

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

78. JAHRGANG

NR. 9 · SEITE 457–500

7. MAI 1966

Zur Spektroskopie mit polarisiertem Licht

VON PROF. DR. F. DÖRR

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE MÜNCHEN

Die Anwendung von polarisiertem Licht in der Elektronenspektroskopie komplizierter Moleküle hat zum Ziel – zusätzlich zu den Aussagen über Lage, Intensität und Feinstruktur von Absorptions- und Lumineszenzbanden, wie sie die normale Elektronenspektroskopie von Lösungen liefert – die Orientierung der Übergangsmomente relativ zum Molekülgerüst zu bestimmen. Nach einer kurzen Darstellung der theoretischen und experimentellen Grundlagen zur optischen Anisotropie der Moleküle werden die drei erfolgreichsten Meßmethoden-Spektroskopie nach mechanischer Ausrichtung der Moleküle auf Folien und in Kristallen oder nach elektrischer Ausrichtung in Lösung sowie die Lumineszenzpolarisation fester Lösungen – näher besprochen und an typischen Beispielen erläutert. Dabei wird im Zusammenhang mit der Lumineszenzpolarisation besonders auf die Triplet-Singulett-Phosphoreszenz eingegangen. Auf die Bedeutung von Polarisationsgradmessungen an flüssigen Lösungen für die Biochemie wird hingewiesen. (Untersuchung zwischenmolekularer Wechselwirkungen an Makromolekülen durch Messen der Rotations-Relaxationszeiten.)

A. Einleitung

Schon seit relativ langer Zeit sind Methoden bekannt, die es gestatten, mit Hilfe von polarisiertem Licht die Orientierung der optischen Übergangsmomente in komplizierten Molekülen zu ermitteln (für eine Übersicht vgl. [1]). Bei Molekülen mit einiger Symmetrie erleichtert die Kenntnis der Übergangsrichtungen ganz wesentlich die Klassifizierung der angeregten Elektronenzustände. Neuerdings finden diese Methoden der Polarisationsgradspektroskopie zunehmend breitere Anwendung, vor allem aus folgenden Gründen:

- Durch die Entwicklung der theoretischen Chemie und das Studium von Reaktionsmechanismen hat das Interesse an der Elektronenstruktur angeregter Moleküle allgemein zugenommen.
- Die Elektronenzustände, -energien und -dichteverteilungen wurden für viele Moleküle in den letzten Jahren mit Näherungsmethoden berechnet. Aus den Polarisationsgradspektren kann man Kriterien zur Prüfung der theoretischen Aussagen und somit auch Hinweise für eine Verbesserung der Rechnung entnehmen.

[1] F. Dörr u. M. Held, Angew. Chem. 72, 287 (1960).

c) Durch Verbesserung der Verstärkertechnik konnte die Empfindlichkeit der optischen Meßmethoden – vor allem der Methode mit elektrischer Orientierung der Moleküle – wesentlich gesteigert werden.

d) Die Entwicklung leistungsfähiger Lichtquellen und photoelektrischer Empfänger ermöglicht bei der Untersuchung der Lumineszenzpolarisation hohe Auflösung über einen großen Wellenlängenbereich.

In der folgenden Übersicht über die verschiedenen Meßmethoden für die Orientierung der Übergangsmomente legen wir das Hauptgewicht auf die Methode der Lumineszenzpolarisation, die sich ohne Schwierigkeiten zum Routineverfahren ausbauen lässt. Sie wurde in letzter Zeit vor allem auf die Untersuchung des Mechanismus der Triplet-Singulett-Phosphoreszenz ausgedehnt.

B. Molekülzustände und Energieterme

Die verschiedenen stationären Zustände eines Moleküls beschreibt man durch Funktionen Φ_i der Koordinaten und Spins aller Elektronen und Kerne. Die zu den einzelnen Zuständen gehörenden Energien E_i stellt man über-

sichtlich in einem Termschema dar (Abb. 1). Mit guter Näherung ^[*] kann man die Energie als Summe von Elektronenenergie und Schwingungsenergie der Kerne schreiben, $E_i = E_{el}^i + E_v^i$, und die Zustandsfunktionen Φ_i als Produkt einer Elektroneneigenfunktion Θ_i mit einer Schwingungseigenfunktion χ_{iv} zur Schwingungsquantenzahl v :

$$\Phi_i = \Theta_i \cdot \chi_{iv} \quad (1a)$$

Rotationen sind in Lösung behindert und werden deshalb nicht berücksichtigt. Bei organischen Molekülen mit gerader Elektronenzahl kennt man Singulettzustände 1^{Θ} , in denen sich die Elektronenpärze zum Gesamtspin $S = 0$ kompensieren, und Triplettzustände 3^{Θ} mit zwei parallelen Elektronenpärzen und dem Gesamtspin $S = 1$. Radikale mit einem ungepaarten Elektron befinden sich in Dublettzuständen; höhere Multiplizitäten kommen z. B. bei Komplexen mit Übergangselementen vor.

Ebenfalls mit guter Näherung schreibt man die Elektronenfunktion Θ als Produkt einer nur von den Ortskoordinaten der Elektronen abhängigen „Ortsfunktion“ ψ und einer Spinfunktion Ω . Für zwei Elektronen gibt es eine Singulett- und drei Triplett-Spinfunktionen. Der spinfreie Ortsanteil der Zustandsfunktion (1a) wird dann:

$$\Phi_i' = \psi_i \cdot \chi_{iv} \quad (1b)$$

Abbildung 1 zeigt ein Termschema mit Singulett- und Triplett-Termen S_i bzw. T_i sowie einigen überlagerten Schwingungstermen. (Die Absorption $T_1 \leftarrow S_0$ ^[**] ist wegen des Multiplizitätsverbots äußerst schwach.) Nach einer Anregung in höhere Terme werden die Niveaus S_1 und T_1 durch strahlungslose Energieabgabe erreicht; dies ist durch geschlängelte Pfeile angedeutet.

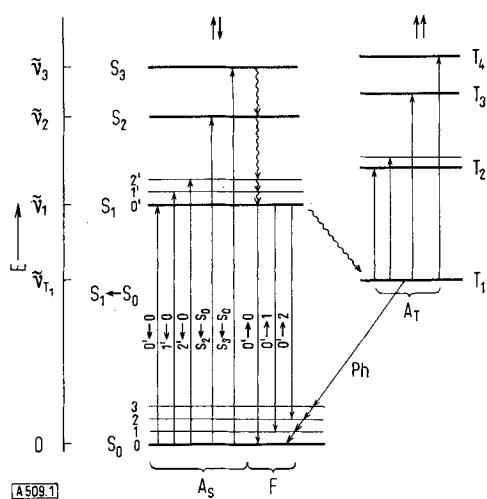


Abb. 1. Termschema eines Moleküls.
→ optische, ↗ strahlungslose Übergänge.

Die Pfeile A_S und A_T bedeuten erlaubte Absorptionsübergänge im Singulett- bzw. Triplett-System, F bedeutet die Fluoreszenz, die im allgemeinen nur aus einem einzigen Elektronenterm (meist S_1) erfolgt, und Ph bezeichnet die bei tiefer Temperatur zu beobachtende, langsam abklingende Triplett-Singulett-Phosphoreszenz.

In Abbildung 2 sind die an Molekülen mit einem Termschema nach Abbildung 1 zu messenden Spektren schematisch dargestellt. Die Absorptionen A_T können nur beobachtet werden, wenn angeregte Moleküle im energiereichen Zustand T_1 durch intensive Einstrahlung merklich „angereichert“ sind (siehe Abschn. C). Unterhalb 300 °K befinden sich praktisch noch alle Moleküle auf dem schwingunglosen Grundterm.

Rotations sind in Lösung behindert und werden deshalb nicht berücksichtigt. Bei organischen Molekülen mit gerader Elektronenzahl kennt man Singulettzustände 1^{Θ} , in denen sich die Elektronenpärze zum Gesamtspin $S = 0$ kompensieren, und Triplettzustände 3^{Θ} mit zwei parallelen Elektronenpärzen und dem Gesamtspin $S = 1$. Radikale mit einem ungepaarten Elektron befinden sich in Dublettzuständen; höhere Multiplizitäten kommen z. B. bei Komplexen mit Übergangselementen vor.

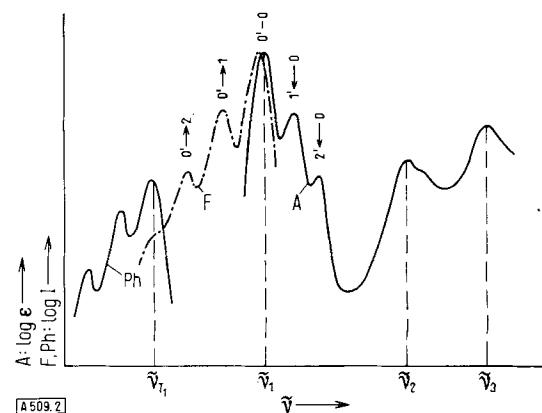


Abb. 2. Schematische Spektren zum Termschema in Abbildung 1.
A Absorption, F Fluoreszenz, Ph Phosphoreszenz. Abszisse: Wellenzahl; Ordinate: Logarithmus des Extinktionskoeffizienten ϵ (für A) bzw. Logarithmus der Intensität (für F und Ph, in willkürlichen Einheiten).

C. Übergangsmomente und Auswahlregeln

1. Elektrische Dipolübergänge

Alle intensiven optischen Übergänge sind elektrische Dipolübergänge (vgl. Abschn. C 5). Ein Molekül im Zustand Φ_a (z. B. S_0) mit der Energie E_a kann durch Absorption eines Quants der Wellenzahl

$$\tilde{\nu}_{ae} = \frac{E_e - E_a}{hc} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2)$$

in einen Zustand mit der Energie E_e angeregt werden. Die Intensität (Wahrscheinlichkeit) des Übergangs ist proportional dem Quadrat des Übergangsdipolmoments M_{ae} nach Gl. (3),

$$M_{ae} = e \int \Phi_a^* \tilde{\Phi}_M \Phi_e d\tau \quad (3)$$

mit

$$\tilde{\Phi}_M = \sum Z_i \mathbf{r}_i \quad (3a)$$

$\tilde{\Phi}_M$ ist der Dipolmoment-Operator und Φ_a^* die zu Φ_a konjugiert komplexe Funktion; bei Molekülen hat man meist reelle Funktionen. Z_i und \mathbf{r}_i sind Ladungszahl bzw. Ortsvektor des i -ten Teilchens (Elektron oder Kern); die Integration geht über die Orts- und Spinkoordinaten aller Teilchen.

M_{ae} hat als Vektor eine definierte Orientierung relativ zum Molekülgerüst. Lichtquanten, deren elektrischer Vektor parallel zu M_{ae} schwingt, werden am wahrscheinlichsten absorbiert. Die Intensität der Lichthebung $\Phi_e \rightarrow \Phi_a$ (z. B. $S_1 \rightarrow S_0$) ist proportional zu $\tilde{\nu}_{ca}^3 |M_{ae}|^2$. Wird $M_{ae} = 0$, so ist der Übergang als Dipolübergang verboten. Dies ist immer der Fall, wenn Φ_a und Φ_e verschiedenen Elektronen-Gesamtspin besitzen. Setzen wir voraus, daß Ausgangs- und Endzustand Φ_a bzw. Φ_e gleiche Multiplizität haben, so können wir weiterhin

[*] Born-Oppenheimer-Näherung.

[**] Nach Herzberg schreibt man den höheren Term zuerst und gibt die Richtung des Übergangs durch einen Pfeil an.

mit den reinen Ortsfunktionen Φ'_a und Φ'_e operieren. Es läßt sich nun schon ohne Kenntnis der exakten Eigenfunktionen entscheiden, ob $M_{ae} = 0$. Man muß dazu lediglich wissen, wie sich die zu M_{ae} beitragenden Funktionen gegen Symmetrioperatoren (Drehungen und Spiegelungen) verhalten, die das Molekül mit sich selbst zur Deckung bringen. Damit z.B. die Komponente M_x^i endlich werden kann, muß der Integrand in Gl. (3) für $r_i = x$ bezüglich aller möglichen Deckoperationen des Moleküls unverändert bleiben, d.h. totalsymmetrisch sein, oder, anders ausgedrückt, zur totalsymmetrischen Darstellung der Symmetriegruppe des Moleküls gehören. Dies ist dann der Fall, wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen Γ_i von Φ'_a , x und Φ'_e die totalsymmetrische Darstellung A_1 ist bzw. enthält:

$$\Gamma(\Phi'_a) \times \Gamma(x) \times \Gamma(\Phi'_e) = A_1 \quad (4)$$

Der erlaubte Übergang ist dann nach x polarisiert.

Ganz ähnliche Regeln gelten auch für die in Abschnitt C.2 zu behandelnden Wechselwirkungen von Molekülzuständen, wobei an Stelle der Koordinate x die entsprechenden Wechselwirkungsoperatoren gesetzt werden. Aus diesem Grund ist die Klassifizierung der Molekülzustände nach Symmetriemeerkmalen sehr sinnvoll. Mit Hilfe einer Charakterentafel für die Symmetriegruppe des betreffenden Moleküls läßt sich die Erfüllung der Bedingung (4) leicht prüfen, wenn man die Symmetrie von Φ'_a und Φ'_e kennt: bei reellen Funktionen Φ genügt es, die sogenannten Charaktere der drei irreduziblen Darstellungen Γ_i in Gl. (4) für jede mögliche Symmetrioperation miteinander zu multiplizieren und festzustellen, ob sich jeweils +1 ergibt. (Für entartete Zustände ist etwas mehr Aufwand nötig^[2, 3].)

2. Lockerung von Übergangsverboten für Dipolübergänge

a) Elektronen-Schwingungs-Wechselwirkung

In der Näherung (1b) gehört die Zustandsfunktion Φ'_i eines Elektronen-Schwingungszustandes zur Darstellung

$$\Gamma(\Phi'_i) = \Gamma(\psi_i) \times \Gamma(\chi_i) \quad (5)$$

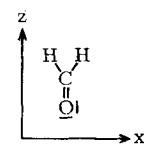
Damit hängt die Erfüllung der Bedingung (4) von der Symmetrie der Schwingungsfunktionen χ_a und χ_b ab. Hieraus folgt, daß eine nicht totalsymmetrische Kernschwingung einen verbotenen Elektronenübergang erlaubt machen, oder auch die Polarisationsrichtung eines erlaubten Übergangs ändern kann (siehe unten). Eine besondere Vereinfachung ergibt sich, wenn einer der beteiligten Zustände der schwingunglose Grundzustand S_0 ist, der selbst immer totalsymmetrisch ist. Damit Gl. (4) erfüllt ist, muß dann der andere (höhere) Zustand nur zur gleichen Darstellung wie die Koordinate x gehören.

Beispiel: Formaldehyd gehört zur Symmetriegruppe C_{2v} mit den irreduziblen Darstellungen $A_1(z)$, A_2 , $B_1(x)$ und $B_2(y)$, deren direkte Produkte aus der folgenden Multiplikations-tafel zu ersehen sind:

[2] C. Sandorfy: Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961.

[3] F. A. Cotton: Chemical Applications of Group Theory. Interscience Publishers, New York 1964.

C_{2v}	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1



Ein Übergangsmoment in z -Richtung führt aus dem schwingunglosen Grundzustand S_0 (A_1) in einen anderen Zustand der gleichen Symmetrie A_1 (z.B. der $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang nach S_2). Der schwingunglose Anregungszustand $S(n\pi^*) \equiv S_1$, der durch Anregung eines nichtbindenden (n)-Elektrons am Sauerstoff in eine leere π -Bahn (π^*) erreicht wird, gehört dagegen zur Darstellung A_2 , zu der es im Molekül keine Koordinate gibt: der Übergang $S_1 \leftarrow S_0$ ist also verboten. Wird aber dem S_1 -Zustand eine Schwingung der Symmetrie $b_2^{[4]}$ überlagert (Kipp-Schwingung des O aus der CH_2 -Ebene heraus), so ist der Übergang $S_{1,1} \leftarrow S_0$ nach x polarisiert und erlaubt, weil $A_2 \times B_2 = B_1$ und x zu B_1 gehört.

Die Kopplung eines Elektronenzustandes mit einer nicht totalsymmetrischen Kernschwingung macht hier also einen zunächst symmetrieverbotenen Elektronenübergang erlaubt. In anderen Fällen kann aber auch ein gemäß Gl. (4) erlaubter, jedoch intensitätsschwacher Übergang durch Schwingungskopplung intensiviert werden. Die Erfüllung der Bedingung (4) sagt ja noch nichts über die Intensität eines erlaubten Übergangs aus; diese folgt erst, wenn man die expliziten Funktionen Φ_a und Φ_e in Gl. (3) einsetzt.

Die theoretische Behandlung der Intensivierung durch Schwingungskopplung geht auf Herzberg und Teller^[4] zurück und wurde von Liehr^[5], Murrell und Pople^[6], sowie Kalantar und Albrecht^[7, 8] erweitert und auf größere Moleküle (besonders Benzol) angewendet, deren Zustandsfunktionen man näherungsweise kennt. Durch eine Auslenkung Q der Kerne aus der Gleichgewichtslage ($Q = 0$) wird auch der elektronische Anteil ψ der Zustandsfunktion (1b) verändert, weil sich die leichten Elektronen dem durch die Kerne vorgegebenen Potential momentan anpassen. Für eine bestimmte Elektronenfunktion $\psi_K(Q)$ bei der Auslenkung Q der Kerne aus der zu ψ_K gehörigen Gleichgewichtslage beschreibt man die Abweichung von der Gleichgewichtsfunktion $\psi_K(0)$ durch eine Reihenentwicklung nach den übrigen ungestörten Elektroneneigenfunktionen $\psi_S(0')$ des Moleküls, die mit $\psi_K(0)$ einen vollständigen orthogonalen Satz bilden ($S = 1, 2, \dots$, aber $S \neq K$). Die Gleichgewichtslage zu ψ_S ist im allgemeinen von der zu ψ_K verschieden; dies ist durch das Symbol $0'$ bei ψ_S ausgedrückt. Man schreibt also

$$\psi_K(Q) = \psi_K(0) + \sum_{S \neq K} c_{KS}(Q) \psi_S(0'). \quad (6)$$

Die Änderung des Hamilton-Operators der Elektronen bei einer Auslenkung Q der Kerne aus der Gleichgewichtslage werde durch den Störoperator \mathfrak{H}'_e beschrieben. Dann wird^[4-8]

[*] Schwingungen werden zur Unterscheidung von Elektronenzuständen mit kleinen Buchstaben charakterisiert.

[4] G. Herzberg u. E. Teller, Z. physik. Chem. B 21, 410 (1933).

[5] A. D. Liehr, Z. Naturforsch. 13a, 596 (1958).

[6] J. N. Murrell u. J. A. Pople, Proc. phys. Soc. A 69, 245 (1956).

[7] A. H. Kalantar u. A. C. Albrecht, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 377 (1964).

[8] A. C. Albrecht, J. molecular Spectroscopy, 6, 84 (1961).

$$c_{KS}(Q) = \frac{1}{E_S - E_K} \int \psi_K^*(0) \psi'_e(Q) \psi_S(0') d\tau \quad (7)$$

(E_S, E_K : Energien zu den entsprechenden Molekülzuständen.)

Der Betrag von c_{KS} ist ein Maß für den Grad der Beimischung von ψ_S zu ψ_K in Abhängigkeit von der Schwingungsauslenkung Q . Eine Mischung des Grundzustandes mit höheren Zuständen ψ_S kann im allgemeinen vernachlässigt werden, vor allem, weil der Nenner ($E_S - E_0$) in Gl. (7) groß, also c_{KS} klein wird, und weil bei normaler Temperatur Schwingungen im Grundzustand meist nicht merklich angeregt sind ($Q \approx 0$).

Damit c_{KS} endlich werden kann, muß wieder eine zu Gl. (4) analoge Symmetrieverbedingung erfüllt sein:

$$\Gamma(\psi_S(0')) \times \Gamma(\psi'_e(Q)) \times \Gamma(\psi_K(0)) = A_1 \quad (8)$$

im einfachen, nicht entarteten Fall:

$$\Gamma(\psi_S(0')) \times \Gamma(\psi'_e(Q)) = \Gamma(\psi_K(0)) \quad (9)$$

ψ'_e wird durch das lineare Glied der Entwicklung des Hamilton-Operators nach den Verschiebungen Q (Normalkoordinaten) angenähert [4]. Zur Veranschaulichung werde in Abbildung 3 in einem bestimmten Augenblick ($Q = Q(t)$) dem Elektronenzustand $\psi_K(0)$ durch eine Schwingung v geeigneter Symmetrie ein wenig von einem höheren Elektronenzustand $\psi_S(0')$ beigemischt, zu dem der Übergang B von ψ_0 aus erlaubt ist. Der Übergang A „stiehlt“ dann Intensität aus dem erlaubten Übergang B.

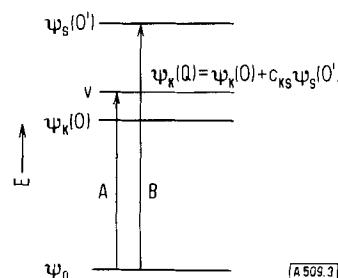


Abb. 3. Termschema zur Schwingungskopplung.

Da gleichzeitig über Schwingungen verschiedener „Rasse“ (d.h. mit verschiedenem Symmetrieverhalten der entsprechenden Schwingungseigenfunktionen χ_i) mehrere Zustände ψ_S verschiedener Symmetrie zu ψ_K beigemischt werden können, resultiert ein Übergang, der aus mehreren überlagerten Komponenten mit verschiedener Polarisationsrichtung bestehen kann. Im Fall der Abbildung 3 wird so z.B. der Übergang A durch eine Komponente verstärkt, welche die Polarisationsrichtung des Übergangs B hat. Deshalb ist in den Polarisationsgradspektren eine so hohe spektrale Auflösung erwünscht, daß man Schwingungen verschiedener Rasse möglichst trennen und die Polarisierung der 0,0-Übergänge allein messen kann (vgl. Abschn. G).

Durch Einsetzen von Gl. (7) in Gl. (6) erhält man für das Übergang(dipol)moment der Absorption $\psi_K(Q) \leftarrow \psi_0$ nach Gl. (3):

$$M_{0K}(Q) = M_{0K}(0) + \int \sum_{S \neq K} \frac{\int \psi_K^*(0) \psi'_e(Q) \psi_S(0') d\tau}{E_S - E_K} \psi_S^* \psi_M \psi_0 d\tau \quad (10)$$

Es müssen also die Auswahlregeln für die Mischung Gl. (8) und für den optischen Übergang Gl. (4) gleichzeitig erfüllt werden, damit eine Intensivierung möglich wird. (Dadurch kann die Intensitätsverteilung in einer Elektronen-Schwingungsbande gegenüber der durch das Franck-Condon-Prinzip allein bestimmten Verteilung wesentlich geändert werden.)

b) Triplet-Singulett-Übergänge und Spin-Bahn-Kopplung

Die langlebige Phosphoreszenz vieler organischer Verbindungen in glasartigen Lösungsmitteln wurde von Lewis und Kasha^[9] als spinverbotener $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang gedeutet. Die Elektronenspinresonanzspektren von Molekülen im metastabilen angeregten Zustand haben diese Deutung bestätigt^[10, 11]. Eine Lockerung des Multiplizitätsverbots kann bei Molekülen wie bei den schweren Atomen durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung erklärt werden: Infolge seiner Bahnbewegung im elektrischen Feld des Molekülgerüsts „sieht“ ein Elektron ein magnetisches Feld, das auf sein magnetisches Moment einwirkt. Dies hat zur Folge, daß nicht mehr streng zwischen Singulett- und Tripletzuständen entschieden werden kann. Man beschreibt den Sachverhalt so, daß einem Singulettzustand über die Spin-Bahn-Kopplung ein wenig von Tripletzuständen geeigneter Symmetrie „beigemischt“ werde. Analog können mit einem Tripletzustand Singulettzustände gemischt werden.

Die Theorie und die Auswahlregeln für diese Mischung und die resultierenden optischen Übergänge wurden von verschiedenen Autoren im Rahmen der üblichen Näherungsmethoden für ungesättigte Moleküle formuliert^[12-18]. Da die magnetische Wechselwirkungsenergie klein ist gegen die elektrostatische Energie, kann man die Methode der Störungsrechnung anwenden.

Man schreibt für den durch Mischung mit Singulettzuständen $^1\Theta_S$ gestörten Tripletzustand $^3\Theta_{Kj}$ analog zu Gl. (6) die Entwicklung (11)

$$^3\Theta'_{Kj} = ^3\Theta_{Kj} + \sum_S c_{KjS} ^1\Theta_S \quad (11)$$

(Θ -Elektroneneigenfunktionen einschließlich Spin, vgl. Gl. (1a); $j = 1, 2, 3$ bezeichnet die drei Komponenten der Triplet-Spinfunktion.)

Die Entwicklungskoeffizienten c_{KjS} werden analog zu Gl. (7) bestimmt. Es ist

$$c_{KjS} = \frac{1}{E(^1\Theta_S) - E(^3\Theta_{Kj})} \cdot \int ^3\Theta_{Kj}^* \psi'_e(^1\Theta_S) d\tau \quad (12)$$

[9] G. N. Lewis u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. 66, 2100 (1944).

[10] C. A. Hutchison u. B. W. Mangum, J. chem. Physics 29, 952 (1958).

[11] J. H. van der Waals u. M. S. DeGroot, Molecular Physics 2, 233 (1959); 3, 190 (1960).

[12] D. S. McClure, J. chem. Physics 17, 665 (1949); 20, 682 (1952).

[13] S. J. Weissman, J. chem. Physics 18, 232 (1950).

[14] M. Mizushima u. S. Koide, J. chem. Physics 20, 765 (1952).

[15] H. F. Hameka u. L. J. Oosterhoff, Molecular Physics 1, 358 (1958).

[16] E. Clementi u. M. Kasha, J. molecular Spectroscopy 2, 297 (1958).

[17] J. W. Sidman, J. molecular Spectroscopy 2, 333 (1958).

[18] V. G. Krishna u. L. Goodman, J. chem. Physics 36, 2217 (1962).

Der die Mischung bewirkende Spin-Bahn-Operator \mathfrak{H}'_{ls} besteht aus mehreren (relativistischen) Anteilen, von denen aber in Näherungsrechnungen nur einer berücksichtigt wird. Für ein System von n Elektronen und m Kernen ist in kartesischen Koordinaten

$$\mathfrak{H}'_{ls} \approx \frac{e^2}{2m^2c^2} \sum_{k=1}^n \left[\sum_{k=1}^m \frac{Z_k}{r_k^3} (l_{xk} \cdot s_x + l_{yk} \cdot s_y + l_{zk} \cdot s_z) \right] \quad (13)$$

Z_k : effektive Ladung des Kerns k ;

r_k : Abstand des betrachteten Elektrons vom Kern k ;

l_{xk} : x-Komponente des Bahndrehimpulsoperators eines Elektrons bezüglich Kern k ;

s_x : x-Komponente des Spinoperators eines Elektrons; usw. Die Summierung innerhalb der Klammer erstreckt sich über die Kerne, die vor der Klammer über die Elektronen.

Der Faktor Z/r^3 wird in der Nähe schwerer Kerne besonders groß. So erklärt sich die Intensivierung der Singulett-Triplett-Übergänge durch substituierte (oder im Lösungsmittel benachbarte) schwere Atome als Folge der stärkeren Mischung von S- und T-Zuständen gemäß Gl. (12) („Schweratomeffekt“) [19]. Die Komponenten von \mathfrak{H}'_{ls} haben Symmetrieeigenschaften wie die Rotationen R_x , R_y und R_z um die x-, y- oder z-Achse. Schreibt man die Elektroneneigenfunktionen Θ näherungsweise in der Form (1a) als Produkt aus der Ortsfunktion ψ und der Spinfunktion Ω , so kann die Integration in Gl. (12) über Orts- und Spinkoordinaten getrennt ausgeführt werden. Der spinabhängige Teil liefert für jede Komponente von s einen oder zwei endliche Beiträge, wenn sich ${}^3\Omega_{Kj}$ und ${}^1\Omega_S$ nur im Spin eines einzigen Elektrons unterscheiden. Für die Auswahlregeln der Mischung ist dann nur das Integral (14) über die Ortsfunktionen ψ maßgebend.

$$\int {}^3\psi_K^* \mathfrak{H}'_{ls} {}^1\psi_S d\tau \quad (14)$$

${}^3\psi_K$: Bahnfunktion zum Triplettzustand ${}^3\Omega_K$

${}^1\psi_S$: Bahnfunktion zum Singulettzustand ${}^1\Theta_S$

Damit Integral (14) und somit auch c_{KjS} in Gl. (11) überhaupt endlich werden kann, ist wieder eine Bedingung analog Gl. (8) zu erfüllen, wobei für $\Gamma(\mathfrak{H}'_{ls})$ die aus der Charakterentafel zu entnehmenden irreduziblen Darstellungen der Rotationen R_x , R_y und R_z einzusetzen sind. In analoger Weise mischt im allgemeinen auch der Singulett-Grundzustand mit höheren Triplettzuständen geeigneter Symmetrie; die Mischungsauswahlregeln (15) bleiben dabei die gleichen:

$$\Gamma({}^3\psi_K) \times \Gamma(R_i) \times \Gamma({}^1\psi_S) = A_1; \quad i = x, y, z \quad (15)$$

Zur Intensität des Dipolübergangs zwischen den durch Spin-Bahn-Wechselwirkung gestörten Zuständen ${}^1\Theta'_0 \equiv S_0$ und ${}^3\Theta'_1 \equiv T_1$ ($T_1 \leftarrow S_0$ -Absorption oder $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz) tragen so schließlich mehrere, im allgemeinen verschiedenen polarisierte Komponenten mit ihren Übergangsmomenten (16a) und (16b) bei.

$$M' = \int \frac{{}^3\Theta_{1j}^* \mathfrak{H}'_{ls} {}^1\Theta_S^*}{{}^1\Theta_S - {}^3\Theta_{1j}} d\tau \cdot \int {}^1\Theta_0^* \mathfrak{H}_M {}^1\Theta_S d\tau \quad (16a)$$

$$M'' = \int \frac{{}^1\Theta_0^* \mathfrak{H}'_{ls} {}^3\Theta_{Kj}^*}{{}^3\Theta_{Kj} - {}^1\Theta_0} d\tau \cdot \int {}^3\Theta_{1j}^* \mathfrak{H}_M {}^3\Theta_{Kj} d\tau \quad (16b)$$

[19] D. S. McClure, N. W. Blake u. P. L. Hanst, J. chem. Physics 22, 255 (1954).

Die übrigen Glieder verschwinden wegen verschiedener Multiplizitäten der beteiligten Funktionen. (Die Sterne bedeuten wieder die konjugiert komplexen Funktionen.) Der Übergang $T_1 - S_0$ gewinnt also Intensität aus den erlaubten Übergängen zwischen den den ${}^3\Theta_{1j}$ -Zuständen beigemischten Singulettzuständen ${}^1\Theta_S$ [siehe Gl. (16a)] und aus den erlaubten Übergängen zwischen den dem ${}^1\Theta_0$ -Zustand beigemischten Triplettzuständen ${}^3\Theta_{Kj}$ [siehe Gl. (16b)]. Praktisch beobachtet man, daß bei organischen Molekülen ein T-S-Übergang etwa 10^6 mal schwächer ist als ein voll erlaubter S-S-Übergang.

Die obigen Beziehungen veranschaulicht Abbildung 4 für den einfachen Fall, daß mit T_1 nur der Singulett-Zustand S_n und mit dem Grundzustand S_0 nur der Triplett-Zustand T_m merklich mischen und daß alle beteiligten Zustände nicht entartet sind. Hier bedeuten der Übersicht halber die Symbole S_0 , S_m , T_1 , T_m die spinfreien Ortsfunktionen Φ' gemäß Gl. (1b), also Näherungsfunktionen, die durch die Berücksichtigung von Wechselwirkungen verbessert werden sollen. Für die irreduziblen Darstellungen Γ gilt speziell: $\Gamma(S_0) = A_1$ (totalsymmetrisch); $\Gamma(\mathfrak{H}'_{ls}) = \Gamma(R_i)$, $i = x, y$ oder z (die Komponenten des Spin-Bahn-Operators haben die Symmetrie von Rotationen um die Koordinatenachsen) [12]

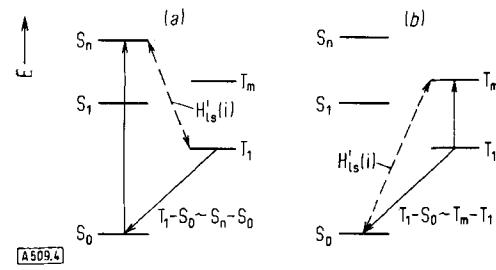


Abb. 4. Termschema zur Spin-Bahn-Kopplung.
(a) T_1 mischt mit S_n ; (b) S_0 mischt mit T_m .

Auswahlregeln für die Polarisation der $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz:

I. Zustandsmischung, Gl. (15)

Zu Abb. 4a:

a) $\Gamma(T_1) \times \Gamma(R_i) \times \Gamma(S_n) = A_1$

daraus

b) $\Gamma(T_1) = \Gamma(R_i) \times \Gamma(S_n)$

Zu Abb. 4b:

a) $\Gamma(S_0) \times \Gamma(R_i) \times \Gamma(T_m) = A_1$

daraus mit $\Gamma(S_0) = A_1$

b) $\Gamma(T_m) = \Gamma(R_i)$

II. Optischer Übergang, Gl. (4)

c) $\Gamma(S_n) \times \Gamma(x_j) \times \Gamma(S_0) = A_1$

daraus mit $\Gamma(S_0) = A_1$

d) $\Gamma(S_n) = \Gamma(x_j)$

in b) eingesetzt:

γ) $\Gamma(T_m) \times \Gamma(x_j) \times \Gamma(T_1) = A_1$

mit β)

δ) $\Gamma(R_i) \times \Gamma(x_j) \times \Gamma(T_1) = A_1$

daraus

$\Gamma(R_i) \times \Gamma(x_j) = \Gamma(T_1); \quad R_i = R_x, R_y, R_z; \quad x_j = x, y, z \quad (17)$

Der Übergang $T_1 - S_0$ ist dann nach x_j polarisiert.

Beispiel: Beim Formaldehyd (vgl. Beispiel in Abschn. C. 2a) gehört der Triplettzustand $T_1 = T(n\pi^*)$ (ein nichtbindendes Elektron auf einer leeren π -Bahn angehoben) zur irreduziblen Darstellung A_2 . Er kann über die z-Komponente des Spin-Bahn-Operators mit einem A_1 -Zustand, am wahrscheinlichsten mit $S_2 = S(\pi\pi^*)$ (ein π -Elektron aus der Doppelbin-

dung auf eine leere π -Bahn angehoben), mischen ($\Gamma(R_z) = \Gamma(x) \times \Gamma(y) = B_1 \times B_2 = A_2$). Der $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang wird dann nach Gl. (17) mit der Polarisationsrichtung z (A_1) schwach erlaubt. Dieser Übergang wird tatsächlich beobachtet; sehr wahrscheinlich sind die gleichen Verhältnisse auch für die $T(n\pi^*) \rightarrow S_0$ -Übergänge von Ketonen niedrigerer Symmetrie maßgeblich [20].

Die Spin-Bahn-Kopplung wird durch die Kernschwingungen noch auf verschiedene Weise beeinflußt. So kann z.B. einem Singulett-Zustand S_n , der nach der Bedingung (a) unter Abbildung 4 nicht direkt mit dem Triplett-Zustand T_1 mischt, über Schwingungskopplung gemäß Gl. (7) etwas von einem anderen Singulett-Zustand S_K beigemischt werden, mit dem T_1 in Spin-Bahn-Wechselwirkung tritt. Außerdem kann der Spin-Bahn-Operator (vgl. Gl. (14)) selbst durch Kernschwingungen verändert werden. Die Theorie der Triplett-Singulett-Übergänge wurde unter Berücksichtigung dieser Effekte von Albrecht [21] ausgearbeitet und von El-Sayed [22] auf die symmetrischen Dihalogen-naphthaline angewendet.

Für den Fall extrem schwacher Spin-Bahn-Kopplung hat Hameka [23] auch noch die direkte Wechselwirkung der Spins mit dem Magnetfeld der Lichtwelle diskutiert, die einen sogenannten magnetischen Quadrupolübergang zwischen Triplett- und Singulett-Zuständen bewirken kann. Dessen Intensität wurde zu 10^{-11} der Intensität eines voll erlaubten Übergangs abgeschätzt. Beim Benzol mit einer Triplett-Lebensdauer $\tau > 10$ sec könnte dieser Mechanismus neben der Spin-Bahn-Kopplung merklich werden. Schließlich kann noch eine äußere Störung durch paramagnetische Moleküle, vor allem O_2 , über zwei verschiedene Mechanismen einen $S \rightarrow T$ -Übergang erleichtern [24-26].

3. Magnetische Dipolübergänge

Wenn sich das magnetische Moment, das mit dem Bahndrehimpuls der Elektronen verknüpft ist, während des Übergangs zwischen den Zuständen Φ_a und Φ_e ändert, kann magnetische Dipolstrahlung absorbiert und emittiert werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist ca 10^6 mal kleiner als für einen normalen elektrischen Dipolübergang [27, 28]. Ist ein solcher aber verboten, so kann ein magnetischer Dipolübergang unter Umständen beobachtet werden.

So ist es z.B. sehr wahrscheinlich, daß im Dampfspektrum des Formaldehyds einige Linien im Bereich des verbotenen $S_1(n\pi^*) \rightarrow S_0$ -Übergangs (siehe Abschn. C. 2a) ihre Intensität aus einem magnetischen Dipolübergang gewinnen [29]. In der Beobachtungsebene senkrecht zum Drehimpulsvektor L ist der magnetische Vektor dieser Strahlung parallel zu L . Verhältnismäßig intensive magnetische Dipolstrahlung wurde in den Spektrallinien Seltener Erden gefunden [30], neben an-

[20] V. E. DiGiorgio u. G. Wilse Robinson, J. chem. Physics 31, 1678 (1959).

[21] A. Albrecht, J. chem. Physics 38, 354 (1963).

[22] M. A. El-Sayed, J. chem. Physics 43, 2864 (1965).

[23] H. F. Hameka, J. chem. Physics 37, 328 (1962).

[24] D. F. Evans, J. chem. Soc. (London) 1957, 1351, 3885.

[25] G. J. Hoijink, Molecular Physics 3, 67 (1960).

[26] J. N. Murrell, Molecular Physics 3, 319 (1960).

[27] S. F. Mason, Molecular Physics 5, 343 (1962).

[28] R. E. Ballard u. S. F. Mason, J. chem. Soc. (London) 1963, 1624.

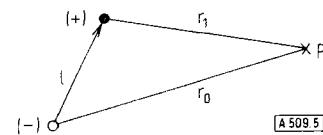
[29] J. H. Callomon u. K. K. Innes, J. molecular Spectroscopy 10, 166 (1963).

[30] P. P. Feofilow: The Physical Basis of Polarized Emission. Consultants Bureau, New York 1961.

erer Strahlung, die durch rotierende elektrische und magnetische Dipole erzeugt wird. In den Lösungsspektren aromatischer Moleküle sind magnetische Dipolübergänge noch nicht sicher nachgewiesen worden.

4. Elektrische Quadrupolübergänge

Im Bild der klassischen Physik besteht ein strahlender Quadrupol aus zwei gleichen, parallelen, aber gegenphasig schwingenden Dipolen, deren Abstand viel kleiner als die ihrer Frequenz entsprechende Wellenlänge ist. Die Intensität optischer Quadrupolübergänge ist um einige Größenordnungen kleiner und die Polarisationsverhältnisse der Strahlung sind komplizierter als bei elektrischen Dipolübergängen. Allgemein treten „Multipolübergänge“ in Erscheinung, wenn man bei der Berechnung des Feldes eines schwingenden Dipols an einem Aufpunkt P die Näherung $r_1 \approx r_0 = \text{const.}$ durch den exakteren Ausdruck für r_1 ersetzt (vgl. Abb. 5).



Man kennt mehrere experimentelle Möglichkeiten zur Unterscheidung der verschiedenen Übergangstypen. Charakteristische Unterscheidungsmerkmale sind:

- die Intensität des Übergangs,
- die räumliche Verteilung von Intensität und
- c) Polarisierung der Strahlung,
- d) die Termaufspaltung im Zeeman-Effekt (nur bei Linienspektren) und
- e) der Zirkulardichroismus.

5. Natur der Oszillatoren in organischen Molekülen

Die räumliche Intensitätsverteilung im Interferenzfeld zweier Wellenzüge, die von einem atomaren System unter einem großen Winkel zueinander emittiert werden, hängt in charakteristischer Weise mit dem Multipolcharakter des emittierenden Oszillators zusammen [31] („Weitwinkelinterferenz“). Leichter zu messen als die Intensitätsverteilung ist der Polarisationszustand der Lumineszenzstrahlung unter verschiedenen Emissionswinkeln bei Anregung mit polarisiertem Licht. Nach Feofilow [30] liefern die verschiedenen Multipolübergänge auch charakteristische „Polarisationsdiagramme“. Aus diesen kann man eindeutig auf die Natur sowohl des absorbierenden wie des emittierenden Oszillators schließen.

Für eine größere Zahl organischer Verbindungen konnte nun auf Grund der Weitwinkelinterferenz und der Polarisationsdiagramme gezeigt werden, daß alle Absorptionsübergänge ebenso wie die $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz [32] und die $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz [33, 34] elektrische Dipolübergänge sind. Es scheint deshalb gerechtfertigt, dies für alle organischen Moleküle anzunehmen, mit Aus-

[31] O. Halpern u. F. Doermann, Physic. Rev. 52, 937 (1937); 53, 420 (1938); 55, 486 (1939).

[32] A. N. Sewtschenko, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 42, 349 (1944).

[33] S. Freed u. S. J. Weissman, Physic. Rev. 60, 440 (1941).

[34] S. J. Weissman u. D. Lipkin, J. Amer. chem. Soc. 64, 1916 (1942).

nahme gewisser Komplexe von Übergangsmetallen und Seltenen Erden, bei denen magnetische Dipolstrahlung beobachtet wird. Die im folgenden diskutierten experimentellen Methoden haben zum Zweck, die Orientierungen der elektrischen Übergangsdipolmomente in einem Molekül zu bestimmen.

D. Mechanische Orientierung von Molekülen

1. Adsorption an gereckten Folien

Natürliche Fasern, z. B. Baumwolle, die mit substantiven Farbstoffen angefärbt sind, zeigen im Polarisationsmikroskop einen deutlichen Dichroismus [35]. Für quantitative Untersuchungen sind klare Folien aus Cellulosehydrat, Polyvinylalkohol, Polyäthylen usw. geeignet, die angefärbt und dann auf das Mehrfache ihrer Länge gereckt werden [36]. Manchmal ist es auch zweckmäßiger, die bereits vorgereckten Folien anzufärben. Je nach Substrat und Lösungsmittel ziehen auch Verbindungen genügend stark auf, die im technischen Sinn keine Farbstoffe sind. Beim Aufziehen kann man nachhelfen, indem man die Löslichkeit in der flüssigen Phase allmählich vermindert (z. B. durch Zugabe von Wasser). In günstigen Fällen sind die adsorbierten Farbstoffmoleküle bis zu 90 % orientiert. Mißt man die Extinktion einer solchen Folie in Abhängigkeit von der Wellenlänge sowohl im parallel (E_p) wie im senkrecht zur Reckrichtung polarisierten Licht (E_s), so erhält man Spektren in der Art der Abb. 6 (Methylenblau [37]), in die auch das dichroitische Verhältnis DV eingetragen ist.

$$DV \equiv \frac{E_p - E_s}{E_p + E_s} \quad (18)$$

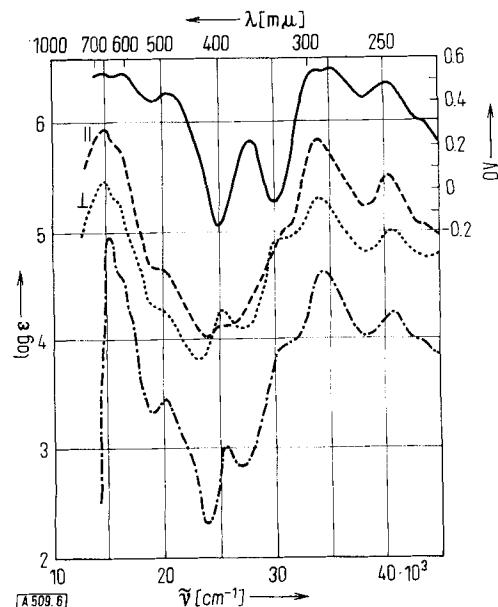


Abb. 6. Zum Dichroismus von Methylenblau auf gerecktem Polyvinylalkohol [37].

Absorptionsspektren (bei 20 °C) in Äthanol (—) sowie auf Folie mit Licht parallel (— — —) bzw. senkrecht (.....) zur Reckrichtung polarisiert; (—) dichroitisches Verhältnis.

[35] H. Ambronn, Ber. dtsch. bot. Ges. 6, 85, 226 (1888).

[36] A. Jablonsky, Acta physica polon. 3, 421 (1934).

[37] J. Kern u. F. Dörr, Z. Naturforsch. 16a, 363 (1961).

Maxima in DV entsprechen vorzugsweise parallel zur Reckrichtung orientierten Oszillatoren, Minima den quer dazu liegenden. Das Verfahren ist auf Moleküle länglicher Form beschränkt und liefert vor allem bei den kurzweligen Übergängen keine sehr klaren Resultate. Man nimmt an, daß die Moleküle sich immer mit ihrer Längsachse parallel zur Reckrichtung orientieren. Bei Farbstoffen kennt man oft die Richtung des langwelligen Oszillators aus genügend zuverlässigen theoretischen Überlegungen; dann kann man die übrigen Bänder darauf beziehen. Eine Unterscheidung zwischen der kurzen Achse in der Molekülebene und der zur Molekülebene senkrechten Richtung ist schwieriger. In einzelnen Fällen konnte aus der Anisotropie der Infrarotbanden charakteristischer Valenzschwingungen von Substituenten (z. B. $-C \equiv N$) die Orientierung auf der Folie direkt bestimmt werden [38]. Es ergab sich – wie erwartet – daß die Molekül-Längsachse parallel zur Reckrichtung lag. Abbildung 7 zeigt als Beispiel die Anisotropie der UV-Absorptionsbanden und der $C \equiv N$ -Valenzschwingungsbande von p-Dimethylaminobenzonitril [38].

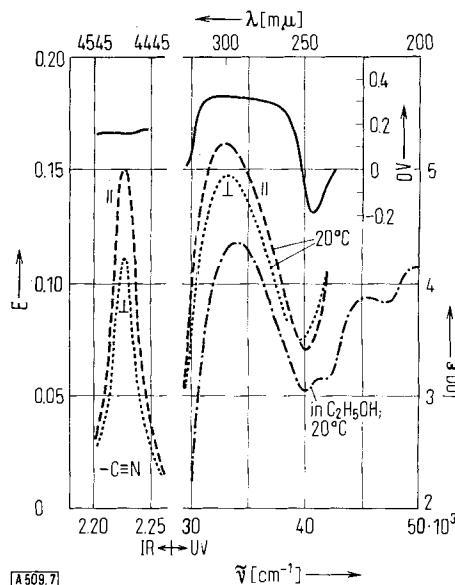


Abb. 7. Dichroismus der $C \equiv N$ -Streckschwingung und der langwelligen Elektronenbande von p-Dimethylaminobenzonitril auf gereckter Polyamidfolie (bei 20 °C) [38].

Die Folienmethode wurde neuerdings durch Eggers und Thulstrup [39] wesentlich verfeinert. Diese Autoren untersuchten größere Aromaten und eine Anzahl aromatischer Heteroverbindungen, die in gerecktes Polyäthylen eingelagert waren.

Natürlich ist auch die Lumineszenz solcher Folien teilweise polarisiert. Aus dem Polarisationsgrad der Folien bei Erregung mit natürlichem oder mit polarisiertem Licht können ebenfalls Schlüsse auf die Orientierung der Oszillatoren gezogen werden [40]. Weitere Anwendungen der Folienmethode finden sich bei Hanle [41] sowie bei Eckert und Kuhn [42]. Die Verwen-

[38] J. Kern, Z. Naturforsch. 17a, 271 (1962).

[39] J. H. Eggers u. E. W. Thulstrup, vorgetragen auf dem 8. Europäischen Kongreß über Molekülspektroskopie, Kopenhagen/Dänemark, 17. August 1965.

[40] P. Pringsheim, Acta physica polon. 4, 381 (1935).

[41] W. Hanle, A. Kleinpoppen u. A. Scharmann, Z. Naturforsch. 13a, 64 (1958).

[42] R. Eckert u. H. Kuhn, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 356 (1960).

dung dichroitisch gefärbter Folien erlaubt in Kombination mit einer von *Lewis*^[43] entwickelten und von *Zanker* und *Miethke*^[44] verfeinerten Methode zur Messung der Triplett-Triplett-Absorptionsübergänge (A_T in Abb. 1) auch deren Polarisation zu bestimmen^[45, 46].

Man bringt dazu die Folie in einer Dewar-Küvette (siehe Abschn. G. 2) auf die Temperatur der flüssigen Luft und bestrahlt intensiv mit ultraviolettem Licht (z. B. Quecksilber-Hochdrucklampe HBO 200 mit Filter UG 2 + CuSO_4 -Lösung). Dadurch werden stationär bis zu 70 % der adsorbierten Moleküle in den langlebigen ($\tau \approx 1 \text{ sec}$) Triplettzustand T_1 angeregt. Diese geben dann Anlaß zu den erlaubten und daher intensiven Absorptionsübergängen $T_2 \leftarrow T_1$, $T_3 \leftarrow T_1$ usw., die im roten und im nahen infraroten Spektralbereich liegen. Für sie kann man wieder das dichroitische Verhältnis gemäß Gl. (18) bestimmen.

Beispiel^[46]: Das 3,6-Diaminoacridin-Kation auf Polyvinylalkohol bei 100 °K. Der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang liegt bei 468 m μ ; die Polarisation ist parallel zur Längsachse des Moleküls; der $T_2 \leftarrow T_1$ -Übergang bei 1100 m μ ist um 90° gegen den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang verdreht. Mit dieser Messung kann jedoch nicht entschieden werden, ob der $T_2 \leftarrow T_1$ -Übergang in der Molekülebene oder senkrecht dazu polarisiert ist; aus theoretischen Gründen ist das erste anzunehmen.

2. Einkristalle und Mischkristalle

Molekül-Einkristalle zeigen bei 4 °K häufig sehr linienreiche, scharfe Absorptions- und Luminesenzspektren mit ausgeprägtem Dichroismus der einzelnen Banden. Ihre Analyse ist aber in den meisten Fällen schwierig, weil durch Wechselwirkungen zwischen den gleichartigen Molekülen in einer Einheitszelle die Elektronen- und Schwingungsterme aufspalten und Anlaß zu zahlreichen benachbarten Banden verschiedener Polarisation geben (Kristallfeld-Aufspaltung, Davydow-Aufspaltung).

Die vollständige Deutung der Polarisationsmessungen setzt also die Kenntnis der Kristallstruktur und eine Abschätzung der Wechselwirkungsenergien voraus^[47]. Man stellt durch Linearkombination der Molekülzustände neue Eigenfunktionen für die gesamte Elementarzelle her und bestimmt die Auswahlregeln für Übergänge zwischen diesen. Dies geschieht am besten wieder auf Grund gruppentheoretischer Argumente, wobei die Symmetrie des einzelnen Moleküls und die Symmetrie der Elementarzelle berücksichtigt werden^[47, 48].

Bei den Luminesenzspektren von Einkristallen treten fast immer weitere Komplikationen auf: Die absorbierte Energie wandert zu einer „Störstelle“ im Kristall, die entweder aus einem Fremdmolekül oder aus einem gleichen, aber fehlgeordneten Molekül besteht, und wird dort emittiert. Der Polarisationszustand der Lumineszenz ist dann nicht für die normal geordneten Moleküle charakteristisch, sondern für das gestörte Molekül.

[43] *G. N. Lewis, D. Lipkin u. T. T. Magel*, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 3005 (1941).

[44] *V. Zanker u. E. Miethke*, *Z. physik. Chem. N.F.* 12, 13 (1957); *Z. Naturforsch.* 12a, 385 (1957).

[45] *F. Dörr, J. Kern, J. Thies u. V. Zanker*, *Z. Naturforsch.* 17a, 93 (1962).

[46] *V. Zanker u. J. Thies*, *Z. physik. Chem. N.F.* 33, 46 (1962).

[47] *A. S. Davydov*: *Theory of Molecular Excitons*. McGraw-Hill, New York 1962.

[48] *H. C. Wolf* in: *Advances in Solid State Physics*, Vol. 9. Academic Press, New York 1959.

Diese Schwierigkeiten werden vermieden, wenn es gelingt, die zu untersuchenden Moleküle in hoher Verdünnung und gleichgeordnet in einen Wirkskristall einzubauen. Dann kann man die eingebauten Moleküle mit guter Näherung als „orientiertes Gas“ behandeln.

Beispiele: Naphthalin (1:10³) wird z. B. im monoklinen Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) mit der langen Moleküllachse parallel zur b-Achse des Kristalls eingebaut. So wurde gefunden, daß der längstwellige Übergang $S_1 \leftarrow S_0$ ($^1\text{B}_{3u} \leftarrow ^1\text{A}_{1g}$) im Naphthalin in der langen Achse polarisiert ist^[49], der Triplett-Triplett-Übergang $T_2 \leftarrow T_1$ dagegen parallel zur kurzen Achse ($^3\text{B}_{3g} \leftarrow ^3\text{B}_{1u}$)^[50]. Die langwellige $\pi^* \leftarrow \pi$ -Bande von Azobenzol, eingebaut in Stilben, hat ein Übergangsmoment, das um ca. 36° gegen die N-C-Richtung gedreht ist; der „verbogene“ Übergang gewinnt Intensität durch Schwingungskopplung (Abschn. C. 2a) mit einem $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang^[51]. Mischkristalle in Benzophenon^[52] als „Wirkskristall“ erlauben noch keine eindeutigen Schlüsse, weil die Kristallstruktur nicht exakt bekannt ist^[50].

Einige neuere Untersuchungen an reinen Einkristallen seien erwähnt (vgl. auch^[48]): Aus der Polarisation der im Kristallfeld aufgespaltenen Anthracenbanden folgt, daß im freien Molekül der längstwellige Übergang in der kurzen ($^1\text{B}_{2u} \leftarrow ^1\text{A}_{1g}$), der nächste in der langen Achse polarisiert ist ($^1\text{B}_{3u} \leftarrow ^1\text{A}_{1g}$); gegenüber Naphthalin ist also eine Vertauschung der Reihenfolge eingetreten^[53]. Beim Azulen und Phenanthren liegt der erste Übergang in der kurzen, der zweite in der langen Achse^[54]. Im p-Dimethoxybenzol erfolgt der langwellige Übergang quer, der nächste parallel zur Längsachse^[55]. An einigen Purinen und Pyrimidinen wurde der Übergang um 275 m μ ungefähr parallel zur N₁-C₄-Richtung orientiert gefunden, der Übergang um 220 m μ senkrecht dazu^[56]. An den Nickel-Komplexen $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2$ und $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$ wurde die Ligandenfeld-Aufspaltung^[57] der Ni-Terme im polarisierten Licht untersucht und auf eine Elektronen-Schwingungs-Wechselwirkung geschlossen^[58]. Einige Arbeiten befassen sich mit der Polarisation der charakteristischen Absorption (CT-Banden) von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen (Charge-transfer-Komplexen). Für Anthracen/Trinitrobenzol^[59] und Chinhydron^[60] beispielsweise, wurde sie senkrecht zur Molekülebene gefunden, wie es die Theorie^[61] dieser Übergänge erwarten ließ. Beim Pyren/Trichloräthylen-Komplex fand *Kuroda*^[62] zwei Banden (510 und 830 m μ), die er nach ihrer Polarisation als CT-Übergänge deutet.

Auf Grund der Polarisation der Lumineszenz von Einkristallen wurden an Pyren, Phenanthren und Benzil^[63] eben-

[49] *D. S. McClure*, *J. chem. Physics* 22, 1668 (1954); 24, 1 (1956).

[50] *D. P. Craig u. G. Fischer*, *Proc. chem. Soc. (London)* 1964, 176.

[51] *R. M. Hochstrasser u. S. K. Lower*, *J. chem. Physics* 36, 3505 (1962).

[52] *R. M. Hochstrasser u. S. K. Lower*, *J. chem. Physics* 40, 1041 (1964).

[53] *D. P. Craig u. P. C. Hobbins*, *J. chem. Soc. (London)* 1955, 2302, 2309.

[54] *D. S. McClure*, *J. chem. Physics* 22, 1256 (1954).

[55] *A. C. Albrecht u. W. T. Simpson*, *J. chem. Physics* 23, 1480 (1955).

[56] *R. F. Stewart u. N. Davidson*, *J. chem. Physics* 39, 255 (1963).

[57] Siehe z. B. *H. Hartmann u. H. L. Schläfer*, *Angew. Chem.* 66, 768 (1954); 70, 155 (1958).

[58] *C. R. Hare*, *J. chem. Physics* 40, 792 (1964).

[59] *S. K. Lower, R. M. Hochstrasser u. C. Reid*, *Molecular Physics* 4, 161 (1961).

[60] *K. Nakamoto*, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 1739 (1952).

[61] Siehe z. B. *G. Briegleb*: *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

[62] *H. Kuroda*, *J. chem. Physics* 40, 3748 (1964).

[63] *S. C. Ganguly u. N. K. Chaudhuri*, *J. chem. Physics* 21, 554 (1953).

falls Versuche zur Zuordnung der Übergänge unternommen. Im Phenanthrenkristall emittieren bevorzugt die Moleküle an gestörten Gitterplätzen^[64]. Beim Hexachlorbenzol läßt sich die Polarisation der $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz mit der Annahme einer dreizähligen Symmetrie (im Kristall) und einer Spin-Bahn-Wechselwirkung mit dem entarteten Zustand $^1E_{1u}$ (Komponenten des Übergangsmoments parallel zur Molekülebene) und dem Zustand $^1A_{2u}$ (Komponente des Übergangsmoments senkrecht zur Molekülebene) erklären^[65].

Auch die reinen Schwingungsübergänge werden im Kristall durch Kopplung zwischen den Molekülen aufgespalten; diese Erscheinung ist mit dem gleichen Formalismus zu beschreiben wie die Aufspaltung der Elektronenterme^[66]. In günstigen Fällen können so Infrarotbanden auf Grund ihres dichroitischen Verhaltens klassifiziert werden^[67, 68].

E. Elektrische Orientierung von Dipol-Molekülen

1. Elektrisch induzierter Dichroismus. Elektrische Fluoreszenzpolarisation

Die teilweise Ausrichtung von Molekülen mit einem permanenten elektrischen Dipolmoment μ_g (im Grundzustand) durch ein elektrisches Feld wurde zum ersten Mal von *W. Kuhn*^[69] benutzt, um die Orientierung des langwelligen Übergangs $S_1 \leftarrow S_0$ relativ zum Dipolmoment zu bestimmen. Er untersuchte p-Nitroso-dimethylanilin mit $\mu_g = 6,9$ D in Benzollösung (relative Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 2,28$). Das Übergangsmoment liegt parallel zu μ_g .

Der Orientierung der Dipolmoleküle wirkt ihre Wärmebewegung entgegen. Die potentielle Energie eines unpolarisierbaren Dipols μ_g in einem Feld \mathbf{F} in Abhängigkeit vom Winkel Ω zwischen μ_g und \mathbf{F} ist durch Gl. (19) gegeben (Skalarprodukt).

$$\Delta E_g = -|\mu_g| |\mathbf{F}| \cos \Omega = -\mu_g F \quad (19)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Dipol die Richtung Ω gegen das Feld hat, ist nach *Boltzmann* (Gl. (20)):

$$W(\Omega) d\Omega = \frac{\exp(-\Delta E_g(\Omega)/kT)}{\int \exp(-\Delta E_g(\Omega)/kT) d\Omega} d\Omega \quad (20)$$

Die Feldstärke \mathbf{F} ist durch die Durchschlagsfestigkeit des Lösungsmittels auf maximal 10^5 V/cm begrenzt, μ_g liegt unter 10 Debye-Einheiten. So wird $\Delta E_g/kT$ ca. 10^{-2} und der relative Extinktionsunterschied der Lösung für parallel bzw. senkrecht zum Feld polarisiertes Licht von der Größenordnung 10^{-4} . Die Messung dieses elektrisch induzierten Dichroismus erfordert sehr empfindliche Methoden. Mit den derzeit bekannten Meßeinrichtungen (siehe z. B. ^[72]) können Moleküle mit einem Dipolmoment $\mu_g > 2$ D untersucht werden. Bei vielen polaren Molekülen ist das Dipolmoment μ_a im angeregten Zustand S_1 merklich (bis zu 15 Debye-

[64] *D. S. McClure*, J. chem. Physics 25, 481 (1956).

[65] *D. W. Olds*, J. chem. Physics 35, 2248 (1961).

[66] Siehe z. B. *S. Krimm* in *M. Davies*: Infrared Spectroscopy and Molecular Structure. Elsevier, Amsterdam 1963.

[67] Übersicht: *W. Vedder* u. *D. F. Hornig*, Advances Spectroscopy 2, 189 (1961).

[68] *P. Heim* u. *F. Dörr*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 453 (1965).

[69] *W. Kuhn*, *H. Dührkopp* u. *H. Martin*, Z. physik. Chem. B 45, 121 (1939).

einheiten) größer als μ_g im Grundzustand S_0 ^[70]. Während der Lebensdauer $\tau \approx 10^{-9}$ sec im Zustand S_1 wird deshalb entsprechend Gl. (19) und (20) die mittlere Ausrichtung im Feld vergrößert. Aus dem Polarisationsgrad P (siehe Gl. (21)) der Fluoreszenz der Lösung im elektrischen Feld kann das Dipolmoment μ_a im angeregten Zustand S_1 berechnet werden (elektrische Fluoreszenzpolarisation). Der Polarisationsgrad P ist bei Beobachtung senkrecht zum Feld \mathbf{F} definiert durch Gl. (21).

$$P = \frac{I_p - I_s}{I_p + I_s} \quad (21)$$

Hierin ist I_p die (mit Hilfe eines Analysators gemessene) Komponente der Lichtintensität, die parallel zum Feld \mathbf{F} polarisiert ist, I_s die Intensität der senkrecht zu \mathbf{F} polarisierten Komponente. Wenn die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts (Gl. (20)) in einer (Rotations-Relaxations-) Zeit erfolgt, die kleiner als ca. $\tau/4$ ist, so ist es für das Ergebnis gleichgültig, ob die Fluoreszenz mit natürlichem oder mit polarisiertem Licht angeregt wird. Man erhält für P näherungsweise die Beziehung (22)^[71].

$$P = \frac{1}{10} \cdot \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \left(\frac{\mu_a}{kT} \right)^2 / F^2 \quad (22)$$

Daraus kann man μ_a entnehmen, wenn der Winkel α zwischen μ_a und dem Übergangsmoment zu $S_1 \leftarrow S_0$ aus Symmetriebetrachtungen oder aus anderen Messungen bekannt ist. (Meist kann man annehmen, daß μ_a die gleiche Richtung hat wie μ_g für den Grundzustand.)

Eine Übersicht über die Anwendung der verschiedenen elektrooptischen Effekte zur Bestimmung von Moleküleigenschaften gab *Labhart*^[72].

2. Grundlagen der Theorie

Auf ein Dipolmolekül in einem dipolfreien Lösungsmittel der Dielektrizitätskonstante ϵ_r wirkt nicht das außen angelegte elektrische Feld \mathbf{F}_0 , sondern ein inneres (effektives) Feld \mathbf{F} , das man sich aus zwei Anteilen zusammengesetzt denken kann: aus dem Feld \mathbf{F}_H , das nach Entfernen des betrachteten Moleküls in dem zurückbleibenden Hohlraum im Dielektrikum (Lösungsmittel) herrschen würde, und aus dem Feld \mathbf{F}_U , das die durch das Dipolmolekül polarisierten Lösungsmittelmoleküle der Umgebung erzeugen. Wegen der im allgemeinen unregelmäßigen geometrischen Form des Dipolmoleküls und wegen seiner anisotropen Polarisierbarkeit sind die exakten Ausdrücke sowohl für \mathbf{F}_H wie für \mathbf{F}_U kompliziert. In einer ersten Näherung vernachlässigt man \mathbf{F}_U und setzt für \mathbf{F}_H das Feld in einem kugelförmigen Hohlraum ein. Dann gilt für das effektive Feld \mathbf{F} Gl. (23).

$$\mathbf{F} \approx \frac{\epsilon_r + 2}{3} \mathbf{F}_0 \quad (23)$$

[70] *E. Lippert*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 962 (1957).

[71] *J. Czekalla*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 1221 (1960).

[72] *H. Labhart*, Tetrahedron 19, Suppl. 2, 223 (1963).

Berücksichtigt man die Polarisierbarkeit des Dipolmoleküls durch den Tensor (α_g), so erhält man für seine Energie im Feld an Stelle von Gl. (19) die Beziehung (24).

$$\Delta E_g = -\mu_g F - \frac{1}{2} F(\alpha_g)F \quad (24)$$

Analog gilt für den angeregten Zustand (Index a) Gl. (25).

$$\Delta E_a = -\mu_a F - \frac{1}{2} F(\alpha_a)F \quad (25)$$

Eine genauere Rechnung muß noch die Änderung von F bei der Anregung infolge der Änderung des Dipolmoments, die mit einer Änderung des Anteils F_U verknüpft ist, in Betracht ziehen.

Zufolge der Gleichungen (24) und (25) verschiebt sich durch das elektrische Feld die Wellenzahl der Absorption um $\Delta\tilde{\nu}$ (Gl. (26)).

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\nu} &= \frac{1}{hc} (\Delta E_a - \Delta E_g) = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_F = \\ &= \frac{1}{hc} \left\{ F(\mu_a - \mu_g) + \frac{1}{2} F[(\alpha_a) - (\alpha_g)]F \right\} \end{aligned} \quad (26)$$

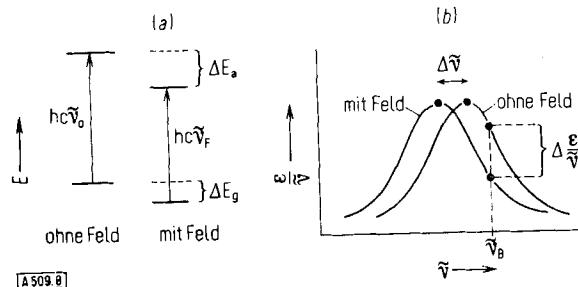


Abb. 8. Termverschiebung (a) und Bandenverschiebung (b) für die Elektronenanregung eines Moleküls im elektrischen Feld.

Meist ist $\Delta E_a > \Delta E_g$ (vgl. Abb. 8a). Die dadurch bedingte langwellige Verschiebung einer Absorptionsbande im Feld hat zur Folge, daß sich der Extinktionskoeffizient ε bei festgehaltener Beobachtungsfrequenz $\tilde{\nu}_B$ auch schon für natürliches Licht beim Anlegen des Feldes ändert. Wenn das Feld keinen Einfluß auf die Übergangswahrscheinlichkeit, d.h. auf $|\mathbf{M}|^2$ hat, so erleidet wegen $|\mathbf{M}|^2 \sim \varepsilon/\tilde{\nu}$ die Kurve $\varepsilon/\tilde{\nu}$ gegen $\tilde{\nu}$ im Feld nur eine Parallelverschiebung (siehe Abbildung 8b).

Kuhn^[69] ging bei der Auswertung seiner Messungen des elektrisch induzierten Dichroismus von den folgenden Voraussetzungen aus:

- Für die Ausrichtung der Moleküle ist nur ihr permanentes Dipolmoment μ_g maßgeblich.
- Die Anisotropie der Polarisierbarkeit wird vernachlässigt.
- Alle Übergangsmomente liegen entweder parallel oder senkrecht zu μ_g .
- Für das effektive Feld gilt die Näherung Gl. (23).
- Die Bandenverschiebung gemäß Gl. (26) wird nicht berücksichtigt.
- Die Übergangswahrscheinlichkeit, d.h. die Größe $\varepsilon/\tilde{\nu}$, ist von der Feldstärke unabhängig.

Unter diesen Einschränkungen werden Ausdrücke für die Extinktionskoeffizienten ε_p und ε_s abgeleitet, die für

parallel (p) bzw. senkrecht (s) zum Feld \mathbf{F} polarisiertes Licht gemessen werden können.

Die von Kuhn getroffenen Vereinfachungen können zu großen Fehlern im Ergebnis (z.B. im Wert von μ_a oder in den Winkeln zwischen μ_g und den Übergangsmomenten) führen. Labhart^[72-74] und Liptay^[75-77] erweiterten deshalb die Theorie schrittweise. Liptay^[77] gelang schließlich für die durch Gl. (27) definierte, experimentell bestimmbarer Größe L_χ durch Reihenentwicklung bis zu in \mathbf{F} quadratischen Gliedern zu sehr umfangreichen Beziehungen, die sich hier nicht kurz diskutieren lassen.

$$L_\chi = -\frac{1}{2,303 D_0 F^2} \cdot \frac{I_\chi - I_{\chi,0}}{I_{\chi,0}} \quad (27)$$

Hierin ist: D_0 die Extinktion bei der Beobachtungsfrequenz ν_B , ohne elektrisches Feld gemessen; F die effektive Feldstärke am Ort des Moleküls; I_χ die Intensität des aus der Lösung bei angelegtem homogenem Feld \mathbf{F} austretenden Lichts, wenn das eintretende Licht unter dem Winkel χ gegen die Feldrichtung polarisiert ist; $I_{\chi,0}$ die gleiche Größe ohne Feld gemessen. Je nach der Symmetrie der untersuchten Moleküle kann man aus L_χ Werte für die Winkel zwischen μ_g und den Übergangsmomenten, für das Dipolmoment μ_a im angeregten Zustand, für die Polarisierbarkeit (α) und für weitere Größen gewinnen.

3. Experimenteller Nachweis der elektrischen Fluoreszenzpolarisierung und des elektrisch induzierten Dichroismus

a) Den Polarisationsgrad der Lumineszenz einer Lösung im elektrischen Feld bestimmte Czekalla^[71] mit einer Apparatur nach dem Schema der Abbildung 9. Die Meßzelle Z wird senkrecht zur Zeichenebene mit dem monochromatischen, unpolarisierten Erregerlicht bestrahlt. Das austretende Fluoreszenzlicht ist teilweise polarisiert (vgl. Gl. (22)). Es wird durch eine mit der Frequenz ω rotierende $\lambda/2$ -Platte moduliert. Im Empfänger entsteht ein Wechselstrom der Frequenz 4ω , der verschwindet, wenn durch Drehen des Quarzplattenkompensators K die Polarisierung kompensiert wird. Die Stellung von K ist dann ein Maß für den Polarisationsgrad P.

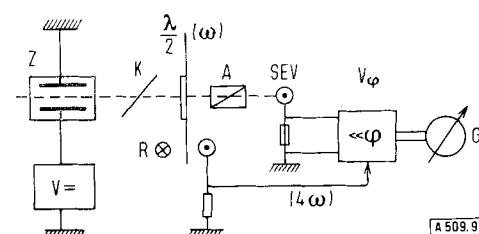


Abb. 9. Anordnung zur Messung des Polarisationsgrades der Fluoreszenz von Lösungen im elektrischen Feld [71]. (Der Beleuchtungsteil ist nicht gezeichnet.)

Z Kondensator-Meßzelle; V Gleichspannungsquelle; K Quarzplatten-rotierendes $\lambda/2$ -Plättchen; R Referenzphasengeber, bestehend aus Lampe, rotierendem Sektor und Photozelle; A feststehender Analysator; SEV Sekundärelektronen-Vervielfacher; Vφ phasenempfindlicher Verstärker; G Nullinstrument.

[73] H. Labhart, Chimia 15, 20 (1961).

[74] H. Labhart, Helv. chim. Acta 44, 447 (1961).

[75] W. Liptay u. J. Czekalla, Z. Naturforsch. 15a, 1072 (1960).

[76] W. Liptay u. J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 721 (1961).

[77] W. Liptay, Z. Naturforsch. 20a, 272 (1965).

b) Für die Messung von L_χ (Gl. (27)) hat sich die Zweistrahl-Anordnung nach *Labhart* [73] bewährt (siehe Abb. 10). Das elektrische Feld wird sinusförmig moduliert, aber nicht umgepolt; der Winkel χ wird am Polarisator P eingestellt. Um zu mehreren Bestimmungsgleichungen für die verschiedenen in L_χ eingehenden Größen zu kommen, mißt man L_χ in Abhängigkeit von der Wellenzahl ν , vom Polarisationswinkel χ und von der Temperatur T.

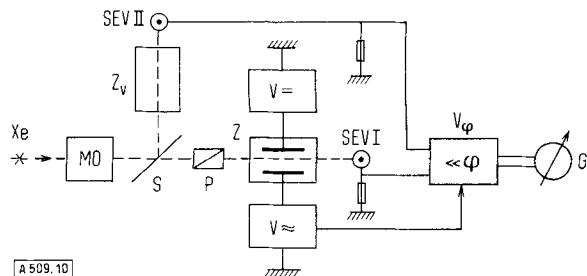


Abb. 10. Anordnung zur Messung der Größe L_χ (Gl. (27)) [73]

Xe Xenon-Hochdrucklampe; MO Monochromator; S Teilerplatte; P Polarisator; Z_V Vergleichszelle; Z Kondensator-Meßzelle; V = Gleichspannungsquelle 10 kV; V ≈ Wechselspannungsquelle, Scheiterspannung 10 kV; SEV I und SEV II Sekundärelektronen-Vervielfacher; V_φ phasenempfindlicher, symmetrischer Verstärker; G Ausschlagsinstrument.

4. Beispiele zur elektrischen Orientierung

In Abbildung 11 nach *Labhart* [72] ist die Gesamtabsoption ϵ_{tot} (ausgezogene Kurve) von Nitrobenzol mit Hilfe des elektrisch induzierten Dichroismus in die Übergänge I, II und III zerlegt. Von diesen sind I und III parallel zum permanenten Dipolmoment μ_g polarisiert (gestrichelte Kurve ϵ_p), II liegt quer dazu (punktzierte Kurve ϵ_s); μ_g hat die Richtung der C-N-Achse. Trotz der Querpolarisation von Übergang II nimmt bei der Lichtabsorption in dieser Bande das Dipolmoment um ca. 5 Debye-Einheiten zu: die Polarisation eines Übergangs kann also auch quer zur Ladungsverschiebung liegen.

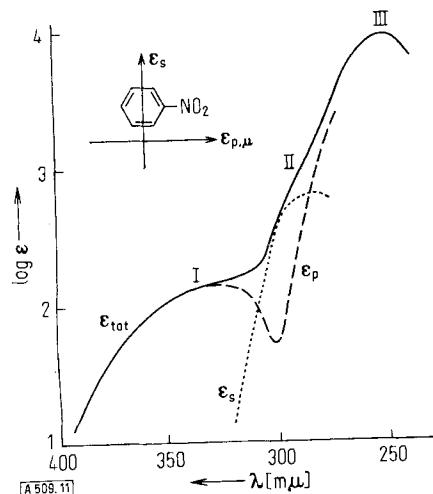


Abb. 11. Orientierung der Übergangsmomente in Nitrobenzol auf Grund des elektrisch induzierten Dichroismus [72].

ϵ_p Extinktionskoeffizient für Polarisation parallel zum Dipolmoment; ϵ_s für Querpolarisation.

In der gleichen Weise analysierte *Labhart* die Spektren von 2,3-, 1,4- und 1,8-Dichloranthrachinon, von 2,3-, 1,4- und 1,8-Diaminoanthrachinon [73] sowie von Nitrosobenzol, Benzaldehyd, p-Nitro-dimethylanilin, p-Nitroso-dimethylanilin und p-Dimethylamino-benzaldehyd. Für die unsymmetrischen Moleküle wurde die Richtung von μ_g näherungsweise theoretisch ermittelt [78].

Nach *Czekalla* [79] liegt bei allen anschließend aufgeführten Verbindungen das Übergangsmoment der langwelligen Absorptionsbande parallel zu μ_g . Neben dem Namen jeder Verbindung ist ihr Dipolmoment μ_g für benzolische Lösung in Debye-Einheiten angegeben; in Klammern steht das Dipolmoment μ_a im ersten angeregten Zustand. Es ist durchweg eine starke Zunahme der Polarität bei der Anregung festzustellen:

4-Dimethylamino-4'-nitrostilben 7,15 (26,5); 4-Amino-4'-nitrostilben 6,50 (22); 4-Dimethylamino-4'-cyanstilben 6,95 (19); 2-Amino-7-nitrofluoren 5,75 (23); 4-Dimethylamino-4'-nitrobiphenyl 6,60 (24); 4-Amino-4'-nitrobiphenyl 6,05 (23); p-Dimethylamino- ω -nitrostyrol 7,65 (18); p-Dimethylaminoimidatsäurenitril 6,90 (14, in Hexan); p-Nitro-dimethylanilin 6,85 (15); p-Nitranilin 6,30 (14); p-Nitroso-dimethylanilin 6,90 (11,5).

F. Photoselektion

Der elektrische Lichtvektor E schwingt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts. Daher können nur diejenigen Moleküle optisch angeregt werden, deren Übergangsmoment eine Komponente in der Richtung von E hat; d.h. das Licht wählt in einer isotropen Lösung die geeigneten orientierten Moleküle aus. Infolgedessen bilden die angeregten Moleküle eine anisotrope Gesamtheit mit einem definierten Orientierungsgrad, der in fester Lösung, z. B. in Äthanol bei 100 °K, auch nach der Anregung erhalten bleibt. Verwendet man linear polarisiertes Licht, so ist der erzielbare Orientierungsgrad größer als mit natürlichem Licht. Abbildung 12 veranschaulicht diese „Photoselektion“ für einige Moleküle, deren Übergangsmoment in der Moleküllängsachse liegt [80].

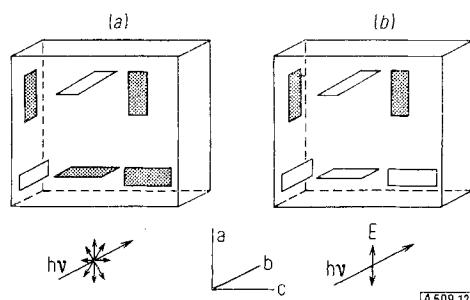


Abb. 12. Photoselektion verschieden orientierter Moleküle mit natürlichem (a) und mit linear polarisiertem Licht (b) [80]. (Die angeregten Moleküle sind grau gezeichnet.)

Fallen die Moleküle nach der Anregung auf den metastabilen Triplettzustand T_1 zurück, so kann an ihnen die Polarisation der $T_n \leftarrow T_1$ -Absorptionsübergänge gemessen werden [81]. Wenn sie dagegen im angeregten

[78] H. Labhart u. G. Wagnière, Helv. chim. Acta 46, 1314 (1963).
[79] J. Czekalla u. G. Wick, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 727 (1961).

[80] A. C. Albrecht, J. molecular Spectroscopy 6, 84 (1961).

[81] M. A. El-Sayed u. T. Pavlopoulos, J. chem. Physics 39, 834 (1963).

Zustand durch eine photochemische Reaktion zu einem stabilen Endprodukt umgewandelt werden, so absorbiert dieses dichroitisch^[82-85]. Der besonders wichtige Fall, daß die angeregten Moleküle wieder Licht aussenden ($S_1 \rightarrow S_0$ oder $T_1 \rightarrow S_0$), das dann teilweise polarisiert ist, wird in Abschnitt G ausführlich behandelt.

1. Einige Spezialfälle

Albrecht und *Simpson*^[84] leiteten durch Mittelung über alle Orientierungen allgemeine Formeln für den Dichroismus einer durch eine photochemische Reaktion anisotrop gemachten festen Lösung unter verschiedenen Anregungs- und Beobachtungsbedingungen ab. Die wichtigsten Spezialfälle seien hier zusammengestellt.

In Abbildung 12b sind a, b, c die Achsen eines raumfesten Koordinatensystems. Das Erregerlicht breite sich in Richtung b aus und sei nach a linear polarisiert. Wenn sich die angeregten Moleküle photochemisch verändern, in der festen Lösung aber ihre Lage beibehalten, so kann mit Licht, das die Probe in der Richtung c durchsetzt und nach a bzw. b linear polarisiert ist, die Extinktion E_a bzw. E_b des Photoproducts gemessen werden. Das Verhältnis E_b/E_a ist charakteristisch für die relative Orientierung des die Photoreaktion verursachenden Übergangsmoments M_1 im ursprünglichen Molekül und des in Absorption beobachteten Übergangsmoments M_2 im Photoprodukt. Wenn die angeregten Moleküle nicht photochemisch reagieren, sondern unter Lichtemission in den Grundzustand zurückkehren, so ist das Lumineszenzlicht teilweise polarisiert.

Bei Beobachtung in der b-c-Ebene, z. B. in Richtung c, sei I_p die Intensität der parallel zum Erregerlicht polarisierten Komponente des emittierten Lichts, I_s die Intensität der senkrecht polarisierten Komponente.

Für den ersten Fall läßt sich entsprechend Gl. (18) ein dichroitisches Verhältnis angeben (Gl. (28)). Für den

$$DV = \frac{E_a - E_b}{E_a + E_b} \quad (28)$$

zweiten Fall ist der Polarisationsgrad P entsprechend Gl. (21) definiert. Unter den oben definierten Versuchsbedingungen ergeben sich für einige ausgezeichnete La-

Tabelle 1. Grenzwerte für das dichroitische Verhältnis DV und den Polarisationsgrad P bei verschiedener Orientierung des primär absorbierten (M_1) und des beobachteten Übergangsmoments (M_2).

Im Molekül liegt:	M_2	E_a/E_b	DV
		I_a/I_b	P
beliebig	parallel zu M_1	3	$1/2$
beliebig	senkrecht zu M_1	$1/2$	$-1/3$
senkrecht zu einer Symmetriechse C_n mit $n > 2$	parallel zu C_n	$1/2$	$-1/3$
senkrecht zu einer Symmetriechse C_n mit $n > 2$	senkrecht zu C_n	$4/3$	$1/7$

[82] G. N. Lewis u. D. Lipkin, J. Amer. chem. Soc. 64, 2801 (1942).

[83] G. N. Lewis u. J. Bigeleisen, J. Amer. chem. Soc. 66, 520 (1943).

[84] A. C. Albrecht u. W. T. Simpson, J. Amer. chem. Soc. 77, 4454 (1955).

[85] A. C. Albrecht, J. Amer. chem. Soc. 82, 3813 (1960).

gen von M_1 und M_2 die in Tabelle 1 aufgeführten Meßwerte.

Bei der Berechnung dieser Werte ist vorausgesetzt, daß der Bruchteil der gleichzeitig im angeregten Zustand vorhandenen Moleküle so gering ist, daß für weitere ankommende Photonen die Lösung der nichtangeregten Moleküle noch als isotrop betrachtet werden kann. Dies ist bei intensiver Anregung, wie sie z. B. zur Messung der $T_n \leftarrow T_1$ -Absorption nötig ist, nicht mehr erfüllt. Dann werden nur mehr geringere Polarisationsgrade erreicht^[86]. Außerdem ist angenommen, daß keine Bandenüberlappung und keine Schwingungswechselwirkung vorliegt.

Die Methode der Photoselektion, also auch die in Abschnitt G ausführlich behandelte Lumineszenzpolarisierung, liefert nur Aussagen über die relative Orientierung der verschiedenen Übergangsmomente eines Moleküls.

2. Beispiele

El-Sayed und *Pavlopoulos*^[81] untersuchten die Polarisierung der $T_2 \leftarrow T_1$ -Absorptionsbanden von perdeuteriertem Naphthalin, Phenanthren und Chrysen durch Photoselektion. Beim perdeuterierten Naphthalin und Phenanthren liegt das Übergangsmoment in der langen Molekülachse; daraus folgt für T_2 beim Phenanthren eine Klassifizierung als $^3B_{3g}$ bzw. $^3B_{2g}$. *Albrecht* und *Simpson*^[84] erzeugten orientierte Moleküle von Wursters Blau durch Photooxidation von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylenediamin in fester Lösung. Aus dem Dichroismus der Absorption des Farbstoffs schließen sie auf die Lage der Übergangsmomente im N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylenediamin zurück: die schwache Bande um $320 \text{ m}\mu$, die der langwelligen Benzolbande entspricht, ist in der kurzen Molekülachse polarisiert, die intensive Bande bei $290 \text{ m}\mu$ in der langen. Im kurzweligen Teil der $320\text{-m}\mu$ -Bande ist die Schwingungswechselwirkung mit der $290\text{-m}\mu$ -Bande am abnehmenden Dichroismus zu erkennen^[85].

G. Polarisierte Lumineszenz fester isoterper Lösungen

Von allen bisher aufgeführten Methoden zur Bestimmung der Orientierung von Übergangsmomenten in Molekülen hat die Messung der Lumineszenzpolarisierung den breitesten Anwendungsbereich, denn fast alle organischen Verbindungen besitzen eine gewisse Symmetrie und lumineszieren in fester Lösung. Und es gibt polare, unpolare, basische und saure Lösungsmittel, die sich glasklar einfrieren lassen. Der apparative Aufwand ist relativ gering, so daß die Polarisationsgrad-Spektroskopie sogar zu einer Routinemethode ausgebaut werden kann, die möglicherweise auch analytische Bedeutung hat^[87].

1. Definitionen und Formeln

Monochromatisches, linear polarisiertes Erregerlicht werde in eine nicht überlagerte Absorptionsbande der in fester Lösung befindlichen Moleküle eingestrahlt. Das absorbierende Übergangsmoment M_i schließe

[86] B. J. Stepanov u. V. B. Gribkovskii, Optics and Spectroscopy 8, 114 (1960) [engl. Übersetzung von Optik u. Spektroskopie (russ.)].

[87] F. Dörr, Z. analyt. Chem. 197, 241 (1963).

mit dem emittierenden Oszillator im Molekül den Winkel α_i ein. Für jede Beobachtungsrichtung in der zur Polarisationsrichtung a des Erregerlichts senkrechten b, c -Ebene (siehe Abbildung 12b) ergibt sich der gleiche Polarisationsgrad der Lumineszenz^[88, 89, 113], Gl. (29).

$$P \equiv \frac{I_p - I_s}{I_p + I_s} = \frac{1 - \rho}{1 + \rho} = \frac{3 \cos^2 \alpha_i - 1}{\cos^2 \alpha_i + 3} \quad (29)$$

Grenzwerte sind:

$$-\frac{1}{3} \leq P \leq \frac{1}{2}; \quad 2 \geq \rho \geq \frac{1}{3}$$

I_p Intensität des parallel, I_s des senkrecht zum Erregerlicht polarisierten Anteils; $\rho = I_s/I_p$ ist der Depolarisationsgrad.

Aus Gl. (29) folgt

$$\cos^2 \alpha_i = \frac{3 P + 1}{3 - P} = \frac{2 I_p - I_s}{I_p + 2 I_s} \quad (30)$$

Die durch Gl. (31) definierte Größe r wird nach *Jablonski* mit „Anisotropiegrad“ bezeichnet.

$$r \equiv \frac{I_p - I_s}{I_p + 2 I_s} = \frac{2 P}{3 - P} \quad (31)$$

Überlagern sich bei der Erregerwellenlänge λ mehrere Absorptionsübergänge mit den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{i\lambda}$, deren Oszillatoren verschiedene Winkel α_i mit dem Emissionsoszillator einschließen, so gilt (immer bei Anregung mit linear polarisiertem Licht) Gl. (32):

$$\left(\frac{2 I_p - I_s}{I_p + 2 I_s} \right)_{\lambda} \equiv B_{\lambda} = \frac{\sum \varepsilon_{i\lambda} \cos^2 \alpha_i}{\sum \varepsilon_{i\lambda}} = \frac{\varepsilon_{1\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}} \cos^2 \alpha_1 + \frac{\varepsilon_{2\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}} \cos^2 \alpha_2 + \dots \quad (32)$$

Grenzwerte sind: $0 \leq B_{\lambda} \leq 1$

$\sum_i \varepsilon_{i\lambda} = \varepsilon_{\lambda}$ ist der bei λ gemessene Gesamtextinktionskoeffizient.

Gewöhnlich überlappen sich nur zwei Übergänge wesentlich. Kennt man aus theoretischen Überlegungen ihre relative Polarisierung zur Emission (z.B. $\alpha_1 = 0^\circ$, $\alpha_2 = 90^\circ$), so kann man sie nach Gl. (32) trennen, wenn P bekannt ist. Für $\alpha_1 = 0^\circ$ und $\alpha_2 = 90^\circ$ folgen so:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon \frac{3 P + 1}{3 - P}; \quad \varepsilon_2 = \varepsilon - \varepsilon_1 [^*]. \quad (33)$$

Czekalla und *Liptay*^[90] führten die Theorie unter sehr allgemeinen Voraussetzungen durch: Überlagerte Absorptionsbanden, Erregung und Beobachtung mit großer spektraler Breite, so daß über verschiedene Schwingungsübergänge gemittelt wird, beliebige Lage der Oszillatoren. Eindeutige Schlüsse können jedoch nur bei gewissen Vereinfachungen gezogen werden. Die meiste Information erhält man für Moleküle „mittlerer“ Symmetrie, besonders der Symmetriegruppen C_{2v} , D_2 , D_{2h} , D_{3h} und D_{6h} sowie für Verbindungen, deren π -Elek-

[88] *F. Perrin*, Ann. Physique 12, 169 (1929).

[89] *A. Jablonski*, Z. Physik 96, 236 (1935).

[*] Die im Referat [1] für diesen Fall angegebene Formel ist wegen Vernachlässigung des Faktors 2 bei I_s falsch.

[90] *J. Czekalla, W. Liptay u. E. Döllefeld*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 80 (1964).

tronensystem trotz unsymmetrischer Substitutionen noch näherungsweise eine solche Symmetrie aufweist.

Nach *Czekalla*^[90] ist bei genügend kleiner spektraler Breite von Erreger- und Meßlicht der Anisotropiegrad G_1 (31) der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz, r_f , von dem der $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz, r_{Ph} , linear abhängig:

$$r_f = A \cdot r_{Ph} + B. \quad (34)$$

Aus den experimentellen Werten von A und B lassen sich die nach verschiedenen Richtungen im Molekül polarisierten Anteile der gesamten Phosphoreszenzintensität I_{Ph} ermitteln. Nach Abschnitt C. 2b besteht die Phosphoreszenz ja im allgemeinen aus verschiedenen Komponenten.

Für Moleküle mit drei zueinander senkrechten ausgezeichneten Achsen (x steht senkrecht zur Molekülebene) gilt^[90]:

$$I_{Ph}(x) = \frac{A - 1 + 10 B}{3 A}$$

$$I_{Ph}(y) = \frac{A - 1 - 5 B}{3 A} + \frac{I_F(y)}{A} \quad (35)$$

$$I_{Ph}(z) = \frac{A - 1 - 5 B}{3 A} + \frac{I_F(z)}{A}$$

$I_{Ph}(i)$ Komponenten der Phosphoreszenz;

$I_F(i)$ Komponenten der Fluoreszenz; $i = x, y, z$.

Dabei ist vorausgesetzt, daß Absorption und Fluoreszenz in der Molekülebene polarisiert sind. Dies ist z.B. für $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergänge oder bei starker Kopplung mit nichtebenen Deformationsschwingungen häufig nicht erfüllt. In jedem Fall ist eine möglichst hohe spektrale Auflösung anzustreben. Wegen der Bandenüberlagerung ist aus dem Gang ($P = f(\lambda)$) des Polarisationsgrades meist mehr zu entnehmen als aus seinem Absolutwert.

Ein prinzipielles Problem ist die Unterscheidung der reinen 0,0-Übergänge (deren Polarisierung für die beteiligten Elektronenzustände charakteristisch ist) von schwingungskoppelten Übergängen. Hierfür gibt es keine eindeutigen Regeln.

2. Meßmethoden

a) Apparatives

In mehreren neueren Veröffentlichungen werden Meßmethoden für eine der Größen ρ , P [Gl. (29)], r [Gl. (31)] oder B_{λ} [Gl. (32)] angegeben^[18, 90–94].

Ein registrierendes Gerät, das mit Hilfe eines elektronischen Analogrechners beliebige Funktionen des Depolarisationsgrades ρ bildet, wurde von *Ainsworth* und *Winter* entwickelt^[95]. Besonders einfach arbeitet die von *Dehler* und *Dörr*^[96] beschriebene Registriereinrichtung

[91] *E. Laffitte*, Ann. Physique 10, 71 (1955).

[92] *M. A. El-Sayed u. R. G. Brewer*, J. chem. Physics 39, 1623 (1963).

[93] *T. Azumi u. S. P. McGlynn*, J. chem. Physics 37, 2413 (1962).

[94] *W. Körber u. V. Zanker*, Z. angew. Physik 17, 398 (1964).

[95] *S. Ainsworth u. E. Winter*, Appl. Optics 3, 371 (1964).

[96] *J. Dehler u. F. Dörr*, Z. angew. Physik 19, 147 (1965).

für den Polarisationsgrad P , die neben einer Anordnung für punktweises Messen von I_p und I_s in Abbildung 13 skizziert ist.

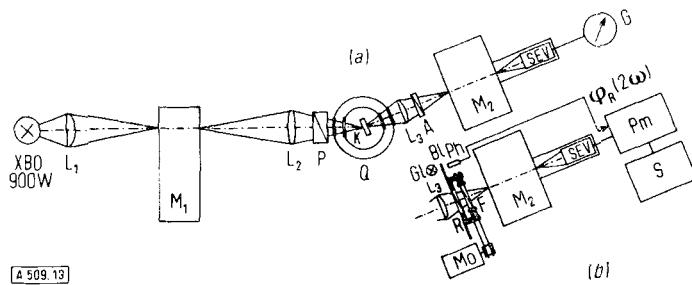


Abb. 13. Apparatur zur Messung der Lumineszenzpolarisation (a) und Zusatz zur automatischen Registrierung (b).

P Glan-Polarisator, elektrischer Vektor des durchgelassenen Lichts senkrecht zur Zeichenebene; K Probe im Quarz-Dewar; A Folienpolarisator, um 90° schwenkbar; M₁, M₂ Monochromatoren; R rotierender, F feststehender Folienpolarisator, F um 45° gegen P verdreht; G₁, B₁, Ph Glühlampe, rotierende Sektorblende und Photowiderstand als Phasengeber; Mo Motor; S Schreiber; Pm Phasenmesser.

Rotiert der umlaufende Polarisor R mit der Frequenz ω , so besteht der Photostrom aus einem Gleichstromanteil und zwei Wechselstromkomponenten der Frequenzen 2ω bzw. 4ω . Die 2ω -Komponente ist proportional zu

$$(I_p - I_s) \cos 2\omega t + (I_p + I_s) \sin 2\omega t \sim \sin(2\omega t - \varphi)$$

mit

$$\tan \varphi = \frac{I_p - I_s}{I_p + I_s} = P.$$

$\tan \varphi$ kann elektrisch leicht in bezug auf die Phase eines Referenzsignals der Frequenz 2ω gemessen werden.

Die Beobachtung unter einem kleinen Winkel zum erregenden Lichtstrahl erlaubt mehr Freiheit in der Konzentrationswahl als die Beobachtung unter rechtem Winkel, bei der die Konzentration wegen der sonst sehr von der Wellenlänge abhängigen Eindringtiefe an die (wellenlängenabhängige) Extinktion anzupassen ist. Verwendet man zerlegbare Ringküvetten

Tabelle 2. Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische zur Herstellung glasig erstarrter Lösungen für Tieftemperaturmessungen.

Lösungsmittel	t_G [°C]	Lösungsmittel	t_G [°C]
CF ₃ Br	-269	Diäthyläther/Äthanol/Toluol 2:1:1	-196
3-Methylpentan	-196	Diäthyläther/Isopentan/Äthanol/Dimethylformamid	-196
Isopentan/Methylcyclohexan 5:1	-196	12:10:6:1	-
Äthanol 96 %	-180	Diäthyläther/Isopentan/Äthanol/Pyridin 12:10:6:1	-196
2-Methyltetrahydrofuran	-196	Diäthyläther/Isopentan/Triäthylamin	-196
Äthanol/HCl 96:4	-180	5:5:2	-196
Methanol/Äthanol 1:4	-196	Triäthylamin/Isopentan 6:1	-148
Diäthyläther/Isopentan/Äthanol 5:5:2 („EPA“)	-195		

oder verschmolzene Quarzglasküvetten^[96] mit halbrundem Boden und Schichtdicken unter 3 mm, so ist die Spannungs-doppelbrechung in der Probe vernachlässigbar klein. Mit Xenonhochdrucklampen liegt die kurzwellige Grenze der Anregung in günstigen Fällen bei 220 m μ . Die langwellige Grenze auf der Lumineszenzseite ist durch den Empfindlichkeits-

abfall des Empfängers bestimmt. Eine gute Polarisationsfolie ist im Bereich 310 bis 700 m μ brauchbar. Flächenpolarisatoren für kurzwelliges UV beschreibt McDermott^[97]. Bei den Polarisationsgradspektren der Abb. 14 betrug die Halbwertsbreite von Erreger- und Lumineszenzlicht ≤ 2 m μ , im Bereich von 250 bis 500 m μ .

Die besten Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische, die bis zur Temperatur t_G glasig bleiben, sind in Tabelle 2 zusammengestellt^[98]. In Äthanol ist die Quantenausbeute im allgemeinen höher als in den unpolaren Lösungsmitteln. Für genaue Zuordnungen müssen alle zu vergleichenden Spektren im gleichen Lösungsmittel und bei gleicher Temperatur aufgenommen werden.

b) Korrekturen

Bei der Messung mit einer Anordnung entsprechend Abbildung 13a geht die Eigenpolarisation der Apparatur in die Meßwerte ein. Man erhält einen λ -abhängigen Korrektionsfaktor für den Depolarisationsgrad $\rho = I_s/I_p$, indem man mit durchscheinendem Papier (an Stelle der Probe) völlig unpolarisiertes Licht erzeugt. (Der Polarisor P wird dazu entfernt.) Die zu ρ gehörigen Werte für P, r oder B_λ entnimmt man einer Umrechnungstabelle. Die Anordnung nach Abbildung 13b eliminiert die Apparatepolarisation und ist weitgehend unabhängig von Intensitätsschwankungen des Erregerlichts; sie mißt direkt den Polarisationsgrad P. Streulicht verfälscht P zu positiven Werten. Man kann auf Streulicht prüfen, wenn man etwas kürzwellig anregt und mit dem Empfängermonochromator M₂ den zum Lumineszenzspektrum kürzweligen Bereich absucht; die angezeigte Intensität muß dann auf Null zurückgehen. Wenn sich die Durchlaßbereiche der beiden Monochromatoren überlappen, wird die Messung unmöglich; einfache Gittermonochromatoren haben sich aus diesem Grund nicht bewährt. Praktisch mißt man (unkorrigierte) P-Werte nur im Bereich $-0,32 \leq P \leq 0,47$; die hauptsächliche Ursache dafür ist wahrscheinlich die nicht ganz zu eliminierende Depolarisation beim Durchgang durch die verschiedenen Fenster und Linsen. In höher konzentrierten Lösungen tritt eine Depolarisation durch Energiewanderung ein (Abschn. G.3 l); ihren Einfluß schätzt man durch Vergleich der Meßwerte bei verschiedenen Konzentrationen ab. Die Konzentrationsgrenze, bei der eine Depolarisation durch Energiewanderung merklich wird, hängt von Substanz und Lösungsmittel ab; bei Aromaten und Ketonen liegt sie über 10^{-3} M, bei Farbstoffen unter 10^{-4} M. Oft findet man 1/P als von der Konzentration linear abhängig; vgl. Abschn. H und Abbildung 21b.

3. Beispiele

Die Spektren in den Abbildungen 14 bis 20 wurden mit den Einrichtungen nach Abbildung 13 aufgenommen. Es ist im allgemeinen möglich, die Schwingungsstruktur aufzulösen. Die Benutzung von zwei Monochromatoren gestattet, vier Typen von Polarisationsgradspektren zu registrieren:

a) APP (Absorptions-Polarisationsgradspektrum bezogen auf die Fluoreszenz): der Empfänger wird fest auf eine Schwingungsbande der Fluoreszenz eingestellt (am besten auf die 0,0-Bande); die Erregerwellenlänge wird variiert.

b) APPH: wie unter a), aber auf die Phosphoreszenz bezogen.

[97] M. N. McDermott u. R. Nowick, J. opt. Soc. America 51, 1008 (1961).

[98] Nach M. Pestemer: Anleitung zum Messen von Absorptionspektrien. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1964.

c) FP (Fluoreszenz-Polarisationsgradspektrum): es wird in eine bestimmte Schwingungsbande des Absorptionspektrums eingestrahlt (am besten in die längstwellige 0,0-Bande) und die relative Polarisation der Schwingungsbanden des Fluoreszenzspektrums bestimmt.

d) PhP: wie (c), jedoch für die Phosphoreszenz.

Alle vier Spektrenarten sind in Abbildung 14, zusammen mit dem normalen Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum, für das Phenanthren dargestellt. Die jeweils festgehaltenen Wellenlängen sind in den Abbildungen 14 bis 20 durch Pfeile markiert.

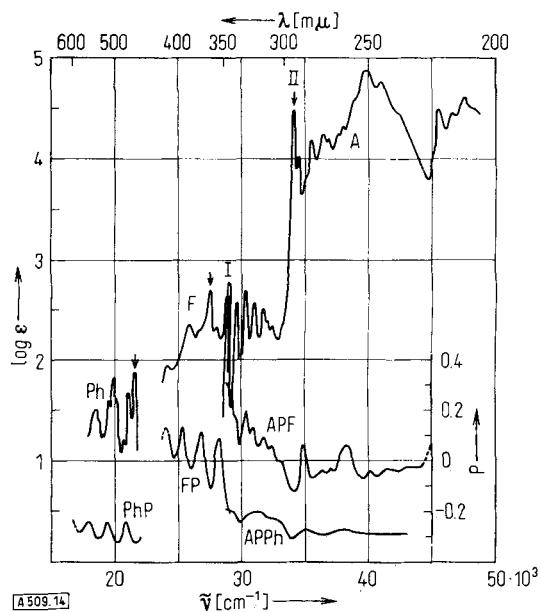


Abb. 14. Spektren des Phenanthrens in 10^{-3} M Äthanollösung bei 90 °K [96].

a) Ein einfaches symmetrisches Cyanin

Im einfachen Polymethincyanin (1) liegen alle S_{n-S_0} -Übergangsmomente in der Molekülebene; der langwellige Übergang ist nach der Theorie und nach Messungen an gereckten Folien in der Längsachse polarisiert.

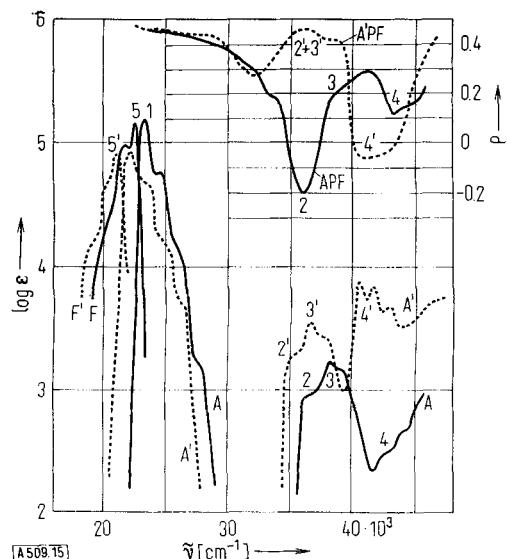


Abb. 15. Spektren des α, ω -Di-(N-pyrrolidinyl)pentamethincyanins in 10^{-4} M Äthanollösung bei 90 °K [112].

trans (—); cis (---); A,A' Absorption; F,F' Fluoreszenz.

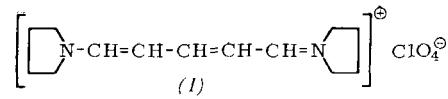


Abbildung 15 zeigt das Absorptionsspektrum (A) und das APF-Spektrum der all-trans-Form von (1). Bei der Symmetrie C_{2v} gibt es nur zueinander senkrechte Übergangsmomente. Aus dem Verlauf von APF ist dann zu schließen, daß die Übergänge 1 und 3 in der Längsachse, die Übergänge 2 und 4 in der Querachse polarisiert sind. Die Kurven A' und A'PF werden in Abschnitt G. 3(k) besprochen.

b) Elektronen-Schwingungs-Wechselwirkung

Die Maxima und Minima der Kurven APF, FP und PhP in Abbildung 14 fallen mit (teilweise überdeckten) Schwingungsbanden des Absorptionsspektrums A zusammen. Innerhalb der Elektronenbande I (29000 bis 34000 cm^{-1}) sinkt der Polarisationsgrad APF mit der Anregung höherer Schwingungsquanten, weil mit zunehmender Schwingungsamplitude auch die Schwingungskopplung mit dem negativ polarisierten Übergang II zunimmt. In der Symmetrieklassifizierung gehört I zur Darstellung A_1 (parallel zur kurzen Achse polarisiert), II zu B_1 (in der langen Achse polarisiert); die koppelnde Schwingung mit ca. 700 cm^{-1} , die die Minima im APF verursacht, hat nach Gl. (9) ebenfalls die Symmetrie b_1 (Deformationsschwingung in der Ebene) [93, 99].

c) $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz in Aromaten

Aus dem Verlauf des APPh-Spektrums in Abbildung 14 folgt, daß die $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz des Phenanthrens (C_{2v}) aus einer starken y-Komponente ($\Gamma(y) = B_2$) senkrecht zur Molekülebene und einer schwachen z-Komponente ($\Gamma(z) = A_1$) parallel zum Übergang I besteht. Nimmt man an, daß im wesentlichen nur die Spin-Bahn-Kopplung von T_1 , nicht die von S_0 maßgeblich ist und daß die Bahnfunktion von T_1 zur Darstellung B_1 gehört, so kommt die intensive y-Komponente durch Wechselwirkung von T_1 über $H'_{1s}(z)$ (A_2) mit einem B_2 -Zustand vom Typ S ($\sigma\pi^*$) zustande^[93]. Die Maxima im PhP-Spektrum können von a_2 - oder b_1 -Schwingungen verursacht sein. Auch bei vielen anderen Aromaten und N-Heterocyclen steht der intensivste $T_1 - S_0$ -Oszillator senkrecht auf der Molekülebene^[100-103].

d) Schweratom-Effekt bei der Spin-Bahn-Kopplung

Im Naphthalin besteht die Phosphoreszenz überwiegend aus einer Komponente senkrecht zur Molekülebene, mit einem geringen Anteil parallel zu $^1\text{L}_b$ (lange Achse). Halogen-Substitution in 1-Stellung intensiviert die Kom-

[99] H. Zimmermann u. N. Joop, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 66, 342 (1961).

[100] F. Dörr u. H. Gropper, Angew. Chem. 74, 354 (1962).

[101] F. Dörr u. H. Gropper, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 46 (1963).

[102] F. Dörr u. H. Gropper, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 193 (1963).

[103] *V.G. Krishna u. L. Goodman, J. chem. Physics 37, 912 (1962).*

ponenten in der langen und in der kurzen Achse, die Wirkung steigt mit der Ordnungszahl des Halogens (vgl. Formel (13)). In der 2-Stellung ist der Substituenteneinfluß gering (vgl. Tab. 3) [90, 104].

Tabelle 3. Änderung im APPh-Spektrum des Naphthalins durch Halogen-Monosubstitution [104].

$T_1 \rightarrow S_0$	Naphthalin	1-F	1-Cl	1-Br	1-J	2-F	2-Cl	2-Br	2-J
P geg. $^1\text{L}_\text{b}$ [*]	-0,30	-0,22	-0,20	-0,04	+0,13	-0,26	-0,25	-0,22	-0,18
P geg. $^1\text{L}_\text{a}$ [*]	-0,32	-0,28	-0,17	+0,02	+0,15	-0,29	-0,24	-0,25	-0,24

[*] 0,0-Bande.

e) Hohe Symmetrie

Abbildung 16 zeigt das Fluoreszenz-(F) und das Phosphoreszenzspektrum(Ph) von Triphenylen (D_{3h}). Analoge Spektren beobachtet man am Coronen (D_{6h}). Die Fluoreszenz ist in der Ebene senkrecht zur drei- bzw. sechszähligen Symmetriearchse polarisiert; FP hat den Wert $+1/7$ gegen alle Absorptionsübergänge [105] (vgl. Tab. 1). Die Phosphoreszenz ist im wesentlichen wieder senkrecht zur Molekülebene polarisiert; sie koppelt mit nicht totalsymmetrischen Schwingungen. (Beim Coronen überlagern sich die Spektren von Fluoreszenz und Phosphoreszenz etwas.) Für Kristallviolett erreicht die APF-Kurve im langwelligen Teil der „Farbbande“ Werte über 0,4 [30, 91] in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß wegen der sterischen Behinderung der Ringe keine dreizählige Symmetrie vorhanden ist.

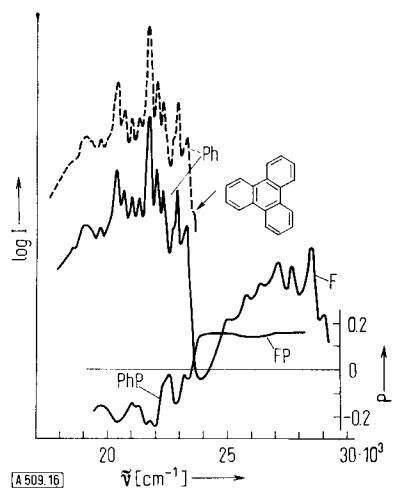


Abb. 16. Fluoreszenz (F) und Phosphoreszenz (Ph) des Triphenylen (Beispiel für ein Molekül hoher Symmetrie) in 10^{-3} M Äthanollösung bei 90°K [101].

f) Aromatische Ketone

Aromatische Ketone mit langwelliger $\pi^* \leftarrow n$ -Vorbande (vgl. Beispiel in Abschn. C. 2a) zeigen keine Fluoreszenz, nur eine $T_1(n\pi^*) \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz. Es ist zu vermuten, daß diese parallel zur C–O-Richtung polarisiert ist [20] (vgl. das auf Gl. (17) folgende Beispiel). Abbildung 17 zeigt den Verlauf des APPh-Spektrums für Anthron [106, 107].

[104] F. Dörr, H. Gropper u. N. Mika, Z. Naturforsch. 18a, 1025 (1963).

[105] H. Zimmermann u. N. Joop, Z. Elektrochem., Bcr. Bunsenges. physik. Chem. 65, 138 (1961).

[106] V. G. Krishna, J. molecular Spectroscopy 13, 296 (1964).

[107] F. Dörr u. J. Dehler, Tetrahedron Letters 1965, 189, 2155.

Die $\pi^* \leftarrow n$ -Absorptionsbande ist im wesentlichen negativ zur Phosphoreszenz polarisiert, ihre stärkste Komponente also senkrecht zur C–O-Achse, wahrscheinlich in der Molekülebene. Nach kürzeren Wellen zu

steigt das APF-Spektrum in der $\pi^* \leftarrow n$ -Bande an; der $S(n\pi^*) \leftarrow S_0$ -Übergang kann über eine nichtebene a_2 -Schwingung mit einem $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang koppeln, der aus der Aufspaltung der Übergänge in den Benzolringen resultiert und in C–O-Richtung liegt (A_1) [106–108].

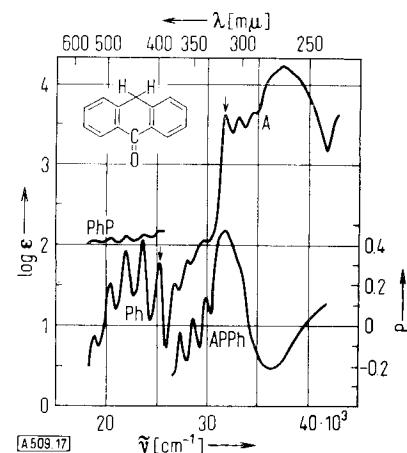


Abb. 17. Spektren des Anthrons, 10^{-2} bis 10^{-4} M in 2-Methyltetrahydrofuran bei 90°K [108].

g) N-Heterocyclen

Bei ein- und zweikernigen N-Heterocyclen findet man abgesetzte $\pi^* \leftarrow n$ -Absorptionsbanden nur, wenn zwei oder drei Stickstoffatome im gleichen Ring liegen. Das $S(n\pi^*) \leftarrow S_0$ -Übergangsmoment steht senkrecht zur Ringebene, die $T_1 \rightarrow S_0$ -Emission ist beim Pyrazin und Pyrimidin parallel zur N–N-Richtung polarisiert; der T_1 -Zustand ist vom ($n\pi^*$)-Typ [18, 92].

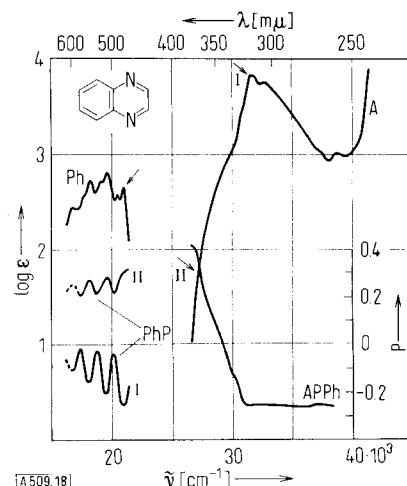


Abb. 18. Spektren des Chinoxalins in 10^{-2} M Äthanollösung bei 90°K [110].

[108] J. Dehler, Dissertation, Technische Hochschule München, 1965.

Beim Chinoxalin dagegen ist T_1 vom $(\pi\pi^*)$ -Typ [109] und gehört in Analogie zum Naphthalin- $3L_4$ -Zustand vermutlich zur Darstellung B_2 (Symmetrie C_{2v}). PhP- und APPh-Spektrum sind positiv bei Anregung in der $\pi^* \leftarrow n$ -Vorbande, negativ bei Einstrahlung in die starken $\pi^* \leftarrow \pi$ -Absorptionsbanden [92, 110] (siehe Abb. 18).

h) Verbogene Übergänge

Im Absorptionsspektrum des Benzochinoxalins ist keine langwellige $\pi^* \leftarrow n$ -Bande mehr zu erkennen. Der $S(n\pi^*) \leftarrow S_0$ -Übergang macht sich aber als Minimum im APF- und als Maximum im APPh-Spektrum bei 32000 cm^{-1} bemerkbar [110]. Früher schon fanden Zimmermann und Joop [111] aus Polarisationsspektren eine unbekannte Absorptionsbande des Azulens bei 33900 cm^{-1} .

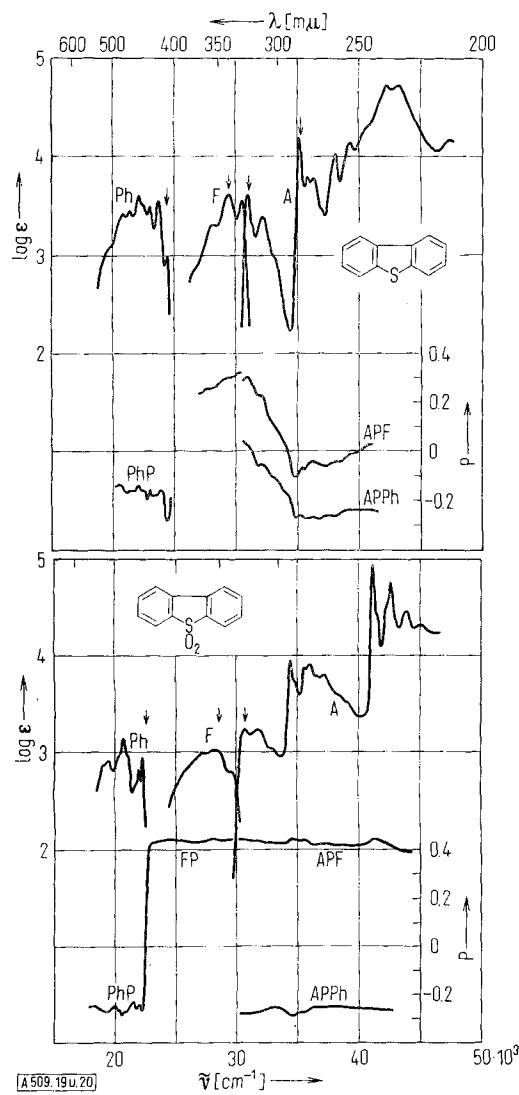


Abb. 19. Spektren des Dibenzothiophens in 10^{-3} M Äthanollösung bei 90° K . Anregung für PhP: 35000 cm^{-1}

Abb. 20. Spektren des Dibenzothiophen-S,S-dioxids in 10^{-3} M Äthanollösung bei 90° K .

[109] R. Müller u. F. Dörr, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 1150 (1959).

[110] F. Dörr, H. Gropper u. N. Mika, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 202 (1963).

[111] H. Zimmermann u. N. Joop, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 1219 (1960).

cm^{-1} . Die Berechnung des Azulenspektrums liefert nur unter Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung einen entsprechenden angeregten Zustand.

i) Hybridisierungszustand eines Heteroatoms

In den Abbildungen 19 und 20 wird Dibenzothiophen mit seinem S,S-Dioxid verglichen. Die APF- und APPh-Spektren beider Verbindungen unterscheiden sich stark. Eine Erklärung dafür muß im veränderten Hybridisierungszustand am Schwefelatom gesucht werden.

k) cis-trans-Isomerie

Das Cyanin (1) (Abbildung 15) zeigt reversible Photoisomerie. Die Absorptionskurve A', das Fluoreszenzspektrum F' und das Polarisationsgradspektrum A'PF gehören zum Photoprodukt. Die Intensivierung des querpolarisierten Übergangs 4' unterstützt die Deutung, daß sich die Verbindung im Licht in eine instabile monoisomeric Form umlagert [112].

l) Konzentrationsdepolarisation

Die strahlungslose Übertragung der Anregungsenergie zwischen gleichen Molekülen führt zu einer Depolarisation der nach mehreren Sprüngen emittierten Fluoreszenz, was man aus dem FP-Spektrum ersehen kann: P geht gegen Null. Abbildung 21 gibt dafür ein Beispiel [30]. Die Wahrscheinlichkeit für die Energiewandlung steigt mit der Konzentration [113]. Daneben macht sich auch die Assoziation von Farbstoffmolekülen im APP-Spektrum gelegentlich schon bei geringeren Konzentrationen deutlich bemerkbar als im Absorptions-

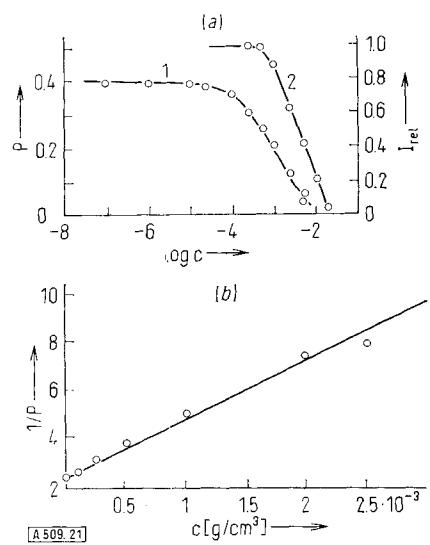


Abb. 21. Fluorescein in Glycerinlösung bei 20° C [30].

(a) Konzentrationsdepolarisation (1) und Konzentrationslöschung (2) der Fluoreszenz; (b) Lineare Beziehung zwischen $1/P$ und Konzentration; I_{rel} relative Intensität der Fluoreszenz.

[112] F. Dörr, J. Kotschy u. H. Kausen, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 11 (1965).

[113] Th. Förster: Fluoreszenz organischer Verbindungen. Vandenhoeck u. Rupprecht, Göttingen 1951.

spektrum^[114]. Das Assoziationsphänomen unterscheidet sich von der Depolarisation durch Energiewandlung dadurch, daß der Polarisationsgrad der Lumineszenz der Assoziate auch unter Null sinken kann.

m) Polarisation der CT-Banden in Elektronenüberführungskomplexen

Mullikens Theorie der Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe (Charge-transfer-Komplexe) erklärt die langwelligen, sogenannten CT-Absorptionsbanden durch eine Ladungsverschiebung vom Donator D zum Acceptor A. Das Übergangsmoment sollte in der Verbindungsline der elektrischen „Schwerpunkte“ von A und D liegen, im Fall zweier ebener, aufeinanderliegender Moleküle senkrecht zur Molekülebene. Nach der Anregung in dieser CT-Bande kann man in fester Lösung die $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz des Donatormoleküls beobachten^[115].

Beim Naphthalin (Tab. 3), Phenanthren (Abb. 14) und Chrysen^[101] ist der $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang senkrecht zur Molekülebene polarisiert. Chowdhury und Goodman^[116] fanden, daß in den Komplexen von Tetrachlorphthaläureanhydrid mit diesen Aromaten die CT-Absorptionsbande parallel zur Phosphoreszenzbande der Aromaten polarisiert ist. Damit ist die angenommene „Sandwich“-Struktur bestätigt.

n) Fluoreszenz aus zwei Termen

Verschiedene Verbindungen, z.B. Indol, haben eine breite langwellige Absorptionsbande und eine dazu nahezu spiegelbildliche breite Fluoreszenzbande. Aus den Polarisationsgradspektren folgt, daß beide Banden aus je zwei Übergängen bestehen, d.h. daß zwei nahe benachbarte Zustände S_1 und S_2 verschiedener Symmetrie gleichzeitig emittieren. Der strahlungslose Übergang $S_2 \rightarrow S_1$ (vgl. Abb. 1) ist in diesem Fall stark behindert^[117, 118].

H. Polarisierung der Lumineszenz flüssiger Lösungen

Für flüssige Lösungen berücksichtigt Perrin^[88] die durch die Rotation des angeregten, als kugelförmig angenommenen Moleküls verursachte Depolarisation mit der Formel (36). Memming^[119] erweiterte die Theorie auf nicht kugelförmige Moleküle.

[114] V. Zanker, M. Held u. H. Rammensee, Z. Naturforsch. 14b, 789 (1959).

[115] G. Briegleb, J. Czekalla, W. Herre u. R. Glier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 537, 1053 (1957).

[116] M. Chowdhury u. L. Goodman, J. Amer. chem. Soc. 86, 2777 (1964).

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{3} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \left(1 + \frac{3\tau}{\rho_0} \right) \quad (36)$$

mit $\rho_0 = \eta V/kT$

P gemessener Polarisationsgrad; P_0 Grenzpolarisationsgrad für erstarrte Lösung; τ Lebensdauer des angeregten Zustands; η Viscosität des Lösungsmittels bei der Meßtemperatur T; V (effektives) Molekülvolumen.

Experimentell findet man $1/P$ tatsächlich weitgehend linear abhängig von T/η , solange keine temperaturabhängige Lösung eintritt, die die Lebensdauer τ verkürzt. Wird τ wesentlich verkleinert, was auch unter der Wirkung eines Fluoreszenzlöschers eintritt, so nähert sich gemäß Gl. (36) P dem Grenzwert P_0 für die erstarrte Lösung. Der Polarisationsgrad ist also auch ein Indikator für verschiedene Löschwirkungen (Näheres in^[30]).

Bei Kenntnis des Molekülvolumens V, z.B. aus Viscositätsmessungen, bietet Gl. (36) eine Möglichkeit zur Bestimmung der Lebensdauer τ . Wenn man umgekehrt τ unabhängig mißt, läßt sich das Molekülvolumen V ermitteln. Dies kann vor allem bei großen Molekülen, z.B. in der Biochemie, von praktischer Bedeutung sein. Nicht fluoreszierende Makromoleküle bilden oft mit Farbstoffmolekülen ein fluoreszierendes Assoziat, an dem man dann die Rotationsdepolarisation messen kann. Eine Änderung des Molekülvolumens in Abhängigkeit von der Temperatur oder von der Konzentration von Lösungspartnern (z.B. vom pH-Wert) zeigt sich im Gang des Polarisationsgrades an.

Die Größe ρ_0 in Gl. (36) hat die Bedeutung einer Rotations-Relaxationszeit. Sie ist nur für Kugelmoleküle einfach definiert. Für Rotationsellipsoide oder für Moleküle, in denen zwei Teile gegeneinander rotieren können, besteht sie entsprechend Gl. (37) aus zwei Anteilen ρ_a und ρ_b :

$$\rho_0 = \frac{2(\rho_a + \rho_b)}{\rho_a \cdot \rho_b} \quad (37)$$

Die Behinderung oder Erleichterung solcher innerer Rotationen durch Zusätze zur Lösung macht sich über ρ_0 ebenfalls im Polarisationsgrad P bemerkbar.

Auf die in diesem Abschnitt beschriebenen Effekte gründen sich einige interessante Anwendungen von Polarisationsgradmessungen in der Biochemie. Weber, der die Methode dort eingeführt hat, gibt in^[120] einen Überblick über seine Ergebnisse und eine Einführung in die von ihm erweiterte Theorie. Als Vorteile führt er an: kleine Konzentrationen (z.B. 10^{-2} % Serum-Albumin) genügen; P ist nahezu unabhängig von der Salz- und Proteinkonzentration; Temperatur und pH-Wert können in weiten Grenzen variiert werden; in einem Gemisch kann man ein bestimmtes Protein markieren; die Meßtechnik ist relativ einfach.

Eingegangen am 22. März 1965, ergänzt am 11. Februar 1966 [A 509]

[117] H. Zimmermann u. N. Joop, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 61 (1961).

[118] V. P. Klochkow u. B. S. Neporenko, Optics and Spectroscopy 12, 125 (1962) [engl. Übersetzung von Optik u. Spektroskopie (russ.)].

[119] R. Memming, Z. physik. Chem. N. F. 68, 80 (1964).

[120] G. Weber, Advances in Protein Chemistry 8, 415 (1953).