

Lichtabsorption organischer Farbstoffe (Neuere Ergebnisse der Elektronengasmethode)

Von Prof. Dr. H. KUHN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

Eine Lösung des Problems, die Farbe und andere Eigenschaften organischer Farbstoffe auf Grund quantenmechanischer Überlegungen vorauszusagen, ist notwendigerweise mit großen Schwierigkeiten verknüpft: Alle praktisch interessierenden Farbstoffe besitzen einen sehr komplizierten chemischen Aufbau, und die Farbe wird von kleinen Änderungen in diesem Aufbau stark beeinflusst, ist also von allen strukturellen Einzelheiten des Moleküls in empfindlicher Weise abhängig. Angesichts dieser komplexen Natur des betrachteten Problems besteht kaum Aussicht auf eine Lösung desselben, falls die Betrachtung nicht von sehr stark vereinfachten Grundannahmen, von einem nur das unbedingt Wesentliche enthaltenden quantenmechanischen Modell des Farbstoffmoleküls ausgeht. Ein solches Modell, das eindimensionale Elektronengasmodell, das seit einigen Jahren zur Deutung der Lichtabsorption einfach gebauter Farbstoffe verwendet wird¹, ist vor kurzem in verschiedener Hinsicht verfeinert worden und kann in der verfeinerten Form auch auf kompliziert gebaute Farbstoffe übertragen werden. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser neueren Arbeiten zusammenfassend dargestellt. Einleitend sei das Modell aber zunächst kurz in seiner einfachsten Form beschrieben.

¹ Zusammenfassende Darstellungen: H. KUHN, *Chimia* 4 (1950) 203; *Experientia* 9 (1953) 41; J. R. PLATT, *Radiation Biology*, Vol. 3: *Biological Effects of Visible Radiation*, McGraw-Hill, im Erscheinen; M. PRESTER und D. BRÜCK, *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Auflage, S. 597.

A. Elektron entlang dem Molekülgerüst frei beweglich

1. Molekülgerüst unverzweigt

Betrachten wir ein Molekül, bei welchem sich die Ladungswolke der π -Elektronen einer unverzweigten Kette von Atomen entlang erstreckt, beispielsweise das Ion $\text{O}^{\ominus}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$. Die Elektronengasmethode beruht in ihrer ursprünglichen rohen Form auf der Modellvorstellung, daß sich diese π -Elektronen so verhalten, als ob sie sich allein entlang der Molekülkette und entlang dieser Kette frei bewegen könnten. Den π -Elektronen sind demgemäß einfach Sinuswellen zuzuordnen, die einzelnen π -Elektronenzustände entsprechen den stationären Schwingungszuständen einer Saite, die man sich über das Molekülgerüst hingespant denken kann (Abb. 1). Wie aus der Figur ersichtlich, ist die Wellenlänge λ des n -ten stationären Schwingungszustandes einer solchen Saite (und damit des n -ten Elektronenzustandes) gleich $\frac{2L}{n}$, wobei L die Länge der betrachteten Saite (also die Länge der Zickzackkette des Molekülgerüsts, entlang welcher sich das π -Elektronengas erstreckt) darstellt. Nach der Beziehung von DE BROGLIE ist einem Elektron, das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, das also die kinetische Energie $E = \frac{m}{2} v^2$ besitzt, die Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$ zuzuschreiben ($h =$

PLANCKsches Wirkungsquantum, m = Masse des Elektrons); für ein Elektron im n -ten der betrachteten Zustände ist also $\Lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{2L}{n}$ oder $v = \frac{h}{m} \cdot \frac{n}{2L}$. Es ist damit die Energie E des Elektrons im n -ten Zustand gleich

$$E = \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} \left(\frac{h}{m} \cdot \frac{n}{2L} \right)^2 = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}. \quad (1)$$

In Abb. 1 sind die nach (1) sich ergebenden Energieniveaus der einzelnen Elektronenzustände angedeutet.

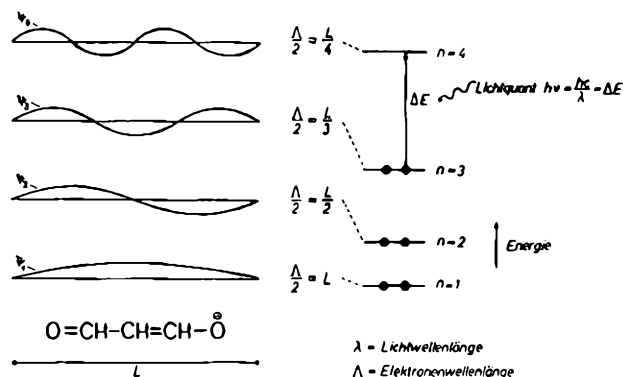


Abb. 1. π -Elektronenzustände und Lichtabsorption bei unverzweigtem mesomeren System

Im Normalzustand des Farbstoffmoleküls werden die untersten Energieniveaus durch je zwei Elektronen besetzt (PAULI-Prinzip). Die Lichtabsorption ist verknüpft mit dem Übergang eines Elektrons aus dem höchsten besetzten in das nächsthöhere Energieniveau. Der Abstand ΔE zwischen diesen beiden Energieniveaus ist mit der Frequenz ν bzw. der Wellenlänge $\lambda = \frac{c}{\nu}$ des Lichts, das absorbiert wird, durch die Beziehung von EINSTEIN und BOHR $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ verknüpft; diese Beziehung gestattet bei bekanntem ΔE die Frequenz oder Wellenlänge, also die Farbe, des absorbierten Lichts anzugeben. Sind N π -Elektronen vorhanden und ist N eine gerade Zahl, so gilt für den höchsten besetzten bzw. den nächsthöheren Zustand $n = \frac{N}{2}$ bzw. $n = \frac{N}{2} + 1$, und es ist nach (1) die Energiedifferenz ΔE zwischen diesen beiden Zuständen gleich

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{N}{2} \right)^2 \right] = \frac{h^2 (N+1)}{8mL^2} \quad (2)$$

und damit die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Farbstoffs gleich

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8mc}{h} \cdot \frac{L^2}{N+1}. \quad (3)$$

In vorangehenden Arbeiten¹ ist gezeigt worden, daß die Beziehung (3) die Wellenlängen der Maxima der Absorptionsbanden einer größeren Zahl von Farbstoffen näherungsweise zu berechnen gestattet und daß diese Beziehung insbesondere zur quantitativen Deutung einer bekannten empirischen Tatsache führt, der Beobach-

tung, daß im Falle der symmetrischen Polymethine (Farbstoffe vom Typus $R_2N[CH=CH-]_jCH=NR_2$ oder $O=CH[CH=CH]_jCH=CH-O$) bei Verlängerung der Kette um eine $-CH=CH-$ -Gruppe ganz allgemein eine Verschiebung der Absorptionsbande um fast genau 100 m μ nach längeren Wellen eintritt.

2. Molekülgerüst verzweigt

a) Verzweigte Saite als Modell zur Beschreibung des Verhaltens der π -Elektronen

Eine Komplikation tritt auf, sobald das Molekülgerüst verzweigt, die Ladungswolke der π -Elektronen also über mehrere Äste des Moleküls ausgebreitet ist, ein Fall, der bei fast allen praktisch interessierenden Farbstoffen verwirklicht ist.

Ähnlich wie in Abschnitt 1 kann offenbar modellmäßig angenommen werden, daß sich entlang jedem Ast des verzweigten Systems eindimensionale sinusförmige Elektronenwellen ausbilden (Abb. 2), daß also die Wellenfunktion ψ beispielsweise entlang der k -ten Verzweigung durch die Beziehung

$$\psi = B_k \sin \left(\frac{2\pi}{\Lambda} s_k + \varphi_k \right) \quad (4)$$

gegeben ist, wobei s_k die Koordinate ist, welche die Fortschrittsrichtung entlang der k -ten Verzweigung charakterisiert, B_k und φ_k Konstanten sind und Λ wiederum die Elektronenwellenlänge bedeutet. Die Sinuswellenzüge, die sich entlang jedes Zweiges einstellen, treffen an den Verzweigungspunkten (Punkte P und Q, Abb. 2) zusammen, und es fragt sich, welche Grenzbedingung an diesen Punkten gelten muß. Die Wellenzüge, die sich etwa entlang der drei Zweige s_1 , s_2 und s_3 (Abb. 2) einstellen, müssen im Verzweigungspunkt P stetig ineinander übergehen. Ferner müssen die Steigungen der drei Wellenlinien, also die Differentialquotienten $\frac{d\psi}{ds_1}$, $\frac{d\psi}{ds_2}$, $\frac{d\psi}{ds_3}$ am Verzweigungspunkt einer gewissen Bedingung genügen. Wir haben früher angenommen², daß diese Bedingung durch die Beziehung

$$\frac{d\psi}{ds_1} + \frac{d\psi}{ds_2} + \frac{d\psi}{ds_3} = 0 \quad (\text{Verzweigungspunkt P}) \quad (5)$$

gegeben sei, und werden im folgenden Abschnitt näher auseinandersetzen, wie weit diese Annahme gerechtfertigt ist. Diese Verzweigungsbedingungen und die Bedingung, daß an jedem Kettenende die Wellenfunktion gleich null ist, sind gleichzeitig nur bei ganz bestimmten Wellenlängen Λ und demnach nur bei ganz bestimmten

Werten der Energie $E = \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} \left(\frac{h}{m\Lambda} \right)^2$ erfüllt.

Diese Werte lassen sich durch Auflösen der erwähnten

² H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 2247.

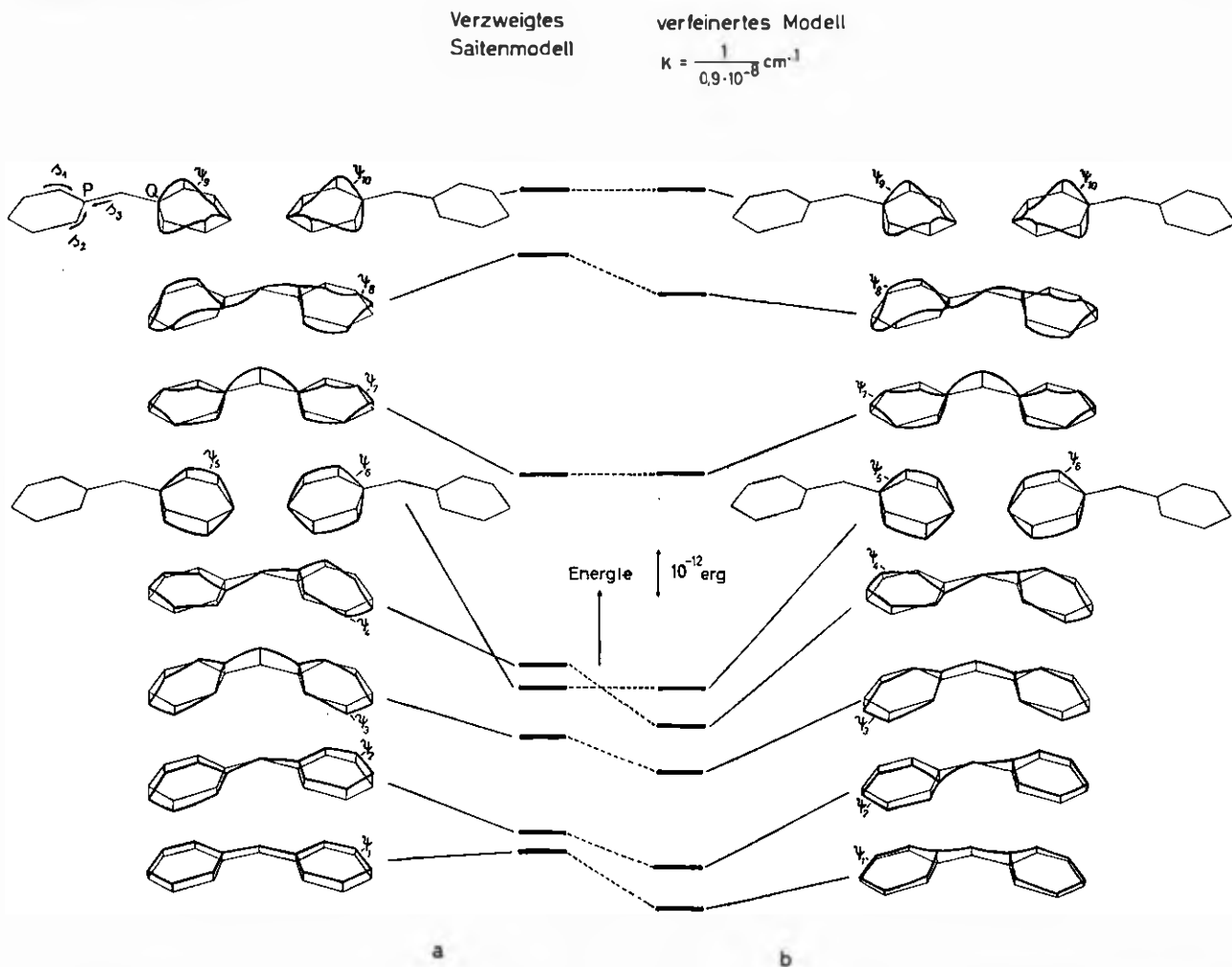


Abb. 2. Wellenfunktionen und Energieniveaus der π -Elektronen bei verzweigtem mesomerem System. Beispiel: Diphenylmethylkation:

- a) bei Zugrundelegung der ungenauen Verzweigungsbedingung (5)
 b) bei Zugrundelegung der verfeinerten Verzweigungsbedingung (6)

Bedingungsgleichungen leicht bestimmen. Ebenso können dadurch die zugehörigen Wellenfunktionen (d. h. die Werte der Konstanten B_k und φ_k , Gleichung [4]) festgelegt werden bis auf einen zunächst nicht näher interessierenden beliebigen Faktor, um den alle B_k -Werte noch gleichzeitig vergrößert oder verkleinert werden können. Das am Beispiel des Diphenylmethylkations erhaltene Ergebnis ist in Abb. 2a angedeutet. Soweit die erwähnten Modellvorstellungen zutreffen, verhalten sich die π -Elektronen wie verzweigte Saiten, d. h. jedem Elektronenzustand ist ein stationärer Schwingungszustand einer Saite zuzuordnen, die dem Molekülgerüst entsprechend verzweigt ist. Das bis zu dieser Näherung geführte Elektronengasmodell wurde daher als das verzweigte Saitenmodell bezeichnet.



Abb. 3. Orthogonalitätsrelation: Summe der karierten Flächen gleich Summe der schraffierten Flächen

b) Verfeinertes eindimensionales Elektronengasmodell

a) Verallgemeinerung der Verzweigungsbedingung

Es zeigt sich, daß man an der für rohe Betrachtungen gut brauchbaren Verzweigungsbedingung (5) eine gewisse Korrektur anbringen muß, falls eine den wahren Verhältnissen besser entsprechende Form des eindimensionalen Elektronengasmodells, eine nächste Stufe der Verfeinerung der Betrachtungsweise, erreicht werden soll.

Hierzu sei zunächst die Frage aufgeworfen, wie die Verzweigungsbedingung in ihrer allgemeinsten Form beschaffen sein müsse, damit physikalisch als sinnvoll zu betrachtende eindimensionale Elektronenwellen resultieren. Physikalisch sinnvolle Wellenfunktionen müssen orthogonal zueinander stehen, d. h. zwischen je zwei Wellenfunktionen ψ_a und ψ_b muß die Beziehung $\sum \int \psi_a \psi_b ds_k = 0$ gelten, wobei das Symbol $\int$ die Integration über den Bereich des k -ten Zweiges, das Symbol $\sum$ die Summation über sämtliche Verzweigungen des betrachteten Systems ausdrücken soll. Die Bezieh-

hung ist beispielsweise für das Funktionenpaar ψ_2 und ψ_3 (Abb. 2a) erfüllt: Wie man leicht nachweisen kann, ist bei Auftragung des Produkts dieser Funktionen (Abb. 3) die Summe der positiv zu rechnenden schraffierten Flächen gleich der Summe der negativ zu rechnenden karierten Flächen, es ist also $\sum \int \psi_2 \psi_3 ds_k = 0$. Es läßt sich nun zeigen, daß die Orthogonalitätsrelation der resultierenden eindimensionalen Wellenfunktionen nur dann erfüllt ist, wenn als Verzweigungsbedingung die Beziehung

$$\frac{d\psi}{ds_1} + \frac{d\psi}{ds_2} + \frac{d\psi}{ds_3} = K \cdot \psi \text{ (Verzweigungspunkt } P) \quad (6)$$

zugrunde gelegt wird³. Die Konstante K besitzt für alle (den verschiedenen stationären Zuständen zuzuschreibenden) Wellenfunktionen je denselben Wert. Im Spezialfall $K = 0$ geht (6) in (5) über. Diese Festsetzung $K = 0$ wurde zunächst willkürlich getroffen, und es fragt sich nun, welcher Wert der Konstanten K bei Verfeinerung des eindimensionalen Elektronengasmodells zuzuschreiben ist.

β) Festlegung eines Wertes der Konstanten K in Gleichung (6)

Die Beschreibung der Zustände von π -Elektronen durch eindimensionale Elektronenwellen führt zwar zu starken Vereinfachungen, ist aber unvollständig, da die in Wirklichkeit vorhandene räumliche Ausdehnung der π -Elektronenwolken im Bereich der einzelnen Äste unberücksichtigt bleibt.

Jedes π -Elektron wird von den positiv geladenen Atomen, die zur mesomeren Kette aneinandergefügt sind, angezogen. Es befindet sich also in einer Potentialmulde von der Form des mesomeren Systems. Legen wir die das Folgende praktisch nicht beeinflussende vereinfachende Annahme zugrunde, das betrachtete Elektron breite sich nur parallel zur Ebene des Molekülgerüsts aus, so besitzt diese Potentialmulde im Beispiel eines Diphenylmethylkations die in Abb. 8a durch Äquipotentiallinien angedeutete Form. Die Wellenfunktionen und Energiewerte eines Elektrons in einer solchen Potentialmulde lassen sich auf etwas mühsame Weise mit einer unten beschriebenen elektrischen Rechenvorrichtung ermitteln, und man findet, daß sich die Lagen der Energieniveaus merklich von den in Abb. 2a angedeuteten, auf Grund des eindimensionalen Modells mit dem Wert $K = 0$ erhaltenen Lagen unterscheiden. Wird nun aber im eindimensionalen Modell anstelle des willkürlich gewählten Wertes $K = 0$ der Wert $K = \frac{1}{0,9 \cdot 10^{-8}}$ zugrunde gelegt, so ergeben sich die in Abb. 2b angedeuteten Lagen der Energieniveaus, die nun, wie sich zeigt, mit den Lagen der Energieniveaus eines Elektrons in der Potentialmulde von Abb. 8a deutlich besser übereinstimmen als die Lagen der Niveaus von Abb. 2a⁴.

³ H. KUHN, Z. Elektrochem. 58 (1954) 219; J. Chem. Physics 22 (1954) 2098; Z. Naturforsch. 9a (1954) 989.

⁴ H. KUHN, WALTER HUBER, H. DEHNERT, F. SCHÄFER und R. HAAS, in Vorbereitung.

Der Wert $K = \frac{1}{0,9 \cdot 10^{-8}} \text{ cm}^{-1}$ wurde gewählt, weil

damit eine besonders gute Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis des eindimensionalen Elektronengasmodells und der exakten Betrachtung eines Elektrons in der Potentialmulde von Abb. 8a erreicht wird. Bei Übertragung auf Farbstoffe mit andersartig verzweigtem Elektronengas zeigt sich⁴, daß bei Zugrundelegung des eindimensionalen Elektronengasmodells und desselben Wertes $K = \frac{1}{0,9 \cdot 10^{-8}} \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls fast dasselbe Ergebnis hinsichtlich der Lagen der Energieniveaus der einzelnen Elektronenzustände erhalten wird wie bei der angedeuteten exakten Behandlungsweise. Mit dem Wert $K = \frac{1}{0,9 \cdot 10^{-8}} \text{ cm}^{-1}$ gibt also offenbar das eindimensionale Elektronengasmodell trotz der Einfachheit der zugrunde liegenden Ansätze die in organischen Farbstoffen in Wirklichkeit vorhandenen komplizierten Verhältnisse in guter Näherung wieder.

γ) Berücksichtigung der Störung durch Heteroatome

Meist enthält das Molekülgerüst, über das sich die π -Elektronenwolken erstrecken, an gewissen Stellen Heteroatome. Die gegenüber Kohlenstoff verschiedene Elektronegativität dieser Atome bringt eine Störung der einzelnen π -Elektronenzustände mit sich. Es kann zunächst angenommen werden, daß diese Störung so klein ist, daß sie sich auf die Form der Elektronenwolke nicht auswirkt. Die Wellenfunktion ψ kann also gemäß Abschnitt β (d. h. unter Zugrundelegung der Vorstellung frei entlang dem Molekülgerüst beweglicher π -Elektronen und Vernachlässigung der Tatsache, daß die Heteroatome eine gegenüber Kohlenstoff verschiedene Elektronegativität besitzen) berechnet werden. Durch die gegenüber Kohlenstoff verschiedene Elektronegativität der Heteroatome tritt nun aber eine Verschiebung der einzelnen Energieniveaus auf; die Energie eines Elektronenzustandes, dem gemäß Abschnitt β eine Energie E zuzuordnen wäre, besitzt den Betrag $E + \epsilon$. Nach der wellenmechanischen Störungstheorie setzt sich die Verschiebung ϵ eines gegebenen Elektronenzustandes additiv aus Verschiebungsanteilen ϵ_i jedes einzelnen Heteroatoms zusammen, $\epsilon = \sum \epsilon_i$; die durch ein herausgegriffenes Heteroatom (das i -te Heteroatom) hervorbrachte Verschiebung ist näherungsweise gleich

$$\epsilon_i = -A_i \cdot \psi^2. \text{ (Heteroatom Nr. } i). \quad (7)$$

Darin stellt A_i eine für das Heteroatom charakteristische Konstante dar, die um so größer ist, je größer die Elektronegativität des Heteroatoms gegenüber Kohlenstoff ist⁵. Ferner ist ψ die normierte eindimensionale

⁵ Insbesondere ist $A_{\text{N}^-} = 4,6 \cdot 10^{-20} \text{ erg cm}$; $A_{\text{NR}^+} = 6,3 \cdot 10^{-20} \text{ erg cm}$ (H. KUHN, Helv. Chim. Acta 34 [1951] 2371; die in jener Arbeit eingeführte Größe $[V, a]_i$ ist gleich $A_i/2$); $A_{\text{O}^-} = 10,4 \cdot 10^{-20} \text{ erg cm}$ (WERNHARD HUBER, H. KUHN und WALTER HUBER, Helv. Chim. Acta 36 [1953] 1597).

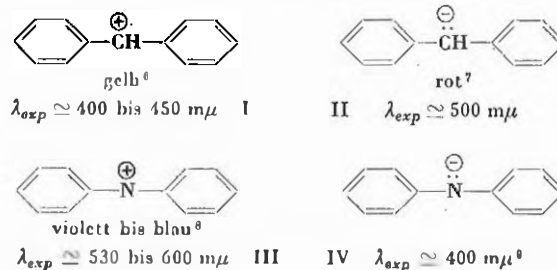
Wellenfunktion an der Stelle des betrachteten Heteroatoms, d. h. die gemäß Abschnitt β berechnete Wellenfunktion, in welcher nun aber der in Abschnitt α genannte Faktor, um den alle B_k -Werte gleichzeitig vergrößert oder verkleinert werden können, durch die Normierungsbedingung $\sum \psi^2 ds_k = 1$ festgelegt ist.

Die Aussage (7) ist sofort einleuchtend: Besitzt die Elektronenwelle an der Stelle des betrachteten Heteroatoms einen Knoten, ist also $\psi = 0$, so ist nach (7) auch $\epsilon_i = 0$: Der Elektronenzustand wird durch das Heteroatom nicht gestört, das Elektron hält sich am Wellenknoten, also am betrachteten Heteroatom, nicht auf (die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist proportional ψ^2), daher übt das Heteroatom auf den betrachteten Elektronenzustand auch keinen störenden Einfluß aus. Befindet sich am Heteroatom ein Bauch der Elektronenwelle, ist also ψ groß, so ist nach (7) ϵ_i groß (negativ im Falle eines elektronegativen Atoms): Das Elektron hält sich häufig am Heteroatom auf, dessen störender Einfluß kommt entsprechend stark zur Auswirkung; ist das Heteroatom elektronegativer als der Kohlenstoff, so besteht die Störung in einer Herabsetzung der Energie des Elektronenzustandes, da das Elektron an das elektronenhungrige Heteroatom kräftiger angezogen wird

als an ein Kohlenstoffatom, das man sich an die Stelle des Heteroatoms gebracht denkt; daher ist in diesem Fall ϵ_i negativ.

δ) Vergleich des verfeinerten Elektronengasmodells mit der Erfahrung

Beim Übergang von dem bereits betrachteten Diphenylmethylikation I zum -anion II und weiter zu den Azaderivaten III und IV dieser Stoffe treten überraschende Farbverschiebungen auf:



⁶ Th. FÖRSTEN, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Göttingen 1951, S. 109.

⁷ M. G. EVANS, *Proceedings of the International Colloquium on Macromolecules*, Amsterdam 1949.

⁸ R. WIZINGER, *Organische Farbstoffe*, Bonn 1933, S. 22.

⁹ G. N. LEWIS und D. LIPKIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 2801.

II absorbiert bei längeren Wellen als I, IV dagegen bei kürzeren Wellen als III. Die Lichtabsorption der Stoffe I bis IV läßt sich bei Berücksichtigung der in Abschnitt β und γ betrachteten Verfeinerung des Elektronengasmodells leicht quantitativ deuten:

In Abb. 4 sind die gemäß Abschnitt β und γ sich ergebenden Lagen der Energieniveaus der vier Moleküle neben den zugehörigen Elektronenwolken angedeutet¹. In den beiden Fällen I und II ist je dasselbe Molekülgerüst vorhanden, und die Lagen der Energieniveaus sämtlicher π -Elektronenzustände (Abb. 2b und Abb. 4) stimmen daher

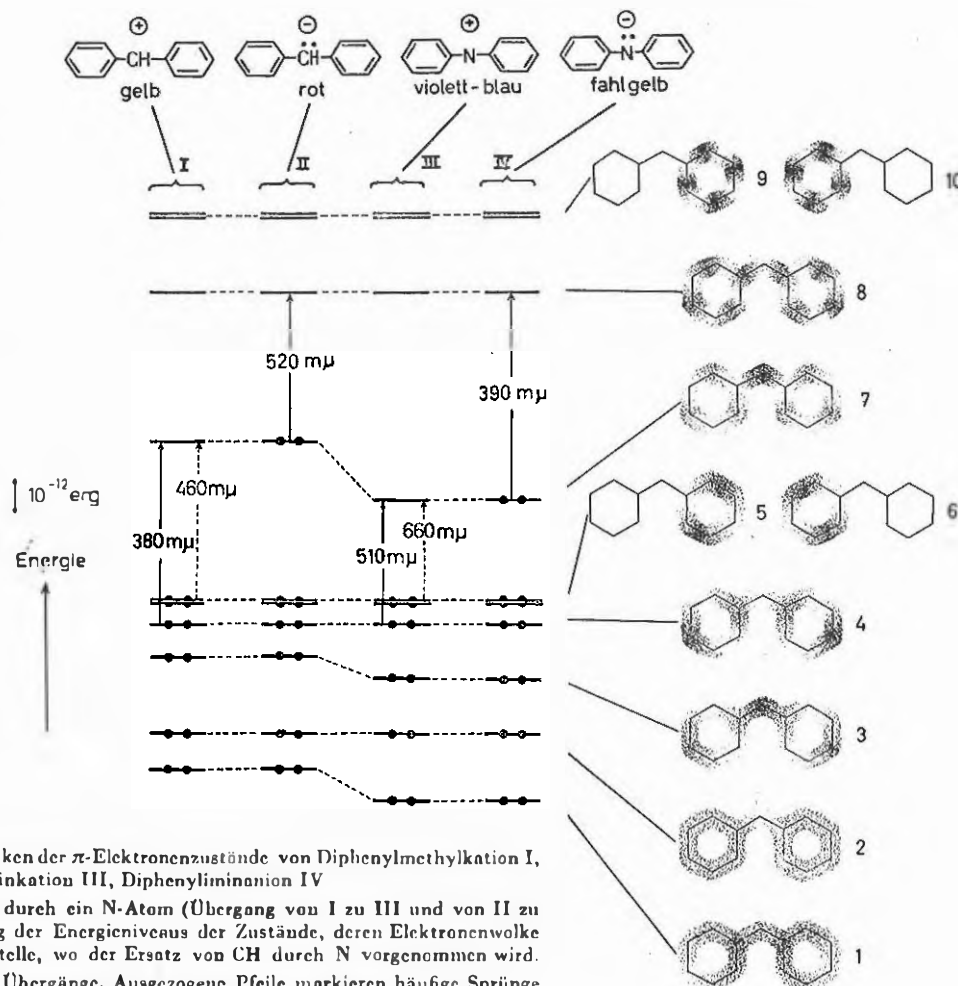


Abb. 4. Energieniveaus und Ladungswolken der π -Elektronenzustände von Diphenylmethylikation I, Diphenylmethylanion II, Diphenyliminkation III, Diphenyliminianion IV

Der Ersatz der zentralen CH-Gruppe durch ein N-Atom (Übergang von I zu III und von II zu IV) bewirkt eine Abwärtsverschiebung der Energieniveaus der Zustände, deren Elektronenwolke ein Dichtemaximum besitzt an der Stelle, wo der Ersatz von CH durch N vorgenommen wird. Pfeile: für die Farbe verantwortliche Übergänge. Ausgezogene Pfeile markieren häufige Sprünge (kräftige Absorption) gestrichelte Pfeile seltene Übergänge (schwächere Absorption)

in beiden Fällen überein; das Anion II besitzt jedoch zwei π -Elektronen mehr als das Kation I; die für die Farbe verantwortliche Absorption ist daher im Falle des Kations mit Übergängen von den Zuständen 4, 5 und 6 zum Zustand 7, im Falle des Anions mit einem Sprung vom Zustand 7 zum Zustand 8 verknüpft. Die Wellenlänge λ_{theor} der theoretisch sich ergebenden Absorptionsmaxima von I berechnen sich zu 380 und 460 m μ ; im Falle von II wird $\lambda_{\text{theor}} = 520$ m μ . Der experimentelle Befund, daß I gelbe Lösungsfarbe ($\lambda_{\text{exp}} \approx 400$ bis 450 m μ) besitzt, II rote Lösungsfarbe ($\lambda_{\text{exp}} \approx 500$ m μ) aufweist, wird also durch das Modell gedeutet.

Denken wir uns in I bzw. II die zentrale CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt, so ergeben sich die Körper III bzw. IV. Nach dem in Abschnitt γ Gesagten tritt bei dieser Substitution eine Abwärtsverschiebung der Energieniveaus der Zustände auf, deren Welle an der betreffenden Stelle einen Bauch aufweist, während die Niveaus der Zustände, deren Welle dort einen Knoten besitzt, unverändert bleiben. Insbesondere verschiebt sich also das Niveau 7 nach abwärts, die Niveaus der Zustände 4, 5, 6 und 8 bleiben unverändert, so daß der Abstand zwischen Niveau 6 und Niveau 7 abnimmt, der Abstand zwischen 7 und 8 ansteigt. Beim Übergang vom Kation I zum Kation III muß als eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen, beim Übergang vom Anion II zum Anion IV dagegen eine Verschiebung nach kürzeren Wellen erfolgen. Die Berechnung der Verschiebung gemäß Abschnitt γ liefert im Falle von III die Werte $\lambda_{\text{theor}} = 510$ und 660 m μ , im Falle von IV den Betrag $\lambda_{\text{theor}} = 390$ m μ . Tatsächlich ist III blau bis violett ($\lambda_{\text{exp}} \approx 530$ bis 600 m μ), IV fahlgelb (λ_{exp} etwa 400 m μ).

Das verfeinerte Elektronengasmodell führt also zur richtigen Voraussage der Lösungsfarben dieser Stoffe. Wird dagegen das rohe Modell (Verzweigungsbedingung [5]) zugrunde gelegt, so ergeben sich in den betrachteten Fällen noch gewisse Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment; in andern Fällen führt aber bereits das rohe Modell zu einer quantitativen Deutung der Lichtabsorption, und die Verfeinerung des Modells beeinflußt dann, wie zu erwarten, die Ergebnisse nur noch geringfügig (Beispiele: WURSTERS Blau¹⁰, ein Molekül, das trotz seiner geringen Größe infolge der besonderen Art der Verzweigung des Elektronengases bei langen Wellen absorbiert; Acridinorange¹¹, ein ebenfalls in besonderer Weise verzweigtes Molekül, das bei bedeutend kürzeren Wellen absorbiert als das ein weniger verzweigtes Elektronengas enthaltende und im übrigen gleich gebaute MICHLERSche Hydrolblau).

Bei Übertragung der beschriebenen Modellvorstellungen auf kompliziertere Farbstoffmoleküle treten zwei zusätzliche Schwierigkeiten auf: erstens ist in jenen Fällen das mesomere System in komplizierter Weise ver-

zweigt, so daß trotz der Einfachheit des eindimensionalen Elektronengasmodells die Rechnung mühsam wird. Zweitens zeigt sich, daß in vielen Fällen der genaue Potentialverlauf entlang dem Molekülgerüst berücksichtigt werden muß, daß also die Vorstellung vollkommen frei entlang der Molekülkette beweglicher π -Elektronen, die den Ausgangspunkt des Vorangehenden gebildet hat, nicht mehr aufrechterhalten werden kann. Wie im folgenden gezeigt wird, können beide Schwierigkeiten mit Hilfe einer einfachen elektrischen Rechenanordnung umgangen werden.

B. Berücksichtigung des genaueren Potentialverlaufs entlang der Kette konjugierter Doppelbindungen Elektrische Analogierechenvorrichtung¹²

1. Molekülgerüst unverzweigt

Wir betrachten das besonders einfache Beispiel eines Polyens und denken uns ein π -Elektron der Molekülkette entlanggeführt (Abb. 5a). Die potentielle Energie zeigt den in Abb. 5b angedeuteten Verlauf: Sie nimmt ab, wenn das Elektron in die Nähe eines Atoms gebracht wird (Anziehung von positivem Kern und negativem Elektron), und steigt wieder an, wenn es aus der engen Nachbarschaft des Atoms weggeführt wird. Die resultierende potentielle Energie des Elektrons (ausgezogene Linie in Abb. 5b und Abb. 6) läßt sich durch Superposition der von den einzelnen Atomen herrührenden Anteile (gestrichelte Kurven in Abb. 6) leicht angeben. Diese Anteile lassen sich auf Grund einfacher Modellvorstellungen¹³ festlegen.

Das Problem, die Zustände eines Elektrons im Potential von Abb. 5b numerisch zu berechnen, ist mühsam. Es kann aber gezeigt werden, daß jedem dieser Elektronenzustände ein stationärer Schwingungszustand der in Abb. 5c angedeuteten Anordnung von Federn und Massen entspricht. Jede dieser Massen M ist mit der in der Kette vorangehenden und nachfolgenden Masse

¹² Die Analogie zwischen der SCHRÖDINGER-Gleichung und den Gleichungen, die das Verhalten elektrischer bzw. mechanischer Systeme beschreiben, ist bekannt (siehe z. B. G. KRON, *Physic. Rev.* 67 [1945] 39).

Über die hier beschriebene auf dieser Tatsache beruhende elektrische Vorrichtung zur Berechnung der Lichtabsorption von Farbstoffen siehe H. KUHN, *Experientia* 9 (1953) 41, H. KUHN und W. HUBER, *Chimia* 7 (1953) 232 (vorläufige Mitteilungen). Ausführliche Mitteilungen über diese Rechenvorrichtung und über die in Abschnitt 3 gegebene Erweiterung sind in Vorbereitung. Die Vorrichtungen wurden zusammen mit Herrn Dr. WALTER HUBER, den Herren cand. phys. W. KNAACK, H. DEHNERT und F. SCHÄFER und Herrn Mechanikermeister W. WITTEKINDT entwickelt. Für finanzielle Unterstützung danken wir der Ciba Aktiengesellschaft Basel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem deutschen Verband der chemischen Industrie.

Über eine mechanische Analogierechenvorrichtung zur Lösung der eindimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung, siehe H. LABHART (*Helv. Chim. Acta* 36 [1953] 1689).

¹³ H. KUHN, *Experientia* 9 (1953) 41; WALTER HUBER, J. F. HORNIG und H. KUHN, in Vorbereitung. In dieser letzteren Arbeit wurde das Potential V durch Übertragung von Betrachtungen am Wasserstoffmolekülion auf den hier vorliegenden Fall gewonnen, wobei sich der Kurvenverlauf von Abb. 5b und Abb. 6 ergab.

¹⁰ H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 2247.

¹¹ WERNHARD HUBER, H. KUHN und WALTER HUBER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1597.

durch eine gleiche Kopplungsfeder F verknüpft und zudem an einer Blattfeder B befestigt. Die Blattfeder an einer herausgegriffenen Stelle s (Abb. 5c) ist so bemessen, daß sie bei Auslenkung der Masse um einen be-

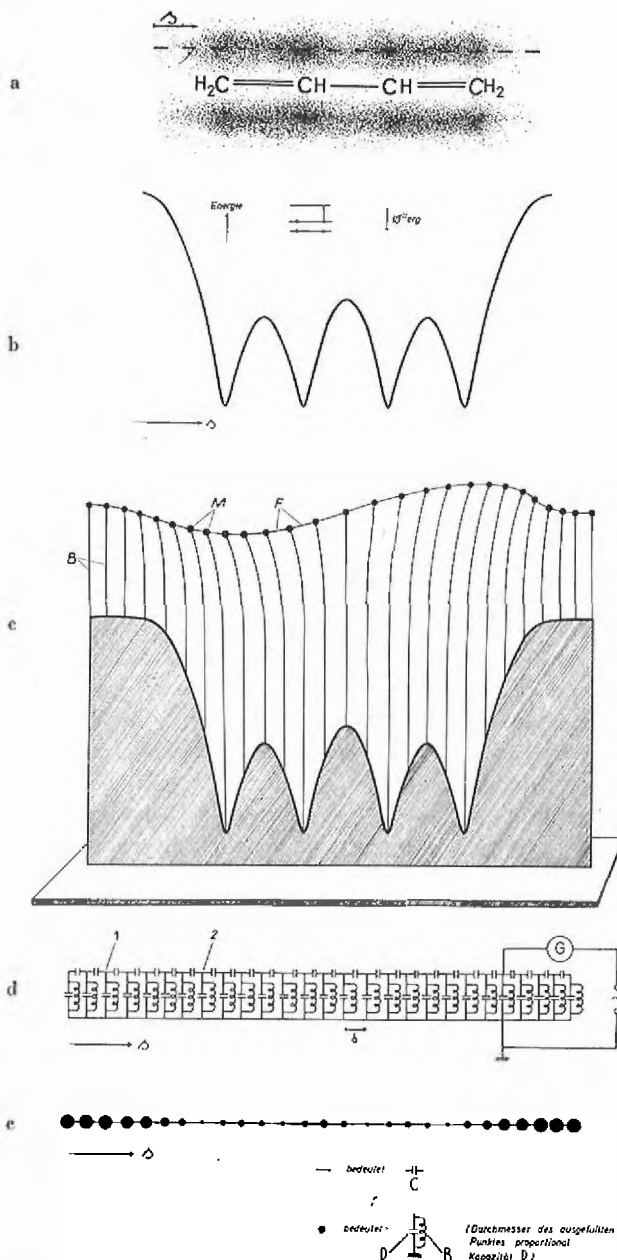


Abb. 5. a) Molekülgerüst und Gesamtwolke der π -Elektronen. Gestrichelt: Weg, entlang dem man sich das herausgegriffene Elektron geführt denkt (Koordinate s). – b) Verlauf der potentiellen Energie eines π -Elektrons entlang dem in Abb. 5a gestrichelt markierten Weg. Energieniveaus der einzelnen π -Elektronenzustände. – c) Mechanische Analogievorrichtung zur Demonstration des Verhaltens eines Elektrons im Potential von Abb. 5b. Die Abbildung zeigt die Anordnung in der ersten Oberschwingung, die dem zweitenergieärmsten Elektronenzustand entspricht (vgl. Abb. 1). – d) Elektrische Analogierechenvorrichtung. Bei Speisung mit bestimmten Frequenzen stellen sich stehende elektrische Spannungswellen ein, die den stehenden Wellen der Anordnung von Abb. 5c und damit den stehenden Materiewellen eines Elektrons im Potential von Abb. 5b entsprechen. – e) Abgekürzte Darstellungsweise des Schaltbildes von Abb. 5d. Die Zufuhrleitung der Erregungsspannung ist nicht angedeutet; die Speisung kann an beliebiger geeigneter Stelle erfolgen.

stimmten Betrag aus deren Gleichgewichtslage eine Rückstellkraft erzeugt, die proportional ist der potentiellen Energie V des Elektrons an der zugehörigen Stelle s (Abb. 5b). Bei Kenntnis der Frequenzen, bei welchen stehende Wellen im mechanischen System auftreten, lassen sich die Energiewerte der zugehörigen Elektronenzustände angeben, und die Kurve, die durch

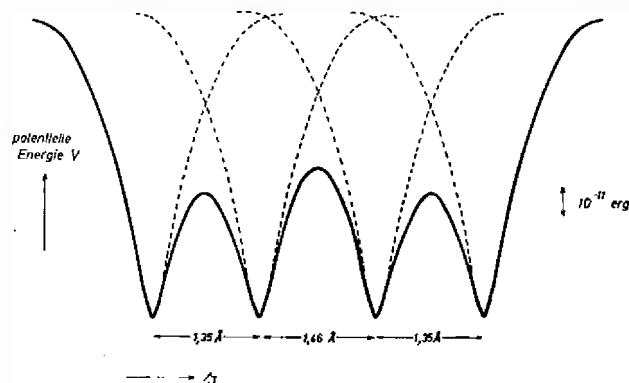


Abb. 6. Zusammensetzung des Potentials von Abb. 5b (ausgezogene Kurve) aus sich überlagernden Anteilen der einzelnen Atome (gestrichelte Kurven). – Alle gestrichelten Kurven sind gleich. Da der CC-Doppelbindungsabstand kleiner ist als der CC-Einfachbindungsabstand, sind die Potentialhöcker zwischen den doppelt gebundenen C-Atomen kleiner als der Höcker zwischen den einfach gebundenen.

die Massenpunkte des mechanischen Systems führt, stellt die Wellenfunktion des zugehörigen Elektronenzustandes dar.

Bekanntlich gewinnt man aus einem mechanischen System aus Federn und Massen stets ein analog sich verhaltendes elektrisches System, indem man Massen durch Selbstinduktionen und Federn durch Kapazitäten ersetzt. Solche elektrische Systeme besitzen gegenüber mechanischen gewisse experimentelle Vorteile. Im vorliegenden Fall ergibt sich das in Abb. 5d angedeutete System.

Die Kopplungskapazitäten C und ebenso die Selbstinduktionen B sind unter sich alle gleich; die parallel zu den Selbstinduktionen geschalteten Kapazitäten D sind so festgelegt, daß D an einer beliebigen Stelle s (Abb. 5d) proportional ist der Größe der potentiellen Energie V des Elektrons an der zugehörigen Stelle s im Molekülgerüst (Abb. 5b); die Parallelkapazität an der Stelle 1 (Abb. 5d) ist also beispielsweise relativ groß (V groß), diejenige an der Stelle 2 relativ klein (V klein). [Genauer wird $D(s)$ gemäß der Beziehung $D(s) = \frac{8 m \pi^2}{h^2} \cdot \delta^2 C \cdot V(s)$ festgelegt; wie erwähnt, ist m die Masse des Elektrons und h das PLANCKsche Wirkungsquantum; die Bedeutung von δ geht aus Abb. 5d hervor; die Größe δ muß klein gegen die Wellenlänge der stehenden Elektronenwelle sein; praktisch ist δ gleich $\frac{1}{4}$ (wie in der Abbildung angedeutet) bis $\frac{1}{10}$ eines Bindungsabstandes zu setzen.]

Wird diese Anordnung aus Kapazitäten und Selbstinduktionen mit einer hochfrequenten Wechselspannung an irgendeiner geeigneten Stelle angeregt und wird die Frequenz allmählich geändert, so findet man, daß bei ganz bestimmten Frequenzen stehende elektrische Spannungswellen entlang der Kette auftreten, die den stehenden Wellen in der mechanischen Anordnung von Abb. 5c genau entsprechen. Bei diesen Frequenzen ν_i fällt der Strom, der durch das Meßinstrument G fließt, praktisch auf Null ab. Die ν_i werden gemessen, und es lassen sich dann (genau wie im analogen mechanischen Fall) die Energien E_i der zugehörigen Elektronenzustände angeben (es ist $E_i = \frac{h^2}{32\pi^4 m} \cdot \frac{1}{\delta^2 BC} \cdot \frac{1}{\nu_i^2}$).

Der Verlauf der Elektronenwellenfunktion wird durch Abtasten der Spannung an den verschiedenen Stellen entlang dem elektrischen System ermittelt.

Im betrachteten Beispiel von Butadien ergeben sich so die in Abb. 5b angedeuteten Energieniveaus. Die zwei untersten Niveaus sind im Normalzustand von den vier vorhandenen π -Elektronen besetzt, und die langwellige Absorptionsbande ist mit dem in der Abbildung durch einen Pfeil angedeuteten Übergang verknüpft. Für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums ergibt sich der Wert $\lambda_{\text{theor}} = 220 \text{ m}\mu^{14}$, während experimentell der Betrag $\lambda_{\text{exp}} = 217 \text{ m}\mu$ folgt. In entsprechender Weise können die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der übrigen Polyene berechnet werden. Dabei ergibt sich beispielsweise im Falle eines Polyens mit 12 konjugierten Doppelbindungen der Wert $\lambda_{\text{theor}} = 496 \text{ m}\mu^{14}$. Die experimentellen Beträge liegen zwischen $\lambda_{\text{exp}} = 432 \text{ m}\mu$ (Dimethyldodekaen; P. NAYLER und M. C. WHITING, *J. Chem. Phys.* 22, 1954, 2091) und $\lambda_{\text{exp}} = 475 \text{ m}\mu$ (Dehydro- β -carotin; P. KARRER und E. JUCKER, *Carotinoide*, Birkhäuser, Basel 1948). Auf Grund eines vor einiger Zeit gegebenen ungenaueren Polyenmodells¹⁵ (Approximation des Potentialverlaufs von Abb. 5b durch ein Sinuspotential) war eine Vorausberechnung der Lichtabsorption nur möglich, wenn ein Parameter dem Experiment angepaßt wurde, die Wellenlänge des Absorptionsmaximums eines Vertreters der Polyenreihe also als bekannt vorausgesetzt wurde. Im Oszillatorenmodell von W. KUHN¹⁶ war die Anpassung zweier Parameter notwendig.

2. Molekülgerüst verzweigt

Bei Vorliegen eines Molekülgerüsts mit verzweigtem Elektronengas kann zur Ermittlung der Energien und Wellenfunktionen der π -Elektronenzustände eine elektrische Analogievorrichtung der oben betrachteten Art verwendet werden, die dem Molekül entsprechend verzweigt ist (Abb. 7). Man ermittelt in der in Abb. 6 veranschaulichten Weise den Potentialverlauf entlang jeder Verzweigung und legt nach der Beziehung $D =$

$$\frac{8m\pi^2}{h^2} \cdot \delta^2 C \cdot V \text{ (Abschnitt 1) die Kapazitäten } D \text{ fest.}$$

Die neue Verzweigungsbedingung muß dann noch, wie die genauere Betrachtung zeigt, berücksichtigt werden, indem man an den Verzweigungspunkten die Kapazitäten D um einen bestimmten Betrag verkleinert.

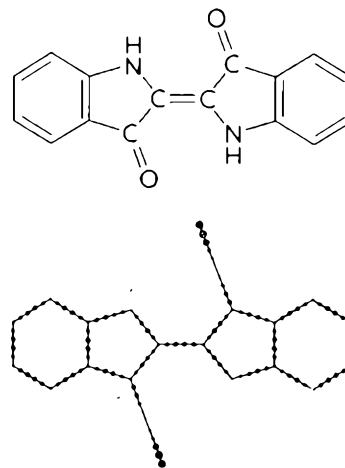


Abb. 7. Indigo als Beispiel eines Moleküls mit verzweigtem Elektronengas. Elektrische Anordnung zur Berechnung der Energieniveaus und Wellenfunktionen der π -Elektronenzustände dieses Moleküls. Schaltbilddarstellung abgekürzt gemäß Abb. 5c; Zufuhrleitung der Erregungsspannung nicht angedeutet

In der gebauten Rechenvorrichtung werden als Kapazitäten D Drehkondensatoren verwendet, die leicht auf den erforderlichen Wert eingestellt werden können. Die jeder beliebigen Verzweigung entsprechende Schaltung kann durch geeignetes Stöpseln von Kabelschnüren sofort hergestellt werden. Die Vorrichtung ermöglicht, beliebig kompliziert verzweigte Farbstoffe nach der eindimensionalen Elektronengasmethode zu behandeln, unter Berücksichtigung des genaueren Potentialverlaufs entlang der Molekülkette.

3. Zweidimensionales Elektronengasmodell

Wie in Abschnitt A 2 bereits angedeutet, ergibt sich eine weitere Verfeinerung der Betrachtungsweise, wenn wir die π -Elektronen als Elektronen beschreiben, die sich parallel zur Ebene des Molekülgerüsts ausbreiten und sich in einer Potentialmulde gemäß Abb. 8a befinden. Diese Potentialmulde ergibt sich durch Überlagerung der von den einzelnen Atomen beigesteuerten Mulden (Abb. 9), ganz analog wie im eindimensionalen Modell (Abb. 6).

Wie man aus dem Vorangehenden sofort erkennt, kann das Problem, die Energieniveaus und Wellenfunktionen eines Elektrons im Potential von Abb. 8a zu finden, gelöst werden durch Untersuchung der stationären Schwingungszustände der in Abb. 8b dargestellten elektrischen Rechenanordnung; jede Kapazität D ist wiederum mit der potentiellen Energie des Elektrons an der zugehörigen Stelle im Molekül durch die Beziehung $D = \frac{8m\pi^2}{h^2} \cdot \delta^2 C \cdot V$ verknüpft, und

¹⁴ Unveröffentlichte Ergebnisse von F. BÄR.

¹⁵ H. KUHN, *Z. Elektrochem.* 53 (1949) 165.

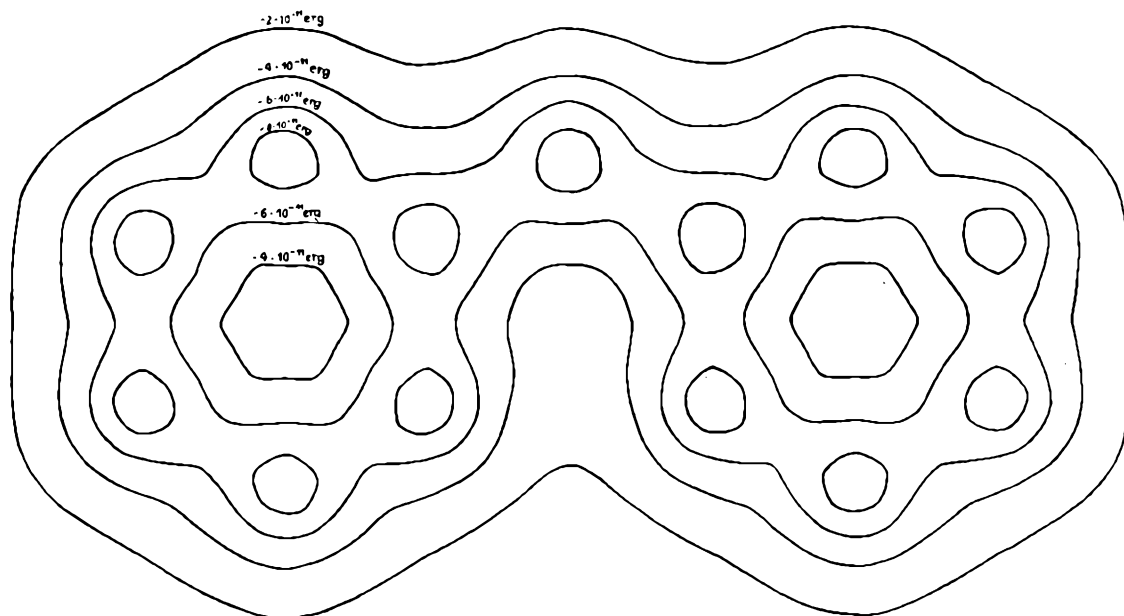
¹⁶ W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1780.

zwischen der Elektronenenergie E_i und der elektrischen Eigenfrequenz ν_i besteht die Beziehung

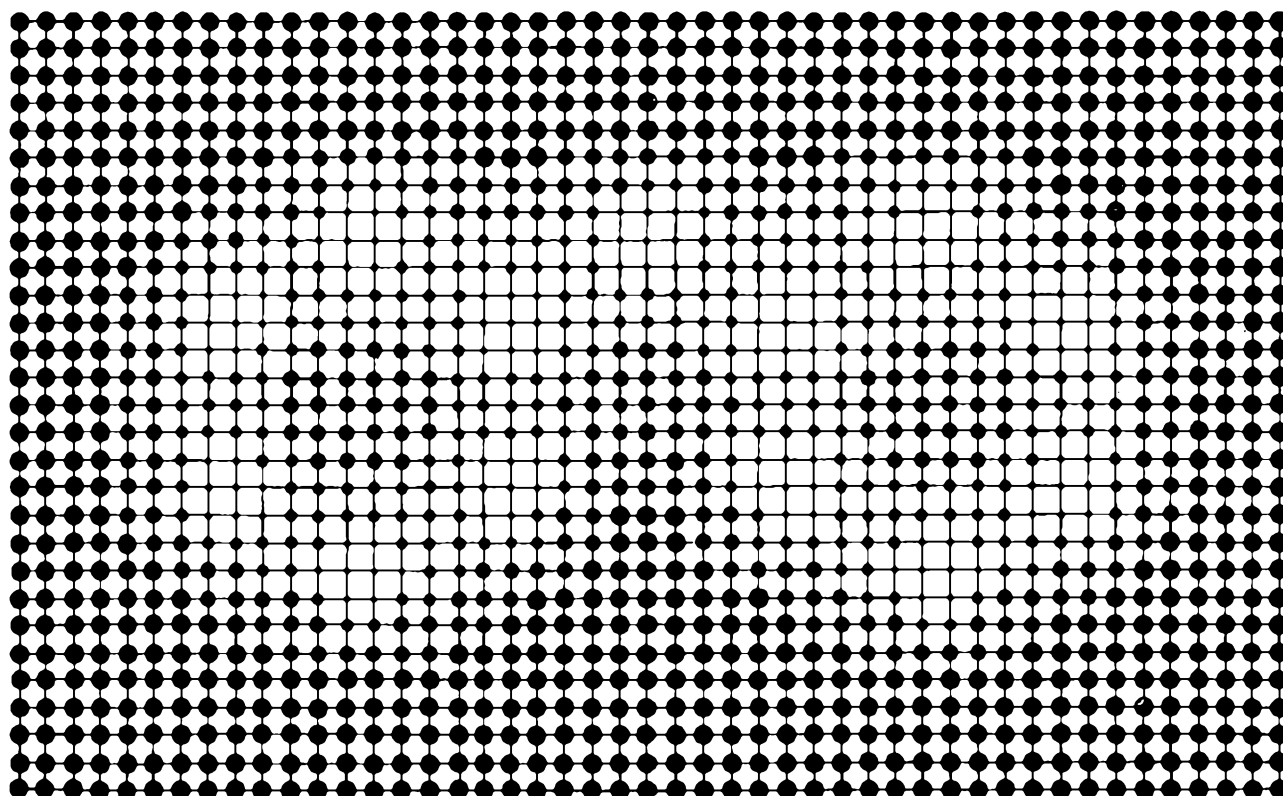
$$E_i = \frac{h^2}{32\pi^4 m} \cdot \frac{1}{\delta^2 BC} \cdot \frac{1}{\nu_i^2}$$

In der für diese Zwecke gebauten Rechenvorrichtung finden als Kapazitäten D Glimmerblockkondensatoren Verwendung, die mit Steckkontakten versehen sind. Die zu einer gegebenen Potentialmulde des Elektrons gehörende Schaltung kann dann leicht hergestellt werden durch Aufstecken eines Kondensators der erforderlichen Kapazität an jedem Verknüpfungspunkt des elektrischen Netzwerks. Jeder dieser auswechselbaren Kondensatoren ist mit einer kleinen Scheibe versehen, die eine die Größe der Kapazität charakterisierende Färbung besitzt. Ist durch Aufstecken der erforderlichen Kondensatoren die Schaltung hergestellt, die zu einer gegebenen Potentialmulde gehört, so bilden diese farbigen Scheiben ein Raster, das, ähnlich einer farbigen Landkarte, ein sinnfälliges Abbild der zugehörigen Potentialmulde darstellt. Etwaige Schaltfehler können dadurch leicht erkannt und behoben werden.

derlichen Kapazität an jedem Verknüpfungspunkt des elektrischen Netzwerks. Jeder dieser auswechselbaren Kondensatoren ist mit einer kleinen Scheibe versehen, die eine die Größe der Kapazität charakterisierende Färbung besitzt. Ist durch Aufstecken der erforderlichen Kondensatoren die Schaltung hergestellt, die zu einer gegebenen Potentialmulde gehört, so bilden diese farbigen Scheiben ein Raster, das, ähnlich einer farbigen Landkarte, ein sinnfälliges Abbild der zugehörigen Potentialmulde darstellt. Etwaige Schaltfehler können dadurch leicht erkannt und behoben werden.



a



b

Abb. 8. Diphenylmethylkation: a) Potentialmulde, in welcher sich die π -Elektronen befinden. – b) Elektrische Analogievorrichtung zur Berechnung der Energiewerte und Wellenfunktionen eines Elektrons in der Potentialmulde von Abb. 8a. Schaltbilddarstellung abgekürzt gemäß Abb. 5c; Zufuhrleitung der Erregungsspannung nicht angedeutet

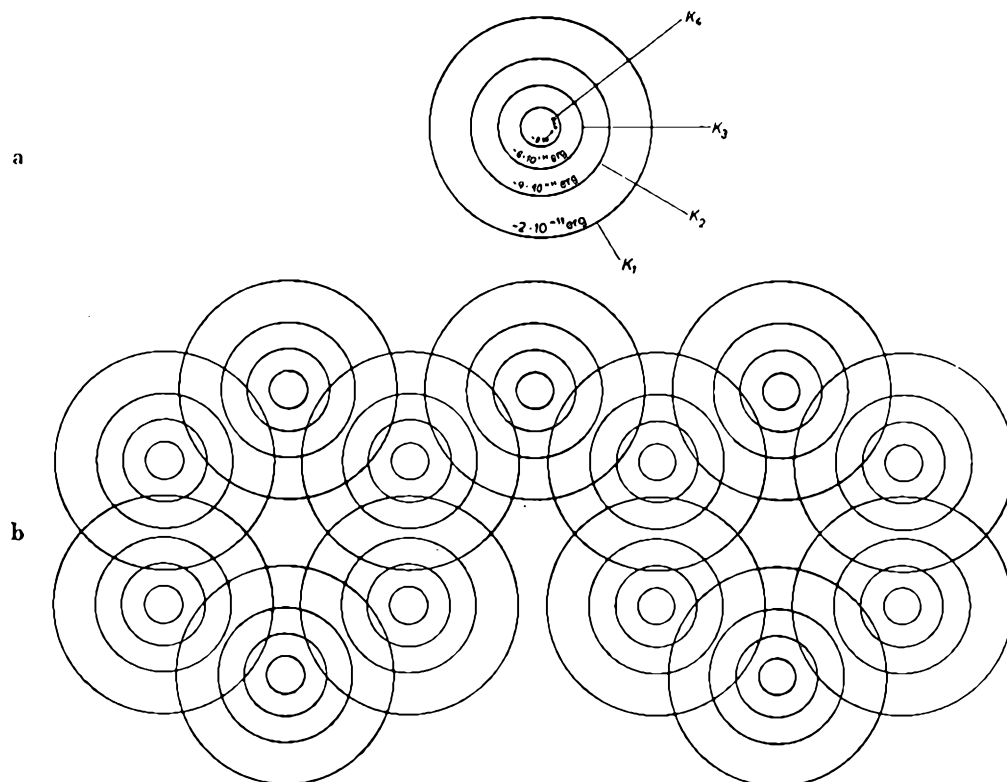


Abb. 9. a) Potentialmulde eines einzelnen C-Atoms. – b) Zusammensetzung der Potentialmulde von Abb. 8a aus sich überlagernden Anteilen (Abb. 9a) der einzelnen Atome

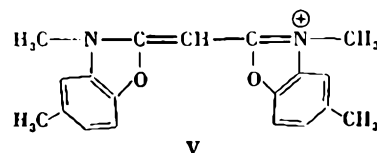
Die Ermittlung der Form der Potentialmulde eines vorgegebenen Moleküls durch numerische Addition der Anteile der einzelnen Atome (Abb. 9) ist mühsam. Um die numerische Berechnung zu umgehen, verwenden wir ein optisches Verfahren: Aus Cellophan werden Kreisscheiben K_1, K_2, K_3, K_4 , (Abb. 9a) ausgeschnitten und gemäß dieser Abbildung konzentrisch übereinandergeklebt unter Parallelrichtung der optischen Achsen aller Cellophan-schichten. Nachdem man eine genügende Anzahl solcher den einzelnen Atomen entsprechenden Scheiben hergestellt hat, werden sie, der Atomanordnung im untersuchten Molekül entsprechend, angeordnet (Abb. 9b), wobei man die optischen Achsen aller Scheiben parallel richtet. Zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern betrachtet, erscheint jeder Bereich, in dem das Licht durch gleich viele Cellophan-schichten hindurchtreten muß, um vom Polarisator zum Analysator zu gelangen, in einer für die betreffende Schichtdicke charakteristischen Farbe; da ein solcher Bereich bestimmter Farbe einem Bereich bestimmter potentieller Energie entspricht, können die Äquipotentiallinien (Abb. 8a) sofort gezeichnet werden¹⁷.

¹⁷ Praktisch wählen wir eine feinere Unterteilung, als diese Figur darstellt (16 statt 4 Einzelscheiben), und in dieser Weise ergeben sich die Äquipotentiallinien von Abb. 8a.

¹⁸ E. WIEDEMANN, *Ann. Physik* 34 (1888) 446; H. KAUTSKY und H. DE BRUIJN, *Naturwiss.* 19 (1931) 1043; H. KAUTSKY und A. HIRSCH, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 65 (1932) 403; H. KAUTSKY, A. HIRSCH

C. Quantitative Deutung der Phosphoreszenz organischer Farbstoffe durch Berücksichtigung der Elektronenkorrelation

Viele Farbstofflösungen zeigen neben einer Fluoreszenz ein Nachleuchten, das bei längeren Wellen erfolgt als die Fluoreszenz und bei tiefen Temperaturen besonders deutlich in Erscheinung tritt¹⁸. Beispielsweise weist das Oxazol V in EPA (Mischung von Äther, Isopentan und Alkohol im Volumenverhältnis 5 : 5 : 1) bei der Temperatur der flüssigen Luft neben einer blauen Fluoreszenz (Maximum bei 410 m μ) eine intensive grüne, nach etwa 10 sec abklingende Phosphoreszenz (Maximum bei 490 m μ) auf¹⁹.

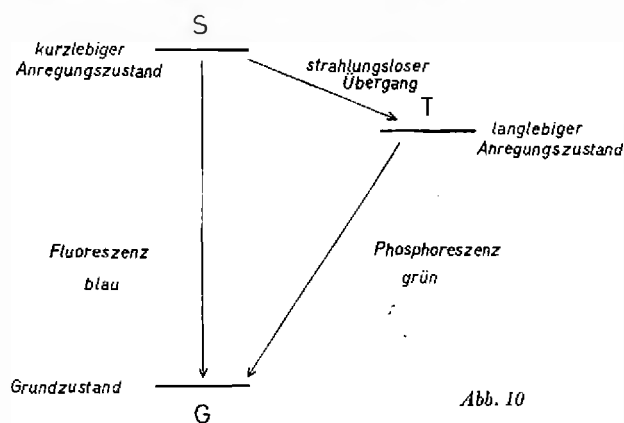


und W. FLESCHE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 68 (1935) 152; H. KAUTSKY und H. MERKEL, *Naturwiss.* 27 (1939) 195; M. CALVIN und G. D. DOROUGH, *Science* 105 (1946) 433; G. N. LEWIS, T. T. MAGEL und D. LIPKIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 1774.

¹⁹ Unveröffentlichte Messungen von H. MARTIN. Wir danken der J.R. Geigy AG in Basel für Überlassung der Substanz V und weiterer Körper, die sich von V hinsichtlich der Stellung der CH₃-Gruppen in den Benzolkernen unterscheiden und ein analoges Verhalten aufweisen.

Dem Polymethin V kann ein aus 6 Elektronen bestehendes π -Elektronengas zugeschrieben werden, dessen Wolke sich entlang der kräftig dargestellten Kette von Atomen erstreckt. Die einzelnen π -Elektronen besetzen die in Abb. 1 markierten Zustände. Die langwellige Absorptionsbande (Maximum bei $370\text{ m}\mu$) ist mit dem durch den Pfeil angedeuteten Elektronenübergang vom Zustand mit $n = 3$ in den Zustand mit $n = 4$ verknüpft. Die Fluoreszenz kommt offenbar dadurch zustande, daß das Elektron aus diesem Zustand mit $n = 4$ in den Zustand mit $n = 3$ zurückspringt, unter Emission eines Lichtquants.

Die Tatsache, daß das Fluoreszenzmaximum gegenüber dem Absorptionsmaximum um $40\text{ m}\mu$ nach längeren Wellen verschoben ist, hängt damit zusammen, daß nach Absorption des Lichtquants die Ladungswolke des verantwortlichen Elektrons eine andere Form annimmt und damit die Maxima und Minima der Gesamtladungswolke der π -Elektronen an anderen Stellen entlang der Molekülkette auftreten. Dadurch tritt die Tendenz ein, die Atomabstände entlang der Kette den neuen Gegebenheiten entsprechend zu verändern, d. h. das Kerngerüst liegt unmittelbar nach Absorption des Lichtquants in einem gespannten Zustand vor. Es treten Schwingungen der Atome gegeneinander auf; die Kernschwingungsenergie wird im Verlauf von etwa 10^{-11} sec als Wärmeenergie an das umgebende Medium abgegeben, und das angeregte Molekül liegt dann mit etwas veränderten Atomabständen (mit etwas vergrößerter Länge L des Elektronengases) vor. Nach etwa 10^{-8} sec kann das Elektron unter Fluoreszenzstrahlung vom Zustand $n = 4$ in den Zustand $n = 3$ übergehen; nach erfolgter Lichtemission befindet sich das Kerngerüst wiederum in einem elastisch gespannten Zustand, da die vorhandenen Atomabstände (Gleichgewichtsabstände im angeregten Molekül) von den Gleichgewichtsabständen im nichtangeregten Molekül verschieden sind. Durch Abgabe von Kernschwingungsenergie als Wärmeenergie an das umgebende Medium kehrt das Molekül schließlich in seinen ursprünglichen Zustand zurück.



Auf Grund der oben gegebenen Modellvorstellung gewinnt man keine Deutung für das Zustandekommen der erwähnten Phosphoreszenz. Diese Erscheinung ist nach JABLONSKY²⁰ mit dem Auftreten eines langlebigen Anregungszustandes T verknüpft, der die Eigenschaft besitzt, nicht auf direktem Wege durch Absorption von Licht erreicht zu werden, und der energieärmer ist als der kurzlebige Anregungszustand S (Abb. 10). Um zu einer Deutung für das Auftreten der Zustände S und T

²⁰ A. JABLONSKY, *Nature* 131 (1933) 839; *Z. Physik* 94 (1935) 38.

zu gelangen und den Unterschied in der Energie der beiden Zustände berechnen zu können, ist es notwendig, das Elektronengasmodell noch in anderer Hinsicht, als es in den Abschnitten A und B geschehen ist, zu verfeinern. Es ist zu berücksichtigen, daß bei genauerer Betrachtung nicht mehr dem einzelnen π -Elektron eines Moleküls, sondern dem Gesamtsystem in Wechselwirkung stehender Elektronen eine Wellenfunktion zuzuschreiben ist. Eine solche Verfeinerung des Modells wird auch bei einer eingehenderen Behandlung der Absorption von Farbstoffen notwendig sein.

Es zeigt sich nun, daß es genügt, die Wechselwirkung der beiden π -Elektronen zu berücksichtigen, die sich, im nichtangeregten Molekül, im obersten besetzten Energieniveau befinden; alle weiteren, energieärmeren Elektronen beeinflussen das für Fluoreszenz und Phosphoreszenz wesentliche Verhalten kaum.

Die Wolken dieser beiden Elektronen breiten sich, wie die Wolken der übrigen π -Elektronen, entlang dem Molekülgerüst oberhalb und unterhalb der Ebene der Atomschwerpunkte aus (Abb. 11). Wir nehmen modellmäßig an, das eine Elektron bewege sich entlang der Linie s, das andere entlang der Linie w (Abb. 11). Jeder Anordnung der beiden Elektronen kann dann ein Punkt im Koordinatensystem von Abb. 12a zugeordnet werden. Der Anordnung A (Abb. 12b) entspricht der Punkt A (Abb. 12a), der Anordnung B der Punkt B, der Anordnung C der Punkt C usw. Wie in Abschnitt A, nehmen wir an, daß die potentielle Energie jedes Elektrons an beiden Enden der Kette unendlich steil ansteige. Jeder Anordnung der beiden Elektronen entspricht dann ein Punkt im Inneren des Quadrats von Abb. 12a. Im übrigen sollen sich die beiden Elektronen, wie nach Abschnitt A, frei entlang der Kette bewegen können. Infolge der gegenseitigen COULOMBSchen Abstoßung dieser beiden Elektronen besitzt das System in einer Konfiguration, die durch einen Punkt auf der gestrichelten Diagonalen (Abb. 12a) gekennzeichnet ist (z. B. der Anordnung A in Abb. 12b), besonders große potentielle Energie. Der weitere Verlauf der potentiellen Energie V ist in Abb. 13 veranschaulicht. (Es ist

$$V = \frac{e_0^2}{Dr} = \frac{e_0^2}{D \sqrt{[s-w]^2 + d^2}}, \text{ wobei } d \text{ [Abb. 11] gleich}$$

$1,2\text{ \AA}$ und D [Dielektrizitätskonstante des Mediums, in welchem die beiden Elektronen eingebettet sind] ungefähr gleich 2,5 zu setzen ist; e_0 ist die Elementarladung und r der Abstand der beiden Elektronen).

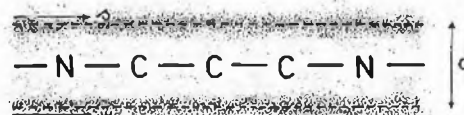


Abb. 11. Oxazol V. Berücksichtigung der Korrelation der beiden π -Elektronen, die sich, im nichtangeregten Molekül, im obersten besetzten Energieniveau befinden. Gestrichelt: Wege, entlang welchen man sich die beiden Elektronen geführt denkt (Koordinaten s und w)

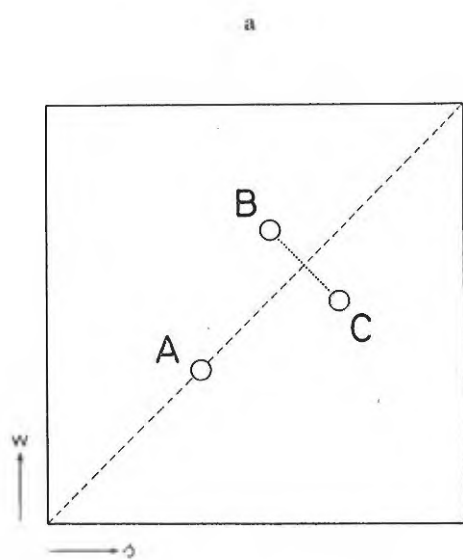


Abb. 12. Darstellung der Konfiguration des Zweielektronensystems von Abb. 11 in rechtwinkligem Koordinatensystem. Die Punkte A, B, C in diesem Koordinatensystem (Abb. 12a) entsprechen den Anordnungen A, B, C (Abb. 12b)

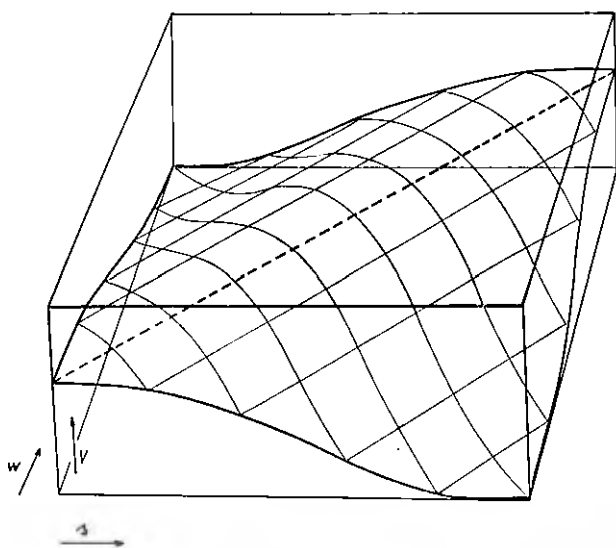
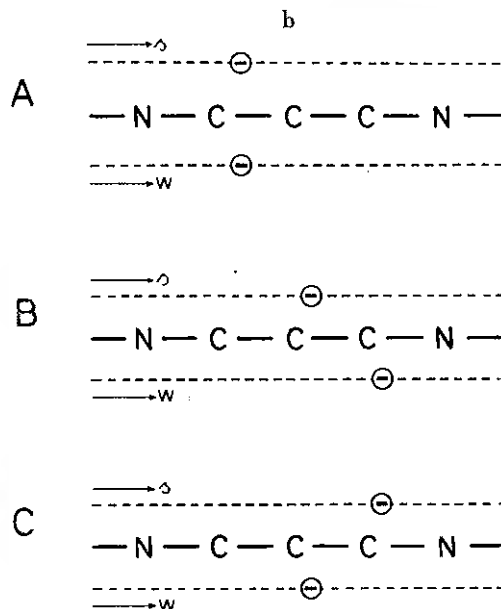


Abb. 13. Potentielle Energie V des Zweielektronensystems von Abb. 11, dargestellt im Koordinatensystem von Abb. 12a

Das interessierende Problem, die Zustände unseres Zweielektronensystems zu finden, ist formal identisch mit der Frage nach den Zuständen eines einzelnen Elektrons im Potential von Abb. 13; es läßt sich daher mit der in Abschnitt B 3 beschriebenen elektrischen Rechenvorrichtung sofort lösen.

Die interessierenden Wellenfunktionen entsprechen fast genau den stationären Schwingungszuständen einer quadratischen Membran. Dem Grundzustand des Moleküls entspricht der Membranschwingungszustand a (Abb. 14). (Nach der vereinfachten Beschreibungsweise von Abschnitt A besitzen in diesem Fall die beiden interessierenden Elektronen die in Abb. 1 und Abb. 14 angedeutete Wellenfunktion mit drei Bäuchen.) Dem

kurzlebigen und dem langlebigen Anregungszustand entsprechen die Schwingungszustände $(b + c)$ bzw. $(b - c)$ (Abb. 14), welche durch Überlagerungen der einfacher erscheinenden Schwingungszustände b und c dargestellt werden können. (Nach der Beschreibungsweise von Abschnitt A besitzt in diesen Fällen das eine Elektron eine Wellenfunktion mit drei, das andere eine solche mit vier Bäuchen; siehe Abb. 1 und 14.) Die mit Hilfe der elektrischen Rechenanordnung ermittelten Wellenfunktionen²¹ sind gegenüber den in Abb. 14 dargestellten (bei Vernachlässigung der COULOMBSchen Abstoßung der beiden Elektronen geltenden) Funktionen noch etwas verzerrt.

Die Wellenfunktion $(b - c)$ besitzt entlang der in Abb. 12a gestrichelten Diagonalen eine Knotenlinie; der Zustandspunkt befindet sich also nie auf dem Kamm des Potentialberges von Abb. 13, vorwiegend aber an Stellen niedriger potentieller Energie. Die Wellenfunktion $(b + c)$ ist dagegen an Stellen hoher potentieller Energie von Null verschieden, der Zustandspunkt befindet sich also vorwiegend am Rücken des Potentialberges. Das Energieniveau T des langlebigen Zustandes $(b - c)$ muß also tiefer liegen als das Niveau S des kurzlebigen Zustandes $(b + c)$ (Abb. 10). Es ist also verständlich, daß die Phosphoreszenz gegenüber der Fluoreszenz nach längeren Wellen verschoben ist. Die Berechnung mit der betrachteten elektrischen Vorrichtung²¹ liefert den Wert

$$\lambda_{\text{Phosphoreszenz}} - \lambda_{\text{Fluoreszenz}} = 150 \text{ m}\mu;$$

experimentell findet man, wie oben erwähnt,

$$\lambda_{\text{Phosphoreszenz}} - \lambda_{\text{Fluoreszenz}} = 490 - 410 = 80 \text{ m}\mu.$$

²¹ Nach unveröffentlichten Messungen von H. MARTIN.

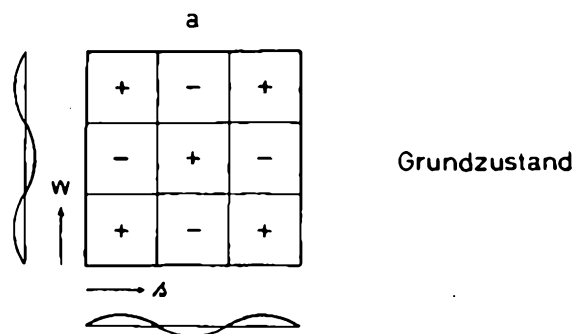
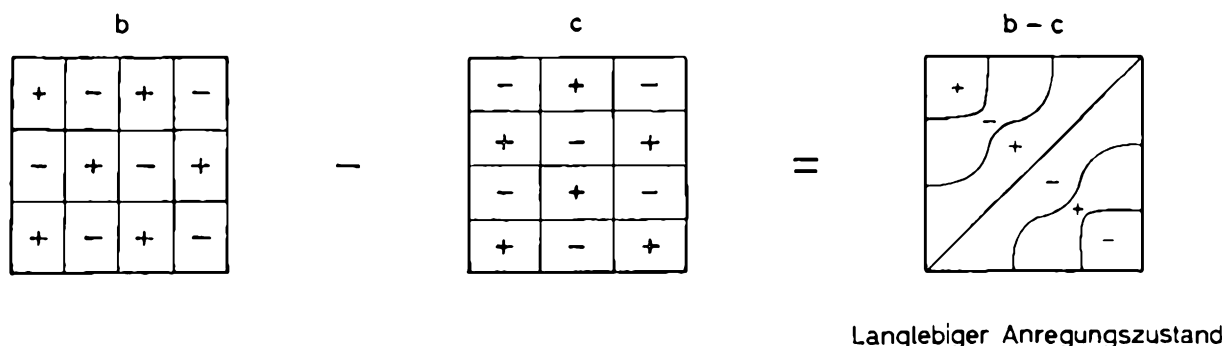
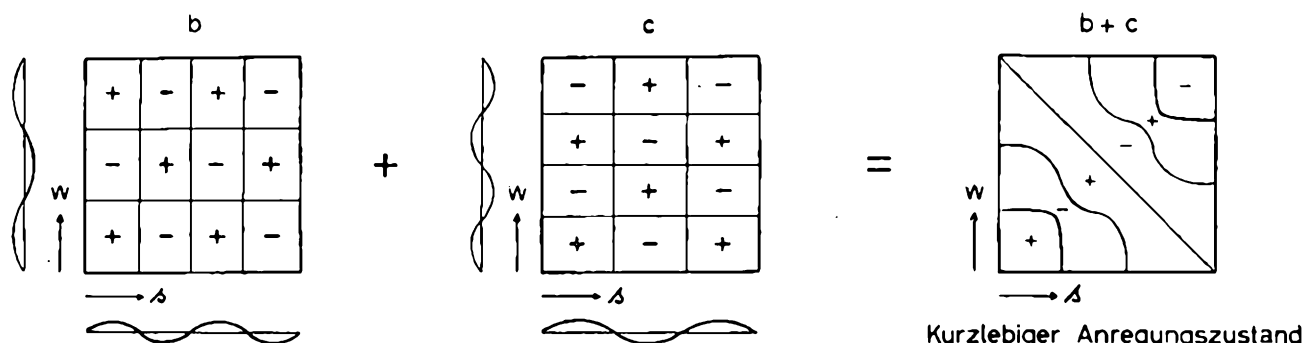


Abb. 14. Schwingungszustände einer quadratischen Membran. Plus- bzw. Minus-Zeichen deutet Auslenkung nach vorne bzw. nach hinten an. Die Schwingungsbilder a , $(b + c)$, $(b - c)$ stellen die interessierenden Wellenfunktionen des Zweielektronensystems von Abb. 11 im Koordinatensystem von Abb. 12a dar. a Grundzustand, $(b + c)$ kurzlebiger Anregungszustand, $(b - c)$ langlebiger Anregungszustand. Die Eielektronwellenfunktionen, die aus der ungenaueren Betrachtung (Abb. 1) resultieren, sind in der Figur neben den zugehörigen Membranschwingungszuständen angedeutet



Die Tatsache, daß der Zustand $(b - c)$ [im Gegensatz zum Zustand $(b + c)$] langlebig ist und nicht direkt durch Absorption von Licht erreicht wird, hängt damit zusammen, daß $(b - c)$ ein Triplettzustand ist, a und $(b + c)$ dagegen Singlettzustände darstellen und optische Übergänge zwischen einem Singlett- und einem Triplettzustand verboten sind. Die Wellenfunktion $(b - c)$ besitzt nämlich die für Triplettzustände charakteristische Eigenschaft, antisymmetrisch in bezug auf Koordinatenvertauschung zu sein (d. h. sie behält bei Übergang von Punkt B zu Punkt C von Abb. 12a den Betrag bei, wechselt aber das Vorzeichen). Die

Wellenfunktionen a und $(b + c)$ besitzen die für Singlettzustände charakteristische Eigenschaft, symmetrisch in bezug auf Koordinatenvertauschung zu sein (sie behalten bei Übergang von Punkt B nach Punkt C von Abb. 12a Betrag und Vorzeichen bei). Die Auffassung von LEWIS, KASHA und CALVIN²², daß die für die Phosphoreszenz verantwortlichen langlebigen Anregungszustände von Farbstoffen Triplettzustände seien, wird also durch die vorliegende Untersuchung bestätigt.

²² G. N. LEWIS und M. KASHA, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 994; G. N. LEWIS und M. CALVIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 1232.