

Polarisationsmessungen am Absorptionsspektrum des Methylenblaus

Von JULIUS KERN und FRIEDRICH DÖRR

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. 16 a, 363—366 [1961]; eingegangen am 25. Januar 1961)

Das Absorptionsspektrum des Methylenblaus wurde mit Hilfe der Tieftemperaturspektroskopie und der Folienmethode auf Anzahl, Lage und Polarisationsrichtung der Elektronenbanden untersucht. Von den neun mit Sicherheit aufgefundenen Absorptionen besitzen sechs vermutlich ein in der langen Achse des Moleküls liegendes Übergangsmoment, zwei sind senkrecht dazu polarisiert, während die Oszillatorenlage der kurzwelligsten Bande nicht mehr bestimmt werden konnte. Die Ergebnisse machen wahrscheinlich, daß das Spektrum des Methylenblaus aus zwei RYDBERG-Serien und einer Anzahl Teilchromophor-Absorptionen aufgebaut ist. In diesem Zusammenhang wird auf die Möglichkeit einer serienartigen Bandenanordnung in den Spektren weiterer Farbstoffe, insbesondere der Carotinoide, hingewiesen.

Neben den die Absorption charakterisierenden skalaren Größen, wie Anregungsenergie und Oszillatorenstärke, gewinnt für die Untersuchung der

Lichtanregung von Molekülen eine solche vektorieller Art, nämlich die Lage des Übergangsmomentes in der Molekel, zunehmend an Bedeutung¹. Besonders einfach gestaltet sich die Bestimmung dieser Eigenschaft dann, wenn es gelingt, die zu untersuchende Verbindung orientiert auf einen lichtdurchlässigen Träger aufzubringen. Mißt man an einem derartigen Präparat das Absorptionsspektrum mit polarisiertem Licht, so sind je nach Polarisationsrichtung deutliche Unterschiede in den Extinktionen der einzelnen Banden zu beobachten.

Beim Methylenblau gelingt die Ausrichtung der Moleküle durch Anfärben von Polyvinylalkohol-Folien und anschließendes Strecken derselben. Abb. 1, Kurve B, zeigt das Ergebnis der Absorptionsmessung an einem solchen angefärbten Kunststoff-Film für polarisiertes Meßlicht, dessen elektrischer Vektor parallel (gestrichelt) bzw. senkrecht (gepunktet) zur Reckrichtung schwingt. In Kurve A ist das daraus errechnete dichroitische Verhältnis der Extinktion $D(\nu) = (E_{\parallel} - E_{\perp}) / (E_{\parallel} + E_{\perp})$ mit den Grenzen $-1 \leq D \leq +1$ eingetragen. Die Meßkurven C und D geben das Absorptionsspektrum in alkoholischer Lösung bei -180° bzw. $+20^{\circ}\text{C}$ wieder. Durch die verschiedenen Eigenschaften der Lösungsmittel erscheinen die Banden in den einzelnen Spektren etwas gegeneinander verschoben.

Wie man den Meßkurven entnimmt, zeigt die im sichtbaren Spektralbereich liegende Bande I ein Maximum der Extinktion für Licht, das in der Reckrichtung der Trägerfolie polarisiert ist. Wir haben nun Grund zu der Annahme, daß in nahezu allen

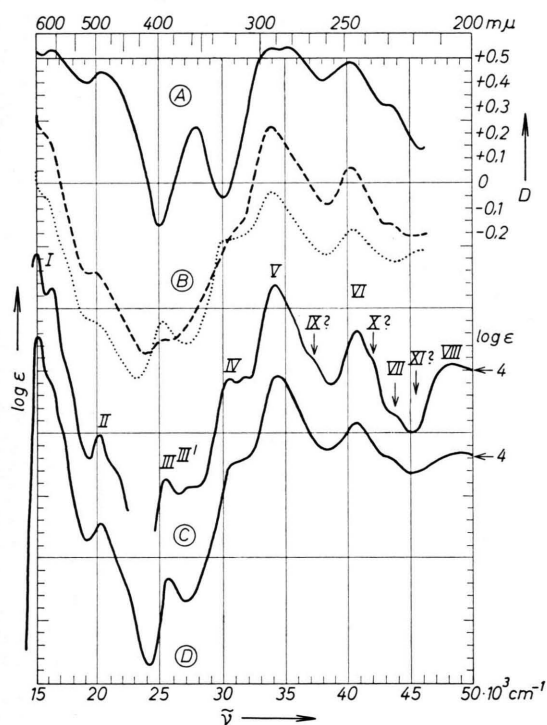


Abb. 1. Absorptions- und Polarisationspektren des Methylenblau-Kations. In der Reihenfolge von oben nach unten: A. Verlauf des dichroitischen Verhältnisses, berechnet aus B. Absorption von parallel (gestrichelt) und senkrecht (gepunktet) zur Reckrichtung polarisiertem Licht durch den auf gerecktem Polyvinylalkohol ausgerichteten Farbstoff. C und D: Absorptionsspektren in alkoholischer Lösung ($c=10^{-5}$ molar) bei -180° bzw. $+20^{\circ}\text{C}$.

¹ F. FEOFLOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, Physik. Serie 13 [1949]. — G. SCHEIBE, Z. Naturforschg. 9b, 85 [1954]. — F. DÖRR u. M. HELD, Z. angew. Chem. 72, 287 [1960]. —

Siehe auch: H. ZIMMERMANN u. N. JOOP, Z. Elektrochem. 64, 1215, 1219 [1960]; 65, 61, 66 [1961].



Fällen die adsorbierten Moleküle mit ihrer Längsachse vornehmlich in die Reckrichtung der Folie zu liegen kommen. Bei Cyaninfarbstoffen zum Beispiel, deren erste Bande in der Reckrichtung polarisiert ist, weiß man aus der Abhängigkeit der Absorptionslage dieser Bande von der Kettenlänge, daß sie einem Oszillator in der Längsachse entspricht². An einfacheren Verbindungen läßt sich die Lage der Moleküle in der Folie manchmal direkt durch Ultrarot-Messungen mit polarisiertem Licht ermitteln³. Auch hier findet man obige Annahme bestätigt. Somit wird auch beim Methylenblau der Oszillator der ersten Bande in Richtung der langen Hauptachse der Molekel (siehe Abb. 2) orientiert sein. Ein gleichgerichtetes Moment zeigen die der

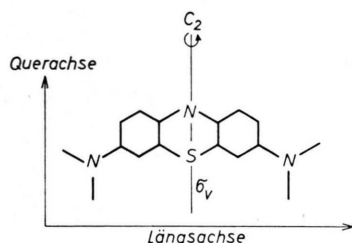


Abb. 2. Molekulares Bezugssystem des Methylenblau-Kations.

Bande I kurzweilig aufsitzende Schulter II sowie die Absorptionen V, VI und auch noch die Inflexion VII, die durch deutlich positive Verläufe in den Kurven A und B als parallel polarisiert ausgewiesen wird. Demgegenüber sind die Banden III und IV senkrecht zur Reckrichtung polarisiert und gehören wohl solchen Übergängen zu, die ein in Richtung der Querachse des Moleküls in der Molekülebene liegendes Moment besitzen. Zwischen den Banden III und IV muß noch eine weitere, aber längspolarisierte Absorption III' verborgen sein, wie das deutliche Maximum des dichroitischen Verhältnisses an dieser Stelle anzeigt. Ähnliche Hinweise auf versteckte Banden ergeben sich aus dem Minimum dieses Verhältnisses zwischen den Banden V und VI sowie aus der negativen Inflexion zwischen VI und VII und dem kurzweilig von Bande VII sich abzeichnendem Minimum. Zusammen mit den schwach ausgeprägten Inflexionen IX und X im Absorptionsspektrum C könnte dies auf hier liegende querpolarisierte Ab-

sorptionen hindeuten. Allerdings muß bemerkt werden, daß die beschriebenen Effekte nicht ausreichen, um die Existenz der vermuteten Banden IX, X und XI sicher zu beweisen. Jedoch kann auch aus dem bei etwa 42 000 cm⁻¹ beginnenden Abfall des dichroitischen Verhältnisses auf eine oder mehrere hier befindliche querpolarisierte Absorptionen geschlossen werden. Zudem erscheint es auf Grund der weiter unten beschriebenen Zusammenhänge möglich, daß in diesem Bereich Längs- und Querbanden stark gehäuft auftreten. Die Polarisation der an der Grenze des Meßbereichs liegenden Bande VIII ließ sich wegen der hier stark einsetzenden Eigenabsorption des Polyvinylalkohol-Trägers nicht mehr ermitteln.

Bemerkenswert ist die energetische Lage der längspolarisierten Absorptionen I, V, VI und VII. Diese Banden rücken zu kurzen Wellen hin deutlich zusammen, wobei im gleichen Sinne die Oszillatorenstärke (Intensität) zurückgeht. Ein ähnliches Verhalten bezüglich der Linienabstände und Intensitäten ist von den atomaren RYDBERG-Serien bekannt. Wir haben aus diesem Grunde untersucht, inwieweit sich die betrachteten Farbstoffbanden in eine derartige Serie, die allgemein durch eine Formel der Art

$$\tilde{\nu} = I - R/(n + b)^2 \text{ cm}^{-1}$$

beschrieben werden kann, einordnen lassen.

Als Ergebnis ist aus Abb. 3 abzulesen, daß mit einem Korrekturglied $b = -0,18$ und einer (vorläufig formalen) Ionisierungsenergie $I = 48\,250 \text{ cm}^{-1}$ die beobachteten Bandenlagen und Abstände gut wiedergegeben werden⁴. Wir ziehen daraus den Schluß, daß die Absorptionslagen dieser Banden mit Hilfe einer Serienformel

$$\tilde{\nu} = 48\,250 - 109\,737/(n - 0,18)^2 \text{ cm}^{-1},$$

$$(n = 2, 3, 4, 5 \dots),$$

darzustellen sind. Zur Aufstellung der Formel, d. h. zur Ermittlung von I und b , genügt die Kenntnis der Anregungsenergien der Banden I und V. Die übrigen beobachteten Banden fügen sich dann sehr gut in die Serie und rechtfertigen damit die Serienformel.

Sind die Übergänge dieser Serie in der langen Molekülachse polarisiert, wie es oben angenommen

² G. SCHEIBE, J. KERN u. F. DÖRR, Z. Elektrochem. **63**, 117 [1959].

³ J. KERN, in Vorbereitung.

⁴ Es ist hier zu bemerken, daß experimentell nur die Lage der Absorptionsmaxima festzulegen ist. Diese können durch

Überlagerungen und ähnliche Effekte u. U. um eine Kleinigkeit gegenüber der tatsächlich aufzuwendenden Anregungsenergie verschoben sein. Für die Serienformeln ist die konventionelle Zählung von n zugrunde gelegt. Der Grundzustand erhält hierbei die Hauptquantenzahl $n=1$.

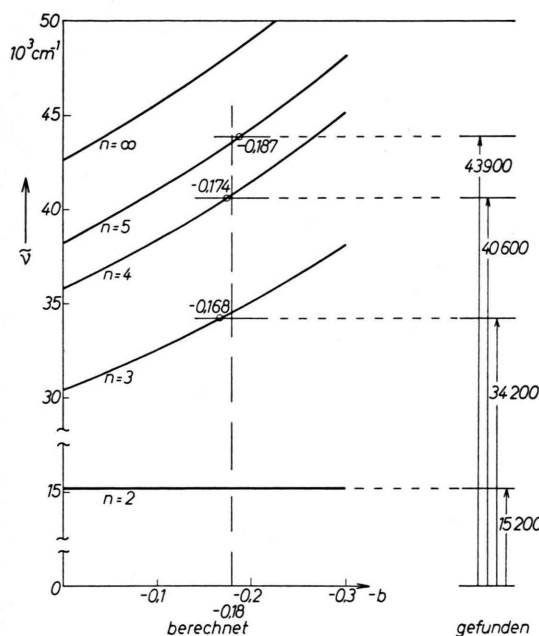


Abb. 3. Anregungsenergien der „B-RYDBERG-Banden“. Links: Berechnet für $0 > b > -0,3$; rechts: Experimentell beobachtete Bandenmaxima.

wurde, so kommen den angeregten Zuständen auf Grund der durch die Symmetrie der Molekel (C_{2v}) festgelegten Auswahlregeln solche Wellenfunktionen zu, die in bezug auf Spiegelung an der Spiegelebene σ_v (Abb. 2) antisymmetrisches Verhalten zeigen (B-Zustände). Ein zusätzlicher Hinweis auf die serienartige Folge der Absorptionsbanden ergibt sich durch Einbeziehung des Grundzustandes in die obige Betrachtung. Da der Grundzustand nichtradikalischer Molekeln eine totalsymmetrische Eigenfunktion besitzt, kann er nicht der antisymmetrischen Serie zugehören. Wir versuchten deshalb, ihn als Grundterm einer totalsymmetrischen Termfolge (A-Serie) einzuordnen. Die Übergänge innerhalb einer solchen sind in der Querachse der Molekel polarisiert. Aus der Lage des Grundzustandes zur Ionisierung ($-48\,250\text{ cm}^{-1}$ nach obigem) ergibt sich über den Ansatz $48\,250 = 109\,737/(1+a)^2$ ein Korrekturglied $a = +0,51$ und die Serienformel für die A-Serie:

$$\tilde{\nu} = 48\,250 - 109\,737/(n + 0,51)^2\text{ cm}^{-1}, \quad n = 2, \dots$$

Eine erste Absorption würde dann bei

$$48\,250 (n=1) - 17\,500 (n=2) = 30\,750\text{ cm}^{-1}$$

zu beobachten sein. In der Tat findet sich an dieser Stelle des Spektrums bei $30\,500$ bis $31\,000\text{ cm}^{-1}$ das Maximum einer entsprechenden querpolarisierten Absorption, nämlich der weiter oben beschriebenen Bande IV.

Die Existenz von RYDBERG-Serien-artigen Bandenfolgen im Absorptionsspektrum komplizierter Moleküle scheint uns nur dann deutbar zu sein, wenn in die Eigenfunktionen neben den in der einfachen HÜCKELschen Molekülbahnmethode benützten auch Linearkombinationen (geeigneter Symmetrie) von höheren Atomzuständen hereingenommen werden^{5, 6}.

Die Erklärung speziell der Banden II, III, III' und VIII ist jedoch unseres Erachtens nicht unbedingt an die Einführung solcher höheren Funktionen gebunden. Es handelt sich hier wohl um Übergänge, bei denen sich die Ladungsverteilung vorwiegend in begrenzten Teilbereichen der Molekel ändert, z. B. in den beiden äußeren Benzolringen (Banden III, III' und VIII). Wir konnten derartige Banden mit ähnlichen Absorptionslagen und Extinktionswerten bei zahlreichen anderen Farbstoffen nachweisen und dort als Phenyl-Teilchromophor-Absorptionen charakterisieren. Im Termschema der Abb. 4 sind

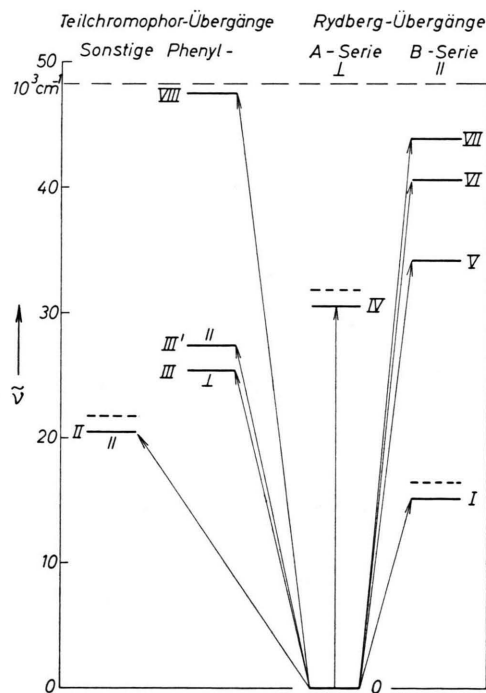


Abb. 4. Zusammenstellung der am Methylenblau aufgefundenen Elektronenübergänge. Linke Hälfte: Teilchromophor-, rechte Hälfte: RYDBERG-Übergänge. Wo beobachtbar, sind die 0-1-Schwingungsübergänge gestrichelt eingezeichnet.

⁵ H. HARTMANN, Z. Naturforsch. 15 a, 993 [1960].

⁶ E. RUCH, Diskussionsbemerkung (s. Anm. 2) sowie Z. Naturforsch., in Vorbereitung.

alle der am Methylenblau in Absorption beobachteten Elektronenübergänge wiedergegeben.

Die mögliche Einordnung von Absorptionsbanden in Serien vom RYDBERG-Typ ist allem Anschein nach nicht auf das Spektrum des Methylenblaus beschränkt. Auch bei Acridinfarbstoffen und Polymethinen² lassen sich in manchen Fällen derartige Serien auffinden. Außerdem erlaubt eine ähnliche Betrachtungsweise wie sie beim Methylenblau benutzt wurde, die Lage von *cis*-Banden in Polyenspektren abzuschätzen. Wenn man versuchsweise z. B. beim α -Carotin⁷ aus der Differenz der ersten und zweiten Längsabsorption (ca. 16 000 cm⁻¹) eine Serienformel

$$\tilde{\nu} = 49\,600 - 109\,737/(n - 0,04)^2 \text{ cm}^{-1}$$

aufstellt, die allerdings nicht durch weitere Banden gestützt ist, so kann man mit dem so gewonnenen

Wert von $I = 49\,600 \text{ cm}^{-1}$ eine neue, den Grundzustand enthaltende Serie

$$\tilde{\nu} = 49\,600 - 109\,737/(n + 0,49)^2 \text{ cm}^{-1}$$

erhalten, deren erster, (A \rightarrow A)-Übergang bei 31 900 cm⁻¹ liegen sollte. Die experimentell festgestellte *cis*-Bande besitzt in Übereinstimmung damit ein Maximum bei 7 30 500 cm⁻¹ und ist, da die Polarisation der Banden nicht sehr von der des β -Carotins⁸ abweichen dürfte, in der *trans*-Konfiguration verboten, bei der *meso-cis*-Form erlaubt und querpolarisiert. Ganz ähnlich läßt sich das β -Carotin selbst behandeln.

Alle diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit allgemeinen Überlegungen, die SCHEIBE über derartige RYDBERG-Serien angestellt hat⁹.

Der eine von uns (J. K.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

⁷ L. ZECHMEISTER u. A. POLGAR, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 137 [1944].

⁸ R. ECKERT u. H. KUHN, Z. Elektrochem. **64**, 356 [1960].

⁹ G. SCHEIBE, D. BRÜCK u. F. DÖRR, Chem. Ber. **85**, 867 [1952]. — G. SCHEIBE, Chimia **15**, 10 [1961].

Elektrostatische Molekülmodelle zum Kerr-Effekt unpolarer Flüssigkeiten

Von REINHARD KÜSTER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz
(Z. Naturforschg. **16 a**, 366—374 [1961]; eingegangen am 19. Januar 1961)

Überträgt man die Modellvorstellungen des ONSAGERSchen Feldansatzes auf den KERR-Effekt, so werden Annahmen über den Zusammenhang von molekularer Anisotropie und Molekülstruktur notwendig. Das im Rahmen einer elektrostatischen Theorie allgemeinste Modell betrachtet ein Molekülellipsoid aus anisotrop polarisierbarer Materie, deren mittlere DK größer als die der reinen Flüssigkeit sein kann. Es lassen sich zwei spezielle Modelle mit je einem freien Parameter herleiten. Dieser Parameter ist in dem einen Fall die DK der als isotrop betrachteten Molekülmaterie, durch die die wahre Raumbeanspruchung der Moleküle in der Flüssigkeit beschrieben wird; im anderen Modell ist der Parameter ein Maß für die Anisotropie der Molekülsubstanz. Beide Modelle werden an unpolaren Flüssigkeiten geprüft, mit dem Ergebnis, daß sie in vielen Fällen zu zutreffenden Aussagen über die Molekülstruktur führen. Außerdem werden neue Messungen des KERR-Effektes von Mischungen unpolarer Substanzen mitgeteilt, die zeigen, daß sich die Modelle gerade dort besonders gut bewähren.

Ähnlich wie bei der Berechnung des molekularen Dipolmoments oder der Polarisierbarkeit aus den dielektrischen Meßdaten einer Flüssigkeit stößt man auch bei der Herleitung der Gleichungen des KERR-Effektes auf die Frage nach dem am Molekül angreifenden, dem sogenannten inneren Feld, das infolge elektrostatischer Wechselwirkung vom außen anliegenden makroskopischen Feld verschieden ist. Das LORENTZ-Feld ist ein bei Flüssigkeiten sicher unzulänglicher Ansatz, da es nur einen räumlichen und zeitlichen Mittelwert darstellt. Speziell beim KERR-

Effekt werden die aus diesem Ansatz berechneten molekularen KERR-Konstanten (MK) stets zu klein.

Eine strenge Theorie, die die Wechselwirkung mit den Methoden der statistischen Mechanik erfaßt, ist für eine praktische Auswertung von Messungen wohl kaum verwendbar, zumindest, solange genauere Kenntnisse über die Verteilungsfunktion der Moleküle in der Flüssigkeit noch ausstehen.

ONSAGER konnte am Beispiel der Berechnung des Dipolmoments aus DK und Brechungsindex zeigen, wie man durch eine sehr einfache Modellvorstellung