

Für die Fluoreszenzspektren wurde eine bereits früher beschriebene Apparatur benutzt¹⁷, die in der üblichen 45°-Anordnung arbeitet. Die Apparatur wurde im Bereich von 19 000 bis 30 500 cm⁻¹ mit Hilfe des von LIPPERT¹⁸ normierten Fluoreszenzspektrums des β-Naphthols in Standardacetatlösung geeicht.. In den Abb. 4 und 5 wurden die auf eins normierten relativen Energienheiten im logarithmischen Maßstab dargestellt.

Auf die Darstellung der Substanzen wurde im Rahmen einer anderen Arbeit bereits hingewiesen¹⁹.

Dem Institutedirektor, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. R. SUHRMANN, danke ich für das Interesse an diesen Untersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie möchte ich für die Unterstützung dieser Arbeit danken. Herrn Dipl.-Chem. F. BAUCKE danke ich für die sorgfältige Ausführung der Absorptionsmessungen.

¹⁷ H.-H. PERKAMPUS, Z. phys. Chem., N.F. **24**, 1 [1960].
¹⁸ E. LIPPERT, N. NÄGELE, I. SEIBOLD-BLANKENSTEIN, H. STAIGER u. W. VOSS, Z. analyt. Chem. **170**, 1 [1959].

¹⁹ Vgl. Anm. ¹ sowie A. RODERS, Diplomarbeit Hannover 1959; J. C. E. SIMPSON ⁴.

Zur Theorie des Einflusses von Lösungsmitteln auf die Elektronenspektren der Moleküle

Von L. BILOT und A. KAWSKI

Aus dem Physikalischen Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk (Polen) *

(Z. Naturforsch. **17 a**, 621–627 [1962]; eingegangen am 19. April 1962)

Auf Grund der quantenmechanischen Störungsrechnung und des ONSAGER-Modells für flüssige Medien wird eine Gleichung abgeleitet, die den elektrostatischen Beitrag zur Verschiebung der 0–0-Banden im Absorptions- und Emissionsspektrum des Moleküls mit dem Brechungsindex und mit der Dielektrizitätskonstante der Lösung verbindet. Die Gleichung ermöglicht unter gewissen Voraussetzungen die Bestimmung des Dipolmomentes des ersten angeregten Singulettzustandes der fluoreszierenden Moleküle. Im Sonderfall, wenn die Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls zu vernachlässigen ist, erhält man die von LIPPERT hergeleitete Formel. Die mit der von uns erhaltenen Gleichung aus den Messungen von LIPPERT bestimmten Dipolmomente liegen denen von CZEKALLA bedeutend näher.

Der Lösungsmitteleinfluß auf die Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurde in vielen Arbeiten^{1–9} behandelt.

Den ersten Vorschlag einer qualitativen Erklärung der Verschiebung von Absorptions- und Fluoreszenzbanden gab JABŁOŃSKI¹, indem er den Begriff des Fluoreszenzzentrums einführt und dieses für die Absorption und Fluoreszenz der Farbstoffmoleküle in der Lösung verantwortlich machte. Die potentielle Energie des Fluoreszenzzentrums hängt sowohl von der Konfiguration der gelösten und der Lösungsmittelmoleküle als auch vom Anregungszustand des Zentrums ab. Den Elektronenzuständen – dem Grund- und Anregungszustand – entsprechen ver-

schiedene Gleichgewichtskonfigurationen der umgebenden Moleküle. Mit diesen Konfigurationen sind verschiedene Werte der Wechselwirkungsenergie verbunden. Die Absorption erfolgt aus einem dem Grundzustand des gelösten Moleküls entsprechenden Gleichgewichtszustand und führt das System in den FRANCK–CONDON-Anregungszustand. Die Reorientierungsgeschwindigkeit der Lösungsmittelmoleküle ist im allgemeinen so groß, daß die Fluoreszenz aus dem dem angeregten Molekül entsprechenden Gleichgewichtszustand erfolgt und das System zum FRANCK–CONDON-Grundzustand führt.

Ein wesentlicher Fortschritt in der quantitativen Erklärung der 0–0-Banden-Verschiebung für Mo-

* Katedra Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk-Wrzeszcz.

¹ A. JABLONSKI, Z. Phys. **73**, 460 [1931].

² TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **54**, 571 [1939].

³ N. S. BAYLISS, J. Chem. Phys. **18**, 292 [1950].

⁴ Y. OOSHIKA, J. Phys. Soc., Japan **9**, 594 [1954].

⁵ E. LIPPERT, Z. Naturforsch. **10 a**, 541 [1955].

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

⁷ N. MATAGA, Y. KAIFU u. M. KOIZUMI, Bull. Chem. Soc., Japan **29**, 465 [1956].

⁸ E. G. MCRAE, J. Phys. Chem. **61**, 562 [1957].

⁹ N. G. BACHSCHIEW, Opt. i Spektr. **10**, 717 [1961].



leküle in Lösungsmitteln wurde in den letzten Jahren mit Hilfe des statistischen, für Flüssigkeiten bearbeiteten ONSAGER-Modells¹⁰ erreicht.

Die wohlbekannte allgemeine Rotverschiebung, die in jedem Lösungsspektrum vorhanden ist, hat BAYLISS³ untersucht. Für das unpolare gelöste Molekül ist diese dem Wert $(n^2 - 1)/(2 n^2 + 1)$ proportional (n ist hier der Brechungsindex der Lösung für sichtbare Frequenzen). Für die allgemeine Rotverschiebung sind nach OOSHIKA⁴ und McRAE⁸ die Dispersions-Wechselwirkungen verantwortlich. Wenn das gelöste Molekül ein elektrisches Moment besitzt, findet eine zusätzliche Verschiebung statt, wobei diese sowohl rot als auch blau sein kann^{6, 11}. Sie wird durch die weitreichenden elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erklärt.

Andere Wechselwirkungen, die den Charakter der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen nicht tragen, können beim Verwenden des ONSAGER-Modells nicht in Betracht gezogen werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die 0-0-Banden-Verschiebungen, die durch elektrostatische Wechselwirkungen verursacht sind, diskutiert. Auf Grund des ONSAGER-Modells für flüssige Medien wird eine Gleichung abgeleitet, die den elektrostatischen Beitrag zur Verschiebung der 0-0-Banden im Absorptions- und Emissionsspektrum mit dem Brechungsindex n und der Dielektrizitätskonstante ϵ der Lösung verbindet. Die Gleichung ermöglicht die Bestimmung des Dipolmomentes des ersten angeregten Singulettzustandes der fluoreszierenden Moleküle, wenn die Polarisierbarkeit bekannt ist.

1. Theorie

In der konsequenten quantenmechanischen Theorie der Lösungsspektren sollte man das gelöste Molekül und die es umgebenden Lösungsmittelmoleküle als ein System betrachten. So eine Theorie existiert nicht⁶. Deswegen wird ein sehr vereinfachtes Lösungsmodell verwendet. In diesem Modell wird das Lösungsmittel als ein stetiges Medium betrachtet, welches die Dielektrizitätskonstante ϵ und den Brechungsindex n besitzt. In Übereinstimmung mit der ONSAGERSchen Theorie tritt das mit einem elektrischen Dipolmoment behaftete Molekül durch das Lösungsmittel in Wechselwirkung mit sich selbst, wobei das wirkende Feld das Reaktionsfeld des Lö-

sungsmittels auf das im Inneren eines sphärischen Hohlräumes untergebrachte Dipolmoment ist. In der ONSAGERSchen Theorie werden folgende Annahmen gemacht:

- a) das Molekül besetzt ein sphärisches Volumen vom Radius a , in dessen Zentrum sich ein punktförmiger Dipol befindet,
- b) die Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls und der Lösungsmittelmoleküle ist isotrop.

Die erste Voraussetzung besagt, daß die Entfernung der Schwerpunkte der positiven und negativen Ladung sehr klein gegen die Moleküldimensionen ist.

Die Behandlungsmethode besteht in der Verwendung der quantenmechanischen Störungsrechnung zweiter Ordnung zum Berechnen der Elektronen-Energieterme des gelösten Moleküls. Für ein Molekül in der Lösung müssen zwei Arten von Energieniveaus eingeführt werden: das Gleichgewichts- und das FRANCK-CONDON-Niveau¹. Im Gleichgewichtszustand haben die Lösungsmittelmoleküle bestimmte Lagen und Orientierungen. Wenn man die verhältnismäßig großen Geschwindigkeiten der Elektronensprünge beachtet, dann sind gleiche Lagen und Orientierungen für den Grund- und Anregungszustand des gelösten Moleküls anzunehmen. Die Dauer der Absorptions- und Fluoreszenzprozesse liegt bei 10^{-15} sec, die Relaxationszeiten für die Dipolorientierung im Lösungsmittel liegen zwischen 10^{-12} und 10^{-10} sec und die mittlere Lebensdauer des gelösten Moleküls im Anregungszustand hat im allgemeinen die Größenordnung von 10^{-9} sec. Also bleibt der Orientierungszustand des Systems während eines Übergangs praktisch unverändert. Die Absorption führt das System aus dem Grund-Gleichgewichtszustand zum FRANCK-CONDON-Anregungszustand. Während sich das Molekül im Anregungszustand befindet, werden die Lösungsmittelmoleküle reorientiert. Wenn die mittlere Lebensdauer des Moleküls im Anregungszustand die Relaxationszeit des Lösungsmittelmoleküls bedeutend überschreitet, dann erfolgt die Fluoreszenz praktisch aus dem angeregten Gleichgewichtszustand und führt zum FRANCK-CONDON-Grundzustand.

Der HAMILTON-Operator wird in folgender Form angesetzt:

$$H = H_0 - \mathbf{M} \cdot \mathbf{E}, \quad (1)$$

wobei H_0 den HAMILTON-Operator für das Molekül

¹⁰ L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

¹¹ N. S. BAYLISS u. E. G. McRAE, J. Phys. Chem. **58**, 1002 [1954].

im Vakuum, und $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}$ die Energie der Wechselwirkung zwischen dem Dipolmoment des gelösten Moleküls und dem Reaktionsfeld des Lösungsmittels bedeuten. Wir nehmen an, daß die Wechselwirkung die Lage der Kerne im Molekül nicht ändert und daß man sie als Störung betrachten kann.

Die Matrixelemente des HAMILTON-Operators werden in der Form

$$(m | H | k) = W_k^0 \delta_{mk} - (m | \mathbf{M} | k) \mathbf{E} \quad (2)$$

dargestellt, wobei die Annahme gemacht wurde, daß die Gas-Elektronen-Wellenfunktionen ψ_m des gelösten Moleküls orthogonal und normiert sind. Außerdem wurde die Bezeichnung $(m | H^0 | m) = W_m^0$ eingeführt.

In unseren Betrachtungen beschränken wir uns auf die nichtentarteten Zustände des gelösten Moleküls. Dann ist die Energie des Zustandes ψ_m in Übereinstimmung mit der zweiten Ordnung der Störungsrechnung gegeben durch

$$W_m = W_m^0 - (m | \mathbf{M} | m) \mathbf{E}_m - \sum_{k \neq m} \frac{|(k | \mathbf{M} | m)|^2 E_m^2 \cos^2 \Theta_{km}}{W_k^0 - W_m^0} + \dots, \quad (3)$$

worin Θ_{km} der Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment und dem äußeren elektrischen Feld ist. Der Ausdruck (3) bedeutet nicht den gesamten Energieabfall des Zustandes ψ_m , sondern nur den Teil, für den der STARK-Effekt verantwortlich ist. Im Ausdruck (3) tritt nicht der Dispersionsanteil auf, weil das Lösungsmittel als ein stetiges Medium betrachtet wird. Für ein optisch isotropes Molekül ist der Wert $\cos^2 \Theta_{km}$, über alle Zustände $k \neq m$ gemittelt, gleich 1/3. Folglich kann der Ausdruck (3) in der Form

$$W_m = W_m^0 - (m | \mathbf{M} | m) \mathbf{E}_m - \frac{1}{2} (m | \alpha | m) E_m^2 + \dots \quad (4)$$

dargestellt werden, wobei

$$(m | \alpha | m) = \frac{2}{3} \sum_{k \neq m} \frac{|(k | \mathbf{M} | m)|^2}{W_k^0 - W_m^0} \quad (5)$$

die statische Elektronenpolarisierbarkeit des gelösten Moleküls im Zustand ψ_m bedeutet. Für ein isotropes Molekül ist die Polarisierbarkeit eine reelle Zahl.

Im Gleichgewichtszustand sind das Moleküldipolmoment $(m | \mathbf{M} | m)$ und das Reaktionsfeld \mathbf{E}_m par-

allel. Das gesamte Dipolmoment des gelösten Moleküls im Gleichgewichtszustand, als die Summe des konstanten und des induzierten Momentes, wird durch die Formel

$$(m | M^G | m) = - \frac{\partial W_m}{\partial E_m} = (m | M | m) + (m | \alpha | m) E_m \quad (6)$$

dargestellt.

Das auf ein gelöstes Moleköl wirkende Feld ist nach der ONSAGERSchen Theorie¹⁰ das Feld der Reaktion auf einen punktförmigen Dipol, welcher sich in der Mitte eines sphärischen Hohlraumes im homogenen Dielektrikum befindet. So gilt also

$$\mathbf{E}_m = f_m(\varepsilon) \cdot (m | \mathbf{M}^G | m), \quad f_m(\varepsilon) = \frac{2}{a_m^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \quad (7)$$

worin a_m den Molekülradius im Zustand ψ_m und ε die statische Dielektrizitätskonstante der Lösung bedeuten.

Wird (7) in (6) eingeführt, dann erhält man

$$(m | \mathbf{M}^G | m) = \frac{(m | \mathbf{M} | m)}{1 - (m | \alpha | m) f_m(\varepsilon)}. \quad (8)$$

Während des Elektronen-Überganges ändert sich das Moleküldipolmoment. Es wird allgemein angenommen, daß die Induktionspolarisation praktisch trägeheitslos ist^{6, 8}. Es ist also notwendig, das Reaktionsfeld (7) in den Orientierungs- und den Induktionsteil einzuteilen.

Das aus dem Beitrag der Induktionsdipole des Lösungsmittels zur statischen Lösungspolarisation entstehende Reaktionsfeld kann mit Hilfe einer Funktion des Brechungsindex, der bis zur Frequenz Null extrapoliert wurde, dargestellt werden. In Anwesenheit des orientierenden Reaktionsfeldes ist das induzierende Reaktionsfeld gleich

$$\mathbf{E}_{m(ind)} = f_m(n_0^2) (m | \mathbf{M}^G | m), \quad \text{wobei } f_m(n_0^2) = \frac{2}{a_m^3} \frac{n_0^2 - 1}{2n_0^2 + 1} \quad (9)$$

ist, und n_0 den Lösungs-Brechungsindex bei der Frequenz Null bedeutet. Das orientierende Reaktionsfeld als Differenz zwischen (7) und (9) kann in der Form

$$\mathbf{E}_{m(or)} = [f_m(\varepsilon) - f_m(n_0^2)] (m | \mathbf{M}^G | m) \quad (10)$$

dargestellt werden.

In Übereinstimmung mit den früher gemachten Voraussetzungen hinsichtlich des Verhaltens beider Reaktionsfeldteile während des Übergangs vom Zustand ψ_m zum Zustand ψ_k wird das Dipolmoment im FRANCK-CONDON-Zustand wie folgt gegeben:

$$(k | \mathbf{M}^F | k) = (k | \mathbf{M} | k) + (k | \alpha | k) [(f_m(\varepsilon) - f_m(n_0^2)) (m | \mathbf{M}^G | m) + f_k(n_0^2) (k | \mathbf{M}^F | k)]. \quad (11)$$

Die beiden Glieder in der eckigen Klammer stellen das Orientationsreaktionsfeld für den Ausgangszustand und das Induktionsreaktionsfeld im FRANCK–CONDON-Zustand dar.

Setzt man (8) in (11) ein, so bekommt man

$$(k | \mathbf{M}^F | k) = \frac{1}{1 - (k | \alpha | k) f_k(n_0^2)} \left[(k | \mathbf{M} | k) + (k | \alpha | k) \frac{f_m(\varepsilon) - f_m(n_0^2)}{1 - (m | \alpha | m) f_m(\varepsilon)} \cdot (m | \mathbf{M} | m) \right]. \quad (12)$$

Es kann leicht nachgeprüft werden, daß der Ausdruck (12) für $\varepsilon = n_0^2$ in (8) übergeht, d. h. wenn man es mit einem unpolaren Lösungsmittel zu tun hat oder wenn das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls in beiden Zuständen gleich sind.

Das Induktionsfeld im FRANCK–CONDON-Zustand $\mathbf{E}_{k(ind)} = f_k(n_0^2) (k | \mathbf{M}^F | k)$ ist hinsichtlich (12) gleich

$$\mathbf{E}_{k(ind)}^F = \frac{f_k(n_0^2)}{1 - (k | \alpha | k) f_k(n_0^2)} \left[(k | \mathbf{M} | k) + (k | \alpha | k) \frac{f_m(\varepsilon) - f_m(n_0^2)}{1 - (m | \alpha | m) f_m(\varepsilon)} (m | \mathbf{M} | m) \right]. \quad (13)$$

Die Ausdrücke (4), (9), (10) und (13) ermöglichen die Herleitung der Formeln, welche die durch den STARK-Effekt verursachten Verschiebungen der Absorptions- und Fluoreszenzbanden für 0–0-Übergänge angeben. Um Formeln zu erhalten, die den Vergleich mit dem Experiment erleichtern, führen wir einige vereinfachende Annahmen ein. Für Zustände, zwischen denen die Elektronenübergänge erfolgen, werden wir die mittlere Polarisierbarkeit verwenden¹². Außerdem setzen wir voraus, daß die Molekülradien in beiden Zuständen die gleichen sind.

Für die Energie des Grundzustandes erhalten wir aus (4) nach Berücksichtigung von (8), (9) und (10) den Ausdruck

$$\begin{aligned} W_g &= W_g^0 - \mathbf{M}_g (\mathbf{E}_{g(ind)} + \mathbf{E}_{g(or)}) - \frac{1}{2} \alpha (\mathbf{E}_{g(ind)} + \mathbf{E}_{g(or)})^2 + \dots ; \\ \mathbf{E}_{g(ind)} &= \mathbf{M}_g \frac{f(n_0^2)}{1 - \alpha f(\varepsilon)} ; \quad \mathbf{E}_{g(or)} = \mathbf{M}_g \frac{f(\varepsilon) - f(n_0^2)}{1 - \alpha f(\varepsilon)}, \end{aligned} \quad (14)$$

wobei \mathbf{M}_g das Moleküldipolmoment im Grundzustand und α die mittlere Polarisierbarkeit des Moleküls bedeuten.

Ähnlich erhalten wir aus (4), (8), (9) und (13) für den FRANCK–CONDON-Anregungszustand folgendes:

$$\begin{aligned} W_e^F &= W_e^0 - \mathbf{M}_e (\mathbf{E}_{e(ind)}^F + \mathbf{E}_{g(or)}) - \frac{1}{2} \alpha (\mathbf{E}_{e(ind)}^F + \mathbf{E}_{g(or)})^2 + \dots , \\ \mathbf{E}_{e(ind)}^F &= \frac{f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)} \left[\mathbf{M}_e + \alpha \frac{f(\varepsilon) - f(n_0^2)}{1 - \alpha f(\varepsilon)} \mathbf{M}_g \right], \end{aligned} \quad (15)$$

\mathbf{M}_e ist das Moleküldipolmoment im Anregungszustand.

Aus (14) und (15) geht für die Absorptionsbandenverschiebung folgendes hervor:

$$h c \Delta\nu_a = -\mathbf{M}_g (\mathbf{M}_e - \mathbf{M}_g) \frac{1}{1 - \alpha f(n_0^2)} \left[\frac{f(\varepsilon)}{1 - \alpha f(\varepsilon)} - \frac{f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)} \right] - \frac{M_e^2 - M_g^2}{2} \frac{2 - \alpha f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)} \frac{f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)}. \quad (16)$$

Die Energiedifferenzen sind hier in Wellenzahlen gegeben. Die Annahme, daß die Fluoreszenz aus dem angeregten Gleichgewichtszustand zum FRANCK–CONDON-Grundzustand erfolgt, führt nach ähnlichen Umformungen zu

$$h c \Delta\nu_f = -\mathbf{M}_e (\mathbf{M}_e - \mathbf{M}_g) \frac{1}{1 - \alpha f(n_0^2)} \left[\frac{f(\varepsilon)}{1 - \alpha f(\varepsilon)} - \frac{f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)} \right] - \frac{M_e^2 - M_g^2}{2} \frac{2 - \alpha f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)} \frac{f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)}. \quad (17)$$

Für die Verschiebungsdifferenz auf Grund (16) und (17) erhalten wir daraus

$$h c (\Delta\nu_a - \Delta\nu_f) = (\mathbf{M}_e - \mathbf{M}_g)^2 \left[\frac{f(\varepsilon)}{1 - \alpha f(\varepsilon)} - \frac{f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)} \right] + (\mathbf{M}_e - \mathbf{M}_g)^2 \frac{\alpha f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)} \left[\frac{f(\varepsilon)}{1 - \alpha f(\varepsilon)} - \frac{f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)} \right]. \quad (18)$$

¹² N. G. BACHSCHIEW, Opt. i Spektr. 6, 646 [1958].

Der erste Summand gibt den Anteil des linearen, der zweite dagegen den des quadratischen STARK-Effektes wieder.

Aus

$$\alpha/a^3 < 1 \quad \text{folgt} \quad [\alpha f(n_0^2)]/[1 - \alpha f(n_0^2)] \ll 1.$$

Der Anteil des quadratischen STARK-Effektes ist also bedeutend geringer als der des linearen Effektes.

Der Ausdruck (18) kann auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$h c (\Delta\nu_a - \Delta\nu_f) = (\mathbf{M}_e - \mathbf{M}_g)^2 \frac{1}{1 - \alpha f(n_0^2)} \left[\frac{f(\varepsilon)}{1 - \alpha f(\varepsilon)} - \frac{f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)} \right]. \quad (19)$$

2. Vergleich mit anderen Theorien

Gl. (19) in der deutlichen Form

$$h c (\Delta\nu_a - \Delta\nu_f) = \frac{2}{a^3} (\mathbf{M}_e - \mathbf{M}_g)^2 \cdot \frac{\left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n_0^2 - 1}{2n_0^2 + 1} \right)}{\left(1 - \frac{2\alpha}{a^3} \frac{n_0^2 - 1}{2n_0^2 + 1} \right)^2 \left(1 - \frac{2\alpha}{a^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right)} \quad (20)$$

kann mit der von LIPPERT⁶ hergeleiteten Formel

$$h c \Delta\nu_{0-0} = \frac{2}{a^3} (\mathbf{M}_e - \mathbf{M}_g)^2 \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n_0^2 - 1}{2n_0^2 + 1} \right) \quad (20 \text{ a})$$

leicht verglichen werden. $\Delta\nu_{0-0}$ bedeutet hier die Differenz der Wellenzahlen für 0–0-Übergänge bei Absorption und Emission. Bei der Annahme, daß die Polarisierbarkeit zu vernachlässigen ist, erhält man aus Gl. (20) die von LIPPERT⁶ hergeleitete Formel (20 a). In Hinblick auf den verhältnismäßig großen Wert von α/a^3 ($\alpha/a^3 \approx \frac{1}{2}$) ist die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls sehr wesentlich. In der Arbeit von McRAE⁸ wurde zwar auch die Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls berücksichtigt, so daß sich im Sonderfall $\alpha/a^3 = \frac{1}{2}$ die einzelnen Ausdrücke in den Gln. (16), (17) und (19) von den entsprechenden Ausdrücken in den McRAE-Formeln nur durch die vom Brechungsindex abhängigen Koeffizienten unterscheiden. Diese Koeffizienten sind durch die Berücksichtigung des quadratischen STARK-Effektes bedingt. In Anbetracht der anderen Aufteilung des Reaktionsfeldes, und zwar in den Orientierungs- und den Induktionsteil, ist die Übereinstimmung erstaunlich. Es scheint aber, daß die von McRAE verwendete Näherung $\alpha/a^3 = \frac{1}{2}$ für den Grundzustand die Anwendbarkeit der McRAE-Formel stark beschränkt.

3. Vergleich mit den Versuchsergebnissen

Die Gl. (20) kann zur Bestimmung des Dipolmomentes eines angeregten Moleküls dann dienen, wenn die restlichen, für das Molekül und das Lösungsmittel charakteristischen Größen bekannt sind. Die Meßmethoden zur Bestimmung der Dipolmomente für im Grundzustand befindliche Moleküle, sowie der Polarisierbarkeiten und Molekülradien sind im Handbuch der Physik¹³ zu finden. Eine spektroskopische Methode zum Messen der Dipolmomente angeregter Moleküle haben gleichzeitig MATAGA, KAIFU, KOIZUMI⁷ und LIPPERT^{5, 6} ausgearbeitet. CZEKALLA^{14–16} hat dagegen zwei elektrooptische Methoden der elektrischen Fluoreszenzpolarisation und des elektrischen Dichroismus entwickelt¹⁷.

Es wird nun versucht, Gl. (20) zur Bestimmung der Dipolmomente angeregter Moleküle für die folgenden Verbindungen zu verwenden:

- 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DNS)
- 4-Dimethylaminobenzal-4'-nitralin (DNN – a)
- 2-Amino-7-nitrofluoren (ANF)
- 4-Amino-4'-nitrodiphenyl (AND)
- Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol (TAH),

wobei die experimentellen Daten von LIPPERT⁶ sowie CZEKALLA und MEYER¹⁸ benutzt werden.

Da aus den Lösungsspektren bei Zimmertemperatur die 0–0-Übergänge nicht bestimmt werden können, sondern nur die Maximallagen der Absorptions(ν_a) und Fluoreszenzbanden (ν_f) festzustellen sind, wird die Annahme gemacht, daß $\Delta\nu_a - \Delta\nu_f$ sich von $\nu_a - \nu_f$ nur durch eine vom Lösungsmittel unabhängige Konstante unterscheidet, wobei diese Konstante die normale STOKESche Fluoreszenz-Rotverschiebung

¹³ W. F. BROWN, Dielectrics, Handb. d. Physik, herausgegeben von S. FLÜGGE, Bd. XVII, S. 1, Springer-Verlag, Berlin 1956.

¹⁴ J. CZEKALLA, Z. Elektrochem. **64**, 1221 [1960].

¹⁵ J. CZEKALLA, Chimia **15**, 26 [1961].

¹⁶ W. LIPTAY u. J. CZEKALLA, Z. Naturforschg. **15 a**, 1072 [1960].

¹⁷ Über Methoden zur Bestimmung der Dipolmomente angeregter Moleküle vgl. A. KAWSKI, Postępy Fizyki **12**, 699 [1961].

¹⁸ J. CZEKALLA u. K. O. MEYER, Z. Phys. Chem., N.F. **27**, 185 [1961].

darstellt. Bei dieser Annahme erhält Gl. (20) die Form

$$\nu_a - \nu_f = t \cdot d(\beta) + \text{const}, \quad (21)$$

$$t = \frac{2(M_e - M_g)^2}{(h c a^3)}; \quad \beta = \frac{2 \alpha}{a^3};$$

$$d(\beta) = \frac{\left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n_0^2 - 1}{2n_0^2 + 1}\right)}{\left(1 - \beta \frac{n_0^2 - 1}{2n_0^2 + 1}\right)^2 \left(1 - \beta \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right)}.$$

Leider ist uns die Polarisierbarkeit der erwähnten Verbindungen nicht bekannt; deswegen wird für alle

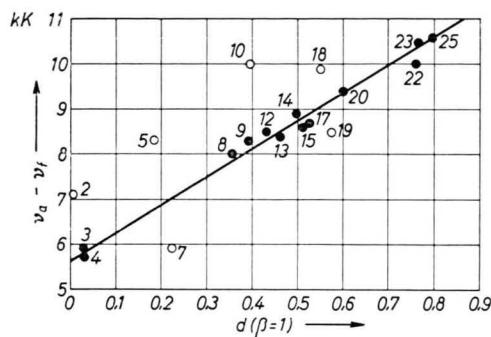


Abb. 1. Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von DNS als Funktion von $d (1)$ nach Tab. 1.

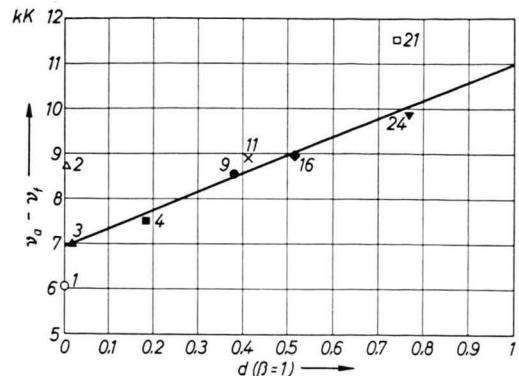


Abb. 2. Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol (TAH) als Funktion von $d (1)$ nach Tab. 1. Der irrtümlich mit 4 bezeichnete Meßpunkt □ gehört zu Nr. 6.

Fälle $\beta = 1$ gesetzt¹². In Abb. 1 und 2 ist die Abhängigkeit $\nu_a - \nu_f$ von $d (\beta=1)$ für DNS und Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol dargestellt. Aus Abb. 1 und 2 ist zu sehen, daß die Mehrzahl der von LIPPERT⁶ sowie von CZEKALLA und MEYER¹⁸ gemessenen Werte innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegen. Einige experimentelle Punkte zeigen jedoch starke Abweichungen von der theoretischen Geraden [Gl.(21)] und bedürfen einer

Nr.	Lösungsmittel	ε	n_D	$d (1)$	DNS	TAH
					$\nu_a - \nu_f$	$\nu_a - \nu_f$
1	n-Hexan	1,89	1,3754	0	—	6,05
2	Benzol	2,28	1,5014	0,006	7,1	8,7
3	Tetrachlorkohlenstoff	2,25	1,4607	0,025	5,9	7,0
4	Cyklohexen	2,22	1,4445	0,029	5,7	—
5	Dioxan	3,0	1,4251	0,181	8,3	—
6	Di-n-butyläther	3,08	1,385	0,184	—	7,5
7	Triäthylamin	3,2	1,4003	0,224	5,9	—
8	Brombenzol	5,39	1,5577	0,360	8,0	—
9	Chlorbenzol	5,53	1,5216	0,388	8,3	8,55
10	Chloroform	5,14	1,4467	0,394	10,0	—
11	Fluorbenzol	5,48	1,467	0,411	—	8,9
12	Diäthyläther	4,4	1,3526	0,428	8,5	—
13	Diäthylsulfid	6,12	1,4423	0,463	8,4	—
14	Äthylacetat	6,11	1,3727	0,494	8,9	—
15	n-Butylbromid	7,07	1,440	0,513	8,6	—
16	Benzotrifluorid	9,18	1,412	0,516	—	8,95
17	n-Butylchlorid	7,00	1,4014	0,526	8,7	—
18	Methylacetat	7,08	1,361	0,548	9,9	—
19	o-Dichlorbenzol	10,2	1,549	0,575	8,5	—
20	Trifluortoluol	9,18	1,4171	0,602	9,4	—
21	Cyklohexanon	18,3	1,4503	0,740	—	11,55
22	iso-Butanol	18,7	1,397	0,762	10,0	—
23	Methyläthylketon	18,51	1,3807	0,766	10,5	—
24	Benzonitril	26,5	1,5257	0,768	—	9,85
25	Aceton	21,45	1,3591	0,795	10,6	—

Tab. 1.

Substanz	a Å	t kK	M_g	M_e Gl. (21)	M_e LIPPERT	M_e Dichroismus*	M_e Elektrische Fluoreszenz- polarisation*
							in Debye
DNS	8	6,15	7,6	25	32	23	21,9
DNN-a	8	6,35	8,6	26,5	38	—	—
ANF	7	≈ 8,2	≈ 7	23,5	25	22	20,3
AND	7	≈ 2,3	6,4	≈ 15,5	18	22,5	19,7
TAH	4,5	4,0	3,6	9,6	14	—	10

* in Benzol

Tab. 2. Elektrische Dipolmomente angeregter Moleküle.

besonderen Diskussion, weil die Theorie für diese Meßpunkte offenbar nicht gültig ist⁵. Ein gewisser Fehler wird durch das Einsetzen von n_D an Stelle von n_0 eingeführt. In Tab. 2 sind die mit Hilfe der Gl. (21) aus den Neigungen der Geraden bestimmten, zu den Molekülen im ersten angeregten Singulettzustande gehörigen Dipolmomente für die oben erwähnten Verbindungen zusammengestellt, und zum Vergleich auch die von LIPPERT⁶ und CZEKALLA¹⁵ erhaltenen Dipolmomentwerte.

Dabei wurde die Annahme gemacht, daß das Dipolmoment im Anregungs- und Grundzustand gleiche Richtung hat.

Es muß hier betont werden, daß die drei oben erwähnten Methoden grundsätzlich verschiedene Dipolmomentwerte messen. Mit Hilfe der Dichroismus-Methode¹⁵ wird das Dipolmoment eines angeregten

Moleküls im FRANCK–CONDON-Zustand erhalten, während mit der Methode der elektrischen Fluoreszenz-polarisation¹⁴ das Dipolmoment eines angeregten Moleküls im Gleichgewichtszustand mit der Umgebung erreicht wird. Schließlich bestimmt die spektroskopische Methode den Gaswert des Molekül-Dipolmomentes. So wäre also für die angeregten Moleküle der Gaswert des Dipolmomentes als der kleinste Wert zu erwarten. Statt dessen sind, wie es Tab. 2 zeigt, die von LIPPERT⁶ mit der spektroskopischen Methode bestimmten Dipolmomente viel größer als die Werte von CZEKALLA^{14, 15}. Dagegen liefert die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit lumineszierender Moleküle in den Betrachtungen des Lösungsmitteleinflusses auf die Elektronenspektren dieser Moleküle Ergebnisse, welche den von CZEKALLA erhaltenen Werten bedeutend näher liegen.

NOTIZEN

Neue Untersuchungen über Schlauchentladungen

Von P. KOCIAN

Physikalisches Institut der Elektrotechnischen Fakultät
Poděbrady

(Z. Naturforsch. 17 a, 627–628 [1962]; eingegangen am 17. April 1962)

1. Die Schlauchentladung

Die positive Säule der Niederdruckentladung kann verschiedene Formen und Eigenschaften je nach den betreffenden Makroparametern haben, welche die Mikroparameter des Entladungsplasmas beeinflussen. Die positive Säule ist im allgemeinen inhomogen in axialer, radialer sowie azimutaler Richtung. Diese Inhomogenitäten zeigen sich z. B. durch verschiedene Helligkeit verschiedener Stellen der Säule. Bei gewissen Bedingun-

gen kann man eine Ablösung von der Rohrwand und die Bildung eines hell leuchtenden Schlauches beobachten. Allgemein muß man zwei verschiedene Arten dieser eingeschränkten Entladung unterscheiden, welche physikalisch ganz verschieden sind¹. Die erste Art – die kontrahierte Entladung – kommt in Edelgasen und Dämpfen des Quecksilbers vor und tritt unabhängig von der Stromstärke bei wachsendem Druck auf. Bei der spektroskopischen Untersuchung beobachtet man verschiedene Spektrallinien in verschiedener Entfernung von der Achse, je nach ihrer Anregungsspannung. Die zweite Art – die Schlauchentladung – ist grundsätzlich von der Stromstärke abhängig und kommt nur in Atmosphären vor, die negative Ionen enthalten.

¹ R. SEELIGER, Physik der Gasentladung, Verlag Joh. Ambrosius Barth, 2. Aufl., Leipzig 1934.