

Eine einfache Theorie der niederen optischen Anregungszustände von Molekülkristallen

Von HANS CHRISTOPH WOLF

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. **11 a**, 797—800 [1956]; eingegangen am 2. August 1956)

Es wird eine einfache, halbklassische Theorie der niederen optischen Anregungszustände von Molekülkristallen skizziert. Sie erlaubt aus Messung von Anzahl, Abstand, relativer Intensität und Polarisation der Aufspaltungskomponenten des niederen 0.0-Überganges (DAVYDOV-Aufspaltung) eine Bestimmung der Anzahl der Moleküle in der Einheitszelle, der Größe der Wechselwirkungsenergie und der Lage der Übergangsmomente im Einzelmolekül. Speziell für den Naphthalinkristall liefert diese Theorie im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen der vorhergehenden Arbeit die Lage der Übergangsmomente für den 1. Übergang sicher, für den zweiten wahrscheinlich in der kurzen Molekülachse. Die Aufspaltung steht in engem Zusammenhang mit der Energieübertragung in Molekülkristallen und ist wie diese auf Zustände hinreichender Lebensdauer (größer als 10^{-12} sec) beschränkt.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren organischer Moleküle erfahren im Kristall charakteristische Änderungen. Diese beruhen auf einer Kopplung der Moleküle im Kristall. Von einer Theorie der Molekülkristall-Spektren kann man daher zweierlei erwarten: einen Beitrag zum Verständnis anderer Festkörpereigenschaften (etwa Energieübertragung, Leitfähigkeit und Aussagen darüber, wie aus Messungen am Kristall auf das Einzelmolekül geschlossen werden darf). Hier soll eine einfache theoretische Deutung der niederen optischen Anregungszustände von Molekülkristallen skizziert werden. Der optisch am besten untersuchte Molekülkristall ist Naphthalin^{1, 2, 3}. Sie gilt deshalb zunächst für diesen Stoff; auf ihre allgemeinere Gültigkeit wird jedoch auch eingegangen.

Mit der quantenmechanischen Theorie der Absorptionsspektren von Molekülkristallen, wie sie von DAVYDOV⁴ (und in Anlehnung an ihn von CRAIG und HOBBINS⁵) gegeben wurde, hat die hier vorgelegte halbklassische Erklärung den leitenden Gedanken, das Beispiel und die wesentlichen Ergebnisse gemeinsam. Sie unterscheidet sich in der Methode — diese entspricht etwa der Erklärung des optischen Verhaltens von Molekül-Dimeren oder der Energieübertragung in Lösung nach FÖRSTER⁶ — und sie reicht in ihren Aussagen weiter in die Ein-

zelheiten des Experiments. Sie gibt vor allem schnell und einfach einen Überblick über für den Kristall charakteristische Züge des Spektrums.

1. Erklärung der 0.0-Aufspaltung

Zur Erklärung der 0.0-Aufspaltung als der wesentlichen Kristalleigenschaft im Spektrum gehen wir von der Elementarzelle aus und betrachten ein angeregtes Molekül als schwingenden Dipol. Dabei ist zunächst nur von Elektronenanregung die Rede, nicht von Kernschwingungen. Ein solcher Dipol tritt mit einem benachbarten, zunächst unangeregten Molekül in Wechselwirkung. Die entstehende gekoppelte Schwingung lässt sich in Analogie zum Falle gekoppelter Pendel als Überlagerung einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Schwingung behandeln; die Frequenzdifferenz ist der Kopplungsenergie proportional.

Das resultierende periodische Dipolmoment der symmetrischen Schwingung zweier hinreichend benachbarter, parallel orientierter Dipole ist bei schwacher Kopplung gleich der Summe der Einzelmomente; das resultierende Moment der antisymmetrischen Schwingung ist gleich ihrer Differenz und verschwindet. Die antisymmetrische Schwingung ist also optisch inaktiv (Abb. 1). Bei der Kopplung

¹ Siehe die voranstehende Arbeit.

² A. F. PRICHOTJKO, J. Phys. **VIII**, 257, 1944; Zhurn. Eksp. Teoret. Fiz. **19**, 383 [1949]. — I. V. OBREIMOV u. C. G. SHABALAS, J. Phys. **VII**, 167 [1943].

³ D. S. McCCLURE u. O. SCHNEPP, J. Chem. Phys. **23**, 1575 [1955].

⁴ A. S. DAVYDOV, Zhurn. Eksp. Teoret. Fiz. **18**, 210 [1948].

⁵ D. P. CRAIG u. P. C. HOBBINS, J. Chem. Soc. **1955**, 539, 2302, 2309.

⁶ TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen 1951, bes. S. 254 ff. u. 83 ff.



der Dipolschwingungen zweier nicht-translationsäquivalenter Moleküle, etwa der beiden Naphthalinmoleküle in der Einheitszelle, erhält man dagegen sowohl bei der symmetrischen wie bei der antisymmetrischen Schwingung ein resultierendes periodisches Dipolmoment, d. h. man beobachtet eine Aufspaltung des mit der Anregung verknüpften optischen Überganges in 2 Komponenten. Betrachtet man die Wechselwirkung von noch mehr nicht-translationsäquivalenten Molekülen, so wird die Anzahl der Aufspaltungskomponenten entsprechend größer.

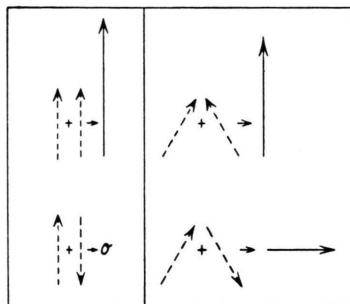


Abb. 1. Zweidimensionales Schema zur Zusammensetzung zweier Übergangsmomente für die symmetrische und anti-symmetrische Schwingung.

Bei translationsäquivalenten Übergangsmomenten (links) erhält man nur eine nicht-verschwindende, im allgemeinen Falle zwei Resultierende.

Von der Elementarzelle gelangt man zum Kristall, indem man ihn aus so vielen Teilgittern zusammensetzt, wie die Einheitszelle Moleküle enthält. Jedes dieser Teilgitter besteht dann nur aus translationsäquivalenten (parallelen) Molekülen.

Man erhält die Intensität und die Polarisation der Aufspaltungskomponenten durch eine einfache geometrische Konstruktion (in Abb. 1 wird sie durch ein zweidimensionales Schema erläutert). Man teilt jedem der gekoppelten Moleküle einen Einheitsvektor in Richtung des Übergangsmomentes im Einzelmolekül zu. Dieser Einheitsvektor ist die geometrische Darstellung des Übergangsmomentes bei totalsymmetrischem Grundzustand. Addition bzw. Subtraktion dieser Vektoren liefert Resultierende, die nach Größe und Richtung den Übergangsmomenten der gekoppelten Schwingung entsprechen.

2. Prüfung der Theorie am Experiment

Die Untersuchung der Aufspaltungskomponenten ermöglicht weiter reichende Schlüsse:

a) Ihre relative *Intensität* und ihre *Polarisation* geben die Lage des Übergangsmomentes im Einzelmolekül (also eine molekulophysikalische Meßgröße).

b) Ihre *Anzahl* gibt die Zahl der Moleküle in der Einheitszelle (eine kristallographische Aussage).

c) Ihr *Abstand* gibt die Wechselwirkungsenergie (eine Festkörpereigenschaft).

d) Das *Auftreten* einer Aufspaltung weist hin auf das Vorhandensein einer Energieübertragung im Kristall.

Die wenigen vorliegenden Messungen an Molekülkristallen erlauben doch schon eine gewisse Prüfung der Theorie. Diese soll in der Reihenfolge der oben genannten 4 Punkte erfolgen.

a) Intensität und Polarisation der Aufspaltungskomponenten sind präzise bisher nur am Naphthalin bekannt. Man erhält mit der oben beschriebenen geometrischen Konstruktion verschiedene Erwartungswerte für die Übergangsmomente, je nachdem man die Lage der Übergangsmomente in den Einzelmolekülen parallel ihrer kurzen oder ihrer langen Achse annimmt. In beiden Fällen erhält man eine Komponente parallel der *b*-Achse, die andere in der *ac*-Ebene. Die Intensitäten längs der 3 Kristallachsen sind jedoch sehr unterschiedlich. Ein Vergleich der Erwartungswerte mit dem Experiment (Tab. 1) spricht dafür, daß die Übergangsmomente in den Einzelmolekülen der kurzen Molekülachse parallel sein müssen.

	<i>b</i> -Achse <i>b</i>	<i>ac</i> -Ebene	
		<i>a</i>	<i>c</i>
experimentell	1	ca. 1/8	ca. 1/8
theoret. Achse	1	1/7	1/6
	lange	4	17

Tab. 1. Relative Intensitäten der 0.0-Komponenten

Die Messungen von CRAIG und HOBBINS⁵ an Anthracenkristallen erlauben keinen Vergleich mit der Theorie, weil die gemessenen Banden zu unscharf sind.

b) Naphthalin hat 2 Moleküle in der Einheitszelle; erwartungsgemäß erhält man 2 Aufspaltungskomponenten. Darüber hinaus ist leider wenig Material über die Anzahl der Aufspaltungskomponenten bekannt. Soweit man dies aus den veröffentlichten

Spektren entnehmen kann, entspricht auch beim Benzol nach den Messungen von BROUDE, MEDWEDEV und PRICHOTJKO⁷ und der Theorie von DAVYDOV⁸ die Anzahl der beobachteten Aufspaltungskomponenten der Anzahl der Moleküle in der Einheitszelle ($Z = 4$). Messungen am Hexamethylbenzol von SCHEIBE, HARTWIG und MÜLLER⁹ zeigen keine Aufspaltung, wie man es ja bei einem Kristall mit nur einem Molekül in der Einheitszelle auch erwartet. Doch bedürfen diese Messungen noch der Wiederholung mit besserer Auflösung bei tieferer Temperatur.

c) Die Größe der Aufspaltung ist proportional der Wechselwirkungsenergie der Dipole, also dem Quadrat des Übergangsmomentes im Einzelmolekül. Von der gleichen Größenordnung muß die Verschiebung des Kristallspektrums gegenüber dem Lösungsspektrum bzw. dem des freien Moleküls sein, soweit sie auf Wechselwirkung mit translationsäquivalenten Molekülen beruht. Man mißt das Übergangsmoment als Wurzel aus dem Extinktionskoeffizienten ε , erhält also die Beziehung

$$\Delta\nu_{\text{Aufspaltung}} \approx \Delta\nu_{\text{Verschiebung}} \text{ prop. } \varepsilon.$$

Sie läßt sich bisher nur am Naphthalin, und auch hier nur an zwei Übergängen, prüfen (Tab. 2). Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist hier hervorragend. Der Vergleich liefert als Erwartungswert für die Aufspaltung des 2. Überganges ca. 800 bis 1000 cm⁻¹ – doch ist es fraglich, ob dieser Übergang überhaupt aufgespalten (siehe nächsten Abschnitt).

	Übergang I	Übergang II
ε		
a-Achse	ca. 400	2500
b-Achse	1500	5000
Aufspaltung (cm ⁻¹)	150	?
Verschiebung gegen Lösung (cm ⁻¹)	200	900

Tab. 2. Einige Meßwerte für die beiden ersten Übergänge in Naphthalinkristallen

d) Das Auftreten einer Aufspaltung ist nach der hier versuchten Erklärung mit einer Energiewand-

rung im Kristall von Molekül zu Molekül verknüpft. Dies wird deutlich durch bereits früher veröffentlichte Beobachtungen an Mischkristallen¹⁰: In Durolkristallen befindet sich das Naphthalinmolekül in einer sehr ähnlichen Umgebung wie im Naphthalinkristall. Deshalb ist sein Spektrum dem des reinen Naphthalinkristalls auch sehr ähnlich. Es fehlt jedoch die Möglichkeit einer Energieübertragung auf Nachbarn mit energiegleichen Niveaus: deshalb beobachtet man hier keine Aufspaltung.

Diese Energieübertragung wurde zuerst in der sensibilisierten Fluoreszenz organischer Mischkristalle beobachtet. Für sie wurde bereits früher¹¹ eine theoretische Erklärung gegeben, die wesentlich Gebrauch macht von der unterschiedlichen Lebensdauer der verschiedenen Anregungszustände im Kristall. Energieübertragung findet nur im tiefsten schwingungsfreien Anregungszustand statt, weil nur dieser eine höhere Lebensdauer (ca. 10⁻⁸ bis 10⁻⁹ sec) hat.

Es liegt nahe und wurde zuerst von WINSTON¹² vorgeschlagen, diese unterschiedliche Lebensdauer für das Nichtaufspalten der Schwingungsniveaus verantwortlich zu machen. Ihre Lebensdauer beträgt höchstens 10⁻¹² – 10⁻¹³ sec, die Zeit für die Energieübertragung auf ein Nachbarmolekül schätzt man ebenfalls auf ca. 10⁻¹² – 10⁻¹³ sec ab^{11, 12}. Bevor eine Energieübertragung erfolgt, ist die Schwingungsenergie also schon abgegeben. Man würde dann auch keine Aufspaltung der höheren 0.0-Übergänge erwarten.

Ob diese Erklärung allein genügt, muß allerdings erst weiter experimentell geklärt werden. So nimmt z. B. McCLURE³ auch ein Aufspalten von Schwingungsbanden an. Sicher jedoch ist die theoretische Erwartung von DAVYDOV⁴ und CRAIG und HOBBINS⁵ unzutreffend, wonach alle Banden im Kristall aufspalten sollten.

3. Kristallspektrum und freies Molekül

Die Erklärung der 0.0-Aufspaltung erscheint in guter Übereinstimmung mit den allerdings wenig umfangreichen experimentellen Ergebnissen. Es bleibt abzuwarten, wie sie weiterer experimenteller Prüfung an anderen Substanzen standhält, und wel-

⁷ W. L. BROUDE, W. S. MEDWEDEV u. A. F. PRICHOTJKO, Zhurn. Eksp. Teoret. Fiz. **21**, 665 [1951].

⁸

⁹

¹⁰

¹¹

¹²

¹³

¹⁴

¹⁵

¹⁶

¹⁷

¹⁸

¹⁹

²⁰

²¹

²²

²³

²⁴

²⁵

²⁶

²⁷

²⁸

²⁹

³⁰

³¹

³²

³³

³⁴

³⁵

³⁶

³⁷

³⁸

³⁹

⁴⁰

⁴¹

⁴²

⁴³

⁴⁴

⁴⁵

⁴⁶

⁴⁷

⁴⁸

⁴⁹

⁵⁰

⁵¹

⁵²

⁵³

⁵⁴

⁵⁵

⁵⁶

⁵⁷

⁵⁸

⁵⁹

⁶⁰

⁶¹

⁶²

⁶³

⁶⁴

⁶⁵

⁶⁶

⁶⁷

⁶⁸

⁶⁹

⁷⁰

⁷¹

⁷²

⁷³

⁷⁴

⁷⁵

⁷⁶

⁷⁷

⁷⁸

⁷⁹

⁸⁰

⁸¹

⁸²

⁸³

⁸⁴

⁸⁵

⁸⁶

⁸⁷

⁸⁸

⁸⁹

⁹⁰

⁹¹

⁹²

⁹³

⁹⁴

⁹⁵

⁹⁶

⁹⁷

⁹⁸

⁹⁹

¹⁰⁰

¹⁰¹

¹⁰²

¹⁰³

¹⁰⁴

¹⁰⁵

¹⁰⁶

¹⁰⁷

¹⁰⁸

¹⁰⁹

¹¹⁰

¹¹¹

¹¹²

¹¹³

¹¹⁴

¹¹⁵

¹¹⁶

¹¹⁷

¹¹⁸

¹¹⁹

¹²⁰

¹²¹

¹²²

¹²³

¹²⁴

¹²⁵

¹²⁶

¹²⁷

¹²⁸

¹²⁹

¹³⁰

¹³¹

¹³²

¹³³

¹³⁴

¹³⁵

¹³⁶

¹³⁷

¹³⁸

¹³⁹

¹⁴⁰

¹⁴¹

¹⁴²

¹⁴³

¹⁴⁴

¹⁴⁵

¹⁴⁶

¹⁴⁷

¹⁴⁸

¹⁴⁹

¹⁵⁰

¹⁵¹

¹⁵²

¹⁵³

¹⁵⁴

¹⁵⁵

¹⁵⁶

¹⁵⁷

¹⁵⁸

¹⁵⁹

¹⁶⁰

¹⁶¹

¹⁶²

¹⁶³

¹⁶⁴

¹⁶⁵

¹⁶⁶

¹⁶⁷

¹⁶⁸

¹⁶⁹

¹⁷⁰

¹⁷¹

¹⁷²

¹⁷³

¹⁷⁴

¹⁷⁵

¹⁷⁶

¹⁷⁷

¹⁷⁸

¹⁷⁹

¹⁸⁰

¹⁸¹

¹⁸²

¹⁸³

¹⁸⁴

¹⁸⁵

¹⁸⁶

¹⁸⁷

¹⁸⁸

¹⁸⁹

¹⁹⁰

¹⁹¹

¹⁹²

¹⁹³

¹⁹⁴

¹⁹⁵

¹⁹⁶

¹⁹⁷

¹⁹⁸

¹⁹⁹

²⁰⁰

²⁰¹

²⁰²

²⁰³

²⁰⁴

²⁰⁵

²⁰⁶

²⁰⁷

²⁰⁸

²⁰⁹

²¹⁰

²¹¹

²¹²

²¹³

²¹⁴

²¹⁵

²¹⁶

²¹⁷

²¹⁸

²¹⁹

²²⁰

²²¹

²²²

²²³

²²⁴

²²⁵

²²⁶

²²⁷

²²⁸

²²⁹

²³⁰

²³¹

²³²

²³³

²³⁴

²³⁵

²³⁶

²³⁷

²³⁸

²³⁹

²⁴⁰

²⁴¹

²⁴²

²⁴³

²⁴⁴

²⁴⁵

²⁴⁶

²⁴⁷

²⁴⁸

²⁴⁹

die Kristalle sich dazu eignen. Sie erklärt die optischen Spektren und die Energieübertragung. Speziell für das Naphthalin, zur Ergänzung der vorhergehenden Arbeit¹, soll noch abschließend gezeigt werden, welche Rückschlüsse auf das freie Molekül die Beobachtungen an Kristallen, und zwar insbesondere an der DAVYDOV-Aufspaltung, ermöglichen.

Theoretische Berechnungen der Anregungsenergie von Molekülen machen ja exakte Angaben über deren Symmetrie und damit über die Polarisation der Übergänge. Messung dieser Polarisation bedeutet die einzige scharfe experimentelle Prüfung der Theorie. Nach der hier skizzierten Theorie der Kristallspektren sollte nunmehr ein eindeutiger Rückschluß auf die Polarisation im Einzelmolekül möglich sein, wie er in der Theorie von DAVYDOV noch fehlt.

Das Übergangsmoment für den 1. Übergang des Naphthalinmoleküls im Naphthalinkristall liegt ohne Zweifel nicht nur für die Schwingungsbanden,

sondern, wie oben gezeigt, auch für die 0.0-Linien parallel der kurzen Molekülachse (Tab. 1). Wir glauben, daß dies auch für das Molekül in Lösung und damit für das freie Molekül gilt: Die mittlere Intensität der 0.0-Komponenten im Kristall ist etwa die gleiche wie in Lösung, und die Spektren sind einander so ähnlich, daß kaum ein Grund zur Annahme besteht, die im Kristall gemessene Polarisation könnte durch eine Deformation des Moleküls im Kristall erst induziert worden sein.

Nach unseren Messungen möchten wir daher annehmen: wenn überhaupt aus den Kristallspektren auf das freie Molekül rückgeschlossen werden darf, dann steht eine Polarisation des 1. Überganges parallel der langen Achse^{3, 13, 14} mit dem Experiment in Widerspruch. Auch das allen neueren Theorien^{13, 14, 15} gemeinsame Ergebnis, daß 1. und 2. Übergang zueinander senkrecht polarisiert sind, — evtl. mit einem „zufälligen“ Verschwinden des Übergangsmomentes — findet in unseren Messungen keine Bestätigung.

¹³ J. R. PLATT, J. Chem. Phys. **17**, 484 [1949].

¹⁴ W. MOFFITT, J. Chem. Phys. **22**, 320 [1954].

¹⁵ R. PARISER, J. Chem. Phys. **24**, 250 [1956].

Die Beugung elektromagnetischer Wellen am unendlich langen Kreiszylinder

Von RUDOLF BURBERG

Aus dem Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen
(Z. Naturforschg. **11 a**, 800—806 [1956]; eingegangen am 10. Juli 1956)

Bei der Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen an einem Körper in einem beliebigen Außenmedium, erhält man eine exakte Lösung, wenn es möglich ist, die MAXWELL-Gleichungen bei den gegebenen Randbedingungen zu lösen. Aber selbst bei den einfachen Bedingungen, daß das Außenmedium isotrop und unendlich ausgedehnt, der Körper isotrop, und die einfallende Welle linear polarisiert und eben ist, scheitert im allgemeinen die exakte Lösung des Beugungsproblems an den mathematischen Schwierigkeiten, — außer bei ganz wenigen Körperformen, wie Kugel und unendlich langem Kreiszylinder. Die Lösung für die Kugel hat zuerst MIE¹ angegeben. Die Lösung für den unendlich langen Kreiszylinder ist von SCHÄFER² mit der Einschränkung durchgeführt worden, daß die Zylinderachse senkrecht auf der Ausbreitungsrichtung der einfallenden Welle steht. In der vorliegenden Arbeit wird nun diese Einschränkung fallen gelassen und die Lösung bei beliebiger Lage der Zylinderachse gegeben.

Anschließend werden einige Sonderfälle diskutiert. Bei den meisten Sonderfällen wird nur das Verhalten des elektrischen Feldes im Innern des Zylinders verfolgt. Die Ergebnisse dieser Sonderfälle werden bei einer späteren Arbeit³ benötigt, die sich mit der Lichtstreuung an endlich langen, schmalen Kreiszylindern beschäftigt.

Die allgemeine Lösung der Maxwell-Gleichungen in Zylinderkoordinaten

Mit den üblichen Bezeichnungen lauten die MAXWELL-Gleichungen in vektorieller Schreibweise:

$$\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{D}} + \frac{4\pi\sigma}{c} \mathfrak{E} = \text{rot} \mathfrak{H}; \quad \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{B}} = -\text{rot} \mathfrak{E}.$$

Mit der zeitlichen Abhängigkeit

$$\mathfrak{D} = \epsilon \mathfrak{E} = \epsilon \mathfrak{E} e^{i\omega t}; \quad \mathfrak{B} = \mu \mathfrak{H} = \mu \mathfrak{H} e^{i\omega t}$$

wird aus (1) für ein Raumgebiet mit einheitlichen Materialkonstanten ϵ , σ , mit $\mu = 1$ und den Abkürzungen $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$ und $\epsilon' = \epsilon - i \cdot 4\pi\sigma/\omega$:

$$i\epsilon' \mathfrak{E} = \frac{\text{rot} \mathfrak{H}}{k}; \quad i\mathfrak{H} = -\frac{\text{rot} \mathfrak{E}}{k}. \quad (2)$$