

Für neutrale, dipolfreie gelöste Moleküle sind die Dispersionswechselwirkungen wesentlich. Ausgehend von einer allgemein gültigen Beziehung wird unter Verwendung des Thomas-Reiche-Kuhnschen Summensatzes ohne Näherung eine Gleichung erhalten, nach welcher für einen Elektronenübergang zwischen dem Elektronen-Grundzustand und irgend einem -Anregungszustand die Verschiebung der Absorption und Emission in einer Lösung immer nach kleineren Wellenzahlen als im Gaszustand erfolgen muß (Rotverschiebung). Werden die Wellenfunktionen des gelösten Moleküls durch Slater-Determinanten approximiert, dann kann folgende Näherungsgleichung für die Verschiebung der Wellenzahl der Absorption und Emission durch Dispersionswechselwirkungen erhalten werden:

$$\Delta \tilde{\nu} = -\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} D';$$

$$D' = \frac{1}{a^3 h c} \frac{E_a}{(\bar{E}_n - E_a) \bar{E}_n} \left[\frac{3 \hbar^2 e^2}{2m} + (2\bar{E}_n - E_a) |\mu_{ag}|^2 \right].$$

n ist der Brechungsindex des Lösungsmittels; E_a und μ_{ag} sind die Energie bzw. das Übergangsmoment der betrachteten Anregung; a ist eine empirische Konstante von der Größenordnung des Molekürradii; \bar{E}_n ist eine Konstante von der Größenordnung der Ionisierungsenergie des gelösten Moleküls; $\hbar = 2\pi\hbar$ ist die Plancksche Konstante; e und m sind die Ladung und Masse eines Elektrons und c ist die Lichtgeschwindigkeit. Die Rotverschiebung durch Dispersionswechselwirkungen ist also näherungsweise eine lineare Funktion von $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ und wird durch zwei Glieder bestimmt. Das erste Glied hängt nur von Energiestößen, das zweite zusätzlich von der Übergangswahrscheinlichkeit der betrachteten Bande ab. Näherungsweise nimmt die Rotverschiebung also mit zunehmender Intensität der Absorption zu, sie bleibt aber auch für beliebig schwache Banden endlich, was mit der experimentellen Erfahrung gut übereinstimmt.

Für gelöste neutrale Moleküle mit einem Dipolmoment wird die Bandenverschiebung durch Dispersions- und Polarisationswechselwirkungen bestimmt. Die klassische und die quantenmechanische Behandlung, die zu einem gliedweise identischen Ergebnis führen, zeigen, daß für den Polarisationsanteil der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption (Emission) das Dipolmoment im Grundzustand (Anregungszustand) und die Veränderung des Dipolmoments bei der Anregung (Emission) wesentlich sind. Das Problem wurde erstmals unter vollständiger Berücksichtigung der Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls durchgerechnet. Eine Zunahme des Dipolmoments bei der Anregung bedingt eine Rotverschiebung der Absorption und eine Abnahme einer Blauverschiebung, deren Betrag von der Dielektrizitätskonstante und dem Brechungsindex des Lösungsmittels abhängig ist und die der Rotverschiebung durch Dispersionswechselwirkungen überlagert ist. Es werden verschiedene approximierte Gleichungen, die für Anwendungen geeignet sind, diskutiert und an einigen Beispielen vorgeführt.

Die Solvatochromie der Farbstoffe vom Typ der Merocyanine wurde häufig durch eine Änderung der Mesomerie gedeutet. Es wird gezeigt, daß die Änderung der Mesomerie mit der Polarisierung des gelösten Moleküls identisch ist und daher auch besser durch diesen Term bezeichnet werden sollte. Für die starke Solvatochromie verschiedener Merocyanine ist aber nicht die Polarisierbarkeit wesentlich, sondern das große Dipolmoment im Grundzustand und die große Änderung des Dipolmoments bei der Anregung. Die von Brooker gefundenen Anomalien der DK-Abhängigkeit der Absorptionsbanden dürften immer auf Assoziate, besonders Wasserstoffbrücken-Assoziate, zurückzuführen sein.

Die Medienabhängigkeit der Fluoreszenzfarbe

E. Lippert, Stuttgart

Ein guter optischer Aufheller ist u.a. dadurch gekennzeichnet, daß sein Absorptionsspektrum mit einem sehr intensiven O–O-Übergang nahe dem langwelligen Ende des ultravio-

letten Spektralbereiches beginnt. Dann ist zu erwarten, daß der UV-Anteil des auffallenden Tages- oder Kunstlichtes vollständig absorbiert wird, und daß sich das Fluoreszenzlicht auf den violetten und blauen Spektralbereich verteilt. Bei Fluoreszenzfarbstoffen muß die Fluoreszenzfarbe mit der Absorptionsfarbe übereinstimmen. In beiden Fällen soll die Quantenausbeute der Fluoreszenz nahe bei Eins liegen. Konkurrierende Mechanismen der Umwandlung von Elektronen-anregungsenergie, die vom umgebenden Medium abhängen, sollen also ausgeschlossen sein [1]. Es ist deshalb z.B. nicht statthaft, etwa aus der Beobachtung, daß eine Substanz in Lösung nur schwach fluoresziert zu schließen, daß die Substanz notwendigerweise ein schlechter Aufheller sei. Auch die Farbe der Fluoreszenz hängt vom Substrat ab, und zwar nicht nur wegen der zwischenmolekularen Wechselwirkungen, denen auch die Absorptionsfarbe unterliegt, sondern auch wegen medienabhängiger Relaxationseffekte, die in jedem Fall während der Lebensdauer des fluoreszierenden Anregungszustandes auftreten und die auf dem Franck-Condon-Prinzip und auf der Tatsache beruhen, daß zu den verschiedenen Elektronenzuständen eines Systems unterschiedliche Ladungsverteilungen und Gleichgewichts-Kernkonfigurationen gehören. Die dadurch bedingten photophysikalischen Relaxationszyklen werden an Lösungen Dilthey-Wizingerscher Farbstoffe (Aufbau: Chromophor-aromatices System–Auxochrom; z. B. p-Amino-p'-nitrodiphenyl) beschrieben.

Einfluß der dielektrischen Eigenschaften von Lösungsmitteln und Substraten auf die Lichtabsorption und das photochemische Verhalten kationischer Farbstoffe

F. Feichtmayr und J. Schlag, Ludwigshafen/Rh.

Ein Farbsalz kann in Lösung und auf festen Substraten entweder in einzelne Ionen dissoziiert sein oder in Ionenpaaren vorliegen. Außerdem können die gleichgeladenen Farbstoff-Ionen monomer oder dimer oder in höheren Assoziaten vorkommen. Bei Farbstoffen, die auf feste Substrate gefärbt sind, ist über die Lage der Gleichgewichte zwischen diesen Zuständen wenig bekannt, da die meisten Untersuchungsmethoden nur in Lösung anwendbar sind. Bei symmetrischen Triphenylmethan-Farbstoffen wie Kristallviolett und Viktoriaindblau lassen sich die an den Gleichgewichten beteiligten Formen der Farbsalze durch ihre Absorptionsspektren im sichtbaren Spektralbereich unterscheiden. Man kann daher bei diesen Farbstoffen die Gleichgewichte sowohl in Lösung wie auch auf festen Substraten spektroskopisch untersuchen.

Dabei wurde festgestellt, daß in Lösung und auf festen Substraten die dielektrischen Eigenschaften der Umgebung des Farbstoffmoleküls die Dissoziation der Salze und die Assoziation der Farbstoff-Kationen bestimmen. In unpolaren Medien liegen die Farbsalze undissoziiert, in polaren dissoziiert vor. Eine Assoziation der gleichgeladenen Farbstoff-Ionen tritt nur in stark polaren Medien auf.

Die photochemische Stabilität der Farbsalze ist von diesen Dissoziations- und Assoziationszuständen abhängig. Die dissoziierten Salze sind im Licht beständiger als die undissoziierten. Außerdem ist die „Lichtechtheit“ vom Anion der Salze abhängig. In Lösung und in Substraten, in welchen die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte hoch ist, werden die Farbsalze um so schneller ausgebleicht, je leichter das Anion sein Elektron abzugeben vermag, d.h. je geringer die Elektronenaffinität des Anions ist. Daraus wird geschlossen, daß der erste Schritt der photochemischen Ausbleichreaktion in einem Elektronenübergang vom Anion zum licht-angeregten Farbstoff-Kation besteht. In Substraten, in denen Anion und Farbstoff-Kation nach dem Elektronenübergang nicht rasch genug auseinanderdiffundieren können, wird die „Lichtechtheit“ der Farbsalze nicht mehr durch die Elektronenaffinität des Anions bestimmt. In diesem Falle

[1] Eine Zusammenstellung dieser Mechanismen vgl. *E. Lippert et al., Angew. Chem. 73, 695 (1961)*.