

ELEKTRONENSPEKTREN GEKOPPELTER MOLEKÜLE

T. FÖRSTER

*Laboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Stuttgart,
Deutsche Bundesrepublik*

Unter gekoppelten Molekülen sollen hier solche mit gleichen oder ähnlichen Elektronensystemen verstanden werden, zwischen denen eine merkliche Wechselwirkung besteht. Bereits eine geringe Wechselwirkung, wie sie z.B. zwischen den sonst voneinander unabhängigen Molekülen in konzentrierten Lösungen vorliegt, ermöglicht den zwischenmolekularen Übergang von Elektronenanregungsenergie. Hier sollen Fälle stärkerer Wechselwirkung betrachtet werden, wie sie bei definierten Molekülaggregaten oder auch im Kristallverband vorliegen. In solchen Fällen ist die elektronische Anregung meist nicht mehr in den einzelnen Molekülen lokalisiert, sondern über das ganze gekoppelte Elektronensystem verteilt. Dabei sind auch die Spektren gegenüber denjenigen der getrennten Moleküle wesentlich verändert.

Zunächst sollen einige Beispiele für solche Veränderungen betrachtet werden. *Abb. 1* zeigt nach Messungen von König² die Absorptionsspektren von Rhodamin B in wässrigen Lösungen. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Intensität des ursprünglichen Absorptionsmaximums bei $18\,100\text{ cm}^{-1}$ wesentlich ab, wobei dieses gleichzeitig etwas nach Rot verschoben wird. Gleichzeitig entsteht aber ein neues Absorptionsmaximum auf der blauen Seite des ursprünglichen. Diese Veränderungen kommen offenbar durch eine Assoziation der monomeren Rhodaminmoleküle zustande. Wie die isosbestischen Punkte erkennen lassen, wird in diesem Konzentrationsbereich nur ein einziges Assoziat, offenbar ein Dimeres, gebildet. In der Tat lassen sich die gemessenen Spektren unter dieser Voraussetzung nach dem Massenwirkungsgesetz analysieren, wobei sich für das Dimere das in *Abb. 1* ebenfalls wiedergegebene Spektrum ergibt, das zwei Maxima bei $19\,100\text{ cm}^{-1}$ und $17\,900\text{ cm}^{-1}$ besitzt. Das Absorptionsgebiet des Monomeren ist demnach in zwei Komponenten aufgespalten, von welchen diejenige höherer Wellenzahl die grössere Intensität besitzt.

Ähnliche Aufspaltungen lassen die Spektren der Dimeren des zweiwertigen Anionen von Fluorescein^{2,3} und Eosin² sowie die der Kationen von Malachitgrün⁴ und Rhodamin 6G⁵ erkennen, wobei stets das kürzerwellige Absorptionsgebiet die höhere Intensität besitzt, aber die Intensitätsverhältnisse von Fall zu Fall verschieden sind. Bei anderen Farbstoffen wie Thionin⁶, Methylenblau⁶, Acridinorange⁸, Neutralrot⁹ und Bromphenolblau¹⁰ ist im Spektrum des Dimeren nur das kürzerwellige Maximum deutlich ausgeprägt. Genauere Messungen von Lavorel³ und von Endriss⁴ haben aber auch für Thionin die Existenz eines langwelligen Maximums geringerer Intensität ($16\,000\text{ cm}^{-1}$, $\epsilon \sim 1 \times 10^4\text{ cm}^2/\text{mMol}$) ergeben. Auch in den übrigen Fällen wird die Existenz eines schwachen langwelligen Absorptionsgebiets neben

dem stärkeren kürzerwelligen dadurch nahegelegt, dass die Extinktionskoeffizienten konzentrierter Lösungen an der langwelligen Grenze des Spektrums diejenigen der verdünnten Lösungen wesentlich übertreffen. Bei höheren Konzentrationen überschreitet die Assoziation dieser Farbstoffe die Stufe des Dimeren. Dabei wandert das Absorptionsmaximum noch etwas

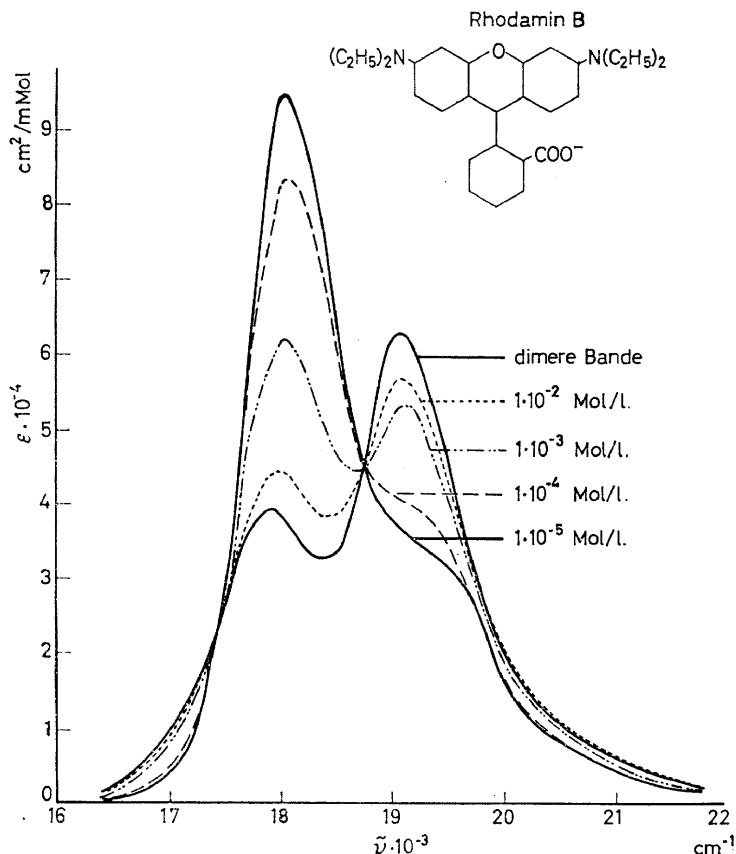


Abb. 1. Absorptionsspektren von Rhodamin B in neutralen wässrigen Lösungen verschiedener Konzentrationen (Förster und König²)

weiter zu kürzeren Wellen, ohne dass dabei der Charakter des Spektrums wesentlich geändert wird. Offenbar liegt auch bei den höheren Assoziaten dieser Art der Hauptteil der Absorption kürzerwellig als derjenige des Monomeren.

Ganz andere Veränderungen der Spektren wurden von Scheibe¹¹ und von Jelly¹² an Polymethinfarbstoffen gefunden und insbesondere von der Schule des ersteren eingehend untersucht¹³⁻¹⁹. Als typisches Beispiel sind in Abb. 2 die Spektren des Kations von Pseudoisocyanin in wässrigen Lösungen wiedergegeben¹⁹. Mit zunehmender Konzentration wird hier das ursprüngliche Maximum bei $19\,100 \text{ cm}^{-1}$ erniedrigt, während ein kürzerwelliges bei etwa $20\,600 \text{ cm}^{-1}$ zunächst an Intensität gewinnt. Dieses tritt jedoch bei noch höheren Konzentrationen wieder zurück, wobei sich an der langwelligen

ELEKTRONENSPEKTREN GEKOPPELTER MOLEKÜLE

Seite bei $17\,500\text{ cm}^{-1}$ eine neue, ungewöhnlich scharfe Absorptionsbande ausbildet. Ähnliche Erscheinungen sind nicht nur an anderen Polymethinfarbstoffen sondern auch, allerdings weniger ausgeprägt, an übersättigten Lösungen von Rhodamin B gefunden worden.² Wie die sonstigen

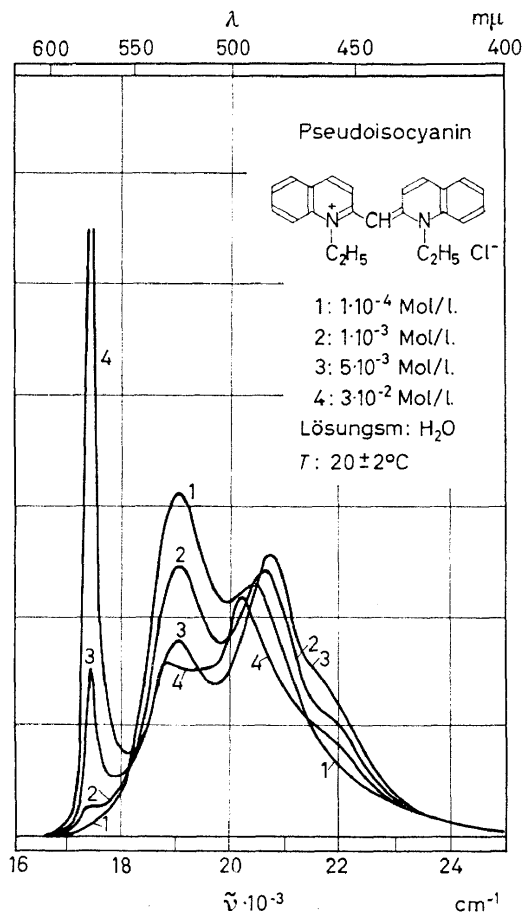


Abb. 2. Absorptionsspektren von Pseudoisocyanin in wässrigen Lösungen verschiedener Konzentrationen (Zimmermann und Scheibe¹⁹)

Eigenschaften solcher hochkonzentrierter Lösungen zeigen^{11,13}, rührt diese langwellige Bande von eindimensionalen Polyassoziaten aus einer grösseren Zahl von Einzelmolekülen her.

In den bisher betrachteten Fällen kommt die für die Kopplung verantwortliche Assoziation durch London'sche Dispersionskräfte²⁰ zustande, die bei Farbstoffen mit ihren intensiven langwelligen Absorptionsgebieten besonders stark sind und in einem Medium höherer Dielektrizitätskonstante selbst die Coulombsche Abstossung zwischen Ionen gleicher Ladung zu überwinden imstande sind*.

*Wasser ist deshalb ein besonders günstiges Lösungsmittel für die Bildung solcher Assoziate, doch werden solche bei tiefer Temperatur auch in anderen polaren Lösungsmitteln erhalten.^{19,21-23} Die bei Raumtemperatur in solchen Lösungsmitteln beobachteten Konzentrationsumschläge der Absorptionsspektren von Acridinfarbstoffen²⁴ scheinen nicht auf Assoziation sondern auf protolytischer Dissoziation zu beruhen²⁵.

Ähnliche Veränderungen der Spektren sind auch bei der Assoziation durch Wasserstoffbrücken zu erwarten, wie sie z.B. bei aromatischen Oxyverbindungen und Aminen erfolgt²⁶⁻²⁸. Die an solchen Verbindungen beobachteten Konzentrationsänderungen der Spektren kommen allerdings nicht allein durch die Kopplung der gleichartigen Elektronenzustände, sondern auch durch die Wasserstoffbindungen selbst zustande. Kürzlich ist es jedoch El Bayoumi²⁹ gelungen, diese Effekte bei den Dimeren der Naphthoesäuren und anderer Verbindungen zu trennen und so die von der Kopplung selbst herrührenden Veränderungen zu studieren. Auch die den Histologen seit langem bekannte Erscheinung der *Metachromasie*, nämlich die anomale Anfärbung gewisser biologischer Substrate, hängt mit der Veränderung der Absorptionsspektren durch Kopplung gleichartiger molekularer Elektronensysteme zusammen. Michaelis und Granick³⁰ und andere³¹⁻³⁴ haben gefunden, dass die für die Metachromasie charakteristischen Veränderungen auch in Lösung bei Zusatz von Polyelektrolyten wie Agar, Heparin oder Polyvinylsulfat erfolgen und mit den im reinen Lösungsmittel durch Konzentrationserhöhung erhaltenen Veränderungen weitgehend übereinstimmen. Zumindest in den typischen Fällen beruht hiernach die Metachromasie auf einer lokalen Assoziation der Farbstoffmoleküle an der Oberfläche bzw. in der Umgebung der Polyelektrolyte. Ebenso dürften die Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren von Polypeptiden und Polynucleotiden gegenüber den darin enthaltenen absorbierenden Komponenten sowie die Veränderungen dieser Spektren mit der geometrischen Struktur solcher Hochpolymeren damit zusammenhängen³⁵.

Schliesslich sind noch die Spektren organischer Molekülkristalle zu erwähnen, die sich von denjenigen der isolierten Moleküle nicht nur durch Verschiebungen sondern auch durch Aufspaltungen unterscheiden^{36,37}, die entweder die einzelnen Schwingungsbanden oder aber die ganzen Absorptionsgebiete betreffen^{38,39}. Diese sog. Davidov-Aufspaltung⁴⁰ ist derjenigen in Dimeren und höheren Assoziaten weitgehend analog und wird durch die Zahl der in der Elementarzelle vorhandenen Moleküle bestimmt.

Zur Deutung der Spektren solcher gekoppelter Systeme sind sehr verschiedene Theorien entwickelt worden. So wurde die Veränderung bei der Assoziation durch eine abweichende Intensitätsverteilung von Schwingungsübergängen^{18,22} oder (im Falle der Polymeren) die neu auftretende Absorptionsbande durch einen zwischenmolekularen Elektronenübergang¹⁹ von der Art gedeutet, wie er sonst in den sogenannten "Charge-transfer"-Komplexen vorliegt. Heute scheint aber die Auffassung zu überwiegen, dass die Veränderungen der Spektren beim Zusammentritt der einzelnen Moleküle zu Dimeren, höheren Assoziaten oder Kristallen durch grundsätzlich den gleichen Effekt, nämlich durch eine Resonanzaufspaltung angeregter Zustände erfolgt. Nach dieser Deutung sind die Veränderungen von der gleichen Art, wie sie allgemein bei schwingungsfähigen Systemen mit exakt oder annähernd gleichen Frequenzen bei hinreichender Kopplung auftreten.

Die dieser Auffassung entsprechende Theorie der Spektren von Assoziaten ist während der vergangenen 15 Jahre von mehreren Autoren⁴⁰⁻⁴⁴ und in sehr verschiedenen Formen entwickelt worden*. Dabei sind je nach der Stärke

* Die Entwicklung der entsprechenden Theorie für Molekülkristalle hat bereits früher eingesetzt^{46-48,70}, ihre weitere Ausgestaltung aber auch erst in diesem Zeitraum erfahren⁴⁹⁻⁵².

der Kopplung verschiedene Fälle zu unterscheiden⁵³⁻⁵⁵, von denen aber hier nur der Fall starker Kopplung diskutiert werden soll. Dieser ist deshalb besonders einfach, weil in ihm die Elektronenzustände ohne Berücksichtigung ihrer Schwingungsstruktur behandelt werden können. Er entspricht den Verhältnissen, wie sie bei London'schen Assoziaten und näherungsweise wohl auch bei Wasserstoffbrückenassoziaten vorliegen. Da die Theorie dieses Kopplungsfalles an verschiedenen Stellen ausführlich dargestellt ist^{29,42,44}, soll sie hier nur in ihren wesentlichen Zügen skizziert werden.

Für ein dimeres Assoziat gleichartiger Moleküle erhält man das in Abb. 3

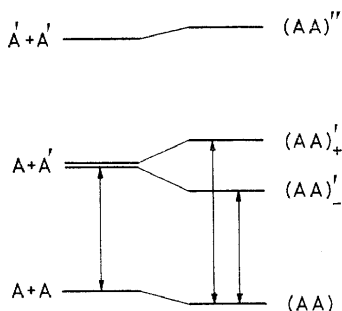


Abb. 3. Energie von Grund- und Anregungszuständen für Dimere mit (rechts) und ohne (links) gegenseitige Kopplung

wiedergegebene Termschema. Der Grundzustand des Dimeren ist je nach dessen Natur durch Dispersionskräfte oder vorhandene Wasserstoffbrücken gegenüber dem Grundzustand des Systems der getrennten Monomeren erniedrigt. Den gleichartigen Anregungszuständen der beiden Einzelmoleküle entsprechen im Dimeren zwei Anregungszustände verschiedener Energie, in welchen die Anregung zu gleichen Teilen auf die beiden Einzelmoleküle verteilt ist. Wenn die Elektroneneigenfunktionen der Grund- und Anregungszustände der Einzelmoleküle mit ψ_i und ψ'_i bezeichnet werden, so ergeben sich in erster Näherung die folgenden Eigenfunktionen für den Grund- und die Anregungszustände des Dimeren:

$$\text{Grundzustand : } \Psi_0 = \psi_1 \psi_2 \quad (1)$$

$$\text{Anregungszustände: } \Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi'_1 \psi_2 \pm \psi_1 \psi'_2) \quad (2)$$

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Anregungszuständen ist gleich der doppelten Coulomb'schen Wechselwirkungsenergie zwischen den durch die Übergangsdichten $\psi_1 \psi'_1$ und $\psi_2 \psi'_2$ beider Moleküle erzeugten Übergangsladungen. In erster Näherung ist dies die Energie der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beiden Übergangsmomenten $\mathbf{M}_1$ und $\mathbf{M}_2$. Sie ist daher für die starken Absorptionsgebiete von Farbstoffen mit ihren hohen Übergangsmomenten besonders gross und nimmt auch nur mit der reziproken 3ten Potenz des Molekülabstandes und damit wesentlich langsamer als die London'schen Dispersionskräfte ab. Im übrigen hängt sie noch von der Orientierung der beiden Übergangsmomente zueinander und zu ihrem Schwerpunktsabstand ab.

Die Intensitäten der Strahlungsübergänge zwischen dem Grundzustand

und den beiden Anregungszuständen des Dimeren sind den Quadraten der zugehörigen Übergangsmomente M_+ und M_- proportional. Diese sind:

$$M_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (M_1 \pm M_2) \quad (3)$$

gehen also durch vektorielle Addition bzw. Subtraktion aus den Übergangsmomenten der Einzelmoleküle hervor. Daher hängen auch die Intensitäten der Übergänge des Dimeren wesentlich von deren Orientierung ab.

Die Orientierungsabhängigkeit der Anregungszustände und der Übergangsmomente solcher Dimerer hat El Bayoumi ausführlich diskutiert²⁹. Hier sollen nur Anordnungen mit parallelen Übergangsmomenten behandelt werden, für die nach Gl. (3) $M_- = 0$, der entsprechende Strahlungsübergang im Dimeren daher verboten ist. Da je nach der Orientierung der Übergangsmomente zur Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte die Wechselwirkungsenergie verschiedenes Vorzeichen besitzt, kann dies der Übergang zum höheren oder zum niedrigeren der beiden Anregungszustände sein. Zwei Grenzfälle solcher Anordnungen sollen genauer betrachtet werden.

(a) Übergangsmomente zueinander parallel aber senkrecht zur Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte. Dieser Fall liegt z.B. bei der in Abb. 4 dargestellten "Sandwich"-Anordnung vor, die bei London'schen Dimeren durch die Natur der Dispersionskräfte begünstigt erscheint. Von den beiden Übergängen ist nur derjenige zum höheren der beiden Anregungszustände erlaubt. Das Dimere besitzt daher bei dieser Anordnung nur ein Absorptionsgebiet, das bei kürzeren Wellen als dasjenige des Monomeren liegt. Ein solches Spektrum liegt tatsächlich bei den Dimeren vieler Farbstoffe vor. Dass

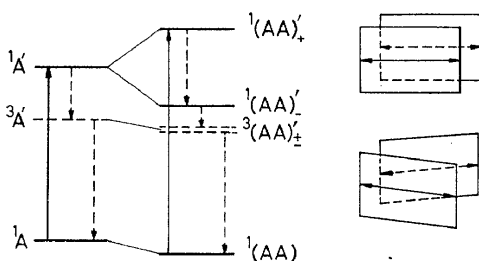


Abb. 4. Elektronenterme von Monomeren und Dimeren. Übergangsmomente parallel und annähernd senkrecht zur Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte

- Singlett—Terme
- - - - - Triplett—Terme
- Strahlungsübergänge
- - - - - strahlungslose Übergänge

daneben noch ein schwaches Absorptionsgebiet bei längeren Wellen auftritt, lässt sich durch Abweichungen von der exakten Parallelorientierung der Übergangsmomente erklären. Dass mitunter wie bei Eosin (Abb. 1) das langwellige Absorptionsgebiet eine dem kurzwelligen vergleichbare Intensität besitzt, sollte auf stärkeren Abweichungen von der Parallelorientierung beruhen, die bei diesem und ähnlichen Farbstoffen infolge sterischer Wirkungen leicht möglich sind.

In analoger Weise ergibt sich für höhere Assoziate eine grössere Zahl von Anregungszuständen verschiedener Energie. Beim Vorliegen des gleichen Assoziationstypus (die einzelnen Übergangsmomente einander annähernd parallel und senkrecht zur Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte) übertrifft jedoch auch hier das Moment des Übergangs zum höchsten dieser Zustände die anderen, sodass auch hier ähnliche Spektren zu erwarten sind.

Das in *Abb. 4* wiedergegebene Termschema erlaubt auch eine Erklärung der Beobachtung, dass solche London'schen Dimeren mit wenigen Ausnahmen* fluoreszenzunfähig sind. Bekanntlich erfolgt die Fluoreszenzemission eines Systems stets vom Singlett-Anregungszustand niedrigster Energie. In einem solchen Dimeren ist der Strahlungsübergang zum Grundzustand mehr oder weniger stark verboten, erfolgt also auf jeden Fall langsamer als im Monomeren. Bereits bei gleicher Geschwindigkeit der damit konkurrierenden strahlungslosen Desaktivierungsprozesse führt dies zu einer Verringerung der Fluoreszenzausbeute im Dimeren. Überdies sollten aber in einem solchen Dimeren auch die strahlungslosen Desaktivierungsprozesse selbst begünstigt sein. Es darf wohl als sicher gelten, dass die strahlungslose Desaktivierung solcher Farbstoffmoleküle vorwiegend dadurch erfolgt^{59,60}, dass das Molekül aus seinem niedrigsten Singlett-Anregungszustand in einen Triplett-Zustand niedrigerer Energie übergeht (strahlungslose *Interkombination*). Im Termschema der *Abb. 4* ist ein solcher Zustand in der Höhe eingezeichnet, wie er bei typischen Farbstoffen vorliegt. Da dieser wegen des äusserst geringen Übergangsmoments zum Grundzustand im Dimeren nicht aufspaltet und auch nicht wesentlich verschoben wird, liegt er dem niedrigsten "Singlet"-Anregungszustand im Dimeren wesentlich näher als im Monomeren. Damit ist auch der bei der strahlungslosen Umwandlung in Kernschwingungsenergie umzusetzende Betrag an Elektronenanregungsenergie geringer, was eine solche Umwandlung erleichtert.

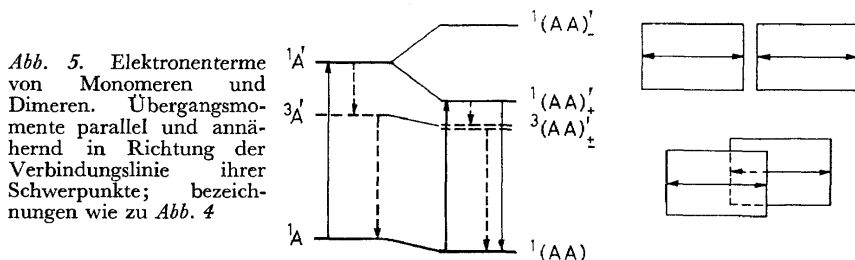
Diese Deutung der Fluoreszenzunfähigkeit solcher Dimerer stimmt mit der früheren Beobachtung⁶¹ überein, dass (in festen Lösungsmitteln oder bei tiefen Temperaturen) die *Phosphoreszenz* durch Erhöhung der Konzentration begünstigt wird^{42,62,63}.

(b) Übergangsmomente einander parallel und in Richtung der Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte. Dieser in *Abb. 5* dargestellte Fall ist bei London'schen Dimeren nicht zu erwarten, aber z.B. bei den Wasserstoffbrückendimeren der Naphthoesäuren zumindest angenähert realisiert²⁹. Die Wechselwirkungsenergie der einzelnen Übergangsmomente M_1 und M_2 besitzt hier gegenüber der unter (a) betrachteten Anordnung das entgegengesetzte Vorzeichen, sodass nun der kürzerwellige der beiden Übergänge verboten und der längerwellige erlaubt ist. Diese Eigenschaft bleibt auch dann erhalten, wenn die zueinander parallelen Übergangsmomente nicht genau in die Verbindungsrichtung ihrer Schwerpunkte fallen, sondern mit dieser einen Winkel von weniger als etwa 55° bilden†.

* Acridinorange bildet in konzentrierten Lösungen auch fluoreszenzfähige Assoziate (aus zwei oder mehreren Einzelmolekülen). Die trotz geringer Quantenausbeute lange Fluoreszenzabklingdauer⁵⁶⁻⁵⁸ zeigt jedoch, dass auch bei diesen die strahlungslose Desaktivierung überwiegt.

† Dieser Wert ergibt sich unter alleiniger Berücksichtigung des Dipol-Dipol-Anteils der Wechselwirkung^{29,43}.

In seinen wesentlichen Eigenschaften entspricht der Fall (b) auch dem Verhalten der Scheibe'schen Polymerassoziat, da deren charakteristische Absorption bei längeren Wellen als diejenigen der Monomeren liegt. Ich möchte daraus schliessen, dass diese Assoziat keine "Poly-Sandwich"-Struktur mit Momentrichtungen senkrecht zu ihrer Längsrichtung sondern



eine solche besitzen, in welcher die Momentrichtungen gegen jene Richtung mehr oder weniger stark geneigt sind. Eine solche Anordnung sollte bei Farbstoffionen wegen der geringeren Coulomb-Abstoßung energetisch günstiger als die einer "Poly-Sandwich"-Struktur sein.

Das Termschema dieses Modells entspricht dem der Abb. 5, wobei jedoch eine der Zahl der Einzelmoleküle entsprechende Anzahl von Anregungszuständen existiert, deren Energien innerhalb eines breiten Bandes liegen. Bei der angenommenen Anordnung besitzen nur die Übergänge zum unteren Rand dieses Bandes ein hohes Übergangsmoment und ergeben so ein gegenüber dem Monomeren längerwelliges Absorptionsgebiet. Die ungewöhnliche Schärfe dieses Absorptionsgebiets folgt zwangsläufig aus der Verteilung der Anregung auf eine Vielzahl von Einzelmolekülen, bei der die geringe Veränderung der Kerngleichgewichtslagen entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip keine wesentliche Schwingungsanregung erlaubt. Während die Monomeren des Pseudisocyanins und der ihm verwandten Farbstoffe kaum fluoreszenzfähig sind, ist die Fluoreszenzausbeute des Polyassoziats verhältnismässig hoch und besitzt eine extrem kurze Abklingdauer. Die Emission erfolgt in einer ebenfalls sehr schmalen Bande, die gegenüber der Absorptionsbande nur sehr wenig zu längeren Wellen verschoben ist. Die gegenüber dem Monomeren höhere Fluoreszenzausbeute und die kurze Abklingdauer beruhen zweifellos wesentlich auf dem grossen Dipol-Moment dieses Übergangs, welches sich ja analog der Gl. (3) aus den Übergangsmomenten sämtlicher Einzelmoleküle zusammensetzt. Daneben könnte aber auch die Unterdrückung strahlungsloser Konkurrenzprozesse durch die Fixierung der ebenen Atomanordnung der einzelnen Moleküle im Assoziat die Fluoreszenzausbeute erhöhen.

Durch eine detaillierte Ausgestaltung dieses Modells^{41,64} lassen sich auch die beobachteten Anisotropieeffekte in Absorption und Fluoreszenz dieser Polyassoziat wiedergeben. Ich möchte jedoch hier darauf nicht eingehen, da noch einige Unstimmigkeiten zwischen diesem Modell und den Schlüssen bestehen, die aus der Bildung solcher Assoziat in der Adsorptionsschicht an Kristalloberflächen gezogen wurden^{14,16,17}.

Aus dem Termschema der Abb. 4 folgt, dass London'sche Dimere in ihrem niedrigsten Singlett-Anregungszustand fester als im Grundzustand

gebunden sind. Man sollte daher erwarten, dass auch unter Bedingungen, unter denen keine unangeregten Dimeren vorliegen, solche im angeregten Zustande entstehen können. Entsprechend der Natur dieses Zustandes (Gl. (2)) sollte dies beim Zusammentreffen je eines angeregten und eines unangeregten Moleküls stattfinden. Die so gebildeten angeregten Dimeren sollten, ebenso wie die durch direkte Anregung entstandenen, vorwiegend strahlungslos über Triplett-Zustände desaktiviert werden. Dieser Mechanismus erklärt zwanglos die bekannte Erscheinung der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz in den Fällen, in welchen sie ohne Veränderung des Absorptionsspektrums, also ohne Assoziation im Grundzustand verläuft*.

In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, dass bei einigen Stoffen an Stelle einer solchen Konzentrationslöschung eine Umwandlung des Fluoreszenzspektrums unter Auftreten einer langwelligen Fluoreszenzkomponente erfolgt. Dieser *Konzentrationsumschlag* wurde vor einer Reihe von Jahren von Kasper^{66,67} an Pyren und einigen seiner Derivate beobachtet und inzwischen an unserem Institut weiter verfolgt. Es wurde bestätigt, dass er mit keiner wesentlichen Veränderung des Absorptionsspektrums verbunden ist und daher nicht auf einer Assoziation unangeregter Moleküle

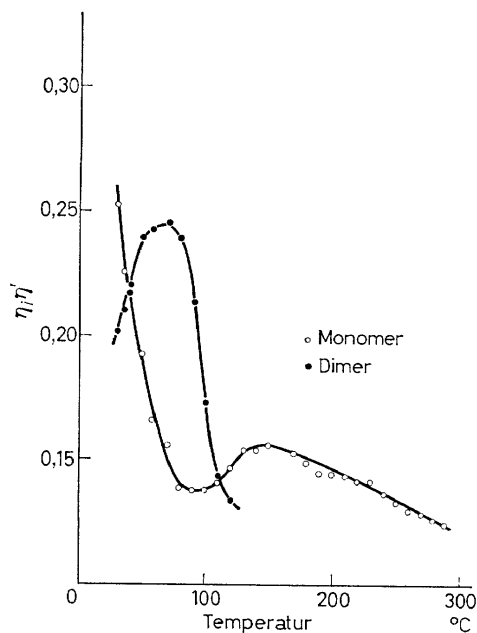


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Ausbeuten beider Fluoreszenzkomponenten von Pyren in Paraffinöl (Konzentration 5×10^{-3} Mol/l.)
○: Quantenausbeute η der violetten monomeren Komponente.
●: Quantenausbeute η' der blauen dimeren Komponente.

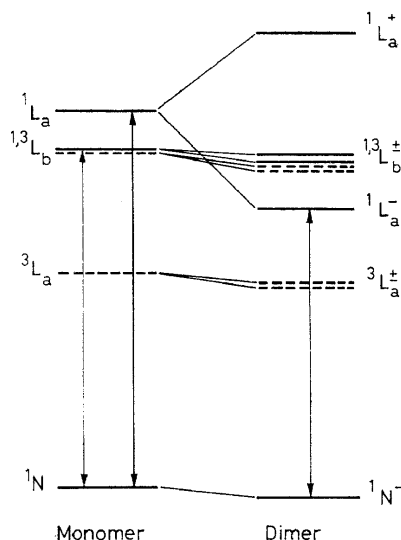
beruht. Fluoreszenzfähige Dimere werden in Lösungen vielmehr dadurch gebildet, dass sich in einem diffusionsbestimmten Prozess je ein angeregtes und ein unangeregtes Molekül vereinigen. Die Fluoreszenzquantenausbeute dieser Dimeren übertrifft dabei sogar die der Monomeren. Über einige weitere, bisher unveröffentlichte Ergebnisse soll hier berichtet werden.

* Es sei hier nur darauf hingewiesen, dass auch bei geringer Assoziation eine Konzentrationslöschung der Fluoreszenz durch Wanderung der Anregungsenergie zu solchen Assoziaten möglich ist⁶⁶.

Abb. 6 zeigt für eine mässig konzentrierte Lösung von Pyren in Paraffinöl den Temperaturverlauf der Quantenausbeute für die violette Fluoreszenzkomponente des Monomeren und die blaue des Dimeren. Mit zunehmender Temperatur steigt zunächst die Fluoreszenzausbeute der dimeren Komponente auf Kosten derjenigen des Monomeren an. Offenbar beruht dies auf einer rascheren Diffusion der Reaktionspartner und der dadurch bedingten vollständigeren Bildung des angeregten Dimeren. Oberhalb etwa

Abb. 7. Termschema der Monomeren und Dimeren des Pyrens

— Singlett-Terme
 - - - - - Triplett-Terme
 ↔ Strahlungsübergänge



80° wird jedoch die Ausbeute dieser dimeren Komponente geringer, während gleichzeitig die des Monomeren wächst. Dies kann kaum anders gedeutet werden also durch eine thermische Dissoziation des angeregten Dimeren unter Rückbildung eines angeregten Monomeren. Die folgende Abnahme der Fluoreszenzausbeute auch des Monomeren bei noch höherer Temperatur beruht schliesslich auf der bekannten Temperaturlöschung. Durch die Auswertung solcher Untersuchungen hat Döller⁷⁷ einen Werte von 9,0 kcal/Mol als Dissoziationsenthalpie des angeregten Dimeren erhalten.

Ein solcher Konzentrationsumschlag an Stelle der Konzentrationslöschung konnte bisher nur an Pyren und einigen seiner Derivative deutlich beobachtet werden*. Es liegt nahe, die Ursache für die Fluoreszenzfähigkeit des angeregten Dimeren in der besonderen Natur der Elektronenzustände des Pyrens zu suchen, dessen Elektronentermschema⁷¹ in Abb. 7 wiedergegeben ist.

* Der Effekt ist von uns auch bei 4-Methylpyren, 3-Cyanpyren, 3-Chlorpyren, 3-Brompyren und Pyren-3, 5, 8, 10-Tetrasulfonat untersucht worden. Bei den beiden letztgenannten Verbindungen tritt er allerdings nur unter hohen Konzentrationen und mit geringer Fluoreszenzausbeute auf. Das gleiche gilt auch für 3,4-Benzpyren, wo die Erscheinung bereits von Bandow⁶⁸ beobachtet, aber durch eine normale Assoziation gedeutet wurde. Bei einigen 9- und, 9,10-substituierten Anthrazenen scheint eine Konzentrationsumwandlung der hier betrachteten Art vorzuliegen⁶⁹, doch ist ihre Untersuchung durch photochemische Veränderungen erschwert. Über einen Konzentrationsumschlag bei 2,5-Diphenyloxazol, ebenfalls ohne Veränderung des Absorptionsspektrums, ist kürzlich berichtet worden⁷⁰.

Der niedrigste Singlett-Anregungszustand 1L_b besitzt ein sehr geringes Übergangsmoment ($\epsilon_{\max} \sim 300 \text{ cm}^2/\text{mMol}$) und sollte daher im Dimeren kaum aufspalten. Dicht über ihm liegt jedoch ein zweiter Anregungszustand 1L_a mit sehr hohem Moment ($\epsilon_{\max} \sim 4 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mMol}$). Dieser sollte so stark aufspalten, dass seine eine Komponente $^1L_a^-$ den niedrigsten Singlett-Anregungszustand des Dimeren ergibt. Der Strahlungsübergang zum Grundzustand ist bei der anzunehmenden "Sandwich"-Anordnung mit einander parallelen Übergangsmomenten formal verboten und daher sehr viel schwächer als der entsprechende Übergang $^1L_a \rightarrow N$ im Monomeren. Die Fluoreszenzemission des Monomeren erfolgt aber nicht durch diesen, sondern durch den ebenfalls sehr viel schwächeren Übergang $^1L_b \rightarrow N$. Die Strahlungsübergänge im Monomeren und Dimeren des Pyrens können daher durchaus mit vergleichbarer Geschwindigkeit stattfinden.

Die strahlungslose Desaktivierung von Molekülen, deren niedrigster Singlett-Anregungszustand ein 1L_b -Zustand ist, erfolgt wahrscheinlich nicht über den tieferen 3L_a Zustand, sondern über den höheren Zustand 3L_b , dessen Lage in Abb. 7 ebenfalls angegeben ist*. Da dessen Komponenten im Dimeren ebenfalls über dem emittierenden $^1L_a^-$ Zustand liegen, ist dieser Weg der strahlungslosen Desaktivierung gegenüber dem Monomeren erschwert.

Infolge dieser speziellen Lage der verschiedenen Elektronenzustände des Pyrenmoleküls sollte also abweichend vom Normalfall die Emission des Dimeren nicht wesentlich langsamer verlaufen, wohl aber die strahlungslose Desaktivierung. Eine Bestätigung dieser Deutung wird allerdings erst nach Vorliegen einwandfreier Werte der Fluoreszenzabklingzeiten möglich sein.

Wenn auch kein Zweifel darüber besteht, dass die von uns beobachtete Emission des Dimeren von Pyren eine Fluoreszenz ist, so haben doch Stevens und Hutton⁷³ unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff auch eine Phosphoreszenz gleicher spektraler Zusammensetzung mit einer Abklingzeit von $2 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$ gefunden. Vermutlich ist diese dadurch zu deuten, dass ein Teil der bei der strahlungslosen Desaktivierung in den niedrigeren Triplettzustand 3L_a übergeführten Moleküle durch thermische Anregung wieder in den ursprünglichen Anregungszustand $^1L_a^-$ zurückkehrt und so verzögert zur Emission gelangt. Dies entspräche der geläufigen Deutung der sogenannten Hochtemperaturphosphoreszenz.

Ebenfalls durch Bildung angeregter Dimerer ist auch eine anomale Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung von Naphthalin gedeutet worden. Dammers-de Klerk⁷⁴ hat gefunden, dass dessen Fluoreszenzausbeute mit wachsender Konzentration einem endlichen Grenzwert zustrebt, wobei jedoch im Gegensatz zu Pyren das Fluoreszenzspektrum nicht geändert wird. Da bei Naphthalin die Energiedifferenz zwischen den Anregungszuständen 1L_a und 1L_b grösser als bei Pyren und ausserdem das Moment des 1L_a -Übergangs wesentlich geringer ist, sollte der emittierende Zustand des Dimeren $^1L_b^+$ oder $^1L_b^-$ sein, für den wegen der geringen Veränderung im Dimeren das Spektrum nicht wesentlich verschieden sein muss.

Noch eine Reihe anderer Erscheinungen bei der Fluoreszenz und Phos-

* Es ist eine allgemeine Eigenschaft der sogenannten alternierenden Kohlenwasserstoffe, dass ihre $^1,^3L_b$ -Zustände, wie hier angenommen, nahezu die gleiche Energie besitzen.

phoreszenz von Lösungen, Dämpfen und Kristallen aromatischer Verbindungen ist gerade in den letzten Jahren auf die Bildung kurzzeitig stabiler angeregter Dimerer zurückgeführt worden^{75,76}, deren Existenz aber dort weniger deutlich in Erscheinung tritt. Umso erfreulicher ist es, dass es doch eine Reihe einfacher Systeme gibt, an denen man die interessanten Absorptions- und Emissionseigenschaften solcher Dimerer studieren kann.

Zusammenfassung

Die Absorptionsspektren vieler organischer Farbstoffe zeigen in konzentrierten Lösungen charakteristische Veränderungen, die auf die Bildung von Dimeren oder von höheren Assoziaten zurückzuführen sind. Die Veränderung der Spektren bei der Assoziation beruht auf einer Aufspaltung der Elektronenanregungszustände infolge der Kopplung zwischen den einzelnen Elektronensystemen. Für die Übergänge zwischen dem Grundzustand und den verschiedenen Anregungszuständen des Assoziats bestehen dabei Auswahlregeln, die durch dessen Symmetrie bedingt sind. Starke Veränderungen dieser Art findet man nur bei Absorptionsgebieten mit höherer Oszillatorenstärke. Die Kopplung erfolgt dann durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den elektrischen Momenten der Übergänge in den Einzelmolekülen. Die Assoziation erfolgt bei solchen Farbstoffen unter der Wirkung London'scher Dispersionskräfte, die bei langwelligeren Absorptionsgebieten hoher Assoziationsstärke besonders stark sind.

Ähnliche Erscheinungen sind auch bei Wasserstoffbrücken-Dimeren beobachtet worden (El Bayoumi). Allerdings sind dort die von der Kopplung herrührenden Veränderungen wegen der grösseren Abstände und der meist geringeren Intensitäten der Absorptionsgebiete geringer und zum Teil von den durch die Wasserstoffbindung selbst bedingten Veränderungen überdeckt.

In London'schen Dimeren ist wegen der Symmetrie der Anordnung der Strahlungsübergang vom niedrigsten Singletanregungszustand zum Grundzustand meistens verboten. Die Desaktivierung erfolgt dann über tiefere Triplettzustände, so dass die Assoziante zwar phosphoreszenz- aber nicht fluoreszenzfähig sind. In den Sonderfällen der Polyassoziate von Cyaninfarbstoffen liegt eine andere geometrische Anordnung vor, in welcher der Übergang vom niedrigsten Anregungszustand eine höhere Oszillatorenstärke besitzt. Die geringe Breite ihrer Absorptions- und Fluoreszenzbanden beruht auf der Unterdrückung der Schwingungsanregung infolge der Verteilung der Anregung auf eine Vielzahl von Einzelmolekülen.

Verschiedene Pyrenderivate zeigen mit wachsender Konzentration einen Umschlag des Fluoreszenzspektrums bei unveränderter Absorption. Dies beruht auf der Bildung von angeregten Dimeren aus je einem angeregten und einem unangeregten Einzelmolekül. Aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzspektren lassen sich die Eigenschaften dieser nur im angeregten Zustand stabilen Dimeren erschliessen. Die unvollständig verlaufende Konzentrationslöschung der Fluoreszenz des Naphthalins (Dammers-de Klerk) scheint ebenfalls auf einer Mitwirkung angeregter Dimerer zu beruhen.

Literatur

- ¹ T. Förster. *Discussions Faraday Soc.*, **27**, 7 (1959)
- ² T. Förster u. E. König. *Z. Elektrochem.*, **61**, 344 (1957)
- ³ J. Lavorel. *J. Phys. Chem.*, **61**, 1600 (1957)
- ⁴ W. Endriss. *Dissertation*, Stuttgart (1961)
- ⁵ V. L. Levshin u. E. G. Baranowa. *Optika i Spektroskopiya*, **6**, 55 (1959); *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fiz.*, **22**, 1038 (1958)
- ⁶ E. Rabinowitch u. L. F. Epstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 69 (1941)
- ⁷ M. Schubert u. A. Levine. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4197 (1956)
- V. Zanker. *Z. physik. Chem. Leipzig*, **199**, 225 (1952)
- ⁹ P. Bartels. *Z. physik. Chem. N.F.*, **9**, 95 (1956)
- ¹⁰ W. Luck. *J. Soc. Dyers Colourists*, **74**, 221 (1958); *Angew. Chem.*, **72**, 57 (1960)
- ¹¹ G. Scheibe. *Angew. Chem.*, **49**, 563 (1936); **52**, 631 (1939); *Kolloid Z.*, **82**, 1 (1938)
- ¹² E. E. Jelley. *Nature*, **138**, 1009 (1936); **139**, 631 (1937)
- ¹³ H. Ecker. *Kolloid Z.*, **92**, 35 (1940)

- ¹⁴ T. Skerlak. *Kolloid Z.*, **95**, 265 (1941)
- ¹⁵ G. Scheibe, R. Müller u. R. Schiffmann. *Z. phys. Chem.*, **B49**, 324 (1941)
- ¹⁶ W. Hoppe. *Kolloid Z.*, **101**, 300 (1942); **109**, 21, 27 (1944)
- ¹⁷ G. Scheibe. *Z. Elektrochem.*, **52**, 283 (1948)
- ¹⁸ G. Scheibe u. V. Zanker. *Z. Physik*, **133**, 244 (1952)
- ¹⁹ H. Zimmermann u. G. Scheibe. *Z. Elektrochem.*, **60**, 721 (1956)
- ²⁰ H. Kortüm. *Z. phys. Chem.*, **B33**, 1 (1936); **34**, 255 (1936)
- ²¹ G. N. Lewis, O. Goldschmidt, T. T. Magel u. J. Bigeleisen. *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1150 (1943)
- ²² V. Zanker. *Z. phys. Chem., Leipzig*, **200**, 250 (1952)
- ²³ V. Zanker, M. Held u. H. Rammensee. *Z. Naturforsch.*, **14b**, 786 (1959)
- ²⁴ N. Mataga. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 375 (1957)
- ²⁵ L. V. Levshin. *Soviet Phys. "Doklady"*, **2**, 336 (1956)
- ²⁶ V. von Keussler. *Z. Elektrochem.*, **58**, 136 (1954)
- ²⁷ J. C. Dearden u. W. F. Forbes. *Can. J. Chem.*, **38**, 896 (1960)
- ²⁸ V. L. Levshin. *Zhur. Eksptl. i Teor. Fiz.*, **28**, 201, 213 (1954); *Soviet Phys., J.E.T.P.*, **1**, 235, 244 (1955)
- ²⁹ M. Ashraf El-Bayoumi. u. M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2181 (1961)
- ³⁰ L. Michaelis u. S. Granick. *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1212 (1945)
- ³¹ A. Levine u. M. Schubert. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5702 (1952)
- ³² N. Mataga u. M. Koizumi. *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ.*, **3C**, 21 (1952); **4C**, 167, 177 (1953); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 115 (1953); **27**, 194, 197 (1954)
- ³³ N. Mataga. *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ.*, **4C**, 189 (1953); **5C**, 73 (1956)
- ³⁴ W. Appel u. V. Zanker. *Z. Naturforsch.*, **13b**, 126 (1958)
- ³⁵ L. Tinoco. *J. Chem. Phys.*, **33**, 1332 (1960); *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4785 (1960)
- ³⁶ D. S. McClure. *Solid State Physics*, **8**, 1 (1959)
- ³⁷ H. C. Wolf. *Solid State Physics*, **9**, 1 (1959)
- ³⁸ D. P. Craig u. P. C. Hobbins. *J. Chem. Soc.*, **1955**, 539
- ³⁹ A. Bree u. L. E. Lyons. *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2662
- ⁴⁰ A. S. Davidov. *Zhur. Eksptl. i Teor. Fiz.*, **18**, 210 (1948)
- ⁴¹ T. Förster. *Naturwissenschaften*, **33**, 166 (1946)
- ⁴² E. G. McRae u. M. Kasha. *J. Chem. Phys.*, **28**, 721 (1958)
- ⁴³ Y. Mori. *Symposium on π -Electronic States*, Chem. Soc. Japan (1955)
- ⁴⁴ G. J. Hoijtink. *Z. Elektrochem.*, **64**, 156 (1960)
- ⁴⁵ V. A. Kizel u. V. M. Rubinov. *Optika i Spektroskopiya*, **7**, 62 (1959)
- ⁴⁶ J. Frenkel. *Phys. Rev.*, **37**, 17, 1276 (1931); *Phys. Z. Sowjetunion*, **9**, 62 (1936)
- ⁴⁷ R. Peierls. *Ann. Physik*, **13**, 905 (1932)
- ⁴⁸ J. Franck u. E. Teller. *J. Chem. Phys.*, **6**, 861 (1938)
- ⁴⁹ W. R. Heller u. A. Marcus. *Phys. Rev.*, **84**, 809 (1951)
- ⁵⁰ H. Winston. *J. Chem. Phys.*, **19**, 156 (1951)
- ⁵¹ D. Fox u. O. Schnepp. *J. Chem. Phys.*, **23**, 767 (1955)
- ⁵² D. P. Craig. *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2302
- ⁵³ W. T. Simpson u. D. L. Peterson. *J. Chem. Phys.*, **26**, 588 (1957)
- ⁵⁴ D. S. McClure. *Can. J. Chem.*, **36**, 59 (1958)
- ⁵⁵ T. Förster. "Comparative Effects of Radiation", *Reports of the Puerto Rico Conference* (1960), p. 300, Wiley and Sons, New York & London (1960)
- ⁵⁶ A. Schmillen. *Z. Naturforsch.*, **4a**, 1036 (1954)
- ⁵⁷ L. A. Kuznetsova u. B. I. Sveshnikov. *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fiz.*, **20**, 4 (1956)
- ⁵⁸ B. I. Sveshnikov, L. A. Kuznetsova u. V. A. Molchanov. *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **109**, 746 (1956); *Soviet Phys. "Doklady"*, **1**, 484 (1956)
- ⁵⁹ M. Kasha. *Discussions Faraday Soc.*, **9**, 14 (1950)
- ⁶⁰ M. Kasha. *Radiation Research*, Suppl. 2, 243 (1960)
- ⁶¹ H. Kautsky u. H. Merkel. *Naturwissenschaften*, **27**, 195 (1939)
- ⁶² G. S. Levinson, W. T. Simpson u. W. Curtis. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4314 (1957)
- ⁶³ V. L. Levshin u. Y. A. Klynev. *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fiz.*, **23**, 15 (1959)
- ⁶⁴ T. Förster. *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, p. 258, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen (1951)
- ⁶⁵ V. L. Levshin. *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fiz.*, **20**, 397 (1956)
- ⁶⁶ T. Förster u. K. Kasper. *Z. phys. Chem. N.F.*, **1**, 275 (1954); *Z. Elektrochem.*, **59**, 976 (1955)
- ⁶⁷ K. Kasper. *Z. phys. Chem. N.F.*, **12**, 52 (1957)

T. FÖRSTER

- ⁶⁸ F. Bandow. *Z. phys. Chem. Leipzig*, **196**, 329 (1951)
- ⁶⁹ G. A. Tischenko, B. I. Sveshnikov u. A. S. Cherkasov. *Optika i Spektroskopiya*, **4**, 631 (1958)
- ⁷⁰ I. Berlmann. *J. Chem. Phys.*, **34**, 1083 (1961)
- ⁷¹ J. Baudet. *Compt. rend.*, **245**, 1730 (1957)
- ⁷² R. Pariser. *J. Chem. Phys.*, **24**, 250 (1956)
- ⁷³ B. Stevens u. E. Hutton. *Nature*, **186**, 1045 (1960)
- ⁷⁴ A. Dammers-de Klerk, *Dissertation*, Amsterdam (1956); *Mol. Phys.*, **1**, 141 (1958)
- ⁷⁵ R. Williams. *J. Chem. Phys.*, **28**, 577 (1958)
- ⁷⁶ K. H. Härdtl u. A. Scharmann. *Z. Naturforsch.*, **12a**, 715 (1957)
- ⁷⁷ E. Döller. unveröffentlicht