

Michael Kasha: von Photochemie und Blumen bis Spektroskopie und Musik

Alexander P. Demchenko,* Józef Heldt, Jacek Waluk, Pi-Tai Chou, Pradeep K. Sengupta, Larissa Brizhik und Juan Carlos del Valle

Kasha, Michael · Photochemie · Singulett-Sauerstoff · Wissenschaftsgeschichte

Vorwort

Michael Kasha (Abbildung 1) war ein brillanter Wissenschaftler mit einzigartigen Erfolgen auf einer Reihe von Gebieten und eine herausragende Persönlichkeit, wobei ihm

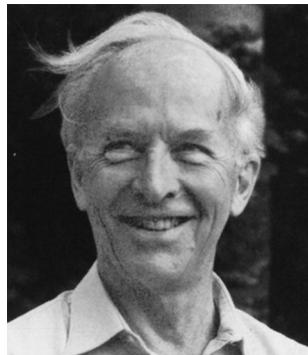


Abbildung 1. Michael Kasha (1920–2013).

sein neugieriges Interesse an den grundlegenden Gesetzen der Natur erlaubte, durch gewissenhafte Experimente und theoretische Methoden gewonnenes Wissen zu neuen Erkenntnissen zu verbinden. Kasha, der am 12. Juni 2013 im Alter von 92 Jahren gestorben ist, verband als Universalgenie^[1] Chemie und Physik mit Musik, Photographie, der Farbe

von Taglilien und Astrochemie. Er war einer der Begründer der modernen Photophysik und Photochemie sowie der Molekülspektroskopie in kondensierten Phasen.

Kasha begann seine wissenschaftliche Laufbahn in den 1940er Jahren bei Gilbert N. Lewis und entwickelte damals ein grundlegendes Gesetz, das Fluoreszenz und Phosphoreszenz durch Intersystem Crossing verband.^[2] Lewis und Kasha folgerten, dass bei allen von ihnen beobachteten Molekülen der phosphoreszierende Zustand ein Tripletzustand war, unabhängig davon, ob dieses Molekül einfach oder komplex, organisch oder anorganisch war. Auch kann die Kasha-Regel, die beschreibt, dass jeder strahlende elektronische Zustand einer gegebenen Multiplizität der tiefstliegende elektronisch angeregte Zustand dieser Multiplizität ist,^[3] in jedem Lehrbuch der physikalischen Chemie oder der Molekülspektroskopie gefunden werden. Außerdem zeigte Kasha, dass die Wechselwirkung mit schweren Atomen bei organischen Molekülen Absorption durch Singulett-Triplett-Übergänge sowie Phosphoreszenz ermöglichen kann – der externe Schweratomeffekt oder auch Kasha-Effekt.^[4] Kasha war derjenige, der die quantenmechanischen Theorien der Excitonen und des Energietransfers durch Induktionsresonanz verband.^[5] Er entdeckte, dass Singulett-Sauerstoff durch chemische Reaktionen erzeugt werden kann, und untersuchte die Chemilumineszenz molekularen Sauerstoffs,^[6] die sich bei späteren Untersuchungen als bedeutend für die Biologie herausstellte. Daneben klärte er die Rolle der Antennenpigmente in der Photosynthese.^[7] Er war ein Pionier bei der Untersuchung von Systemen mit Protonentransfer im angeregten Zustand, egal ob intramolekular, mit doppeltem Protonentransfer oder durch das Lösungsmittel vermittelt,^[8] und er entwickelte das Vierstufendiagramm für diese Prozesse und bewies ihre Verbindung zu elektronischen Ladungstransfers. Mit jeder einzelnen dieser Vielzahl an Entdeckungen hätte er sich einen Platz in der Wissenschaftsgeschichte verdient. In diesem Essay möchten wir persönliche Erinnerungen nutzen, um zum biographischen Material beizutragen^[9] und folgende Frage zu beantworten: Wer war dieser Mann, der so viele herausragende Beiträge leistete?

[*] Prof. A. P. Demchenko

Palladin-Institut für Biochemie
Leontovicha st. 9, Kyiv 01039 (Ukraine)
E-Mail: alexdem@ukr.net

Prof. J. Heldt
Universität Gdańsk (Polen)

Prof. J. Waluk
Polnische Akademie der Wissenschaften (Polen)

Prof. P.-T. Chou
National Taiwan University (Taiwan)

Prof. P. K. Sengupta
University of Calcutta (Indien)

Prof. L. Brizhik
Bogolyubov-Institut für Theoretische Physik (Ukraine)

Prof. J. C. del Valle
Universidad Autónoma de Madrid (Spanien)

Biographie

Michael Kasha wurde am 6. Dezember 1920 als Sohn ukrainischer Einwanderer in Elizabeth, New Jersey (USA), geboren. Er stammte aus einer einfachen Familie, die in der Hoffnung auf ein besseres Leben zusammen mit einem ganzen Dorf aus den Karpaten emigriert war. Seine erste Schulbildung erhielt er in einer kirchlichen Schule, in der der Unterricht auf Ukrainisch stattfand. Michael Kasha war damals vermutlich das einzige Mitglied dieser großen ukrainischen Gemeinde, das es zu höherer Schulbildung brachte. In der Mittelstufe erkannten sein Chemie- und Physiklehrer sowie die Lehrer anderer Fächer seine herausragenden Fähigkeiten und ermutigten ihn, seine Ausbildung an einer Highschool fortzusetzen. Kashas Vater jedoch musste hart arbeiten, um über die Runden zu kommen, und bestand daher darauf, dass Michael einen Ausbildungsberuf erlernte; aus diesem Grund begann Kasha während seiner Zeit an der Highschool eine Ausbildung zum Elektriker. Kurze Zeit später fand er eine Anstellung als Laborgehilfe in der Gruppe von Dr. Karl Folkers in der Forschungsabteilung von Merck Chemical Co. in Rahway und wurde schnell dessen persönlicher Assistent. Folkers, der selbst ein weltbekannter Biochemiker werden sollte, behauptete, die in dem 17-jährigen Highschool-Absolventen mit den außergewöhnlichen Fähigkeiten schlummernden Talente „entdeckt“ zu haben. Kasha setzte derweil seine Ausbildung fort, indem er jeden Abend nach New York fuhr, wo er Abendkurse an der Cooper Union Engineering School besuchte.

Nach zwei Jahren Arbeit und Abendkursen, unterstützt durch Folkers Freundlichkeit und Überredungskunst, wurde Kasha durch neue und aufregende Forschungsergebnisse dazu ermutigt, ein reguläres Chemiestudium an der Universität von Michigan aufzunehmen. Sein Wunsch war es, mit dem brillanten Chemiker Gilbert N. Lewis zusammenzuarbeiten, der auf mehreren Gebieten, z.B. der Thermodynamik, der Valenztheorie und der elektronischen Theorie von Säuren und Basen, tätig war.^[10] Kashas Wunsch sollte im Februar 1943 in Erfüllung gehen, als er nach dem Abschluss seiner Bachelorstudiums an die Universität von Kalifornien in Berkeley wechselte.

Dort begannen Lewis und Kasha mit ihrer Arbeit zum Tripletzustand als Ursprung der Phosphoreszenz. Kashas Zeit als Doktorand wurde dadurch erschwert, dass er wie so mancher junge Chemiker 1944–1948 (also während des 2. Weltkriegs und bis kurz nach dessen Ende) zur Mitarbeit am Plutoniumchemieprojekt rekrutiert wurde, das Teil des Manhattan-Projekts war und bei dem die Chemiker, ohne irgendeinen Schutz, Plutonium anreichern sollten. Aus diesem Grund fand Kasha nur an Abenden und Wochenenden Zeit für seine Doktorarbeit. Trotz dieser enormen Erschwerisse schloss Kasha seine Arbeit mit dem Titel *Triplet States of Organic Molecules* fristgerecht ab und erhielt im Februar 1945 die Doktorwürde.

1948 heiratete Kasha die Linguistin Lilli Cohn, die sich auf fernöstliche Sprachen spezialisiert hatte und mit der er 65 Jahre lang glücklich verheiratet war. 1949–1950 war Kasha Postdoktorand bei Robert S. Mulliken (Chemie-Nobelpreis 1966) an der Universität von Chicago, und das darauffolgende

Jahr verbrachte er in England als Dozent an der Universität von Manchester. Schließlich setzte er sich 1951 gegen starke Konkurrenz durch und erhielt einen Ruf auf eine Professur für Chemie an der Florida State University (FSU) in Tallahassee.

Michael und Lilli Kasha ließen sich in der Nähe von Tallahassee auf einem großen Grundstück nieder, das von Wald umgeben war und bis an einen See reichte, und blieben dort bis zu seinem Lebensende. Über all die Jahre engagierte sich Kasha nicht nur sehr für den Erhalt der einzigartigen Natur Floridas, sondern schrieb auch ein Buch darüber.^[11a]

Kasha blieb dauerhaft an der FSU und übernahm dort neben seinen Pflichten in der Forschung und Lehre auch administrative Aufgaben. 1959–1962 leitete er das Chemiedepartment, und 1960 gründete er das Institut für molekulare Biophysik, dem er 1960–1980 als Direktor vorstand und um das er sich während seines kompletten Berufslebens mit Hingabe kümmerte.

Im Jahr 2005 hob seine Universität zur Feier seines 85. Geburtstags das Kasha-Labor aus der Taufe, das aus einer Gruppe von Forschungseinheiten aus den Fachbereichen Physik, Chemie, Biochemie, Mathematik, IT, Ingenieurwissenschaften und Molekulärphysik besteht. 1995 stiftete Kasha einen Preis, der jährlich an exzellente Studenten vergeben wird, deren im Institut für molekulare Biophysik durchgeführte Forschung zu wissenschaftlichen Publikationen geführt hat.

In den mehreren Jahrzehnten seiner Forschungstätigkeit veröffentlichte Kasha über 200 Arbeiten, von denen eine Vielzahl von fundamentaler Bedeutung für Photochemie, Molekülspektroskopie, physikalische Chemie und Biophysik war.^[9] Die Häufigkeit, mit der Kashas Arbeiten von anderen Autoren zitiert wurden, belegt, wie grundlegend wichtig sie für die oben angegebenen Forschungsgebiete sind, da sie einen großen Bereich der Physik und Chemie umfassen und verknüpfen.

Kashas wissenschaftliches Leben war auf überraschende Weise mit der Musik verbunden. Er schlug ein neues Design für die traditionelle klassische Gitarre vor, das auf seiner wissenschaftlichen Sicht des Instruments als Problem dreier gekoppelter Oszillatoren – des vibrierenden Resonanzbogens, der Saite selbst und des Hohlraumresonators – beruhte.^[1,11b] Das hatte zur Folge, dass die Saiteninstrumente, die sich rund 300 Jahre lang nicht weiterentwickelt hatten, einen ganz neuartigen Klang bekamen. Die Effektivität des neuen Designs wurde von erstklassigen Musikern erkannt, die die Instrumente in ihren Konzerten einsetzten. Er regte auch den Bau eines reflexionsfreien Raums für Akustikforschung am Musikdepartment der Florida State University an.

Der Tripletzustand als Ursprung der Phosphoreszenz

Im Jahr 1944 veröffentlichten Kasha und Lewis eine Arbeit, die von elementarer Bedeutung für die Entwicklung der modernen molekularen Photophysik, der Photochemie und der Photobiologie war. In dieser Arbeit mit dem Titel „Phosphorescence and the Triplet State“ schlugen sie Tri-

plettzustände als Ursprung der Phosphoreszenz vor.^[2] Es war schon bekannt, dass organische Farbstoffe in einer kryogenen Matrix intensiv phosphoreszieren können, doch diese Strahlung wurde trotz der Tatsache, dass sie sich bei auf Festkörpermatrikten adsorbierten Farbstoffen zeigte, nicht auf einzelne Moleküle, sondern auf Aggregate und Verunreinigungen zurückgeführt. Man war damals der Ansicht, dass der Triplettzustand eines Moleküls nach einer Anregung mit Licht nicht erreichbar sei. Darüber hinaus hatten quantenmechanische Rechnungen von Sponer und Teller^[12] die Unmöglichkeit von Singulett-Triplett-Übergängen für Moleküle nahegelegt, die sich aus leichten Atomen wie C, N und O zusammensetzen. Auf der Suche nach einer Verbindung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz hatte Aleksander Jabłoński 1933 in einer berühmten Arbeit in *Nature* das Jabłoński-Schema eingeführt,^[13] wobei dem metastabilen Zustand „M“, dessen Natur Anlass vieler Debatten und Kontroversen war, eine entscheidende Bedeutung zufiel. In ihrer Arbeit interpretierten Kasha und Lewis die Ergebnisse ihrer Studien zur Fluoreszenz und Phosphoreszenz einer Vielzahl organischer Verbindungen auf der Basis des Jabłoński-Schemas und kamen zu dem Schluss, dass dieser metastabile Zustand in Wirklichkeit ein Triplettzustand sei. Im Folgejahr berichteten sie über das Wesen der Singulett-Triplett-Absorption in Molekülen, die mit den Emissionsbanden der Phosphoreszenz in Beziehung steht.^[14] Diese Veröffentlichung kann als bahnbrechender Beitrag zur Photophysik und Photochemie von Singulett-Triplett-Übergängen verstanden werden. Als Ursprung der Phosphoreszenz wurde dabei ein Singulett-Triplett-Übergang im elektronisch angeregten Zustand (Intersystem Crossing, ISC) angegeben (Abbildung 2).

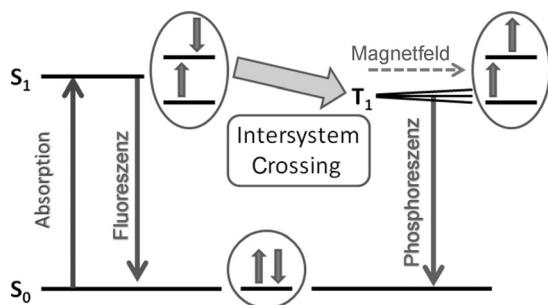


Abbildung 2. Intersystem Crossing, die Spinänderung eines Elektrons im angeregten Zustand vom Singulett (S_1) zum Triplett (T_1), als Ursprung der Phosphoreszenz. Der Triplettcharakter des phosphoreszierenden Zustands wird beim Anlegen eines Magnetfelds deutlich, das ihn in drei Energieniveaus aufspaltet.

Die Idee der Phosphoreszenz aus einem Triplettzustand wurde von den Photophysikern und Photochemikern nicht umgehend akzeptiert, sondern war mehr als ein Jahrzehnt Thema hitziger Debatten bei Seminaren und Tagungen sowie in wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Nach Lewis' überraschendem Tod im März 1946 musste der 25-jährige Kasha allein die Theorie des Triplettzustands verteidigen, wobei er sich mit kritischen Kommentaren prominenter Wissenschaftler aus verschiedenen Gebieten auseinandersetzen

musste, darunter mit denen des Physikers James Franck (bekannt durch das Franck-Condon-Prinzip), des Molekülspektroskopikers und Quantenchemikers Robert S. Mulliken, des Photobiologen Eugene Rabinowitch und des Photochemikers Robert Livingston. Der Kern dieser Kritik war, dass Singulett-Triplett-Übergänge nach quantenmechanischen Gesetzen verboten sind. Es sollte sich später herausstellen,^[15] dass nicht die Quantenmechanik falsch war, sondern dass die Reaktionsdynamik der ultraschnellen Anregungen bei diesen vielatomigen Molekülen dazu führt, dass die ISC-Geschwindigkeit die für Moleküle mit leichten Atomen geltenden Einschränkungen für Singulett-Triplett-Anregungen überkompensieren kann. Diese Beobachtungen wurden in einem klassischen Übersichtsartikel zusammengefasst.^[15]

Ein bedeutender Durchbruch führte schließlich zur allgemeinen Akzeptanz des Triplettzustands als Ursprung der Phosphoreszenz. Die entscheidenden Experimente wurden dabei 1958–1959 von Hutchison und Mangum^[16] sowie von van der Waals und de Groot^[17] durchgeführt, die mithilfe der Elektronenspinresonanz in einem Magnetfeld eine Aufspaltung des metastabilen Zustands in drei Unterniveaus beobachten konnten, was den Triplettcharakter mit Spin $S=1$ sowie den daraus resultierenden Paramagnetismus (Paramagnetismus) direkt belegte.

Die Anerkennung des Triplettzustands als Ursprung der Phosphoreszenz ermöglichte die Erklärung vieler bis dahin unerklärt gebliebener Phänomene der Phosphoreszenz, z. B. die hohen Quantenausbeuten in kryogenen Matrices und die Unabhängigkeit der Spektren von der Molekülmumgebung. Die bahnbrechenden Untersuchungen von Lewis und Kasha eröffneten somit der spektroskopischen Forschung neue Gebiete, z. B. die Phosphoreszenz bei Raumtemperatur, die verzögerte Fluoreszenz, die Blitzlichtphotolyse und den optischen Nachweis von magnetischer Resonanz.

Der externe Schweratom- oder Kasha-Effekt

Während der Etablierung des Triplettzustands als Ursprung der Phosphoreszenz erkannte Kasha, dass nach den damals neuesten quantenmechanischen Erkenntnissen der formal verbotene Singulett-Triplett-Übergang ermöglicht werden könnte, indem man den Bahndrehimpuls durch Spin-Bahn-Kopplung mit einbezieht. Er widmete sich daraufhin der Suche nach effizienten Methoden, um den Singulett-Triplett-Übergang durch Verstärkung der Spin-Bahn-Kopplung zu induzieren, was entweder durch eine Erhöhung der Ordnungszahl der beteiligten Atome oder durch eine große Änderung des Bahndrehimpulses während des Singulett-Triplett-Übergangs erreicht werden konnte. In Zusammenarbeit mit seinen Doktoranden zeigte Kasha zunächst, dass durch Schweratome im Molekül oder im Lösungsmittel die Wahrscheinlichkeit für die strahlungsgesetzlichen Übergänge $S_1 \rightarrow T_1$ und für den strahlenden Übergang $S_0 \rightarrow T_1$ signifikant erhöht wird (Abbildung 3), wobei letzterer anhand der $S_0 \rightarrow T_1$ -Absorptionsbande bei 77 K beobachtbar war. Dieser Befund wurde später zusätzlich durch die schnellere Abnahme der Phosphoreszenz belegt. Diese Beobachtung wird als externer Schweratomeffekt oder Kasha-Effekt bezeichnet.^[4,18]

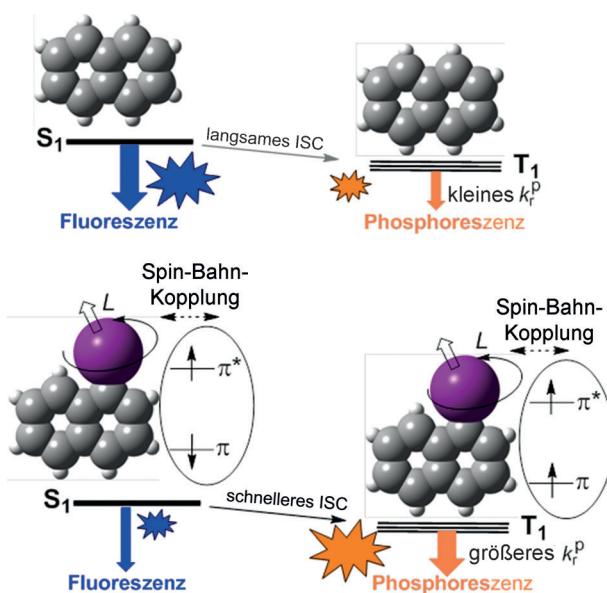


Abbildung 3. Der Schweratomeffekt, illustriert anhand von Naphthalin (oben) und 1-Iodnaphthalin (unten).^[19] Die starke Spin-Bahn-Kopplung des Iodatoms führt zu einer Vergrößerung des ISC sowie zu einer höheren Effizienz der Phosphoreszenz, wobei k_p die Geschwindigkeitskonstante der Phosphoreszenzabnahme ist.

Nach Kasha gibt es zwei wesentliche Faktoren, die zu einer Vergrößerung der Spin-Bahn-Kopplung und damit zu einer Beschleunigung des strahlunglosen $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergangs mit einhergehender Abnahme der Besetzung des S_1 -Zustands führen,^[3,20] wodurch es zu einer Reduzierung der Quantenausbeute der Fluoreszenz und einer Zunahme der Phosphoreszenz kommt:

- Enthalten Moleküle Schweratome wie Br, I, Se oder Te, oder bilden sie Chelate mit Metallionen wie La^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} oder Lu^{3+} , so nehmen die Geschwindigkeitskonstanten für $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergänge zu. Der entsprechende Mechanismus wird heute als interner Schweratomeffekt bezeichnet. Ein dazu analoger, externer Schweratomeffekt wird beobachtet, wenn im Lösungsmittel ionisches Ti^{3+} vorliegt oder wenn Alkylhalogenide als Lösungsmittel verwendet werden, wobei das Halogen als Schweratom wirkt und die Geschwindigkeitskonstante des $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergangs in der Reihenfolge $\text{I} \gg \text{Br} > \text{Cl}$ erhöht. Der Einsatz solcher externer Fluoreszenzlöscher bei der Untersuchung von biologischen Makromolekülen ermöglicht die Analyse von Oberflächenstrukturen, da nur die Chromophore an der Oberfläche dem Lösungsmittel und somit diesem Quencher ausgesetzt sind.^[21]
- Heteroatomgruppen wie Aza-, Nitro-, Nitroso-, Carbonyl- oder Chinonylgruppen führen ebenfalls zu einer Verstärkung der $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergänge. Diese Gruppen ermöglichen durch die Anregung eines Elektrons aus dem Orbital eines freien Elektronenpaares des Heteroatoms in ein antibindendes π^* -Orbital eine $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung,^[3,20] die zu einer großen Änderung des Bahndrehimpulses und somit durch Spin-Bahn-Kopplung zu einem verstärkten Singulett-Triplett-Übergang führt.^[22]

Einteilung elektronischer Übergänge

Diese neuen Gebiete der Spektroskopie benötigten einen quantenmechanischen Hintergrund, neue Konzepte und eine neue Terminologie. Kasha nutzte im Allgemeinen die einfach zu verstehende Theorie der Einelektronenorbitale, um eine Vielzahl an physikochemischen Phänomenen zu erklären, die in Absorptions- und Emissionsexperimenten beobachtet wurden. Auf der Grundlage der Theorie von Einelektronenorbitalen in organischen und anorganischen Molekülen schlug Kasha vor, dass elektronische Übergänge in drei Klassen aufgeteilt werden könnten: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ und $l \rightarrow a_{\pi}$.^[3] Diese Klassifizierung der elektronischen Übergänge war extrem nützlich, um die Umfang an Daten zum spektroskopischen Verhalten organischer und anorganischer Moleküle systematisch auszuwerten.^[20, 23-25] Sie lieferte eine gemeinsame Sprache für Spektroskopiker, die auch heute noch weit verbreitet ist. Eine natürliche Beschreibung der Anregungsmechanismen bei Molekülassoziaten wie Dimeren, Excimeren, Polymeren sowie lamellaren, also schichtartig angeordneten Strukturen wurde ebenso vorgeschlagen.^[26]

Die Kasha-Regel

Größte Bekanntheit erreichte Michael Kasha wahrscheinlich durch die Kasha-Regel, die er 1950 formulierte und die von elementarer Bedeutung für die Photophysik und Photochemie angeregter Moleküle ist.^[3] Diese Regel besagt, dass Emissionsstrahlung kondensierter Phasen, ob Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, in merkbaren Ausbeuten nur von demjenigen angeregten Zustand ausgeht, der dem Grundzustand gegebener Multiplizität energetisch am nächsten liegt.^[27]

In Abhängigkeit von der Energie des absorbierten Photons kann ein Molekül aus seinem Grundzustand S_0 grundsätzlich in einen beliebigen angeregten Zustand S_n (mit $n > 0$) angeregt werden. Nach der Kasha-Regel sollte als Folge interner Umwandlung der angeregten Zustände in den tiefsten angeregten Zustand S_1 Strahlung nur aus diesem Zustand abgegeben werden; Abbildung 4 verdeutlicht die spektroskopischen und energetischen Aspekte dieser Regel. Ähnliches gilt für angeregte Triplettzustände, bei denen die Phosphoreszenz nur vom tiefsten Triplettzustand T_1 ausgeht.

Qualitativ kann die Kasha-Regel durch eine Kombination zweier Prinzipien erklärt werden, nach der die Geschwindigkeitskonstante vom Ausmaß der Überlappung der Schwingungswellenfunktionen (Franck-Condon-Faktor) und von der Dichte der Schwingungszustände (Fermis Goldene Regel) abhängt. Je größer die Überlappung und je höher die Zustandsdichte, umso schneller kann das Molekül vom höheren in den tieferen Zustand übergehen. Die Überlappung zweier vibronischer Zustände wird dabei größer, wenn ihr Energieunterschied geringer wird. Da in den meisten Molekülen die elektronisch höher angeregten Zustände dicht beieinander liegen, sind auch die Energieunterschiede der vibronischen Zustände vergleichsweise klein. Moleküle in höheren angeregten Zuständen haben eine höhere Dichte an isoenergetischen Zuständen auf der Energieakzeptorseite

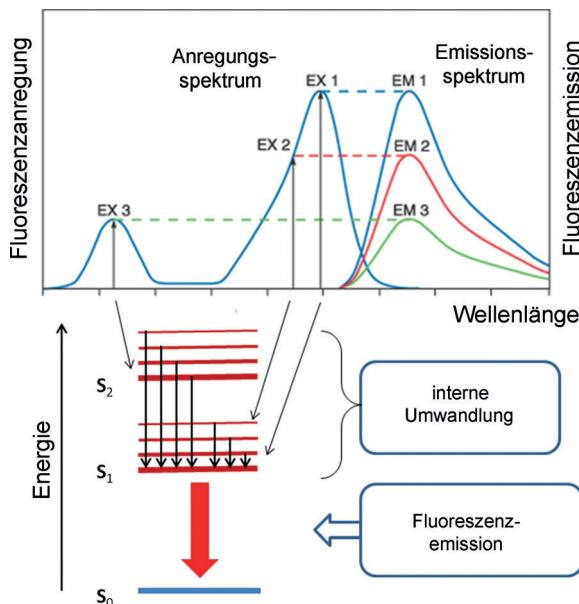


Abbildung 4. Graphische Darstellung der Kasha-Regel. Unabhängig vom Zustand, in den ein Fluorophor energetisch angeregt wurde, findet seine Fluoreszenz aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands S_1 statt, wobei die Intensität der Fluoreszenz proportional zur Zahl der absorbierten Lichtquanten ist. Der Grund ist eine schnelle interne Umwandlung, die der Emission vorangeht. Oben: Anregungen bei unterschiedlichen Wellenlängen führen zum selben Fluoreszenzspektrum. Die Fluoreszenzanregung sollte zum Absorptionsspektrum passen, und deshalb sollte nach der Kasha-Regel die Intensität der Fluoreszenzbande ihre Form bei Photoanregung nicht ändern.

und gehen schnelle vibronische Übergänge ein, die durch anschließende Schwingungsrelaxation durch Stöße ($>10^{11} \text{ s}^{-1}$) in den tiefsten angeregten Zustand (S_1 für Singulets) führen, noch bevor ein beobachtbarer strahlender Übergang stattfinden kann. Im Allgemeinen ist der Energieunterschied zwischen S_1 und S_0 größer als der zwischen anderen benachbarten Zuständen, womit der S_1 -Zustand schnell genug bevölkert werden kann, bevor die auf einer längeren Zeitskala stattfindende Fluoreszenz einsetzt.^[26b] Es war Kasha, der erkannte, dass es sich bei interner Umwandlung und Intersystem Crossing um strahlungslose Übergänge zwischen Zuständen gleichen bzw. unterschiedlichen Spins handelt. Die Gültigkeit der Kasha-Regel wurde durch Experimente an vielen unterschiedlichen Fluorophoren bewiesen. Inzwischen kennt man einige „Ausnahmen, die die Regel bestätigen“. Das klassische Beispiel einer solchen Ausnahme ist Azulen, dessen ungewöhnliches Verhalten von Kasha selbst untersucht wurde.^[28] Bei diesem Molekül ist der Energieunterschied zwischen den beiden angeregten Zuständen S_1 und S_2 groß, weshalb Fluoreszenz aus S_2 günstiger wird als die interne Umwandlung in S_1 . Doch die Kasha-Regel beweist ihre Gültigkeit bei vielen photochemischen Reaktionen: Nach erfolgter Anregung und schneller interner Umwandlung finden sie aus dem niedrigsten angeregten Zustand S_1 statt. Aus diesem Grund kann die Kasha-Regel wie folgt erweitert werden: „Mehratomige Moleküle reagieren in akzeptablen Ausbeuten nur vom niedrigsten angeregten Zustand einer gegebenen Multiplizität.“^[29]

Da in einem vielatomigen Molekül nur ein Zustand mit signifikanter Emission zu erwarten ist, ergibt sich das empirische Wawilow-Gesetz „Die Quantenausbeute der Lumineszenz ist unabhängig von der Wellenlänge der Anregungsstrahlung“ direkt aus der Kasha-Regel und wird deshalb manchmal als Kasha-Wawilow-Regel bezeichnet.^[29]

Die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff und dessen Photochemie

Die Entdeckung von Singulett-Sauerstoff und seiner Erzeugung in chemischen, photochemischen und biochemischen Prozessen war ein extrem wichtiges Ereignis für Chemie und Biochemie. Khan und Kasha berichteten 1963, dass es sich beim Produkt der Reaktion von alkalischer Wasserstoffperoxidlösung mit Natriumhypochlorit um Singulett-Sauerstoff handelt.^[6] Dabei wiesen sie experimentell nach, dass Singulett-Sauerstoff-Moleküle $^1\text{O}_2^*(^1\Delta_g)$ durch Stöße intermediäre Dimere der Form $^1\text{O}_2^* - ^1\text{O}_2^*(^1\Delta_g - ^1\Delta_g)$ erzeugen können, die rotes Licht der Wellenlänge $\lambda_{\text{max}} = 633.4 \text{ nm}$ emittieren. Diese als Chemilumineszenz bezeichnete Emission tritt bei einer Reihe von Redoxreaktionen auf, wie eben auch bei $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OCl}^- \rightarrow ^1\text{O}_2^* + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$.^[30] Darüber hinaus erlaubt der angeregte Triplettzustand eines Photosensibilisators durch Energietransfer die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff (Abbildung 5).

Photosensibilisator

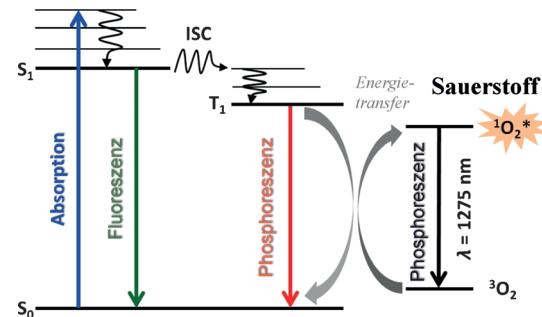


Abbildung 5. Erzeugung von Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2^*$ in einer photochemischen Reaktion. Ein als Photosensibilisator verwendeter Farbstoff wird in den Zustand S_1 angeregt und geht anschließend durch ISC in den Triplettzustand T_1 über. Dieser kann entweder zu Phosphoreszenz führen oder Anregungsenergie auf Sauerstoff im Grundzustand, $^3\text{O}_2$, übertragen, wodurch dieser in den Singulettzustand $^1\text{O}_2^*$ angeregt wird. Dieser Zustand kann im nahen Infrarot phosphoreszieren oder andere photochemische Prozesse eingehen.

Später wurde gezeigt, dass Singulett-Sauerstoff reaktives und instabiles O_2^* ist (O_2^* steht hier für beide tieffliegenden Zustände des Singulett-Sauerstoff, also $^1\Delta_g$ und $^1\Sigma_g^+$), das in biologischen Oxidationen auftritt und metabolisch mit der Aktivität von Peroxidasen verbunden ist.^[31] Alternativ lässt sich Singulett-Sauerstoff durch Stöße von elektronisch angeregten Farbstoffmolekülen im Triplettzustand mit Sauerstoffmolekülen im Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$) erzeugen. Im Stoßkomplex entsteht dann durch einen Dexter-Prozess unter Spinkorrelation und Erhaltung des Gesamtspins Singulett-

Sauerstoff.^[32] Der Einsatz von Singulett-Sauerstoff in der photodynamischen Therapie sowie weitere Entwicklungen wurden vor ein paar Jahren in einem Übersichtsartikel diskutiert.^[33]

Die Untersuchung von molekularen Excitonen

Albert Szent-Györgyi wies Kasha auf ein interessantes Paradoxon hin: Obwohl Farbstoffe wie Acridinorange in Festkörpermatrices phosphoreszieren, fluoreszieren sie in Lösung nur und widersprechen so der Theorie des Spin-Bahn-Effekts.^[9] McRae und Kasha untersuchten das Problem im Detail und zeigten, dass sich dieses Verhalten mit der Theorie molekularer Excitonen erklären lässt.^[34]

Ab 1959 berichteten Kasha und seine Mitautoren über die Theorie molekularer Excitonen und ihre Anwendung auf Molekülassoziate. Das Excitonenkonzept war von Jakow Frenkel 1931 eingeführt worden, um die Anregung von Atomen in einem Isolatorgitter zu beschreiben.^[35] Dabei schlug Frenkel vor, dass der angeregte Zustand wie ein Teilchen durch das Gitter wandern könne, ohne dabei Ladung zu transportieren. Mit diesem Mechanismus konnte erklärt werden, wie Argonkristalle elektromagnetische Strahlung in Wärme umwandeln. A. S. Dawydow entwickelte diese Theorie 1948 weiter und erklärte so die elektronischen Zustände in Naphthalinkristallen.^[36] Kasha erweiterte seine Untersuchungen molekularer Excitonen auf wasserstoffbrückengebundene Dimere, einfache Polymere, durch Dispersionskräfte gebildete Aggregate und lamellare Assoziate, bei denen die Orbitalüberlappung von zwei benachbarten Molekülen vernachlässigbar ist. Sind zwei oder mehr identische Chromophore in einem Assoziat derart angeordnet, dass sie nahe zueinander stehen, ohne π konjugiert zu sein, dann führt jede lokale Anregung eines einzelnen Chromophors durch die Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente der Chromophore zu zwei oder mehr delokalisierten angeregten Zuständen (Abbildung 6). Dieses Phänomen wird als Excitonenkopplung bezeichnet.

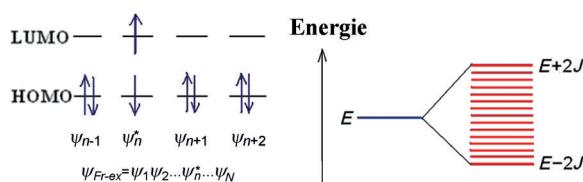


Abbildung 6. Excitonen in Molekülassoziaten. Links: neutrales Frenkel-Exciton, das durch den Übergang eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) entsteht. Die zugehörigen Wellenfunktionen werden durch ψ_i beschrieben.^[37] Rechts: Energieschema des Excitonenbands eines Assoziats, bei dem die Übergangsdipole in der Ebene liegen. J beschreibt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und E das Energieniveau des isolierten Monomers.^[38]

Mit der Excitonentheorie erklärten Kasha und seine Mitarbeiter die Aufspaltung von elektronischen und Schwingungszuständen, die im Einzelmolekül nicht entartet sind, sowie elektronische Übergänge in nichtkristallinen

Molekülverbänden wie linearen Polymeren (Polyenen und anderen).^[5,39] Mithilfe dieses Modells wurden die Spektren von Dimeren und langen Polymeren von einfacher oder alternierender Struktur, bei denen die Einzelmoleküle durch Wasserstoffbrücken oder Van-der-Waals-Kräfte assoziiert sind, erklärt. Daneben wurden mit diesem Formalismus die spektroskopischen Eigenschaften von Farbstoffaggregaten berechnet, insbesondere von Dimeren von Pyridocyanin-Farbstoffen mit paralleler oder Kartenstapelanordnung, wasserstoffbrückengebundenen Dimeren unterschiedlicher Geometrie, Benzoesäuredimeren und anderen. Die Excitonenaufspaltung eines einfachen Dimers hat sich dabei als Spezialfall der Dawydow-Aufspaltung erwiesen. Diese Ergebnisse wurden verwendet, um Fluoreszenzlösung und Phosphoreszenzverstärkung für eine Vielzahl an Polymeren vorauszusagen.

Kasha verwendete das Excitonenmodell, um einige lamellare monomolekulare Strukturen zu untersuchen.^[38,40] Das lamellare System wurde dabei durch unterschiedliche geometrische Anordnungen von Übergangsdipolen simuliert, und die Beziehung zwischen dem für jede Geometrie berechneten Excitonenband und dem Leitungsband wurde analysiert.^[40] Außerdem wurde das Absorptionsspektrum des Aggregats mit dem Spektrum des Monomeren quantitativ verglichen, und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung wurde in mehreren Fällen mit einer Genauigkeit von 2 % erhalten.

Kasha berichtete, dass N-heterocyclische Verbindungen wasserstoffbrückengebundene Komplexe eingehen, wenn sie in einem Kohlenwasserstoffglas gelöst werden, und dass sie wegen des durch Excitonen vermittelten Energieaustauschs als Energiesenken wirken können.^[41] Weiterhin verwendete Kasha das Excitonenmodell, um den Mechanismus des Einfangens und/oder Wanderns einer Anregung in Moleküllaggregaten und Polymeren zu erklären.^[5,20a] Aufgrund der schwachen elektrooptischen Wechselwirkung bzw. der schwachen Van-der-Waals-Kräfte können beide Arten von Systemen als schwach gebunden angesehen werden. Diese Ergebnisse sind besonders wichtig, um den Förster-Resonanzenergi transfer zu verstehen, durch den von Antennenpigmenten gesammelte Lichtenergie bei der Photosynthese übertragen wird.^[8]

Kasha zeigte, dass der Excitoneneffekt die Geschwindigkeit der Tripletanregung erhöht und somit die Phosphoreszenz in Molekülverbänden verstärkt. Die Excitonenaufspaltung in Dimeren oder cyclischen Trimeren von Übergangsdipolen hebt die Entartung der angeregten Tripletzustände dabei nur teilweise auf, was die Verstärkung der Tripletanregung verringert. Mit diesem Modell wurden die Lumineszenzspektren von phenylsubstituierten Verbindungen und Arylaminen in starren Gläsern erklärt.^[39b]

Spektroskopie des Protonentransfers

Ein Protonentransfer, der durch eine Neuordnung elektronischer Systeme im angeregten Zustand ausgelöst wird und meist eine Wasserstoffbrücke in die Reaktion einbezieht, kann sowohl intra- als auch intermolekular ablaufen, und es kann mehr als ein Proton an ihm beteiligt sein. Sämtliche

dieser Fälle wurden in Kashas bahnbrechenden Arbeiten beschrieben. Kasha und seine Mitarbeiter schlugen eine Klassifizierung solcher Phototautomerisierungen anhand des Mechanismus vor:^[8,42] 1) intrinsischer intramolekularer Protonentransfer, 2) konzertierter doppelter Protonentransfer, 3) statische und dynamische Katalyse des Protonentransfers, 4) Protonentransfer über vermittelnde Gruppen (Protonenrelais).

Von besonderer Bedeutung ist 3-Hydroxyflavon (3HF), da dieses einen intramolekularen Protonentransfer im angeregten Zustand aufweist, der sich nach Anregung mit ultraviolettem Licht als grüne Fluoreszenz zeigt, was eine sehr große Stokes-Verschiebung belegt.^[43] Kasha schlug ein Vierstufendiagramm (Abbildung 7) vor, um diese Umwandlungen im angeregten Zustand zu erklären.

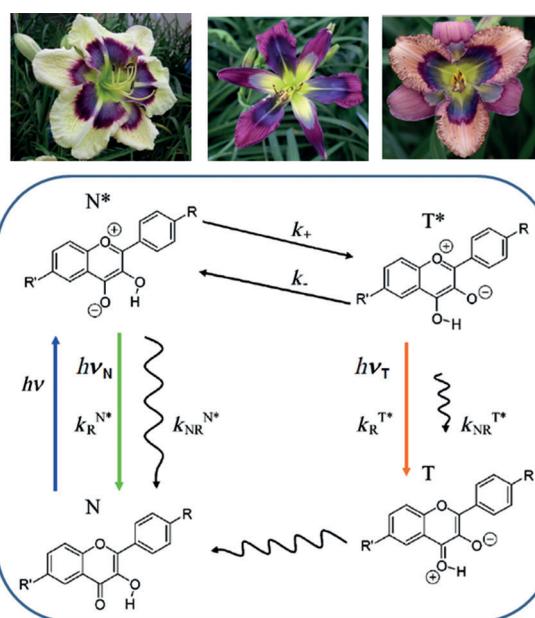


Abbildung 7. Oben: Einige typische Varietäten von Kashas liebsten Taglilien, welche durch ihre Farbenpracht sein Interesse an der Spektroskopie von Flavonoiden geweckt hatten. Unten: Vierstufendiagramm der Reaktionsdynamik des Protonentransfers im angeregten Zustand von 3-Hydroxyflavonen, der durch sechs Geschwindigkeitskonstanten beschrieben wird. N: normale, T: tautomere Form des Flavons.

Der Ursprung der Forschung, die zur Entdeckung des Protonentransfers im angeregten Zustand von 3HF führte, ist sehr inspirierend. Er kann auf Kasha, den Hobbygärtner, und seine Vorliebe für das Anpflanzen und Züchten von Tagliliensorten (*Hemerocallis*) zurückgeführt werden. Auf der Suche nach einer echten blauen Taglilie hybridisierte und züchtete Kasha Varietäten mit neuen Morphologien und Farbgebungen. Mit diesem Ziel vor Augen gingen Kasha und seine Mitarbeiter die Abtrennung der Flavonoide und ihre Identifizierung per Dünnschichtchromatographie an, nachdem sie die Flavonoide durch Auswaschen der Blütenblätter mit Methanol gewonnen hatten.^[44] Die Beobachtung einer grüngelben Fluoreszenz nach Anregung mit UV-Licht von 365 nm, die als Standardnachweis für Flavonole wie Quer-

cetin, Fisetin und Kämpferol dient, verblüffte angesichts der sehr großen daran beteiligten Stokes-Verschiebung. Um dieses Rätsel zu lösen, begann Kasha eine genauere spektroskopische Untersuchung von 3HF als Modellsystem mit gleichem Grundgerüst, die zur Entdeckung des Protonentransfers im angeregten Zustand in diesem und weiteren Flavonolen führte.^[45] Diese Erkenntnis beseitigte nicht nur die spektroskopische Anomalie, sondern belegt auch perfekt Kashas Bereitschaft, den glücklichen Zufall zu nutzen, die er immer an seine Studenten weiterzugeben versuchte.

Weitere Studien an 3HF und seinen Derivaten ermöglichen die Beobachtung des Zusammenspiels des intramolekularen Protonentransfers im angeregten Zustand (excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT) mit dem intramolekularen Ladungstransfer (intramolecular charge transfer, ICT) zwischen den Donor- und Akzeptoreinheiten von Flavonolen und anderen Molekülen, die lichtinduziert eine Tautomerisierung zeigen.^[45] Es ergab sich, dass die Thermodynamik und die Reaktionskinetik der Phototautomerisierung auf Solvseineinflüsse extrem empfindlich reagieren.^[46] Da der angeregte Zustand in der normalen und der protonentransferierten Form unterschiedlich auf eine polare Umgebung reagiert, ergibt sich aus dem Zusammenspiel von ESIPT und ICT eine durch das Lösungsmittel induzierte Barriere, die die Gesamtreaktion lenkt. Heutzutage ist es plausibel, sich das Verhältnis der Emissionsausbeuten beider Tautomere als Funktion der Lösungsmittelpolarität zunutze zu machen. Daher wurden diese Moleküle, die über das Zusammenspiel der beiden tautomeren Formen zwischen zwei Farben wechseln können, als proteinbindende Fluoreszenzmarker vorgeschlagen.^[47] Inzwischen wurden sie zu einer wertvollen Hilfe, nicht nur um den Mechanismus solcher ESIPT-ICT-gekoppelten Reaktionen zu untersuchen,^[48] sondern auch zur Untersuchung der Strukturen und Mechanismen ganz anderer Systeme — von überkritischen Flüssigkeiten bis zu DNA, Micellen, Biomembranen und lebenden Zellen.^[48a, 49]

3HF und Flavonole insgesamt faszinierten Kasha und seine Studenten bis zum Schluss. Die letzte von Kasha betreute Doktorarbeit, die von E. Falkovskaia, beschäftigte sich ebenfalls mit Flavonolen^[50] und der photophysikalischen Induktion der doppelten Fluoreszenz von Quercetin und verwandten Molekülen, wenn diese über Wasserstoffbrücken intermolekular an eine Lösungsmittelmatrix gebunden sind. Die doppelt achsensymmetrischen, kovalent gebundenen Flavonderivate können im angeregten Zustand einfache und doppelte Protonentransfers zeigen.^[51]

Kasha entdeckte ein weiteres wichtiges System, das Protonentransfer aufweist, nämlich das 7-Azaindoldimer,^[52] das ursprünglich als einfaches Modell für DNA-Basenpaare ausgewählt worden war (Abbildung 8). Im elektronisch angeregten Singulettzustand zeigt dieses zwei Wasserstoffbrücken aufweisende System eine ultraschnelle Tautomerisierung, die selbst bei tiefen Temperaturen gemessen werden kann. Obwohl dieses Phänomen seit 1969 bekannt ist, führt es auch heute noch zu vielen – teils hitzigen – Debatten über unterschiedliche Aspekte des Reaktionsmechanismus. Im Zentrum steht dabei die Frage, ob der doppelte Protonentransfer konzertiert oder schrittweise abläuft. Im Gegensatz zu an-

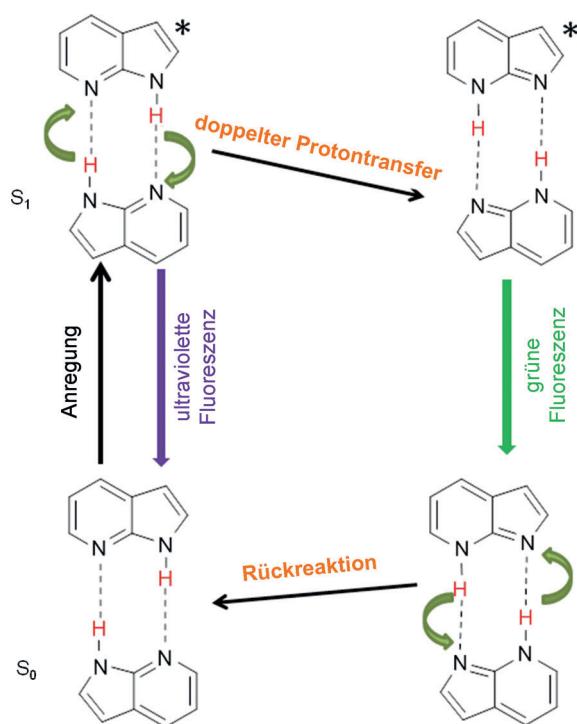


Abbildung 8. Der doppelte Protonentransfer im angeregten Zustand des 7-Azaindoldimers, der zu doppelter Fluoreszenz führt.

deren Wissenschaftlern^[53] vertrat Kasha dabei immer die Ansicht, dass der Transfer konzertiert und einstufig ablaufe, wobei er dafür sowohl experimentelle^[54] als auch theoretische Belege^[55] lieferte. Kasha betonte, dass ein zweistufiger Mechanismus wegen der excitonischen Natur des angeregten Dimers nicht plausibel sei, weil die Anregung nicht in einem der beiden 7-Azaindolmoleküle lokalisiert sein könne. Kasha berichtete weiterhin, dass die Tautomerisierung auch beobachtet werden konnte, wenn 7-Azaindol über Wasserstoffbrücken cyclisch an ein Lösungsmittel wie Wasser oder Alkohol gebunden war.^[52]

Des Weiteren wurde entdeckt, dass in Systemen mit ESIPT-Verhalten selbst dreifache Lumineszenz möglich ist. Dabei stammt eine Emission aus dem lokal angeregten (locally excited, LE) normalen Tautomer und wird durch $S_1(\text{LE}) \rightarrow S_0$ beschrieben, die zweite vom Übergang der protonentransferierten Form aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand ($S'_1(\text{PT}) \rightarrow S'_0(\text{PT})$) und die dritte aus einem ICT-Prozess nach einer Verdrehung der beteiligten Gruppen (twisted intramolecular charge transfer, TICT; $S''_1(\text{TICT}) \rightarrow S_0$). Vergleichende Untersuchungen der dreifachen Fluoreszenz von Aminosalicylaten und Benzaniliden^[42] mittels Pikosekunden-Fluoreszenzspektroskopie verdeutlichen diesen Effekt^[56] und seine Regulierung durch die Polarisation des dielektrischen Mediums.^[57] Die Konkurrenz von dipolarer Relaxation und doppeltem Protonentransfer wurde auch bei der elektronischen Spektroskopie von Pyrrolochinolinen gezeigt.^[58]

Kasha verwendete als Erster den intramolekularen Protonentransfer zur Konstruktion von Farbstofflasern. Dies war von Khan und Kasha 1983 in einer theoretischen Arbeit vorgeschlagen^[59] und 1984 von Chou, Kasha et al. unter

Verwendung von 3HF als Laserfarbstoff experimentell gezeigt worden.^[60] Ebenfalls als Erste berichteten Kasha et al. über Farbstofflaser aus Phenylimidazolen^[61] und Phenyloxazolen,^[62] bei denen durch Torsionsmodulation der Fluoreszenz Laserwellenlängen im UV-Bereich erhalten werden konnten.

Wie ging Michael Kasha bei seiner Forschung vor?

Überraschenderweise ging Kashas großes Interesse an einer Vielzahl von Themen nicht mit intensiven Literaturstudien einher. Stattdessen gewann er seine Informationen durch Diskussionen mit anderen Wissenschaftlern, wodurch er in der Lage war, bei vielen Themen auf dem Laufenden zu bleiben. Sowohl bei wissenschaftlichen als auch bei nichtwissenschaftlichen Themen war Kasha offen für Diskussionen, und auch wenn er oft sprach und vieles in Frage stellte, so waren seine Beiträge doch immer von Belang. Auf Tagungen hielt er meist Hauptvorträge, stellte anderen Vortragenden viele Fragen und setzte wissenschaftliche Diskussionen auch über den Mittagstisch und bei Festessen fort. Seine Publikationsliste ist, obwohl beeindruckend, nicht so lang wie die manch anderer Forscher seiner Generation. Dies begründet sich in Kashas Grundsatz, nur über wirklich Neuartiges zu berichten, sowie in seinem Desinteresse an systematischen Studien. Seiner Meinung nach waren seine frühen Veröffentlichungen seine wichtigsten und bedeutendsten Beiträge zur Wissenschaft, auch wenn seine Publikationsfrequenz später höher war. Er bestand darauf, dass es nicht unbedingt ein Zeichen von wissenschaftlicher Exzellenz ist, viel zu veröffentlichen.

Ein weiteres zentrales Element seines Forschungsstils war das Konzept der Serendipität, wobei er sogar einen seiner Arbeitsräume als „Serendipitätszimmer“ betitelte. Dabei beschreibt Serendipität, dass man durch Glück und Klugheit eine gute oder nützliche Sache findet, ohne explizit danach gesucht zu haben. Kashas Forschung zeichnete sich durch eben diese Serendipität sowie durch Neugier und Spontaneität aus. Für ihn besaß Lernen nur dann Bedeutung, wenn es einen nachhaltigen Einfluss darauf hatte, wie Menschen denken, handeln und fühlen.

Michael Kasha, der Pädagoge

All diejenigen, die das Privileg genossen, unter oder mit Kasha arbeiten zu können, berichten von der besonderen Freiheit, die Kasha ihnen für ihre Forschung ließ. Er verstand eine gute Forschungsgruppe zu bilden, ohne dabei großen Druck auszuüben, indem er seinen Studenten erlaubte, unabhängig oder gemeinsam mit anderen zu forschen. Er empfand Respekt gegenüber seinen Studenten und gab ihnen keine Schuld, wenn sie in ihrer Forschung auf Probleme stießen. Nicht alle seine Kollegen billigten dieses Vorgehen, und nicht jeder seiner Studenten profitierte davon, auf eigene Initiative vorgehen zu können; manche beklagten sogar fehlende Aufmerksamkeit und sollten erst später den Nutzen dieser Vorgehensweise feststellen. Kasha hatte Freude an der

Wissenschaft sowie daran, seinen Studenten etwas beizubringen, und seine Begeisterung, Unbekanntes zu entdecken, wirkte ansteckend auf seine Umgebung und war Ansporn zum Lernen und Forschen.

Die Liste seiner Studenten und Mitarbeiter belegt, welch außergewöhnlicher Dozent und fürsorglicher Betreuer Kasha war. Er betreute 33 Doktoranden und 5 Masterstudenten in Chemie und Biophysik, und viele seiner Doktoranden und Postdoktoranden wurden zu angesehenen Wissenschaftlern. Einer seiner Doktoranden, Mostafa El-Sayed, beschrieb seine Erfahrungen bei der Arbeit mit und dem Studium bei Michael Kasha folgendermaßen: „Er konnte begeistern und schuf in seiner Gruppe eine Atmosphäre, die alle ermutigte, sich miteinander über Forschung zu unterhalten. Er hielt in seinem Haus Seminare über Orbitaltheorie ab, zu denen es Bier gab. Damals lernte ich, wie wichtig Kollegen für die eigene Forschung sind ... Ich schätzte Mikes sehr intuitiven Blick auf ein Phänomen. Er brachte mir bei, wie wichtig der Blick auf das große Ganze ist.“^[63] Für uns alle war es unglaublich, wie er die komplexesten Probleme bis auf ihre Essenz vereinfachen konnte. Auch wenn wir ihn verloren haben, so dauert sein Einfluss doch fort.

Eingegangen am 13. Mai 2014

Online veröffentlicht am 30. Oktober 2014

Übersetzt von Dr. Detlev Figgen (Auckland)

- [1] „Perspective on a Renaissance Man“: *The Spectrum*, 18, Herbst/Winter 2005, S. 4–11.
- [2] G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 2100–2116.
- [3] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14–19.
- [4] M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 71.
- [5] M. Kasha, *Radiat. Res.* **1963**, 20, 55–70.
- [6] A. U. Khan, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 2105–2106.
- [7] R. Becker, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3669–3670.
- [8] M. Kasha, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1986**, 82, 2379–2392.
- [9] a) R. M. Hochstrasser, J. Saltiel, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 3161–3162; b) P. Barbara, M. Nicol, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10215; c) *Int. J. Quantum Chem.* **1991**, 39, 235–250.
- [10] M. Kasha, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1615–1630.
- [11] a) M. Kasha, *Blackjack Oak and Longleaf Pine: Adventures from a North Florida Life: (a natural history and cultural history)*, M. Kasha, Tallahassee, **1990**; b) M. Kasha, N. Kasha, *J. Acoust. Soc. Am.* **1982**, 71, S26.
- [12] H. Sponer, E. Teller, *Rev. Mod. Phys.* **1941**, 13, 75.
- [13] A. Jabłoński, *Nature* **1933**, 131, 839–840.
- [14] G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 994–1003.
- [15] M. Kasha, *Chem. Rev.* **1947**, 41, 401–419.
- [16] C. A. Hutchison, B. W. Mangum, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 952–953.
- [17] J. van der Waals, M. De Groot, *Mol. Phys.* **1959**, 2, 333–340.
- [18] S. McGlynn, T. Azumi, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 507.
- [19] D. S. McClure, N. W. Blake, P. L. Hanst, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 255.
- [20] a) M. Kasha, *Radiat. Res.* **1960**, 243–275; b) M. Kasha, *Light Life* **1961**, 31.
- [21] a) M. R. Eftink, C. A. Ghiron, *Anal. Biochem.* **1981**, 114, 199–227; b) A. P. Demchenko, *Ultraviolet Spectroscopy of Proteins*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1986**, p. 320.
- [22] a) M. Kasha, H. R. Rawls, *Photochem. Photobiol.* **1968**, 7, 561–569; b) A. Sytnik, M. Kasha, *Radiat. Phys. Chem.* **1993**, 41, 331–349.
- [23] G. J. Brealey, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4462–4468.
- [24] S. P. McGlynn, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 481–482.
- [25] A. Rich, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6197–6199.
- [26] a) G. Crosby, M. Kasha, *Spectrochim. Acta* **1958**, 10, 377–382; b) B. R. Henry, M. Kasha, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1968**, 19, 161–192; c) W. Rhodes, B. R. Henry, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1969**, 63, 31–35; d) B. Dellinger, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 38, 9–14.
- [27] M. Kasha, S. McGlynn, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1956**, 7, 403–424.
- [28] G. Viswanath, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 574.
- [29] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations*, Blackwell Science, Oxford, **1997**.
- [30] a) A. Khan, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1574–1576; b) A. U. Khan, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3293–3300.
- [31] M. Kasha, A. U. Khan, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1970**, 171, 5–23.
- [32] a) A. Khan, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, 76, 6047–6049; b) D. E. Brabham, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 159–162.
- [33] P. R. Ogilby, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3181–3209.
- [34] E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 721–722.
- [35] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **1931**, 37, 17.
- [36] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons* (Hrsg.: M. Oppenheimer, M. Kasha), McGraw-Hill, New York, **1962**.
- [37] C. J. Bardeen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, 65, 127–148.
- [38] R. M. Hochstrasser, M. Kasha, *Photochem. Photobiol.* **1964**, 3, 317–331.
- [39] a) „Molecular Excitons in Small Aggregates“: M. Kasha in *Spectroscopy of the Excited State, Vol. 12: Nato Advanced Study Institutes Series, Series B, Physics* (Hrsg.: B. Di Bartolo), Plenum Press, New York and London, **1976**, S. 337–363; b) M. Kasha, H. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371–392.
- [40] M. Kasha, *Rev. Mod. Phys.* **1959**, 31, 162.
- [41] M. A. El-Bayoumi, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 2181–2182.
- [42] J. Heldt, D. Gormin, M. Kasha, *Chem. Phys.* **1989**, 136, 321–334.
- [43] P. K. Sengupta, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 68, 382–385.
- [44] M. Kasha, K. E. Bisset, P. K. Sengupta, *Daylily J.* **1982**, 36, 69–80.
- [45] a) J. Heldt, D. Gormin, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 150, 433–436; b) „Energy Transfer, Charge Transfer, and Proton Transfer in Molecular Composite Systems“: M. Kasha in *Physical and Chemical Mechanisms in Molecular Radiation Biology* (Hrsg.: W. A. Glass, M. N. Varma), Plenum Press, New York und London, **1991**, S. 231–255.
- [46] a) D. McMorrow, M. Kasha, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2235–2243; b) D. McMorrow, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5133–5134.
- [47] a) A. Sytnik, D. Gormin, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, 91, 11968–11972; b) A. Sytnik, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, 91, 8627–8630.
- [48] a) A. P. Demchenko, K.-C. Tang, P.-T. Chou, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1379–1408; b) P.-T. Chou, C.-H. Huang, S.-C. Pu, Y.-M. Cheng, Y.-H. Liu, Y. Wang, C.-T. Chen, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6452–6454; c) C.-C. Hsieh, C.-M. Jiang, P.-T. Chou, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1364–1374.
- [49] A. P. Demchenko, *FEBS Lett.* **2006**, 580, 2951–2957.
- [50] E. Falkovskaya, P. Sengupta, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 297, 109–114.
- [51] a) E. Falkovskaya, V. G. Pivovarenko, J. C. del Valle, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 352, 415–420; b) E. Falkovskaya, V. G. Pivovarenko, J. C. del Valle, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 3316–3325.
- [52] C. al-Taylor, M. A. el-Bayoumi, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1969**, 63, 253–260.
- [53] A. Douhal, S. Kim, A. Zewail, *Nature* **1995**, 378, 260–263.

- [54] J. Catalán, M. Kasha, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10812–10820.
- [55] a) J. Catalán, J. C. del Valle, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 8338–8343; b) J. Catalán, P. Perez, J. C. del Valle, J. L. de Paz, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5799–5803; c) J. Catalán, P. Perez, J. C. del Valle, J. L. de Paz, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 419–422.
- [56] J. Heldt, D. Gormin, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8255–8256.
- [57] D. Gormin, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 574–576.
- [58] J. C. del Valle, E. Domínguez, M. Kasha, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2467–2475.
- [59] A. U. Khan, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1983**, *80*, 1767–1770.
- [60] P. Chou, D. McMorrow, T. Aartsma, M. Kasha, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4596–4599.
- [61] J. Catalán, J. De Paz, J. C. del Valle, M. Kasha, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5284–5291.
- [62] J. C. del Valle, M. Kasha, J. Catalán, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 154–160.
- [63] „Mostafa El-Sayed Celebrates 70th Birthday“: S. Link, *Chem. Int.* **2003**, *25* (5), 16.