ergibt sich durch eine zur Begründung von (26a) analoge Überlegung

$$\left. \begin{array}{l} f_{\xi_2} = f_{\xi_4} = f_{\xi_6} = \dots = f_{\xi_{2j}} = 0 \\ f_{\xi_3} = f_0 \frac{8}{\pi^2} n \frac{1}{3^2} = f_{\xi_3} \frac{1}{3^2} \\ f_{\xi_5} = f_{\xi_1} \frac{1}{5^2}; \dots f_{\xi_{2j+1}} = f_{\xi_1} \cdot \frac{1}{(2j+1)^2} = f_0 \frac{8}{\pi^2} \frac{n}{(2j+1)^2} \end{array} \right\} \quad (28a)$$

Unter Beachtung der Beziehung

$$1 + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \dots = \frac{\pi^2}{8}$$

entnimmt man diesen Ergebnissen, dass

$$f_{\xi_1} + f_{\xi_3} + f_{\xi_5} + \dots = n f_0 \quad (29)$$

ist. Es ist also die Summe der vom gekoppelten System insgesamt getätigten Absorptionsbanden gleich der Zahl der Doppelbindungen, multipliziert mit dem f-Wert der Absorptionsbande der einzelnen isoliert vorliegenden Doppelbindung. Das ist eine Summenbeziehung, welche auf Grund von (4h) zu fordern war.

Bemerkung: In (28), (28a) und (29) ist für f_0 der Zahlenwert 0,66 (gemäss 4g) einzusetzen, falls der elektrische Vektor des einfallenden Lichts in der x-Richtung schwingt und die Moleküle in der in Fig. 1 angedeuteten Weise orientiert sind. Sind die Moleküle statistisch orientiert, wie es bei Beobachtungen an Lösungen der Fall ist, so ist in diesen Formeln für f_0 der Wert 0,22 (entsprechend Gleichung 4f) einzusetzen.

Aus (28) und (28a) entnehmen wir, dass bei linearer Anordnung der Resonatoren die Hälfte der Normalschwingungen (alle mit geradzahligen Werten der Laufzahl s in Gleichung (27) den f-Wert 0 besitzen und somit nicht beobachtet werden können. Diesen Normalschwingungen entsprechen in der Quantentheorie verbotene Übergänge. Wir sehen weiter, dass die langwelligste Bande unter allen Umständen weitaus die intensivste ist, indem bei grossem n die ξ_3 -Bande 9mal, die ξ_5 -Bande 25mal schwächer ist als die ξ_1 -Bande, während der Unterschied bei kleinem n gemäss (28) noch ausgeprägter ist.

Im Zusammenhang mit dem Ergebnis, dass neben der ξ_1 -Absorptionsbande eine ξ_3 -Absorptionsbande mit der Frequenz

$$\nu_3 = 1,91 \cdot 10^{15} \sqrt{1 - 0,922 \cos \frac{3\pi}{n+1}} \quad (27a)$$

zu erwarten ist, mit einem f-Wert, der bei grossen Werten von n rund 9mal kleiner als f_{ξ_1} ist, erwähnen wir die Feststellung, dass bei β -Carotin und allen andern Carotinoiden neben der starken Absorptionsbande bei $\lambda_1 = 4800 \text{ \AA}$ (bzw. $\nu_{\xi_1} = 6,25 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$) eine rund 8mal schwächere Absorptionsbande bei $\nu = 2900 \text{ \AA}$ ($\nu = 1,03 \cdot 10^{15}$) auftritt. Wir setzen für die Carotinoide $n = 12$, entsprechend elf konjugierten Doppelbindungen und zwei je an den Enden angebrachten $-\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen bzw. entsprechend dem angegebenen Wert von ν_{ξ_1} und Gleichung (21d). Nach (27a) wird dann $\nu_3 = 1,05 \cdot 10^{15}$, entsprechend $\lambda_3 = 2860 \text{ \AA}$. Wie man sieht, ist eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen Aussagen und dem Experiment auch hinsichtlich der ξ_3 -Bande vorhanden.

Die grosse Intensität der ξ_1 -Schwingung ist dadurch begründet, dass die Koeffizienten $\alpha_{11}, \alpha_{21}, \dots, \alpha_{n1}$ gemäss Gleichung (20) alle gleiche Vorzeichen besitzen, und dass somit bei Betätigung der ξ_1 -Schwingung gemäss (15) sämtliche Teilchen des Modells Fig. 1 gleichzeitig in der selben Richtung ausschwingen, so dass das mit dieser Bewegung verbundene elektrische Gesamtmoment des Systems besonders gross wird. Analog dazu ist das Verschwinden des f-Wertes der ξ_2 -Schwingung dadurch bedingt, dass die Koeffizienten $\alpha_{12}, \alpha_{22}, \dots, \alpha_{n2}$ gemäss Gleichung (20) paarweise entgegengesetzt gleich sind, dass also bei Betätigung dieser Schwingung jedem Teilchen der Fig. 1, welches in einem gegebenen Zeitpunkt nach rechts ausschwingt, ein anderes entgegensteht, welches im selben Zeitpunkt um denselben Betrag nach links ausschwingt, so dass sich die Beiträge zum elektrischen Moment des Gesamtsystems gegenseitig aufheben. Eine analoge Betrachtung für $s = 3$ lässt erkennen, dass der relativ kleine f-Wert der ξ_3 -Schwingung mit einem teilweise entgegengesetzten Vorzeichen der Koeffizienten $\alpha_{13}, \alpha_{23}, \dots, \alpha_{n3}$ zusammenhängt.

Das exakte Verschwinden von f_{ξ_2} ist, wie diese Überlegung im Zusammenhang mit Fig. 1 zeigt, mit der genau linearen Anordnung der Resonatoren von Fig. 1 eng verknüpft. Sobald man annimmt, dass der Träger, auf dem sich die Doppelbindungen befinden, von der Geraden abweicht, während die Koppelungskoeffizienten ungefähr dieselben bleiben, bleiben zwar die Wellenlängen der Normalschwingungen erhalten; jedoch braucht dann f_{ξ_2} nicht

mehr gleich Null zu sein. In diesem Sinne ist für das Auftreten eines sogenannten cis-peaks bei gewissen Carotinoiden, z. B. bei Lycopin, durch *L. Pauling* und *L. Zechmeister* eine V-förmige Gestalt des Kohlenstoffgerüstes vorgeschlagen worden¹⁾. Nach diesen Autoren würden die die Kohlenstoffkette fortsetzenden C-Atome, in der Regel in trans-Stellung, an den in der Kette vorhandenen C=C-Gruppen gebunden sein, wogegen z. B. beim Lycopin an einer der in der Molekelmitte befindlichen C=C-Bindungen cis-Stellung und damit ein Knick in der Kettenrichtung vorhanden wäre. Dieser sogenannte cis-peak besitzt bei Lycopin und andern Carotinoiden eine Wellenlänge von etwa 3800 ÅE. Für $s = 2$ ergibt sich aus (27) $\nu_2 = 8,13 \cdot 10^{14}$; $\lambda_2 = 3700$ Å. Falls die von *Pauling* und *Zechmeister* vorgeschlagene qualitative Deutung des cis-peaks richtig ist, so erkennt man, dass auch die Lage dieser Absorptionsbande durch Gleichung (27) annähernd richtig erfasst wird. Die zusammen mit Herrn *R. Landolt* ausgeführten Versuche über die Bestrahlung von in festem Polystyrol eingefrorenen Carotinmolekülen mit linear polarisiertem Licht, Versuche, über die später berichtet werden soll, führen allerdings nicht ohne weiteres zu einer Bestätigung der geschilderten, von *Pauling* und *Zechmeister* vorgeschlagenen Deutung des cis-peaks, und es sind weitere Untersuchungen im Gange, um die im gegenwärtigen Stadium wichtige Frage nach der Orientierung des Streumomentes der „cis-peak“ Bande“ zu beantworten.

7. Wert des Koppelungskoeffizienten; Übergang zum eindimensionalen Metall.

Bei Einführung des Koppelungskoeffizienten k' in Gleichung (7) haben wir den Zahlenwert dieser Grösse absichtlich offen gelassen. Wir haben ihn später als einzige (neben ν_0) verfügbare Konstante passend gewählt (21a und 21c). Es ist darnach für die Longitudinalschwingung in Systemen mit konjugierter Doppelbindung

$$k' = -0,461 k_0 \quad (30)$$

Dass dies eine sehr starke Koppelung ist, erkennen wir, wenn wir die beispielsweise auf Teilchen 2 wirkende Kraft \mathfrak{R}_2 feststellen, welche dann auftritt, wenn wir den Teilchen 1, 2 und 3 des Systems Fig. 1 eine je gleich grosse Verschiebung aus ihrer Ruhelage erteilen, also $x_1 = x_2 = x_3$ setzen. Es ist dann

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_2 &= -\frac{\partial U}{x_2} = -\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{k_0}{2} [x_1^2 + x_2^2 + x_3^2] + k' [x_1 x_2 + x_2 x_3 + x_3 x_4 + \dots] \right) \\ &= -k_0 x_2 - k' (x_1 + x_3) = -(k_0 + 2 k') x_2 \\ &= -k_0 (1 - 0,922) x_2 = -k_0 \cdot 0,078 x_2 \end{aligned} \quad (31)$$

¹⁾ Siehe z. B. *L. Zechmeister*, l. c., sowie *L. Zechmeister, A. L. LeRosen, W. A. Schroeder, A. Polgár* und *L. Pauling*, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1940 (1943).

Die auf das Teilchen 2 infolge Bindung und Koppelung wirkende Rückstellkraft ist also nur 0,078mal so gross als die Rückstellkraft $-k_0 x_2$, welche ohne Koppelung infolge der Bindung allein auftreten würde. Oder auch: eine beispielsweise in positiver Richtung vorhandene Verschiebung der Teilchen 1 und 3 hat, infolge Koppelung, eine fast ebenso grosse, positive Verschiebung des dazwischen befindlichen Teilchens 2 zur Folge. Es sind die Rückstellkräfte für eine gleichsinnige und gleichzeitige Verschiebung der sämtlichen Teilchen des Systems stark herabgesetzt. Gemäss Gleichung (21d) wirkt sich dies in einer starken Herabsetzung der Schwingungsfrequenz, in einer Verschiebung der Absorption nach dem Langwelligen aus.

Wir haben schon gesagt, dass man für Resonatoren in der Anordnung Fig. 1 einen negativen Wert für den Koppelungskoeffizienten voraussehen kann. Tatsächlich zeigt eine einfache Betrachtung¹⁾, dass für das System Fig. 1

$$k' = -\frac{2 e_0^2}{a^3} \quad (32)$$

zu erwarten wäre, wenn a der Abstand zweier in Fig. 1 benachbarter Resonatoren ist. Um dies mit dem experimentellen Wert (30) vergleichen zu können, schreiben wir

$$\frac{k'}{m_0} = -\frac{2}{a^3} \frac{e_0^2}{m_0}$$

oder wegen (4e)

$$\frac{k'}{m_0} = -\frac{2}{a^3} f \frac{e^2}{m} \quad (32a)$$

während nach (3) und (3a)

$$\frac{k_0}{m_0} = 4 \pi^2 \nu_0^2 = 4 \pi^2 \cdot 1,91^2 \cdot 10^{30} \quad (32b)$$

ist. Indem wir in (32a) durch (32b) dividieren, erhalten wir als Wert von k'/k_0 , welchen wir auf Grund einer elektrostatischen Koppelung der Resonatoren in Fig. 1 erwarten müssten:

$$\frac{k'}{k_0} = -\frac{2}{a^3} f \frac{e^2}{m} \frac{1}{4 \pi^2 \nu_0^2} \quad (32c)$$

Indem wir $a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, f nach (4g) gleich $f_0 = 0,66$ setzen, wird schliesslich:

$$\frac{k'}{k_0} = 0,085 \quad (32d)$$

Der Vergleich mit (30) zeigt, dass der experimentell beobachtete Koppelungskoeffizient etwa 5mal grösser ist als der Wert, der sich für punktförmige Resonatoren ergeben würde. Bei der Ermittlung der Schwingungsbilder und Bandenaufspaltungen bei optisch aktiven Verbindungen sind von W. Kuhn (l. c.) quantitativ ähnliche Feststellungen gemacht worden. Die in Wirklichkeit beobachtete stärkere

¹⁾ Vgl. z. B. W. Kuhn, Z. physikal. Ch. (B) 31, 23 (1935).

Koppelung lässt sich dadurch erklären, dass das Streumoment in der wirklichen Molekel räumlich über beträchtliche Bereiche ausgedehnt ist, mit der Folge, dass der Mittelwert der nach (32a) massgebenden dritten Potenz des reziproken Abstandes wesentlich kleiner wird als die dritte Potenz des reziproken Abstandes der Streumomentschwerpunkte. Wir brauchen anstatt des Schwerpunktabstandes $a = 3 \cdot 10^{-8}$ nur einen wenig kleineren Effektivwert, etwa $a_{\text{eff}} = 1,8 \cdot 10^{-8}$ cm in (32a oder c) einzusetzen, damit k'/k_0 gleich dem experimentellen Wert 0,46 wird. k' besitzt also die ungefähr zu erwartende Grösse.

Wir ersehen aus (21) bis (21d), dass eine Hinaufsetzung des Wertes von α von 0,461 auf 0,5 oder eine Hinaufsetzung des Koppelungskoeffizienten k' um einen Faktor 1,10 schon genügen würde, damit v_{ξ_i} für grosse Werte von n gleich Null (oder negativ) würde. Die gesamte Berechnung des Spektrums von Normalschwingungen würde dann gegenstandslos werden. Im Sinne von Gleichung (31) würde ein weiteres Anwachsen des Absolutbetrages von k' bedeuten, dass bei Verschiebung der Partikel 1 und 3 um einen Betrag x an Teilchen 2 zufolge der Koppelung eine den Betrag von x übersteigende Verschiebung auftreten würde, eine Verschiebung, welche auf die Teilchen 1 und 3 im Sinne einer weiteren Steigerung des Betrages von x zurückwirken würde. Es würde mit andern Worten eine kleine Verschiebung an einem der Resonatoren genügen, um die sämtlichen Resonatoren des Systems um beliebige Beträge zu verschieben; d. h. es würde in der Richtung der x -Achse des Systems Fig. 1 elektrische Leitfähigkeit eintreten.

Der Fall des eindimensionalen Metalls lässt sich durch ein Resonatorenmodell nicht mehr beschreiben. Er ist in einer kürzlichen Arbeit in Anlehnung an die Sommerfeld'sche Theorie der metallischen Leiter von *H. Kuhn*¹⁾ behandelt worden. Wie die Arbeit von *H. Kuhn* gezeigt hat, ist jener Fall bei Systemen wie symmetrischen Cyanin- und Oxanolfarbstoffen, sowie bei Triphenylmethanfarbstoffen verwirklicht. Es sind dies tatsächlich Systeme, bei welchen eine gegenüber den Polyenen verstärkte Koppelung und damit der Übergang zum eindimensionalen Metall plausibel erscheint.

Vor kurzem und unabhängig hiervon ist ein Versuch, die Polyene als eindimensionale Metalle aufzufassen, von *N. S. Bayliss*²⁾ gemacht worden. Wie wir sehen, ist ein solcher Versuch für die Polyene nicht ganz gerechtfertigt und gibt dementsprechend die tatsächlichen Verhältnisse nicht gut wieder: Beispielsweise wird im Falle von Carotin für die langwelligste Absorptionsbande anstatt 4540 Å ein Wert von 9700 Å erhalten.

¹⁾ *H. Kuhn*, J. Chem. Physics **16**, 840 (1948); *Helv.* **31**, 1441 (1948); ebenso Vortrag im Chemischen und Physikalisch-chemischen Kolloquium Basel am 22. 1. 1948.

²⁾ *N. S. Bayliss*, J. Chem. Physics **16**, 287 (1948).

Aus der Grösse des Koppelungskoeffizienten hatten wir anderseits den Schluss gezogen, dass zwar der Fall des eindimensionalen Metalls bei den Polyenen noch nicht verwirklicht ist, dass aber eine kleine Erhöhung des Koppelungskoeffizienten zu diesem Fall hinüberführen würde. Es ist verständlich, dass es aus diesem Grunde möglich ist, die Polyene zwar nicht als ideales, wohl aber als gestörtes eindimensionales Metall zu behandeln (Modell mit periodischem Potentialfeld). Es gibt dies eine andere, ebenfalls befriedigende Annäherung desselben Problems von einer andern Seite. Eine solche Betrachtung ist von *H. Kuhn*, l.c., vorgeschlagen worden und gibt, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit von *H. Kuhn* ausführlich gezeigt wird, eine weitgehende Bestätigung der Ergebnisse der vorstehenden, einfachen Betrachtung. Eine solche Übereinstimmung ist nicht zuletzt deswegen von Interesse, weil ähnliche Ansätze, wie wir sie vorstehend für die Beschreibung des Spektrums und des Schwingungsbildes von Polyenen verwendet haben, insbesondere von *W. Kuhn*¹⁾ bei der Berechnung des Schwingungsbildes optisch aktiver Verbindungen und damit zur Berechnung der absoluten Konfiguration optisch aktiver Substanzen verwendet worden sind.

Zusammenfassung.

Die Reaktion von Atomen oder Atomgruppen auf konstante oder zeitlich veränderliche elektrische Felder wird bekanntlich dadurch gut beschrieben, dass den Atomen oder Atomgruppen Ersatzresonatoren zugeordnet werden, deren Frequenz mit der Lage der Absorptionsbanden übereinstimmt und deren Ladung der Intensität der Absorptionsbanden (f-Werte) angepasst ist. Die Anwendung desselben Prinzips zur Erfassung der Wechselwirkung der Gruppen innerhalb einer Molekel führt für Polyene, welche n zueinander konjugierte Doppelbindungen enthalten, zu einem einfachen Modell, dessen Spektrum aus der Frequenz der isolierten Äthylenabsorptionsbande sowie einer einzigen für die Koppelung charakteristischen Konstante berechnet werden kann.

Die Berechnung zeigt, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, dass die langwelligste Absorptionsbande eines Systems, welches n konjugierte Doppelbindungen in linearer Anordnung enthält, die Frequenz

$$\nu_1 = 1,91 \cdot 10^{15} \sqrt{1 - 0,922 \cos \frac{\pi}{n+1}}$$

besitzt und dass der f-Wert der Bande proportional mit n zunimmt.

¹⁾ *W. Kuhn* und *K. Bein*, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 335 (1934); *W. Kuhn*, ibid. **31**, 23 (1935).

Neben dieser langwelligsten treten kürzerwellige Schwingungen auf. Ihre Frequenz ist

$$\nu_s = 1,91 \cdot 10^{15} \sqrt{1 - 0,922 \cos \frac{\pi s}{n+1}}$$

und ihre Intensität ist sehr viel kleiner als die der langwelligsten Absorptionsbande.

Bei Carotinoiden sind ausser der langwelligsten Absorptionsbande, deren Lage durch die Formel richtig erfasst wird, auch kürzerwellige Banden vorhanden, wobei deren (viel kleinere) Intensität und deren Lage mit den aus der Formel berechneten Werten ebenfalls übereinstimmt.

Der Zahlenwert des auf Grund der Frequenzformel anzunehmenden Koppelungskoeffizienten ist so gross, dass eine Erhöhung des Zahlenwertes dieses Koeffizienten um 10 % zu einer freien Verschiebbarkeit der Elektronen in der Kettenrichtung und damit zu dem von *H. Kuhn* kürzlich behandelten Elektronengasmmodell führen würde.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

237. Untersuchungen über Organextrakte.

13. Mitteilung¹⁾.

Über die Isolierung von Jonon-Derivaten aus dem Harn trächtiger Stuten

von V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und R. Schneider.

(3. IX. 48.)

Neben dem (—)-1-(2,3,6-Trimethyl-phenyl)-butanol-(3) C₁₃H₂₀O (I), dessen Isolierung und Konstitutionsaufklärung in zwei früheren Abhandlungen²⁾ behandelt wurde, enthalten die neutralen Nebenprodukte der Oestron-Fabrikation³⁾ aus dem Harn trächtiger Stuten weitere Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen, über die wir in der vorliegenden Mitteilung berichten wollen.

Ein bequemes Verfahren zur groben Abtrennung der Verbindungen mit 13 Kohlenstoffatomen aus dem teerigen Ausgangsmaterial besteht in der Destillation mit schwach überhitztem Wasserdampf. Über die weitere Aufarbeitung des mit Wasserdampf über-

¹⁾ 12. Mitt. Helv. **30**, 1080 (1947).

²⁾ V. Prelog und J. Führer, Helv. **28**, 583 (1945); V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und H. Frick, Helv. **30**, 113 (1947).

³⁾ Wir danken der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel für die freundliche Überlassung der in dieser Untersuchung verwendeten Nebenprodukte der Oestron-Fabrikation.