

Lumineszenzausbeute bei Polystyrol gegenüber Polyvinylacetatszintillatoren, die Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute vom Polymerisationsgrad und den Lösungsmitteleinfluß verstehen.

Energieübertragung spielt auch bei Bestrahlung von biologischen Systemen eine wichtige Rolle, wie z. B. SVEDBERG und BROHULT¹² an der Aufspaltung von Hämocyanin durch α -Strahlen in Bruchstücke

¹² T. SVEDBERG u. S. BROHULT, Nature, Lond. 143, 938 [1939].

definierten Molgewichtes gezeigt haben. Kunststoffe mit ihrem einheitlichen Aufbau können gegebenenfalls als Modellsubstanzen zur Klärung dieser Vorgänge dienen.

Herrn Prof. BORN möchte ich danken für wertvolle Anregungen und die Unterstützung, die er der Arbeit zuteil werden ließ, sowie Herrn Dr. ZIMMERMANN für aufschlußreiche Diskussionen. Dem Bundesministerium für Atomenergie und Wasserwirtschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

Die Bestimmung von absoluten Übergangsmomentrichtungen und von Dipolmomenten angeregter Moleküle aus Messungen des elektrischen Dichroismus. I. Theorie

Von W. LIPTAY und J. CZEKALLA

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg
(Z. Naturforsch. 15 a, 1072–1079 [1960]; eingegangen am 11. August 1960)

Es wird eine erweiterte klassisch-statistische Theorie des elektrischen Dichroismus für Dipolmoleküle entwickelt, die außer der partiellen Orientierung auch eine durch das Feld verursachte Bandenverschiebung berücksichtigt. Die Anwendung der Gleichungen gestattet es, in geeigneten Fällen neben der Absolutrichtung des Übergangsmoments auch das Dipolmoment des angeregten Zustands und seine Richtung zu bestimmen.

Der rasche Fortschritt in der quantenmechanischen Behandlung der Lichtabsorption auch komplizierter organischer Moleküle macht neue experimentelle Methoden zur Unterstützung und Erweiterung theoretischer Aussagen notwendig. Die gegenseitige Zuordnung von berechneten und gemessenen Absorptionsbanden allein auf Grund ihrer Energie (Wellenzahl) und Intensität (f -Wert) ist unbefriedigend. Daher werden in zunehmendem Maße vor allem die Richtungen der Übergangsmomente als zusätzliches Zuordnungskriterium benutzt¹. Die für verdünnte Lösungen gebräuchlichsten Methoden zur experimentellen Ermittlung dieser Richtungen sind Fluoreszenzpolarisation¹ und Dichroismus von gestreckten Folien². Beide Methoden haben jedoch neben ihren Vorzügen auch Nachteile: Die Fluoreszenzpolarisation gibt die Richtung der Übergangsmomente *relativ* zum Übergangsmoment der langwelligsten Bande; eine Absolutfestlegung ist nur unter Zuhilfenahme theoretischer Überlegungen möglich. Darüber hinaus ist die Methode natürlich an die Fluoreszenzfähigkeit

der zu untersuchenden Substanz gebunden. – Die Interpretation des an Folien gemessenen Dichroismus setzt die Kenntnis der Orientierung der in die Folie eingebauten Substanzmoleküle bei der Streckung voraus: kettenförmige Moleküle orientieren sich im allgemeinen bevorzugt *in* Streckrichtung, bei scheiben- oder kugelförmigen Molekülen ist die Orientierungsrichtung jedoch nur schwierig vorherzusagen. Eine unabhängige Aussage über das Ausmaß der Orientierung in der gestreckten Folie ist nicht möglich, die Angabe der Momentrichtung kann daher nur qualitativ sein. Eine Kombination beider Methoden² führt hier, wenn sie möglich ist, am weitesten.

Als Ergänzung der genannten Verfahren bietet sich die Messung des Dichroismus von Lösungen im elektrischen Feld³ an. Das Ausmaß der Orientierung ist durch das leicht zugängliche Dipolmoment und durch äußere experimentelle Parameter (Feldstärke, Temperatur) gegeben; der Bezugsvektor für die Absolutbestimmung der Übergangsmomentrichtungen

¹ Übersicht bei F. DÖRR u. M. HELD, Angew. Chem. 72, 287 [1960]; dort weitere Literatur. Vgl. auch Anm. ⁹.

² Zum Beispiel R. ECKERT u. H. KUHN, Z. Elektrochem. 64, 356 [1960]; dort weitere Literatur.

³ W. KUHN, H. DÜHRKOP u. H. MARTIN, Z. physik. Chem. B 45, 121 [1940].



im Molekül ist die Richtung seines Dipolmoments, die durch Vektoraddition der Gruppenmomente im allgemeinen ohne Schwierigkeiten ermittelt werden kann. Der Nachteil der Methode ist die Geringfügigkeit der selbst mit Feldern der Größenordnung 100 kV/cm erreichbaren Orientierung und der dadurch bedingte etwas höhere experimentelle Aufwand. —

Eine absorbierende Flüssigkeit oder Lösung sollte im elektrischen Feld nicht nur doppelbrechend, sondern auch dichroitisch werden. Entsprechende Vorhersagen finden sich schon in der älteren Literatur⁴. Szivessy zitiert in seinem Handbuchartikel⁴ auch einige publizierte vergebliche Versuche, diesen elektrischen Dichroismus experimentell nachzuweisen. Das Verdienst, die Grundlage einer Theorie des elektrischen Dichroismus entwickelt und das erste erfolgreiche Experiment zu seinem Nachweis angestellt zu haben, kommt jedoch Kuhn zu³. Wir bezeichnen aus diesem Grunde den elektrischen Dichroismus auch als Kuhn-Effekt. Kürzlich hat Labhart⁵ den Dichroismus an einigen Anthrachinon-Derivaten gemessen. Wie wir im folgenden zeigen werden, ist die Kuhnsche Theorie nur unter der Voraussetzung gültig, daß sich das Dipolmoment der Moleküle bei der Lichtabsorption nicht ändert. Ist das Dipolmoment im angeregten Zustand jedoch vom Dipolmoment im Grundzustand verschieden, so bewirkt das elektrische Feld nicht nur eine partielle Ausrichtung der Moleküle, sondern hat, wegen der unterschiedlichen Beeinflussung der Energien des Grund- und des Anregungszustandes, auch noch eine geringfügige Verschiebung der Absorptionsbande zur Folge, die die Größe des dichroitischen Effekts vor allem an den steilen Bandenflanken merklich bestimmen kann. Beide Einflüsse lassen sich jedoch experimentell trennen, so daß aus Messungen des Kuhn-Effekts neben den Übergangsmomentrichtungen in geeigneten Fällen auch noch das Dipolmoment des Moleküls im angeregten Zustand, μ_a , bestimmt werden kann. Für den niedrigsten angeregten Singulettzustand ist diese Methode eine Ergänzung der beiden bereits bekannten Verfahren zur μ_a -Messung^{6, 7}; im Gegensatz zu

diesen kann sie jedoch auch bei fluoreszenzunfähigen Molekülen und vor allem auch zur μ_a -Bestimmung in höheren angeregten Singulettzuständen Anwendung finden.

Wir entwickeln im folgenden eine erweiterte klassisch-statistische Theorie des elektrischen Dichroismus unter Berücksichtigung der Bandenverschiebung und zeigen ihre Anwendbarkeit an einem von uns gemessenen Beispiel⁸. Einzelheiten der Meßanordnung und weitere Meßergebnisse werden an anderer Stelle¹⁰ publiziert.

1. Die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit für ein polares Molekül von der elektrischen Feldstärke¹¹

Als Modell betrachten wir ein isoliertes, nicht polarisierbares Molekül. Das permanente elektrische Dipolmoment dieses Moleküls sei μ_g im Grundzustand, μ_a im angeregten Zustand in der Franck-Condon-Struktur, d. h. im Zustand mit der Elektronenstruktur des angeregten Zustands und der Kernstruktur des Grundzustands. Die Energie des Moleküls im feldfreien Raum in den beiden Zuständen sei \mathcal{E}_{og} bzw. \mathcal{E}_{oa} . In einem äußeren elektrischen Feld wird die gesamte Energie des Moleküls \mathcal{E}_g bzw. \mathcal{E}_a abhängig von der Orientierung des Dipols zum Feld, und es gilt, wenn \mathbf{E}_e die effektive Feldstärke am Ort des Moleküls ist:

$$\mathcal{E}_g = \mathcal{E}_{og} - \mu_g \mathbf{E}_e, \quad (1)$$

$$\mathcal{E}_a = \mathcal{E}_{oa} - \mu_a \mathbf{E}_e. \quad (2)$$

Die Anregungsenergie im elektrischen Feld ist dann nach (1) und (2)

$$h c \tilde{\nu} = \mathcal{E}_a - \mathcal{E}_g = h c \tilde{\nu}_0 - (\mu_a - \mu_g) \mathbf{E}_e, \quad (3)$$

wenn $h c \tilde{\nu}_0$ die Anregungsenergie ohne Feld und $\tilde{\nu}$ bzw. $\tilde{\nu}_0$ die Absorptionsfrequenzen in Wellenzahlen sind. Das elektrische Feld bewirkt also eine Frequenzverschiebung

$$\Delta \tilde{\nu} = -(\mu_a - \mu_g) \mathbf{E}_e / h c. \quad (4)$$

rung der Kuhnschen Theorie des elektrischen Dichroismus unter Berücksichtigung der Bandenverschiebung entwickelt.

⁹ H. LABHART, Vortrag Symposium über Farbenchemie, Basel, Juli 1960; Chimia, im Druck.

¹⁰ J. CZEKALLA u. G. WICK, Z. Elektrochem., in Vorbereitung.

¹¹ Vektoren werden durch fette Typen bezeichnet. Das Produkt zweier Vektoren ist im folgenden stets das skalare Produkt.

⁴ Zum Beispiel G. Szivessy, Handbuch der Physik, Band 21, Springer-Verlag, Berlin 1929, Kapitel 19. Dort ältere Literaturangaben.

⁵ H. LABHART, Vortrag Spektroskopikertagung, Bologna, September 1959.

⁶ E. LIPPERT, Z. Elektrochem. **61**, 962 [1957].

⁷ J. CZEKALLA, Z. Elektrochem. **64**, Heft 10 [1960], im Druck.

⁸ LABHART⁹ hat unabhängig von uns eine formale Erweite-

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Grund- und angeregtem Zustand ist für eine Elektronenbande pro Zeiteinheit und Einheit der Strahlungsdichte

$$p = A |\mathbf{e} \mathbf{M}|^2; \quad (5)$$

\mathbf{M} ist das Übergangsmoment, \mathbf{e} ist der Einheitsvektor in Richtung des elektrischen Vektors der Lichtwelle. Wird die Einheit der Strahlungsdichte auf die Frequenzeinheit in Wellenzahlen bezogen, dann ist $A = 8\pi^3/h c$.

An einer Elektronenbande sind die verschiedenen Zustände eines Elektronengrundzustands und eines angeregten Elektronenzustands beteiligt. Wird die Richtung des Übergangsmoments \mathbf{M} für alle Übergänge innerhalb der Elektronenbande näherungsweise als gleich angenommen, dann ist die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit eines Moleküls bei einer bestimmten Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ohne elektrisches Feld darzustellen durch

$$\pi_0(\tilde{\nu}) = A |\mathbf{e} \mathbf{m}|^2 k_0(\tilde{\nu}); \quad A |\mathbf{e} \mathbf{m}|^2 \int k_0(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = p. \quad (6)$$

\mathbf{m} ist der Einheitsvektor in Richtung \mathbf{M} ; $k_0(\tilde{\nu})$ ist eine Funktion, die die Bandenform beschreibt.

Im elektrischen Feld wird infolge der Frequenzverschiebung (4) die Übergangswahrscheinlichkeit bei einer bestimmten Frequenz verändert. Wird näherungsweise angenommen, daß das Dipolmoment μ_g in allen Zuständen des Elektronengrundzustands gleich ist und daß das gleiche für das Dipolmoment μ_a in allen Zuständen des angeregten Elektronenzustands gilt, dann ist die Frequenzverschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ unabhängig von der Beobachtungsfrequenz $\tilde{\nu}$. Die Übergangswahrscheinlichkeit bei der Frequenz $\tilde{\nu}$ im Feld ist dann gleich der Übergangswahrscheinlichkeit bei der Frequenz $\tilde{\nu} - \Delta\tilde{\nu}$ ohne Feld:

$$\pi(\tilde{\nu}) = \pi_0(\tilde{\nu} - \Delta\tilde{\nu}). \quad (7)$$

Für alle experimentell möglichen Feldstärken wird die Frequenzverschiebung (4) sehr klein¹², daher kann (7) durch die ersten Glieder einer TAYLOR-Reihe approximiert werden:

$$\pi(\tilde{\nu}) = \pi_0(\tilde{\nu}) - \frac{d\pi_0}{d\tilde{\nu}} \Delta\tilde{\nu}. \quad (8)$$

¹² Für ein parallel zum Feld orientiertes Dipolmolekül mit einer Dipolmomentdifferenz $\mu_a - \mu_g$ von 10 D beträgt die Frequenzverschiebung in einem Feld von 100 kV/cm etwa 20 cm⁻¹.

Die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit eines Moleküls einer Gesamtheit von Molekülen mit einer bestimmten Orientierung wird im elektrischen Feld also nach (4), (5), (6) und (8)

$$\pi(\tilde{\nu}) = A |\mathbf{e} \mathbf{m}|^2 k_0 \left[1 + (\mu_a - \mu_g) \mathbf{E}_e \frac{d \ln k_0}{h c d\tilde{\nu}} \right]. \quad (9)$$

Experimentell bestimbar ist nur die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit $\Pi(\tilde{\nu})$ eines Moleküls einer Gesamtheit von Molekülen, deren Orientierungen über alle Richtungen statistisch verteilt sind. Zur Berechnung von $\Pi(\tilde{\nu})$ führen wir ein molekülfestes kartesisches Koordinatensystem ξ, η, ζ ein; die ζ -Achse habe die Richtung von μ_g , die η -Achse die Richtung der Projektion von \mathbf{m} auf die ξ, η -Ebene. Molekülfeste Winkel sind der Winkel γ zwischen μ_g und \mathbf{m} , der Winkel β zwischen μ_g und μ_a und der Winkel α zwischen den Projektionen von \mathbf{m} und μ_a in der ξ, η -Ebene (Abb. 1). Mit dem Koordinatenursprung des molekülfesten Kordinatensystems falle der Ursprung eines raumfesten kartesischen Koordinatensystems x, y, z zusammen. Die Orientierung des molekülfesten Kordinatensystems und damit des Moleküls zum raumfesten Kordinatensystem ist durch drei EULERSche Winkel ϑ, φ und ψ festgelegt. ϑ und φ sind die gewöhnlichen Polarkoordinaten der ζ -Achse im raumfesten Kordinatensystem, ψ ist der Winkel in der ξ, η -Ebene, welcher die Rotation im Uhrzeigersinn um die ζ -Achse mißt.

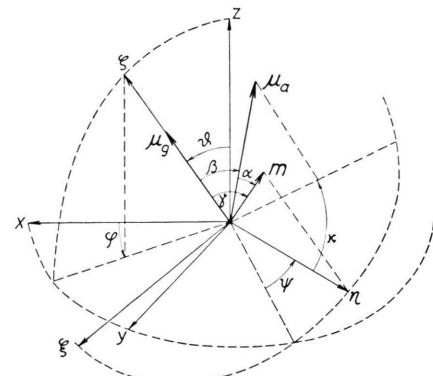


Abb. 1. Koordinatensysteme, EULERSche Winkel und molekül-feste Vektoren und Winkel (vgl. Text).

Das äußere elektrische Feld sei parallel zur z -Achse, d. h. es gelte: $\mathbf{E}_e = E_{ez} \mathbf{e}_z = E_e$.

Für einen in z -Richtung polarisierten Lichtstrahl mit der Fortpflanzungsrichtung x wird die Über-

gangswahrscheinlichkeit nach (9)

$$\pi_z(\tilde{\nu}) = A m^2 k_0 \alpha_{m,z}^2 \cdot \left[1 + (\mu_a \alpha_{\mu_a,z} - \mu_g \alpha_{\mu_g,z}) E_e \frac{d \ln k_0}{h c d \tilde{\nu}} \right]. \quad (10)$$

Ist das Licht parallel zur y -Richtung polarisiert, dann gilt

$$\pi_y(\tilde{\nu}) = A m^2 k_0 \alpha_{m,y}^2 \cdot \left[1 + (\mu_a \alpha_{\mu_a,y} - \mu_g \alpha_{\mu_g,y}) E_e \frac{d \ln k_0}{h c d \tilde{\nu}} \right]. \quad (11)$$

$\alpha_{n,z}$ bzw. $\alpha_{n,y}$ ist der Richtungskosinus zwischen dem Vektor \mathbf{n} und der z - bzw. y -Achse. Mit den oben beschriebenen Winkeln wird

$$\begin{aligned} \alpha_{\mu_g,z} &= \cos \vartheta, \\ \alpha_{\mu_a,z} &= \cos \beta \cos \vartheta - \sin \beta \cos z \sin \vartheta \cos \psi \\ &\quad - \sin \beta \sin z \sin \vartheta \sin \psi, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{m,z} &= \cos \gamma \cos \vartheta - \sin \gamma \sin \vartheta \cos \psi, \\ \alpha_{m,y} &= \cos \gamma \sin \vartheta \sin \varphi + \sin \gamma \cos \vartheta \sin \varphi \cos \psi \\ &\quad + \sin \gamma \cos \varphi \sin \psi. \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit der Orientierung $(\vartheta, \varphi, \psi)$ in einem Raumwinkelement $d\vartheta d\varphi d\psi$ vorzufinden, sei $w(\vartheta, \varphi, \psi)$. Im allgemeinen genügt die MAXWELL-BOLTZMANN-Statistik zur Darstellung der Orientierungsverteilung der Moleküle in einem elektrischen Feld:

$$w(\vartheta, \varphi, \psi) = C \exp(\alpha_{\mu_g,z} \mu_g E_e / k T),$$

C ist eine Normierungskonstante.

Die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit eines Moleküls einer Gesamtheit von Molekülen mit statistisch verteilter Orientierung wird dann für parallel zur z -Richtung polarisiertes Licht

$$\Pi_z = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \pi_z \exp(\alpha_{\mu_g,z} \mu_g E_e / k T) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp(\alpha_{\mu_g,z} \mu_g E_e / k T) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi}. \quad (13)$$

Führt man die Integration mit den Gln. (10) und (12) durch und entwickelt die dabei auftretende Hyperbelfunktion in die Reihe

$$\frac{\mu_g E_e}{k T} \operatorname{ctgh} \left(\frac{\mu_g E_e}{k T} \right) = 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\mu_g E_e}{k T} \right)^2 - \frac{1}{45} \left(\frac{\mu_g E_e}{k T} \right)^4 + \frac{2}{945} \left(\frac{\mu_g E_e}{k T} \right)^6 - \dots,$$

die wegen $\mu_g E_e / k T \ll 1$ nach dem dritten Glied abgebrochen werden kann, so resultiert

$$\Pi_z = \frac{A m^2 k_0}{3} \left\{ 1 + \frac{2}{15} E_e^2 \left(\frac{\mu_g}{k T} \right)^2 \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{2} + \frac{1}{5} E_e^2 \frac{\mu_g}{k T} \frac{d \ln k_0}{h c d \tilde{\nu}} [(\mu_a \cos \beta - \mu_g) (1 + 2 \cos^2 \gamma) + \mu_a \sin 2 \gamma \sin \beta \cos z] \right\}. \quad (14)$$

Analog folgt für parallel zur y -Richtung polarisiertes Licht mit (11) und (12)

$$\Pi_y = \frac{A m^2 k_0}{3} \left\{ 1 - \frac{1}{15} E_e^2 \left(\frac{\mu_g}{k T} \right)^2 \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{2} + \frac{1}{5} E_e^2 \frac{\mu_g}{k T} \frac{d \ln k_0}{h c d \tilde{\nu}} [(\mu_a \cos \beta - \mu_g) (1 + \sin^2 \gamma) - \frac{1}{2} \mu_a \sin 2 \gamma \sin \beta \cos z] \right\}. \quad (15)$$

Für linear polarisiertes Licht, dessen Schwingungsebene einen Winkel χ mit der z -Richtung bildet, ist

$$\Pi_z = \Pi_z \cos^2 \chi + \Pi_y \sin^2 \chi. \quad (16)$$

2. Die optische Absorption in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke

Die betrachteten Moleküle befinden sich in einem elektrischen Feld ($E_e = E_{ez} = E_e$) und werden mit linear polarisiertem Licht bestrahlt. Die Intensität des eintretenden Lichtes sei I_{0z} , seine Schwingungs-

ebene bilde einen Winkel χ mit der z -Richtung, die Fortpflanzungsrichtung sei die x -Richtung. Die Konzentration der Moleküle in mol/l sei c_0 (s. Anm.¹³), die durchstrahlte Schichtdicke d sei gleich der Länge der Kondensatorplatten. Dann wird die Intensität I_z des austretenden Lichtes

$$I_z = I_{0z} \exp(-g \Pi_z c_0 d). \quad (17)$$

¹³ Unter den experimentell vorliegenden Bedingungen ist die Elektrostriktion zu vernachlässigen.

Dabei ist $g = 10^{-3} h \tilde{\nu} c N_A$ (N_A = AVOGADROSche Zahl). Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ohne Feld ist

$$\varepsilon_0 = \frac{g A m^2 k_0}{3 \ln 10}, \quad (18)$$

$$I_z = I_{0z} \exp(-D \ln 10) \left\{ 1 - E_e^2 D \ln 10 \left[\frac{1}{30} \left(\frac{\mu_g}{k T} \right)^2 (3 \cos^2 \gamma - 1) (3 \cos^2 \chi - 1) + \frac{\ln 10}{5} \frac{\mu_g}{k T} \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d \tilde{\nu}} \right. \right. \\ \cdot \left. \left. \{ (\mu_a \cos \beta - \mu_g) [2 - \cos^2 \chi + \cos^2 \gamma (3 \cos^2 \chi - 1)] + \frac{1}{2} \mu_a \sin 2 \gamma \sin \beta \cos \alpha (3 \cos^2 \chi - 1) \} \right] \right\}. \quad (20)$$

Zur Herleitung der Gl. (20) wurde das Modell eines nicht polarisierbaren freien Moleküls zugrunde gelegt. Das Modell wird ungenügend, wenn die permanenten Dipole μ_g und μ_a klein und die Polarisierbarkeiten stark anisotrop oder in beiden Zuständen wesentlich verschieden sind. Weiterhin wird das Modell ungenügend, wenn die Übergangswahrscheinlichkeit der Moleküle explizit vom elektrischen Feld abhängig ist.

Für dichte Medien (Gase bei höherer Dichte, Lösungen) ist die effektive Feldstärke E_e in obigen Gleichungen nicht mit der äußeren Feldstärke E identisch. In einer genügend verdünnten Lösung polarer Moleküle in einem nichtpolaren Lösungsmittel bewirkt das Wirkungsfeld eines Dipols praktisch keinen Beitrag zur Frequenzverschiebung und zur Richtungsorientierung. Macht man weiterhin die Annahme, daß sich das nichtpolarisierbare Molekül im Innern einer Hohlkugel im umgebenden Medium befindet, dann wird die effektive Feldstärke gleich der LORENTZ-Feldstärke

$$E_e = \frac{\varepsilon_{DK} + 2}{3} E \quad (21)$$

(ε_{DK} = Dielektrizitätskonstante der Lösung).

3. Der Polarisationsgrad in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke

Wird eine Lösung der betrachteten Moleküle im elektrischen Feld mit unpolarisiertem Licht bestrahlt, so wird das austretende Licht polarisiert. Der Polarisationsgrad des austretenden Lichtes ist bei der Frequenz $\tilde{\nu}$

$$p_E = \frac{I_z - I_y}{I_z + I_y}, \quad (22)$$

wenn I_z bzw. I_y die Intensität des austretenden Lichtes, polarisiert in der z - bzw. y -Richtung, ist. Mit $I_z = I_{z=0}$ und $I_y = I_{z=\pi/2}$ und $I_{0y} = I_0/2$ folgt für

die Extinktion

$$D = \varepsilon_0 c_0 d. \quad (19)$$

Solange $\mu_g E_e / k T \ll 1$, folgt für (17) mit (16), (14), (15), (18) und (19)

$$(22) \text{ mit (20) und (21):} \\ p_E = - E^2 \left(\frac{\varepsilon_{DK} + 2}{3} \right)^2 \frac{D \ln 10}{10} \left\{ \left(\frac{\mu_g}{k T} \right)^2 \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{2} \right. \\ \left. + \ln 10 \frac{\mu_g}{k T} \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d \tilde{\nu}} [(\mu_a \cos \beta - \mu_g) (3 \cos^2 \gamma - 1) \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \mu_a \sin 2 \gamma \sin \beta \cos \alpha (3 \cos^2 \chi - 1)] \right\}. \quad (23)$$

Wir definieren den *Kuhnschen dichroitischen Koeffizienten* durch die Beziehung

$$K = - \frac{p_E}{D E^2 \left(\frac{\varepsilon_{DK} + 2}{3} \right)^2 \ln 10}. \quad (24)$$

Im Gültigkeitsbereich unserer Theorie gilt

$$K = \frac{1}{10} \left\{ \left(\frac{\mu_g}{k T} \right)^2 \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{2} \right. \\ \left. + 2,30 \frac{\mu_g}{k T} \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d \tilde{\nu}} [(\mu_a \cos \beta - \mu_g) (3 \cos^2 \gamma - 1) \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \mu_a \sin 2 \gamma \sin \beta \cos \alpha] \right\}. \quad (25)$$

Also ist der dichroitische Koeffizient nurmehr eine Funktion von molekularen Größen und von der Temperatur. Dieses wird auch in einer erweiterten Theorie mit Berücksichtigung der Polarisierbarkeiten und der expliziten Feldstärkeabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit in weiten Grenzen erfüllt sein, denn diese Effekte bedingen in (23) zusätzliche Glieder, die im wesentlichen ebenfalls quadratische Funktionen der Feldstärke sind.

Der Kuhnsche dichroitische Koeffizient ist nach (24) durch experimentelle Größen und durch einen Faktor, welcher die Beziehung zwischen effektivem und äußerem Feld herstellt, definiert. Da dieser Faktor nicht sicher fundiert ist, kann insbesondere vom experimentellen Standpunkt aus die Definition

$$K' = K \left(\frac{\varepsilon_{DK} + 2}{3} \right)^2 \quad (26)$$

zu bevorzugen sein. Jedoch ist diese Größe dann zusätzlich vom Lösungsmittel abhängig.

Für den besonders einfachen Fall $\alpha = \beta = 0$ wird

$$K = \frac{1}{10} \left[\left(\frac{\mu_g}{k T} \right)^2 + 4,60 (\mu_a - \mu_g) \frac{\mu_g}{k T} \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d\tilde{\nu}} \right]. \quad (27)$$

Falls sich zwei Banden mit unterschiedlichen Werten für μ_a , β , γ und α überlagern, gilt die einfache „Mischungsregel“

$$K = \frac{D_1 K_1}{D} + \frac{D_2 K_2}{D}, \quad (28)$$

wobei D_1/D bzw. D_2/D die relativen Anteile der beiden Banden an der Gesamtintinktion der Lösung ($D = D_1 + D_2$) bedeuten.

$$q_\chi = -E^2 \left(\frac{\varepsilon_{DK} + 2}{3} \right)^2 D \ln 10 \left[\frac{1}{30} \left(\frac{\mu_g}{k T} \right)^2 (3 \cos^2 \gamma - 1) (3 \cos^2 \chi - 1) + \frac{\ln 10}{5} \frac{\mu_g}{k T} \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d\tilde{\nu}} \cdot \{ (\mu_a \cos \beta - \mu_g) [2 - \cos^2 \chi + \cos^2 \gamma (3 \cos^2 \chi - 1)] + \frac{1}{2} \mu_a \sin 2 \gamma \sin \beta \cos \alpha (3 \cos^2 \chi - 1) \} \right]. \quad (30)$$

Wir definieren in Analogie zum KUHN-Koeffizienten eine Größe L durch

$$L_\chi = - \frac{q_\chi}{D \ln 10 \cdot E^2 [(\varepsilon_{DK} + 2)/3]^2}. \quad (31)$$

Für parallel zur z -Achse polarisiertes Licht ist $\chi = 0$, und im Gültigkeitsbereich der Theorie gilt

$$L_{\chi=0} = \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{15} \left(\frac{\mu_g}{k T} \right)^2 + \frac{2,30}{5} \frac{\mu_g}{k T} \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d\tilde{\nu}} [(\mu_a \cos \beta - \mu_g) (1 + 2 \cos^2 \gamma) + \mu_a \sin 2 \gamma \sin \beta \cos \alpha]. \quad (32)$$

Für parallel zur y -Richtung polarisiertes Licht wird $\chi = \pi/2$ und

$$L_{\chi=\pi/2} = - \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{30} \left(\frac{\mu_g}{k T} \right)^2 + \frac{2,30}{5} \frac{\mu_g}{k T} \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d\tilde{\nu}} [(\mu_a \cos \beta - \mu_g) (2 - \cos^2 \gamma) + \frac{1}{2} \mu_a \sin 2 \gamma \sin \beta \cos \alpha]. \quad (33)$$

Ist $3 \cos^2 \chi = 1$, also die Polarisationsrichtung $\chi = 54,7^\circ$, so wird

$$L_{\chi=54,7^\circ} = \frac{2,30}{3} \frac{\mu_g}{k T} \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d\tilde{\nu}} (\mu_a \cos \beta - \mu_g). \quad (34)$$

Eine explizite Darstellung von L_χ als Funktion von χ ermöglicht die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{L_\chi}{2 - \cos^2 \chi} &= \frac{2,30}{5} \frac{\mu_g}{k T} \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d\tilde{\nu}} (\mu_a \cos \beta - \mu_g) \\ &+ \frac{1}{5} \frac{3 \cos^2 \chi - 1}{2 - \cos^2 \chi} \frac{\mu_g}{k T} \left\{ \frac{1}{6} \frac{\mu_g}{k T} (3 \cos^2 \gamma - 1) + 2,30 \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d\tilde{\nu}} [(\mu_a \cos \beta - \mu_g) \cos^2 \gamma + \frac{1}{2} \mu_a \sin 2 \gamma \sin \beta \cos \alpha] \right\}. \end{aligned} \quad (35)$$

5. Anwendungen

Der Betrag des Dipolmoments μ_g eines Moleküls im Grundzustand ist im allgemeinen leicht zu bestimmen und die Richtung im Molekül auf Grund der geometrischen Struktur festzulegen. Der Differentialquotient $d \log \varepsilon_0 / d\tilde{\nu}$ kann aus der Absorptionskurve ermittelt werden.

Im Gültigkeitsbereich der entwickelten Theorie, d. h. insbesondere unter der Voraussetzung, daß für alle Zustände, die an einer Elektronenbande beteiligt

4. Der Feldeinfluß auf linear polarisiertes Licht beliebiger Schwingungsrichtung

Es trete linear polarisiertes Licht der Intensität I_χ , dessen Schwingungsebene einen Winkel χ mit der z -Richtung bildet, in die Lösung ein. Die Intensität des austretenden Lichtes im elektrischen Feld sei $I_{\chi, E=0}$. Wird mit einer geeigneten Anordnung⁹

$$q_\chi = \frac{I_\chi - I_{\chi, E=0}}{I_{\chi, E=0}} \quad (29)$$

gemessen, so gilt mit (20) und (21)

(30)

$$q_\chi = -E^2 \left(\frac{\varepsilon_{DK} + 2}{3} \right)^2 D \ln 10 \left[\frac{1}{30} \left(\frac{\mu_g}{k T} \right)^2 (3 \cos^2 \gamma - 1) (3 \cos^2 \chi - 1) + \frac{\ln 10}{5} \frac{\mu_g}{k T} \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d\tilde{\nu}} \cdot \{ (\mu_a \cos \beta - \mu_g) [2 - \cos^2 \chi + \cos^2 \gamma (3 \cos^2 \chi - 1)] + \frac{1}{2} \mu_a \sin 2 \gamma \sin \beta \cos \alpha (3 \cos^2 \chi - 1) \} \right]. \quad (30)$$

$$(31)$$

Für parallel zur z -Achse polarisiertes Licht ist $\chi = 0$, und im Gültigkeitsbereich der Theorie gilt

$$L_{\chi=0} = \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{15} \left(\frac{\mu_g}{k T} \right)^2 + \frac{2,30}{5} \frac{\mu_g}{k T} \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d\tilde{\nu}} [(\mu_a \cos \beta - \mu_g) (1 + 2 \cos^2 \gamma) + \mu_a \sin 2 \gamma \sin \beta \cos \alpha]. \quad (32)$$

$$(33)$$

sind, μ_g , μ_a und m gleich sind, ermöglicht die Frequenzabhängigkeit der verschiedenen Effekte eine zumindest teilweise getrennte Bestimmung von μ_a , β , γ und α .

a) Wird nur der KUHNSche dichroitische Koeffizient bei mehreren Frequenzen einer Elektronenbande gemessen und nach (25) K als Funktion von $d \log \varepsilon_0 / d\tilde{\nu}$ dargestellt, so sind aus dem Achsenabschnitt und der Steigung die Größen

$$P = 3 \cos^2 \gamma - 1 \quad (36)$$

$$\text{und } Q = (\mu_a \cos \beta - \mu_g) (3 \cos^2 \gamma - 1) + \frac{3}{2} \mu_a \sin 2\gamma \sin \beta \cos \alpha \quad (37)$$

bestimmbar. Ergibt sich speziell $\gamma = 0$, dann muß bei einer Elektronenüberführungsbande zumindest näherungsweise auch $\beta = 0$ sein, und aus Q kann μ_a ermittelt werden. Ist dagegen $\gamma \neq 0$, dann sind μ_a und $\cos \beta$ nur zu trennen, wenn auf Grund der Molekülstruktur und des Absorptionspektrums gewisse Annahmen gemacht werden können: Wird das Dipolmoment μ_g durch polare Substituenten bewirkt, deren Elektronenkonfiguration bei der Anregung nicht oder nur unwesentlich verändert wird, dann kann das Dipolmoment μ_a des angeregten Moleküls näherungsweise in das Partialmoment der polaren Gruppe μ_g und das Partialmoment des angeregten Grundgerüsts μ_{ap} zerlegt werden: $\mu_a = \mu_g + \mu_{ap}$. Bei reinen Elektronenüberführungsspektren wird μ_{ap} näherungsweise die gleiche Richtung wie \mathbf{m} haben, dann ist $\alpha = 0$, und β und μ_a ergeben sich aus den Beziehungen

$$\operatorname{ctg} \beta = \left(\frac{2 \mu_g}{Q} + 1 \right) \operatorname{ctg} \gamma, \quad (38)$$

$$\mu_a = \frac{\sin \gamma}{\sin(\gamma - \beta)} \mu_g. \quad (39)$$

Diese Betrachtung läßt sich ebenfalls auf Moleküle anwenden, deren Dipolmoment im Grundzustand näherungsweise in Partialmomente zu zerlegen ist, wenn sich im angeregten Zustand im wesentlichen nur eines dieser Partialmomente verändert hat.

b) Werden die Größen L_χ mit den Polarisationsrichtungen $\chi = 0^\circ, \pi/2$ und $54,7^\circ$ bei mehreren Frequenzen bestimmt und als Funktion von $d \log \varepsilon_0/d\tilde{\nu}$ dargestellt, so ergeben sich nach (32), (33) und (34) der Winkel γ und die Größen

$$R = (\mu_a \cos \beta - \mu_g) (1 + 2 \cos^2 \gamma) \quad (40)$$

$$+ \mu_a \sin 2\gamma \sin \beta \cos \alpha,$$

$$S = (\mu_a \cos \beta - \mu_g) (2 - \cos^2 \gamma) \quad (41)$$

$$+ \frac{1}{2} \mu_a \sin 2\gamma \sin \beta \cos \alpha,$$

$$T = (\mu_a \cos \beta - \mu_g). \quad (42)$$

In vielen Fällen erscheint es gerechtfertigt, $\alpha = 0$ anzunehmen; dann sind μ_a und β aus je zwei der Gln. (40), (41), (42) leicht zu berechnen. Andernfalls ermöglicht die Kombination mit Ergebnissen der elektrischen Fluoreszenzpolarisation⁷ eine Lösung. Durch diese Methode kann die Größe

$$U = (3 \cos^2 \alpha - 1) \mu_a^2 \quad (43)$$

bestimmt werden. α ist der Winkel zwischen μ_a und \mathbf{m} . Zwischen den Winkeln β , γ , α und α besteht die Beziehung

$$\cos \alpha = \cos \beta \cos \gamma + \sin \beta \sin \gamma \cos \alpha. \quad (44)$$

Es wird dann

$$\mu_a^2 = 3 \left[\frac{R-T}{2 \cos \gamma} + \mu_g \cos \gamma \right]^2 - U. \quad (45)$$

Mit diesem Wert ist aus (43) α , aus (42) β und schließlich damit nach (44) α berechnen.

Damit ist der Betrag des Dipolmoments des angeregten Zustands und die relative Lage von μ_g , μ_a und \mathbf{m} bestimmt. Im allgemeinen wird dann auf Grund der geometrischen Struktur des Moleküls die Richtung von \mathbf{m} oder μ_a angegeben werden können, so daß die Richtungen auch absolut bestimmt sind.

c) Für die Linearität der in a) und b) ausgewerteten Funktionen muß vorausgesetzt werden, daß μ_g , μ_a und \mathbf{m} innerhalb einer Absorptionsbande konstant sind. Die Konstanz von γ läßt sich experimentell z. B. durch Messung der Fluoreszenzpolarisationsspektren¹ oder des Dichroismus in gestreckten Folien² feststellen. Eine weitere Methode liefert die Gl. (35). Wird L_χ bei einer bestimmten Frequenz in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung χ gemessen, so führt die Darstellung von $L_\chi/(2 - \cos^2 \chi)$ als Funktion von $\frac{3 \cos^2 \chi - 1}{2 - \cos^2 \chi}$ zu der Größe T (42) und zu

$$V = \cos^2 \gamma \left[\frac{1}{2} \frac{\mu_g}{k T} + 2,30 \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d\tilde{\nu}} (\mu_a \cos \beta - \mu_g) \right] + \frac{2,30}{2} \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d\tilde{\nu}} \mu_a \sin 2\gamma \sin \beta \cos \alpha. \quad (46)$$

Ist die Größe T unabhängig, V dagegen abhängig von der Frequenz, dann ist anzunehmen, daß γ innerhalb der Absorptionsbande nicht konstant ist. Falls es möglich ist, z. B. aus der Struktur des Moleküls einen Wert für die Winkel β und α anzugeben, kann γ für jede Frequenz mittels der Gleichung

$$\operatorname{tg}^2 \gamma - \operatorname{tg} \gamma \cdot 2,30 \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d\tilde{\nu}} \frac{\mu_a \sin \beta \cos \alpha}{V} + 1 - \frac{\mu_g}{2 V k T} - 2,30 \frac{d \log \varepsilon_0}{h c d\tilde{\nu}} \frac{\mu_a \cos \beta - \mu_g}{V} = 0 \quad (47)$$

berechnet werden.

d) Bei genügender Meßgenauigkeit kann auch die verschiedene Temperaturabhängigkeit der einzelnen Glieder von (25) und (32) bis (35) zur Auswertung verwendet werden.

6. Beispiel einer Auswertung¹⁰

Es stehen vorerst nur Messungen der KUHN-Koeffizienten K zur Verfügung, so daß die Auswertung nach Verfahren a) des vorigen Kapitels vorgenommen werden muß. Abb. 2 zeigt für *p*-Dimethylamino-*p*'-nitro-stilben in Benzol bei 20 °C den KUHNSchen dichroitischen Koeffizienten K als Funktion von $d \log \epsilon_0 / d \nu$ für vier Wellenlängen, die alle innerhalb der ersten Absorptionsbande liegen. Die nach (25) zu erwartende lineare Abhängigkeit ist innerhalb der Meßfehler erfüllt. Mit $\mu_g = 7,14 D$ erhält man aus Achsenabschnitt und Anstieg dieser Geraden $\gamma = 16^\circ$, damit nach Gln. (38) und (39) $\beta = 11^\circ$, $\mu_a = 23 D$. Letzterer Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit dem aus der elektrischen Fluoreszenzpolarisation erhaltenen μ_a (21,9 D) überein.

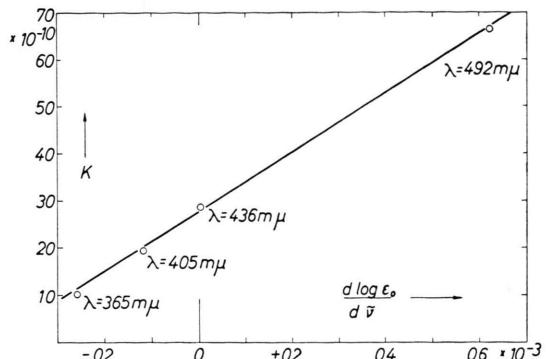


Abb. 2. KUHN-Koeffizienten für *p*-Dimethylamino-*p*'-nitrostilben in Benzol bei 20 °C als Funktion des Anstiegs der logarithmischen Absorptionskurve [Anwendung der Gl. (25)].

Wir danken Herrn Professor G. BRIEGLEB herzlich für die Förderung dieser Arbeit.

Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von Radikalen durch Elektronenspinresonanz

Von G. v. FOERSTER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen
(Z. Naturforsch. 15 a, 1079—1081 [1960]; eingegangen am 1. August 1960)

Die Anzeigeempfindlichkeit einer Elektronenspinresonanzapparatur läßt sich dadurch ermitteln, daß zusätzlich zu der zu messenden Probe eine Eichprobe bekannter Spinzahl an eine geeignete Stelle im Resonator gebracht wird.

Durch Strahleneinwirkung auf Materie können freie Radikale produziert werden, zu deren quantitativer Bestimmung man sich mit Vorteil der Elektronenspektroskopie im Mikrowellengebiet bedient. Eine Reihe der heute bekannten Methoden ist hinsichtlich der Meßgenauigkeit und der Einfachheit noch keineswegs befriedigend. Im folgenden werden zwei Methoden beschrieben, die eine Bestimmung der Zahl der in einer Meßprobe enthaltenen freien Radikale relativ zu einem bekannten Normal zulassen. Störende Eigenschaften der Probe und ihre Rückwirkungen auf die Apparatur können eliminiert werden.

Ein Maß für die Radikalkonzentration gibt die Fläche unter dem Resonanzsignal. Jedoch gehen noch eine Reihe weiterer Parameter ein: Güte und Resonanzfrequenz des Resonators, Belastung der Mikrowellendiode und Abgleich der Mikrowellenapparatur. Eine Bestimmung der Empfindlichkeit der Apparatur

durch Austausch der zu messenden Substanz gegen eine Eichsubstanz führt daher nicht zum Ziel. Vielmehr muß die Empfindlichkeit bei Belastung durch die zu messende Probe bestimmt werden.

Bei einer bisher bekannten Methode¹ wird die Empfindlichkeit der unbelasteten Apparatur festgestellt und durch Messung von Proben verschiedener Masse mit anschließender Extrapolation der erhaltenen Werte auf sehr kleine Masse die unbekannte Spinzahl ermittelt. Leider wird aber bei kleinen Spinzahlen die Meßgenauigkeit kleiner. In einem anderen Verfahren² wird die Empfindlichkeit der Apparatur durch gleichzeitiges Registrieren des Spektrums der Meßprobe und der Eichprobe bestimmt. Um die Resonanzabsorption der beiden Proben zu trennen, wird das Magnetfeld am Ort der Vergleichsprobe durch Eisenscheiben etwas verändert.

Zur Untersuchung umfangreichen biologischen Materials ergab sich für uns die Notwendigkeit einer

¹ A. EHRENBURG u. L. EHRENBURG, Ark. Fysik 14, 133 [1958].

² W. KÖHNLEIN u. A. MÜLLER, Z. Naturforsch. 15 b, 138 [1960].