

Während im Modell von BONANOMI und ROSSEL ein Zentrum, das durch Zufuhr thermischer Energie aus dem metastabilen Zustand befreit worden ist, spontan in den Grundzustand übergeht, wird im Modell von VITOL und PLYAVIN<sup>10</sup> ein System mit zwei angeregten Zuständen angenommen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Es gibt hier folgende Übergangsmöglichkeiten: 1. strahlende Übergänge von den angeregten Niveaus zum Grundniveau mit den Übergangswahrscheinlichkeiten  $f_{21}$  und  $f_{31}$ . 2. thermische Übergänge zwischen den beiden im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Niveaus, wobei  $\varepsilon$  die Energiedifferenz zwischen den Minima der angeregten Niveaus sei, 3. strahlungslose Übergänge von beiden angeregten Niveaus zum Grundniveau mit der dabei thermisch zu überwindenden Energie  $U$ .

Eine reaktionskinetische Rechnung liefert

$$\tau = \frac{1 + \exp\{-\varepsilon/(kT)\}}{f_{21} + f_{31} \exp\{-\varepsilon/(kT)\} + (p_2 + p_3) \exp\{-(U + \varepsilon)/(kT)\}} \quad (3)$$

( $p_2, p_3$  = Schwingungsfrequenzen der angeregten Niveaus). Eine Gl. (1) entsprechende Gleichung

$$\ln \tau = -\ln f_{31} + \varepsilon/(kT)$$

erhält man aus Gl. (3), wenn man voraussetzt, daß  $f_{21} \ll f_{31}$  ist und daß strahlungslose Übergänge zu vernachlässigen sind. Durch Anpassen von Gl. (3) an die Meßwerte ergibt sich: Die Übergangswahrscheinlichkeit  $f_{21} \leq 1.5 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$  ist klein gegen  $f_{31} = 8.7 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ ; leuchtende Übergänge erfolgen nur vom oberen der beiden angeregten Niveaus aus. Für die Energieparameter bekommt man  $\varepsilon = 0.017 \text{ eV}$  und  $U = 0.40 \text{ eV}$  und für die Wahrscheinlichkeiten  $(p_2 + p_3) = 4 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ . Die berechneten Größen aus beiden Modellen sind durchaus sinnvoll, so daß eine Entscheidung hiernach für das eine oder andere Modell noch nicht getroffen werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir für wirksame Unterstützung danken.

## Zwischenmolekulare Energieübertragung in fluoreszierenden Lösungen

Von I. KETSKEMÉTY

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged, Ungarn  
(Z. Naturforsch. 17 a, 666–670 [1962]; eingegangen am 1. Juni 1962)

Es wird gezeigt, daß die auf einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruhenden Vorgänge der zwischenmolekularen Energieübertragung sich auch im Rahmen der klassischen Quantentheorie quantitativ, ja sogar sehr anschaulich diskutieren lassen. Bei einer derartigen Erklärung sind alle Akte der Energieübertragung als solche mit Strahlung anzusehen. Nach der üblichen quantenmechanischen Auffassung ist i. allg. zwischen Übertragungsakten mit und solchen ohne Strahlung zu unterscheiden; es scheint aber, daß die in einer Umgebung von genügend kleinem Radius der einzelnen angeregten Moleküle erfolgenden Elementarprozesse einheitlich als Akte ohne Strahlung aufgefaßt werden können.

Es werden auch bezüglich der die Übertragungsprozesse begleitenden Löschprozesse Folgerungen gezogen.

Es ist i. allg. üblich, die zwischenmolekularen, infolge elektromagnetischer Wechselwirkungen auftretenden Vorgänge der Energieübertragung, die hinsichtlich zahlreicher Fluoreszenzerscheinungen, besonders aber der Deutung der sensibilisierten Fluoreszenz<sup>1</sup> als sehr wichtig zu betrachten sind, in Energietransportvorgänge mit Strahlung und solche ohne Strahlung einzuteilen<sup>1, 2</sup>. Obwohl diese Einteilung in der phänomenologischen Theorie der Fluoreszenz in mancher Hinsicht nützlich ist,

<sup>1</sup> TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951.

<sup>2</sup> S. I. WAWILOW, Die Mikrostruktur des Lichtes, Akademie-Verlag, Berlin 1954.

scheint es doch nicht unbedingt notwendig, zwischen den Elementarprozessen der beiden Übergangsvorgänge einen wesentlichen Unterschied anzunehmen. Diese Behauptung soll hier zuerst im Rahmen der klassischen Quantentheorie, dann quantenmechanisch unterstützt werden, wobei unsere Überlegungen in beiden Fällen auf fluoreszierende Lösungen beschränkt bleiben sollen. (Bekanntlich ergaben sich die meisten auf Energietransporterscheinungen bezüglichen Ergebnisse in Verbindung mit Untersuchungen über Fluoreszenz der Lösungen vor allem dank der Forschungsarbeit WAWILOWS und seiner Mitarbeiter, ferner JABLONSKIS, FÖRSTERS u. a.)



### § 1. Eine anschauliche, klassisch-quantentheoretische Deutung der Energieübergabe

Die wichtigste Aufgabe der Deutung der infolge elektromagnetischer Wechselwirkung auftretenden Energieübergabe besteht darin, daß die Häufigkeit  $W^{AB}(r)$  der Übergabe der Erregungsenergie von einem erregten<sup>3</sup> Molekül A der Lösung an ein davon im Abstande  $r$  befindliches unangeregtes Molekül B zu berechnen bzw. auf die den makroskopischen Lösungsmengen zuzuordnenden optischen, spektroskopischen und Fluoreszenz-Charakteristiken zurückzuführen ist (s. Abb. 1). Im Rahmen der

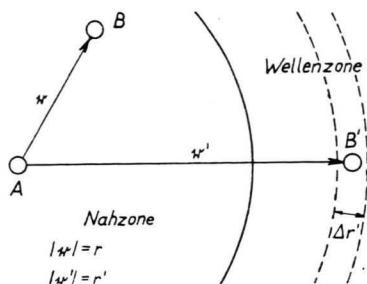


Abb. 1.

klassischen Quantentheorie ist es möglich, die Häufigkeit  $W^{AB}(r)$  zu berechnen, und zwar mit Hilfe des folgenden Gedankenganges.

a) Es sei angenommen, daß das Molekül A im Zeitpunkt  $t=0$  mit voller Wahrscheinlichkeit im erregten Zustand ist. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Molekül A während des an den Zeitpunkt  $t=0$  anschließenden Zeitintervalls  $\Delta t$  ein zum Frequenzintervall  $\Delta\nu$  gehörendes Fluoreszenzquantum ausstrahlt, läßt sich mittels der „natürlichen Abklingdauer“<sup>1</sup>  $\tau_e$  und des normierten Fluoreszenzquantenspektrums<sup>1</sup>  $f_q(\nu)$  in der Form

$$w_{\nu^a} \Delta\nu \Delta t = (1/\tau_e) f_q(\nu) \Delta\nu \Delta t \quad (1)$$

ausdrücken. Das mit der Wahrscheinlichkeit (1) emittierte Photon wird in einer von dem Molekül A in dem Abstande  $r'$  ( $\gg \lambda$ ), in der Wellenzone des Moleküls A befindlichen Kugelschale der Dicke  $\Delta r'$  mit der Wahrscheinlichkeit  $w_{\nu^a} \Delta\nu \Delta t k(\nu) \Delta r'$  absorbiert, und zwar ebenfalls während der Zeit  $\Delta t$ , falls  $r' \ll v \Delta t$  ist. Hierin bezeichnet  $v$  die Licht-

geschwindigkeit in der Lösung;  $v = c/n$ ;  $n$  ist der Brechungsindex,  $k(\nu)$  der Absorptionskoeffizient der Lösung. Auf ein in der erwähnten Kugelschale der Dicke  $\Delta r'$  vorhandenes unangeregtes Molekül B' (welches übrigens die gleiche Struktur wie das in der Entfernung  $r$  von A befindliche B besitzt) entfällt von der obenerwähnten Wahrscheinlichkeit der Absorption der Anteil

$$\begin{aligned} w_{\nu^a}(r') \Delta\nu \Delta t &= \frac{w_{\nu^a} \Delta\nu \Delta t k(\nu) \Delta r'}{4 \pi r'^2 c_M L \cdot 10^{-3} \Delta r'} \quad (2) \\ &= \frac{f_q(\nu) \Delta\nu \Delta t k(\nu)}{4 \pi r'^2 c_M L \cdot 10^{-3} \tau_e}, \end{aligned}$$

worin  $c_M$  die in Mol/l ausgedrückte Konzentration und  $L$  die LOSCHMIDTSche Konstante bedeutet<sup>4</sup>.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das ausgestrahlte Photon während des Zeitintervalls  $\Delta t$  durch das in der Nahzone von A befindliche Molekül B absorbiert wird, ist auf Grund folgender Überlegungen zu erhalten. Bekanntlich verhalten sich die Moleküle fluoreszierender Lösungen hinsichtlich der Lichtabsorption und Lichtemission wie elektrische Dipoloszillatoren<sup>5</sup> und die Absorptionsleistung der letzteren – folglich auch die Häufigkeit ihrer Absorptionsquantensprünge – ist dem zur Eigenfrequenz  $\nu$  der Oszillatoren gehörigen Werte  $(\mathfrak{E}^2)_\nu$ , der spektralen Verteilung des Amplitudenquadrates der elektrischen Feldstärke proportional. Die Wahrscheinlichkeit  $w_{\nu^a}(r) \Delta\nu \Delta t$  dafür, daß das während des Zeitintervalls  $\Delta t$  im Frequenzintervall  $\Delta\nu$  ausgestrahlte Fluoreszenzquantum durch das im Abstande  $r$  ( $\ll \lambda$ ) von A befindliche Molekül B absorbiert wird, läßt sich also nach der klassischen Quantentheorie dadurch berechnen, daß  $w_{\nu^a}(r') \Delta\nu \Delta t$  mit dem Quotienten  $(\mathfrak{E}^2)_{\nu r} : (\mathfrak{E}^2)_{\nu r'}$  multipliziert wird, wobei  $(\mathfrak{E}^2)_{\nu r}$  bzw.  $(\mathfrak{E}^2)_{\nu r'}$  den auf sämtliche gegenseitige Richtungen der Radiusvektoren zwischen den Molekülen A, B bzw. A, B' sowie der zugeordneten Oszillatoren bezogenen Mittelwert der Funktion  $(\mathfrak{E}^2)_\nu$  bzw.  $(\mathfrak{E}^2)_{\nu r}$  des Strahlungsfeldes von A bedeutet; der Index  $r$  bzw.  $r'$  weist auf die gegenseitigen Abstände hin.

$$\begin{aligned} w_{\nu^a}(r) \Delta\nu \Delta t &= [(\mathfrak{E}^2)_{\nu r} / (\mathfrak{E}^2)_{\nu r'}] w_{\nu^a}(r') \Delta\nu \Delta t \\ &= \frac{3 c^4 r'^2}{16 \pi^4 r^6 \nu^4 n^4} w_{\nu^a}(r') \Delta\nu \Delta t. \quad (3) \end{aligned}$$

(Bezüglich des Strahlungsfeldes eines linearen Oszil-

<sup>3</sup> Beziiglich der Energiezustände der Moleküle von gelösten Stoffen s. ebenfalls die Monographie<sup>1</sup>.

<sup>4</sup> Bei Gl. (2) wurde vorausgesetzt, daß  $\alpha$ ) die Lösung nur einen absorbierenden Stoff gelöst enthält;  $\beta$ ) das Lösungsmittel nicht merklich absorbiert;  $\gamma$ ) die Lösung schwach

absorbierend ist und deshalb die Absorption des Lichtes auf der Strecke  $AB'=r'$  bei Gl. (2) vernachlässigt werden kann. Die Annahme  $\alpha$ ) wird später entfallen.

<sup>5</sup> I. KETSKEMÉTY u. L. SZALAY, Acta Phys. Hung. **5**, 305 [1955].

lators sei auf HUNDS Werk<sup>6</sup> hingewiesen.) Nach Substitution von (2) in (3) kann aus letzterem mittels Division durch  $\Delta t$  und Summierung über sämtliche Frequenzintervalle  $\Delta\nu$  die in  $\text{sec}^{-1}$  ausgedrückte Häufigkeit  $W^{AB}(r)$  der Energieübergabe A → B erhalten werden:

$$\begin{aligned} W^{AB}(r) &= \int_0^{\infty} w_r^a(r) d\nu \\ &= 64 \pi^5 r^6 \tau_e L \cdot 10^{-3} c_M n^4 \int_0^{\infty} k(\nu) f_q(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}. \end{aligned} \quad (4)$$

Führen wir statt des Absorptionskoeffizienten  $k(\nu)$  den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon(\nu) = k(\nu)/c_M \ln 10$  und statt der Frequenz  $\nu$  die Vakuumwellenlänge  $\lambda$  ein, so nimmt  $W^{AB}(r)$  die übliche Form

$$W^{AB}(r) = \frac{3 \ln 10}{64 \pi^5 r^6 n^4 \tau_e L \cdot 10^{-3}} \int_0^{\infty} \varepsilon(\lambda) \bar{f}_q(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (5)$$

an;  $f_q(\nu) d\nu = \bar{f}_q(\lambda) d\lambda$ .

**b)** Die Gl. (5), bei deren Herleitung bloß die sehr anschauliche klassische Methode benutzt wurde, stimmt mit der von FÖRSTER auf Grund der quantenmechanischen Störungsrechnung abgeleiteten<sup>7</sup> Häufigkeitsformel der Energieübergabe vollkommen überein<sup>8</sup>. Dieses Ergebnis scheint WAWILOWS Vermutung<sup>2</sup> zu unterstützen, daß die infolge elektromagnetischer Wechselwirkungen auftretende Energieübergabe auch zwischen Molekülen, die sich im Abstande  $r \ll \lambda$  voneinander befinden, auf klassischem Wege zu deuten ist<sup>9</sup>.

Anderseits ist es aber nicht zu bezweifeln, daß die klassische Quantentheorie hinsichtlich der oben behandelten Erscheinung sich selbst widerspricht. Dies ergibt sich einfach aus dem Folgenden. Es werde mit  $r_0$  derjenige Wert von  $r$  bezeichnet, für welches  $W^{AB}(r_0) = 1/\tau_e$  ist. Für alle Molekülpaares A, B, bei denen  $r < r_0$  ist, übertrifft die Häufigkeit der Energieübergabe A → B diejenige der spontanen Emission des Moleküls A (d. h. den Wert  $1/\tau_e$ ), was aber der zugrunde gelegten klassischen Annahme bezüglich des Strahlungscharakters der Übergabe unvereinbar ist.

<sup>6</sup> F. HUND, Einführung in die theoretische Physik, Bd. II., Bibl. Inst. VEB, Leipzig 1951.

<sup>7</sup> TH. FÖRSTER, Ann. Phys., Lpz. **2**, 55 [1948].

<sup>8</sup> Siehe Gl. (37, 4) in der zitierten Monographie von FÖRSTER<sup>1</sup>, S. 176. Der dort im Nenner irrtümlich auftretende Faktor  $\pi^6$  ist auf  $\pi^5$  zu berichten.

Ferner besteht auch zwischen der klassischen Auffassung der Energieübergabe A → B als Strahlungsprozeß und den Versuchsergebnissen ein Widerspruch. Wird nämlich diese Energieübergabe auf obige Weise, d. h. so gedeutet, daß ein Teil der durch A emittierten Strahlungsenergie durch das Molekül B absorbiert wird, so ist eine infolge der Gegenwart des Moleküls B auftretende selektive (von  $r$  abhängige) Schwächung der vom Molekül A in dessen Wellenzone gesandten Strahlung zu erwarten<sup>10</sup>, eine solche selektive Schwächung kann aber nach der Erfahrung nicht beobachtet werden<sup>2</sup>.

## § 2. Vergleich mit der quantenmechanischen Erklärungsweise

Wie bekannt, wird die Energieübergabe A → B und die Strahlung des Moleküls A durch die quantenmechanische Theorie der strahlunglosen Energieübergabe<sup>7</sup> wie folgt gedeutet (s. Abb. 2). Es sei der

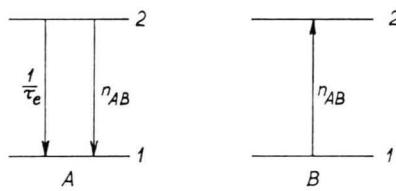


Abb. 2.

Einfachheit halber angenommen, daß das Molekül A keiner inneren Löschwirkung ausgesetzt ist. Wird auch jetzt angenommen, daß zur Zeit  $t = 0$  A bestimmt im angeregten, B dagegen im unangeregten Zustande ist, so beträgt die Wahrscheinlichkeit des Übergangs des Moleküls A in den Grundzustand in der Zeitspanne  $\Delta t$

$$w_{21}^A \Delta t = ((1/\tau_e) + n_{AB}) \Delta t, \quad (6)$$

$n_{AB}$  bedeutet hier die Häufigkeit der strahlunglosen Energieübergabe A → B [die entsprechende Häufigkeit wurde in § 1 mit  $W^{AB}(r)$  bezeichnet]. In Abb. 2 wurden die Grund- bzw. angeregten Zustände der Moleküle A und B der Einfachheit halber als diskrete Zustände dargestellt und mit der Bezeichnung 1 bzw. 2 versehen. Bei den die einzelnen Übergänge

<sup>9</sup> Bezuglich einer halbklassischen Theorie s. z. B. FÖRSTERS Monographie<sup>1</sup>, S. 83–84; s. auch M. D. GALANIN, Trudü Fiz. Inst. Akad. Nauk, SSSR **12**, 3 [1960].

<sup>10</sup> Dies entspricht dem Umstand, daß  $w_r^a$  in Gl. (3) von  $\nu$  abhängt.

bezeichnenden Pfeilen sind auch die Häufigkeiten der betreffenden Übergänge angegeben.

a) Nach der quantenmechanischen Erklärungsweise wird nun i. allg. folgendes angenommen:

α) Die vom Molekül A emittierte Strahlung der Häufigkeit  $1/\tau_e$  ist *spontan* (oder aber – nach der quantenelektrodynamischen Auffassung – durch die Nullpunktschwingungen des elektromagnetischen Feldes erzwungen). Das spontan emittierende Molekül A übergibt dem elektromagnetischen Felde ein Lichtquant, das aber nur durch die in der Wellenzone des Moleküls A befindlichen Moleküle B' absorbiert werden kann (Energieübergabe  $A \rightarrow B'$  mit Strahlung). Das zum ausgesandten Photon gehörige elektromagnetische Feld übt auf das in der Nähe von A befindliche Molekül B keine Wirkung aus, das emittierte Quantum kann durch das Molekül B nicht absorbiert werden. (Eine solche Absorption – z. B. im Falle von  $r = \lambda/100$  – wäre mit den auf das emittierte Photon bezüglichen HEISENBERGSchen Unschärferelationen entschieden unvereinbar<sup>11)</sup>.)

β) Die Energieübergabe  $A \rightarrow B$  verläuft ohne Strahlung. Bei solchen Akten bildet sich um das Molekülpaar A, B kein Strahlungsfeld. Die strahlungslose Energieübergabe kann nach der KALLMANN–LONDONSchen<sup>12</sup> bzw. der FÖRSTERSchen Perturbationstheorie<sup>7</sup> gedeutet werden (zu dieser Deutung ist es nicht notwendig, das Vorhandensein der vorerwähnten Nullpunktschwingungen anzunehmen).

b) Obzwar diese Deutung (ebenso wie die im vorigen Paragraphen gezeigte klassisch-quantentheoretische Erklärung) die quantitative Erklärung der Erscheinungen ermöglicht, scheint es doch, daß die Trennung der beiden Prozesse  $A \rightarrow B$  und  $A \rightarrow B'$  nach den Punkten a, α) und a, β) und die Zugrundeliegung der im Punkte a, α) beschriebenen Annahmen bei innerhalb Abständen  $< r'$  auftretenden Erscheinungen nicht nötig ist, falls

α) postuliert wird, daß jedem, im angeregten Zustande befindlichen Molekül A ein elektromagnetisches Strahlungsfeld [Quadrat der elektrischen Feldstärke  $(\mathfrak{E}^2)_{rr}$ ] mit einer den linearen Dipoloszillatoren entsprechenden räumlichen Verteilung (auf

dieselbe Weise wie in der klassischen Quantentheorie) zuzuordnen ist und somit

β) das Quadrat der Wechselwirkungsenergie zwischen dem Molekül A und einem von ihm in einem beliebigen Abstande  $r < r'$  befindlichen Molekül B als dem Integral  $\int_0^\infty (\mathfrak{E}^2)_{rr} \mathfrak{M}_v^2 dv$  proportional zu betrachten ist. Hier ist  $\mathfrak{M}_v$  das zum Quantensprung mit einer Energieaufnahme bzw. Energieabgabe  $h\nu$  gehörende Dipolmoment des Moleküls B;  $\mathfrak{M}_v$  ist so zu wählen, daß es der im gewöhnlichen Sinne genommenen Lichtabsorption der Lösung entspricht.

Aus der in b, α) und b, β) dargestellten Auffassung ergibt sich<sup>13</sup>, daß sowohl die Energieübergaben  $A \rightarrow B$  als auch  $A \rightarrow B'$  als solche Akte angesehen werden können, bei denen das Molekül B bzw. B' den Quantensprung  $1 \rightarrow 2$ , das Molekül A dagegen den Quantensprung  $2 \rightarrow 1$ , und zwar praktisch gleichzeitig vollführt. Auf Grund dieser Betrachtungsweise ist es nicht notwendig, dem Strahlungsfeld des Moleküls A in einer Umgebung vom Radius  $r'$  Energie zuzuordnen und es ist aus der Diskussion der Begriff des freien Photons auszuschalten. Somit lassen sich sowohl die Energieübergabe  $A \rightarrow B$  als auch  $A \rightarrow B'$  als *strahlungslose* Energieübergaben (ohne Photon) ansehen.

Auf in Abständen  $> r'$  befindliche Moleküle B' kann diese Betrachtungsweise – ohne Einführung weiterer Hypothesen – nicht ausgedehnt werden.

### § 3. Aktive und inaktive Übergabeakte; Fluoreszenzlösung

Von den die hier behandelten Energieübergabeakte begleitenden Lösungsvorgängen<sup>14</sup> kann in Kürze folgendes gesagt werden:

Die klassischen Überlegungen von § 1 führen auch dann zu einem richtigen Resultat, falls die Moleküle A und B nicht Moleküle desselben Stoffes sind, sondern A zu einem gelösten Stoff (A) und B zu einem anderen (B) gehört. Dann behält Gl. (4) weiterhin ihre Geltung, wenn darin statt  $c_M$  die Mol-Konzentration  $c_{MB}$  des Stoffes (B) und statt  $k(\nu)$  dessen vom Stoffe (B) herrührender Anteil  $k_B(\nu)$

<sup>11</sup> Bei den Energieübergaben  $A \rightarrow B$  in Lösungen beträgt das in § 1 definierte  $r_0$  ungefähr 50 Å, es können also Abstände der Größenordnung  $\lambda/100$  tatsächlich in Betracht kommen.

<sup>12</sup> H. KALLMANN u. F. LONDON, Z. phys. Chem. B **2**, 207 [1928].

<sup>13</sup> Die dem in b, α) und b, β) enthaltenen entsprechenden Berechnungen und ihre Resultate sind mit den FÖRSTER-schen<sup>7</sup> identisch.

<sup>14</sup> Zu diesen Prozessen gehören die Konzentrationslösung und die Lösung der Fluoreszenz eines der beiden vorhandenen fluoreszierenden Stoffe bei der sensibilisierten Fluoreszenz.

gesetzt wird.  $f_q(\nu)$  bzw.  $\tau_e$  bedeutet nach wie vor die dem Stoffe (A) zuzuordnende Fluoreszenzquantenverteilung bzw. Abklingzeit. Es kann ebenfalls auf Grund der klassischen quantentheoretischen Methode des § 1 hergeleitet werden<sup>15</sup>, daß, falls  $\eta^*(\nu)$  die Wahrscheinlichkeit dafür bedeutet, daß ein Molekül B beim Absorbieren eines Quasiums der Frequenz  $\nu$  in den angeregten Elektronenzustand gelangt<sup>5</sup>,

$$W_{\text{akt}}^{\text{AB}}(r) = \frac{3 c^4}{64 \pi^5 r^6 \tau_e c_{\text{MB}} n^4 L \cdot 10^{-3}} \int_0^\infty k_B(\nu) \eta^*(\nu) f_q(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (7)$$

die Häufigkeit der mit der Elektronenanregung des Moleküls B verbundenen, d. h. *aktiven* Energieübertragung A → B angibt. Die Häufigkeit  $W_{\text{inakt}}^{\text{AB}}(r)$  der *inaktiven* Übergangsakte, bei denen das Molekül B zwar ein Energiequantum von A übernimmt, wodurch aber nur die Schwingungsenergie von B gesteigert wird, ist aus

$$W^{\text{AB}}(r) - W_{\text{akt}}^{\text{AB}}(r) = W_{\text{inakt}}^{\text{AB}}(r) \quad (8)$$

<sup>15</sup> Von der einfachen Herleitung sei hier abgesehen.

zu erhalten [bezüglich  $W^{\text{AB}}(r)$  s. Gl. (4)]. Bei Lösungen, die nur einen lumineszierenden Stoff enthalten (die Struktur von A stimmt mit der von B überein!), wird also die Häufigkeit der eine *Konzentrationsdepolarisation* hervorruhenden aktiven Übertragung durch

$$W_{\text{akt}}^{\text{AB}}(r) = \frac{3 c^4}{64 \pi^5 r^6 \tau_e c_{\text{M}} n^4 L \cdot 10^{-3}} \int_0^\infty k(\nu) \eta^*(\nu) f_q(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}, \quad (9)$$

und diejenige der eine *Konzentrationslöschung* hervorbringenden inaktiven Akte wiederum durch die mit Gl. (9) zu berechnende Differenz (8) gegeben. Mit Anwendung dieser Häufigkeiten können bezüglich des Polarisationsgrades bzw. der Ausbeute der Lösung statistische Überlegungen durchgeführt werden, die aber den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würden.

Auch an dieser Stelle möchte der Verfasser Herrn Prof. Dr. A. Budó für die wertvollen Diskussionen und Ratschläge seinen besten Dank aussprechen.

## Beobachtungen von Elementarprozessen an angeregten Molekülen

(Beispiel: Cyclohexan)

Von H. SCHÜLER und G. ARNOLD

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen  
(Z. Naturforsch. 17 a, 670—675 [1962]; eingegangen am 30. Mai 1962)

A method is described which allows to observe only primary processes by elimination of secondary and higher processes. The products formed by dissociation of excited cyclohexane molecules are explained by *innermolecular elementary processes*. Two reaction schemes are discussed for the formation of the observed C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>-, and C<sub>4</sub>-hydrocarbons, which follow from the C<sub>3</sub> : C<sub>3</sub>- and C<sub>4</sub> : C<sub>2</sub>-cleavage. The experimental results establish these two reaction schemes quantitatively.

The processes for the stabilization of the formed biradicals during cleavage of the cyclohexane ring are of equal probability as it is following from the discussed reaction schemes.

Zahlreiche neuere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einfluß energiereicher  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und RÖNTGEN-Strahlen auf organische Moleküle (Cyclohexan<sup>1-3</sup>). Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte werden über Ionen-Molekül-Reaktionen oder über Reaktionen angeregter neutraler Moleküle zu erklären versucht. Zu einer richtigen Beurteilung dieser

vielseitigen Resultate wird man unseres Erachtens erst dann kommen, wenn man die Elementarprozesse kennt, die an angeregten isolierten Molekülen auftreten. Wegen der bei festen Körpern und Flüssigkeiten bestehenden Wechselwirkung benachbarter Moleküle wird die Deutung bei Untersuchungen in diesen beiden Aggregatzuständen besonders schwierig.

<sup>1</sup> J. M. RAMARAGHYA u. G. R. FREEMAN, J. Chem. Phys. **34**, 1726 [1961] (mit weiteren 25 Zitaten).

<sup>2</sup> G. R. FREEMAN, J. Chem. Phys. **33**, 71 [1960].

<sup>3</sup> H. A. DEWHURST, J. Chem. Phys. **24**, 1254 [1956].