

Forschung Wissenschaft

Kurzzeit-Photochemie*

Von URS P. WILD

Laboratorium für physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, 8006 Zürich

Summary

Time resolved photochemistry covers the range from 10^3 to 10^{-12} s. Several methods used to investigate photochromic molecules and excited states are discussed. A survey over typical photoprocesses is given.

I. Einleitung

Die Kurzzeit-Photochemie befaßt sich mit allen Vorgängen, die sich in einem Molekül und seiner Umgebung abspielen, nachdem es ein Photon absorbiert hat. Ganz grob kann man zwei Verhaltensweisen unterscheiden:

Im ersten Fall führt das Molekül nach dem Anregungsprozeß eine Umlagerung oder eine Reaktion aus, und neue Spezies werden gebildet. Ein breites Tatsachenmaterial über solche Reaktionen liegt in der organischen Chemie vor. Die angeregten Zustände zeigen ein Reaktionsverhalten, das wesentlich von demjenigen des Grundzustandes abweicht^{1, 2, 3}. Dem synthetisch arbeitenden Chemiker bieten sich auf diese Weise neue Reaktionstypen an, die in modernen Synthesen^{4, 5} auf elegante Weise eingesetzt werden können.

Im zweiten Fall wird das Molekül nach Durchlaufen einer mehr oder weniger komplexen Reaktionskette wieder in die ursprüngliche Form zurückgebildet. Solche Systeme sind besonders für den physikalischen Chemiker interessant. An ihnen können photochemische und photo-physikalische Primärprozesse im Detail und ohne Störung durch Folgeprodukte untersucht werden.

Die moderne Photochemie⁶ hat sich zu einem Treffpunkt physikalisch-chemischer Forschungsrichtungen entwickelt. Zur Beschreibung des spektroskopischen Verhaltens und der Reaktionsfähigkeit großer Moleküle im Grundzustand und in angeregten Zuständen werden quantenchemische Näherungsmethoden angewandt. Energieübertragungsmechanismen können durch lumineszenzspektroskopische Untersuchungen detailliert verfolgt werden. Die Blitzlichtphotolyse stellt eine der erfolgreichsten Methoden zum Studium schneller Reaktionen dar. In dieser Einführungsvorlesung wird das typische Verhalten von angeregten Molekülen anhand einiger Beispiele erläutert. Damit sollen einige Aspekte der Kurzzeit-Photochemie beleuchtet werden.

* Revidierte Fassung der Einführungsvorlesung des Autors, vorgetragen am 29. Juni 1972 im Rahmen des physikalisch-chemischen Kolloquiums der ETH-Z.

II. Zeitmaßstab

Die primär bei Lichtanregung erzeugten, elektronisch angeregten Zustände haben zum Teil sehr kurze Lebenszeiten. Zur Untersuchung dieser Spezies sind deshalb Methoden mit hoher Zeitauflösung, also kurzzeit-spektroskopische Methoden, nötig. Die entsprechenden Spezialapparaturen sind meist nicht kommerziell erhältlich, und die Bereitstellung der notwendigen Instrumentierung ist aufwendig.

In der ersten Figur ist ein logarithmischer Zeitmaßstab aufgezeichnet, der 32 Zehnerpotenzen umfaßt. Das Universum ist vor etwa 10^{16} Sekunden entstanden. Für den Kurzzeit-Spektroskopiker sind zur Zeit Prozesse, die eine Lebensdauer von 10^3 bis 10^{-12} s haben, von Interesse. Photochrome Zustände haben Lebenszeiten im Bereich von 10^6 bis 10^{-3} s und können sowohl mit klassischen als auch mit kurzzeit-spektroskopischen Methoden untersucht werden. Triplettzustände von aromatischen Systemen haben Lebensdauern im Bereich von 100 s bis 100 μ s, und ihre Absorptionsspektren werden üblicherweise mit der Methode der Blitzlichtphotolyse erfaßt. Erst durch die Verfeinerung der spektroskopischen Nachweisempfindlichkeit hat die Messung von Triplett-Triplett-Absorptionsspektren im photostationären Zustand^{7, 8} neuen Auftrieb erhalten. Die Lebenszeiten des ersten angeregten Singlettzustandes der meisten aromatischen Verbindungen liegen im Nanosekunden-Gebiet. Die Verwendung von Lasern^{9, 10} hat es ermöglicht, auch die Absorptionsspektren dieser Zustände zu beobachten. Die kürzlich von RENTZEPIS¹¹ in den Bell-

¹ DOUGLAS C. NECKERS, *Mechanistic Organic Photochemistry*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1967.

² J. G. CALVERT and J. N. PITTS, *Photochemistry*, Wiley, New York 1966.

³ R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, *Die Erhaltung der Orbital-symmetrie*, Chemie, Weinheim 1970.

⁴ A. ESCHENMOSER, *XIth International Conference on Coordination Compounds*, Jerusalem/Haifa 1968.

⁵ K. SCHAFFNER, *Fourth International Symposium on Photochemistry*, Baden-Baden 1972.

⁶ R. P. WAYNE, *Photochemistry*, Butterworth, London 1970.

⁷ URS P. WILD, HERBERT KÄNZIG, and URS B. RANALDER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1972) 2724.

⁸ T. G. PAVLOPOULOS, *J. Opt. Soc. Amer.* 63 (1973) 180.

⁹ G. PORTER and M. R. TOPP, *Nobel Symposium 5—Fast Reactions and Primary Processes in Reaction Kinetics*, Interscience, London/New York 1967.

¹⁰ G. PORTER and M. R. TOPP, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 315 (1970) 163.

¹¹ P. M. RENTZEPIS, *Photochem. Photobiol.* 3 (1968) 579.

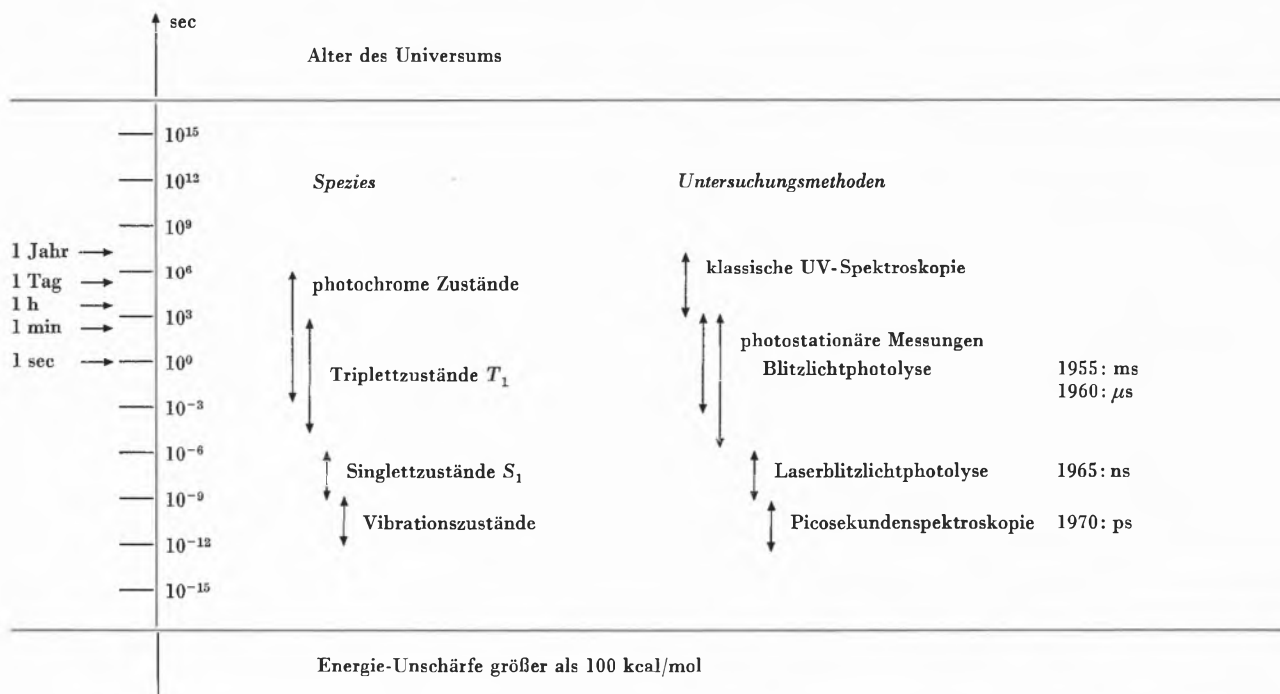
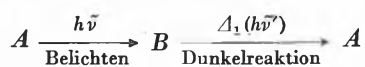


Abb. 1. Zeitmaßstab

Laboratorien entwickelte Picosekunden-Technik erweitert den erfassbaren Zeitbereich nochmals um 3 Zehnerpotenzen. Wenn wir die Erhöhung der Zeitaufösung verfolgen: 1955 Millisekunden, 1960 Mikrosekunden, 1965 Nanosekunden und 1970 Picosekunden, stellen wir fest, daß durchschnittlich alle fünf Jahre eine Verbesserung um 3 Zehnerpotenzen erzielt werden konnte. Wird das so weitergehen? Sicher nicht mehr sehr weit. Es stehen uns noch 4 Zehnerpotenzen offen. Eine Zeitaufösung von 10^{-16} s würde einer Energie-Unschärfe von mehr als 100 kcal/mol entsprechen und liegt damit bereits in der Größenordnung von Bindungsenergien. Für die Chemie hört deshalb ein sinnvoller Zeitbegriff ungefähr bei 10^{-16} s auf.

III. Photochrome Systeme $A \xrightleftharpoons[\Delta_1(h\nu')]{h\nu} B$

Wenn ein stabiles Molekül der Art A beim Belichten in ein metastabiles Molekül der Art B übergeht, spricht man von Photochromie. Die Rückreaktion $B \rightarrow A$ verläuft thermisch und wird auch als Dunkelreaktion bezeichnet. In speziellen Fällen kann auch die Rückreaktion durch Licht induziert werden. Das Verhalten der Substanz ist reversibel, und der Zyklus

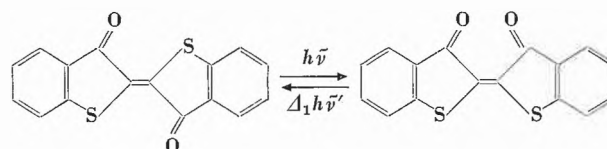


kann mehrfach durchlaufen werden.

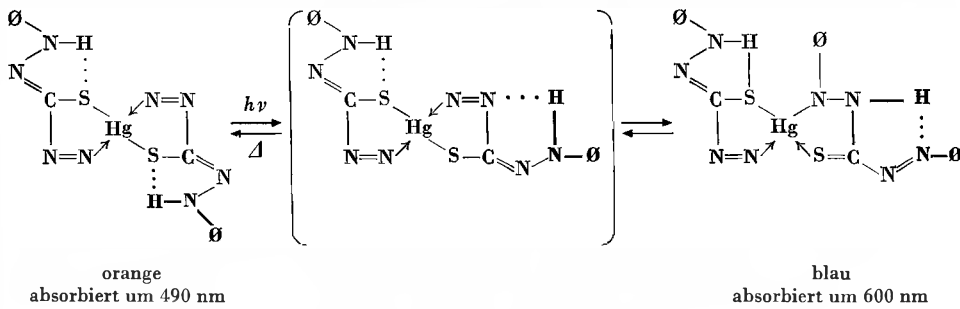
Die Bedingungen, unter denen Photochromie beobachtet wird, sind mannigfaltig. Gewisse Moleküle zeigen nur in Lösung, andere nur in bestimmten Kristallmodifikationen Photochromie. Moleküle in photochro-

mer Form sind noch als wohldefinierte chemische Spezies zu betrachten und sollten als solche auch durch klassische chemische Formeln beschrieben werden können. Allerdings ist es nicht immer leicht, die Methoden der chemischen Strukturaufklärung auf die kurzlebigen und oft nur in sehr kleinen Konzentrationen erzeugbaren photochromen Substanzen anzuwenden, und in vielen Fällen ist die Frage der genauen Struktur nicht eindeutig geklärt.

Als erster Photochemiker darf wohl ALEXANDER DER GROSSE* gelten. Er soll seine mazedonischen Truppen mit eingefärbten Tuchstreifen ausgerüstet haben, die bei genügender Sonnenbestrahlung ihre Farbe änderten und somit als Armbanduhren dienten⁶. Bei den verwendeten Farbstoffen dürfte es sich um Indigo-Derivate gehandelt haben, die – wie z. B. Thioindigo – eine *cis-trans*-Photochromie zeigen.



Ein komplizierteres Verhalten zeigen Lösungen von Quecksilberdithizonat^{12,13}. Im unbelichteten Zustand ist Quecksilberdithizonat leuchtend orange, im belichteten Zustand tief blau. Bei Raumtemperatur in Benzol hat die photochrome Form eine Lebenszeit von etwa einer Minute. Auch mit anderen Zentralatomen wie Wismut, Blei, Cadmium, Zink, Silber, Palladium können charakteristische Farbumschläge, wenn auch mit kürzerer Lebensdauer, beobachtet werden. Die Art der



Zentralatome spielt offenbar keine entscheidende Rolle; der Farbumschlag muß auf eine Änderung des Elektroensystems im Liganden zurückgeführt werden.

Nach der Absorption eines Photons durch die orange Form dürfte in einem ersten Schritt die Wasserstoffbrücke zum Schwefel gelöst werden und nach einer *cis-trans*-Isomerisierung um die C=N-Doppelbindung eine neue Wasserstoffbrücke zum Stickstoff gebildet werden. In einem zweiten Schritt findet unter Protonenübergang eine wesentliche Änderung im Elektronensystem des Liganden statt, die den Farbwechsel zu erklären vermag.

Auf die Photochromie von Bianthron werden wir bei den blitzlichtphotolytischen Untersuchungen näher eingehen.

IV. Jablonski-Schema

Eine zentrale Rolle in der Diskussion der photochemischen Primärprozesse nimmt das Jablonski-Schema (Abb. 2) ein. Es veranschaulicht auf einfache Weise die Primärprozesse, die sich in einem organischen Molekül abspielen. Im nicht angeregten Zustand liegen größere konjugierte π -Systeme im Singlettgrundzustand S_0 vor.

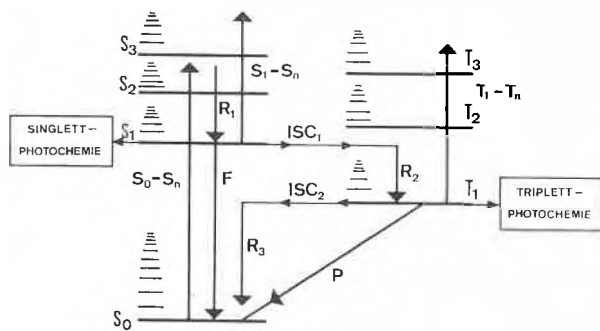


Abb. 2. Jablonski-Schema

Absorptionsprozesse: $S_0 \rightarrow S_n$, $S_1 \rightarrow S_n$, $T_1 \rightarrow T_n$
 Emissionsprozesse: F Fluoreszenz, P Phosphoreszenz
 Intersystem crossing: ISC_1 , ISC_2
 Vibrationsrelaxation: R_1 , R_2 , R_3

Beim Absorbieren von Licht ($S_0 \rightarrow S_n$) werden Vibrationsniveaux höherer Singlettzustände erreicht. In kondensierter Phase findet innerhalb weniger Schwingungen eine Vibrationsrelaxation (R_1) in den ersten angeregten

Singlettzustand S_1 statt. Jedem Singlettzustand S_n kann ein Triplettzustand T_n zugeordnet werden, der stets eine tiefere Energie hat. T_1 liegt also tiefer als S_1 , T_2 tiefer als S_2 , usw. Etwas vereinfachend kann in einem Zweielektronenmodell angenommen werden, daß in den Singlettzuständen die Elektronen antiparallelen und in den Triplettzuständen parallelen Spin aufweisen.

Das Triplettssystem wird meistens durch einen Vorgang bevölkert, den man «Intersystem crossing» (ISC_1) nennt. Auch in den Triplettzuständen findet eine sehr schnelle Vibrationsrelaxation (R_2) statt.

Für das Reaktionsverhalten eines Moleküls sind im allgemeinen nur drei Zustände von Bedeutung. Der Singlettgrundzustand bestimmt das normale chemische Reaktionsverhalten. Die photochemischen Reaktionen, reversibel oder irreversibel, erfolgen aus dem Singlettzustand S_1 oder aus dem Triplettzustand T_1 und können entsprechend auch zu verschiedenen Produkten führen. Wir müssen uns dabei vorstellen, daß sich diese angeregten Zustände in wesentlichen Eigenschaften vom Grundzustand unterscheiden. Sie haben eine wesentlich andere chemische Reaktivität, eine andere Farbe, ein anderes Infrarotspektrum, andere pK_s und oft auch eine veränderte Geometrie. Angeregte Zustände sind also als neue chemische Spezies zu betrachten.

Der erste Singlettzustand hat bei vielen Molekülen eine Lebenszeit von etwa 10^{-9} s. Er kann durch Fluoreszenzemission (F), Intersystem crossing (ISC_1) und Singlettphotochemie entvölkert werden. Die Lebenszeit des tiefsten Triplettzustandes liegt meistens zwischen 10^{-3} und 100 s, und Phosphoreszenz (P). Intersystem crossing (ISC_2) und Triplettphotochemie führen zu seiner Desaktivierung.

Es ist interessant, daß in den meisten Molekülen eine relativ große Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten Singlett- und Triplettzustand vorhanden ist, daß sich dann aber die Niveaux enger folgen. Das bedingt, daß die angeregten Zustände meistens «farbiger» sind als der Grundzustand, daß also die

* Der Autor übernimmt für die Richtigkeit allerdings keine Gewähr.

¹² L. S. MERIWETHER, E. C. BREITNER, and C. L. SLOAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 4441.

¹³ L. S. MERIWETHER, E. C. BREITNER, and N. B. COLTHUP, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 4448.

Absorptionsspektren $S_1 \rightarrow S_n$ und $T_1 \rightarrow T_n$ der angeregten Spezies wesentlich mehr Banden im sichtbaren und sogar im nahen Infrarotgebiet aufweisen.

V. Triplet-Triplet-Absorptionsspektren

Das Meßprinzip zur Bestimmung des Absorptionsspektrums des tiefsten Tripletzustandes unter stationärer Beleuchtung ist in Abb. 3 dargestellt. Beim Beleuchten einer Substanzprobe erreicht die Tripletkonzentration nach einer gewissen Induktionszeit den konstanten Wert $c_T(\infty)$. Die damit verbundene Änderung der optischen

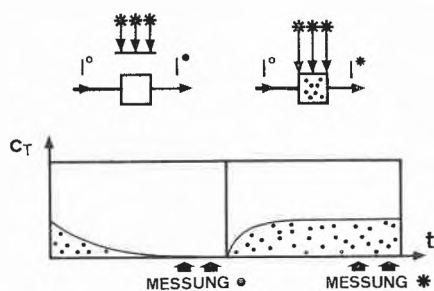


Abb. 3. Meßprinzip zur Bestimmung des Absorptionsspektrums des tiefsten Tripletzustandes unter stationärer Beleuchtung. Es wird die Änderung $\Delta D(\bar{\nu})$, die beim Belichten der Probe auftritt, bestimmt. $\Delta D(\bar{\nu}) = \log_{10} I^*/I$.

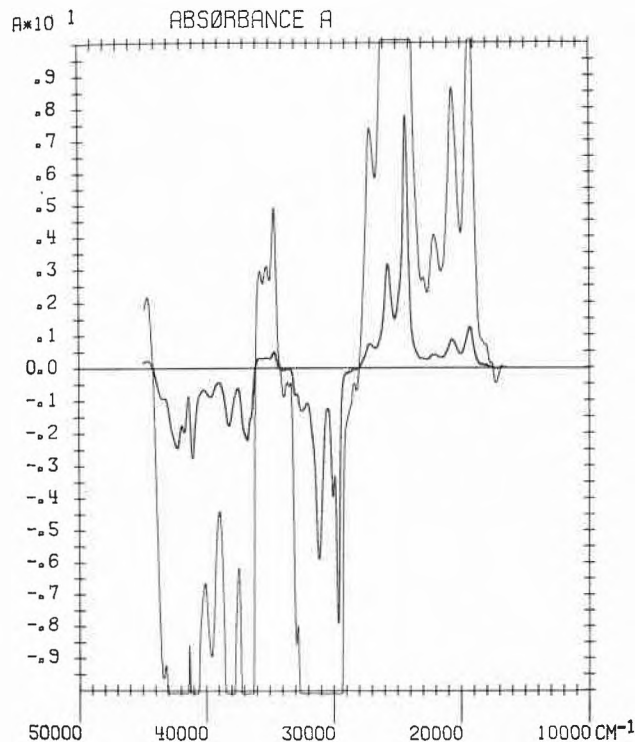


Abb. 4. Änderung der optischen Dichte $\Delta D(\bar{\nu})$ bei der Bestrahlung einer 10^{-5} M Pyren-Lösung bei 77 K. Banden mit positiven $\Delta D(\bar{\nu})$ -Werten sind $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorptionen zuzuordnen (Dehnungsfaktor der zweiten Kurve = 10)

Dichte $\Delta D(\bar{\nu})$ ist proportional zur Tripletkonzentration $c_T(\infty)$ und zur Differenz der Extinktionskoeffizienten des T_1 - und des S_0 -Zustandes.

$$\Delta D(\bar{\nu}) = (\varepsilon_T(\bar{\nu}) - \varepsilon_S(\bar{\nu})) \cdot c_T(\infty) \cdot l.$$

Eine $\Delta D(\bar{\nu})$ -Kurve, die an einer 10^{-5} M Lösung von Pyren in einem Methylcyclohexan-Isopentan-Glas bei 77 K aufgenommen worden ist, zeigt Abb. 4. Die Bandensysteme mit einem positiven $\Delta D(\bar{\nu})$ -Wert, die unterhalb 25000 cm^{-1} auftreten, sind dem tiefsten Tripletzustand T_1 zuzuschreiben. Da im photostationären Zustand die Konzentration des Singlettgrundzustandes kleiner ist als im nicht belichteten Zustand, nimmt im Gebiet der S_0 -Absorption oberhalb 25000 cm^{-1} $\Delta D(\bar{\nu})$ negative Werte an.

VI. Lumineszenzspektroskopie

Aus der Lage der langwelligsten Banden in Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren können die Energien der S_1 - und T_1 -Zustände auf einfache Weise bestimmt werden. Besonders aufschlußreich sind Lumineszenzspektren, die unter Bedingungen hoher Auflösung registriert werden. Als Lösungsmittel eignen sich dazu *n*-Alkane, die bei 77 K den sogenannten Shpol'skii-Effekt zeigen, d.h. wenn die Größe des lumineszenzfähigen Moleküls in geeigneter Weise mit der Kettenlänge des *n*-Alkans übereinstimmt, werden alle Emissionslinien wesentlich schärfer. Besonders gute Auflösung zeigt Coronen¹⁴ in *n*-Heptan bei 77 K. Abb. 5 A zeigt das totale Emissionsspektrum, das sowohl Fluoreszenz wie auch Phosphoreszenz umfaßt. Durch Anwenden geeigneter¹⁵ zeitdiskriminierender Methoden können Fluoreszenz (Abb. 5 B)- und Phosphoreszenz (Abb. 5 C)-Spektren auch getrennt bestimmt werden.

Coronen nimmt im *n*-Heptan-Kristallgitter hauptsächlich zwei verschiedene Lagen ein, die sich durch leicht verschiedene Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel unterscheiden. Die Emissionsspektren bestehen somit aus einer Superposition von zwei leicht verschobenen Subspektren, was zu einer Dublettstruktur der meisten Emissionsbanden führt.

VII. Blitzlichtphotolyse

In photochromen Systemen stellt sich meistens die Frage nach dem Bildungsmechanismus, der zum photochromen Zustand führt. Verläuft die Reaktion über den Singlettzustand S_1 oder über den Tripletzustand T_1 ? Zu dieser Abklärung ist die Methode der Blitzlichtphotolyse, die in Abb. 6 schematisch dargestellt ist, hervorragend geeignet.

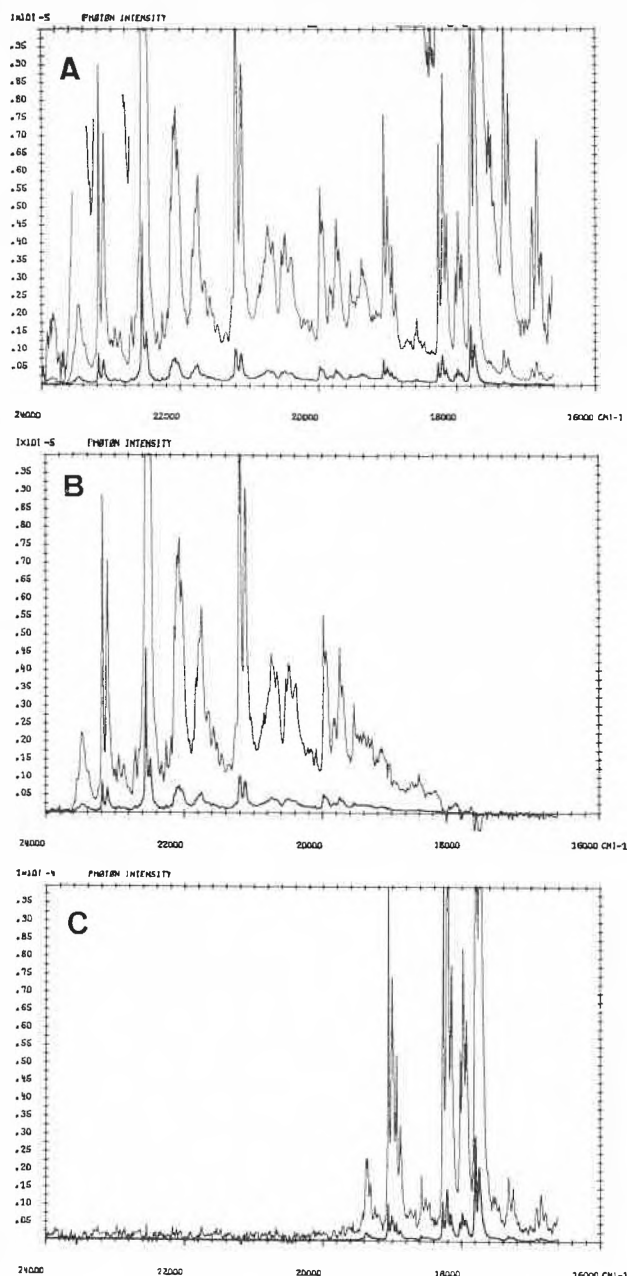


Abb. 5. Emissionsspektren von Coronen in *n*-Heptan bei 77 K. Das totale Lumineszenzspektrum (A) läßt sich durch Anwenden geeigneter zeitdiskriminierender Methoden in ein Fluoreszenz (B)- und ein Phosphoreszenz (C)-Spektrum aufspalten (Dehnungsfaktor der zweiten Kurven = 10)

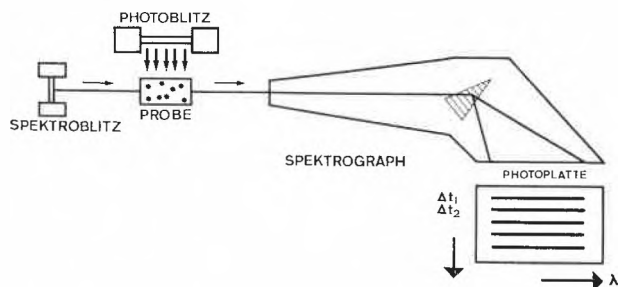


Abb. 6. Schematische Darstellung der Methode der Blitzlichtphotolyse. Der Spektroblitz wird eine kurze Zeit Δt nach dem Photoblitz gezündet

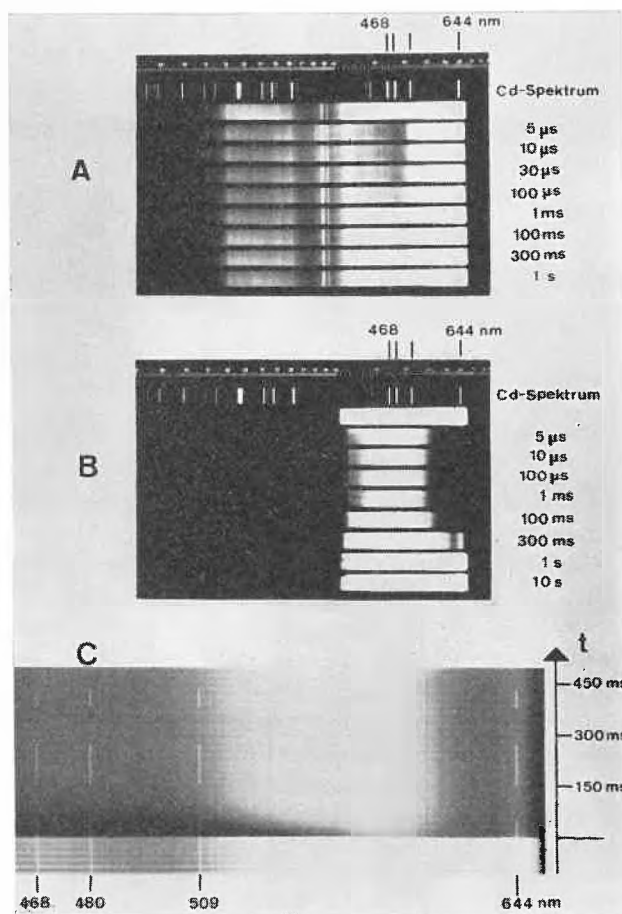


Abb. 7. Photoplaten (Blitzlichtphotolyse)

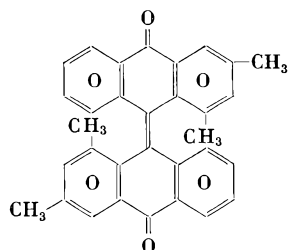
- A TMB in Plexiglas bei Raumtemperatur. Die Absorption wird bei 480 nm durch $T_1 \rightarrow T_n$ -Übergänge erzeugt
- B TMB in Cyclohexan bei Raumtemperatur. Die Absorptionen bei 400 und 600 nm stammen von photochromen Formen
- C TMB in Triacetin bei -57°C . Die Temperatur wurde so gewählt, daß gleichzeitig Absorptionsbanden vom Triplettzustand und von photochromen Spezies erkennbar sind

Eine Substanzprobe wird durch einen kurzen intensiven Lichtpuls angeregt. Das Verhalten der Probe wird mit Hilfe eines zweiten Blitzes, der eine gewisse Zeit Δt nach dem Photoblitz gezündet wird, verfolgt. Das Licht dieses Spektroblitzes wird durch die kurzlebigen Spezies in der Probe abgeschwächt und in einem Prismenspektrographen zerlegt. Das Spektrum, das auf der Photoplatte registriert wird, ist für das Verhalten der Probe zur Zeit Δt nach dem Photoblitz charakteristisch. Durch mehrfaches Wiederholen des Experimentes mit verschiedenen Verzögerungszeiten Δt kann ein Überblick über das ganze zeitliche Verhalten der Probe gewonnen werden.

¹⁴ VO DINH TUAN and URS P. WILD, *J. Luminescence* 1973.

¹⁵ VO DINH TUAN and URS P. WILD, *Appl. Opt.* 12 (1973) 1286.

Über eine blitzlichtphotolytische Untersuchung der Substanz Tetramethylbianthron (TMB)¹⁶⁻¹⁹ gibt Abb. 7 einen Überblick. TMB läßt sich gut in Plexiglas einpolymerisieren. Solche Stäbe mit einer Länge von 10 cm



Tetramethylbianthron (TMB)

und einem Durchmesser von 2 cm eignen sich ausgezeichnet für Blitzlichtmessungen. Abb. 7A zeigt eine Photoplatte, die bei Zimmertemperatur an einem Plexiglasstab aufgenommen wurde. Im unbelichteten Zustand (erstes Spektrum) ist im Bereich von 400 nm bis zur Empfindlichkeitsgrenze der Photoplatte bei 650 nm keine Absorption erkennbar. Bereits 5 μ s nach dem Belichten durch den Photoblitz tritt bei 480 nm eine starke Absorption auf. Nach etwa 100 μ s hat die Intensität der Bande wesentlich nachgelassen, und nach 1 ms ist das ganze sichtbare Gebiet wieder offen. Aufgrund weiterer Eigenschaften kann diese Absorptionsbande einem Triplettzustand zugeordnet werden.

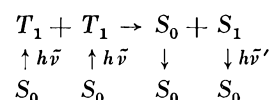
Bei gleicher Temperatur und Konzentration verhält sich TMB in einer Cyclohexan-Lösung (Abb. 7B) vollkommen verschieden. Im Gebiet um 480 nm tritt keine Absorption auf. Hingegen sind zwei intensive Absorptionen bei 400 und bei 600 nm klar zu erkennen. Das Verhalten der Probe ist jedoch auch reversibel, und nach etwa 300 ms ist der ursprüngliche Zustand wiederhergestellt. Die beobachteten Banden sind also einer photochromen Form zuzuschreiben.

Welches ist nun der kinetische Zusammenhang zwischen Triplettzustand und photochromer Form? Eine geeignete Wahl der Viskosität des Lösungsmittels ermöglicht es, sowohl Triplettzustände wie photochrome Formen gleichzeitig zu beobachten. Eine Modifikation der Blitzlichtapparatur¹⁹ gestattet es, das ganze Absorptionsspektrum im interessanten Bereich als kontinuierliche Funktion der Zeit zu registrieren (Abb. 7C). Der untere Teil repräsentiert das Verhalten vor dem Blitz. Unmittelbar nach dem Blitz erkennt man im Gebiet um 480 nm eine tiefe Schwärzung, für welche der Triplettzustand verantwortlich ist. Sie verschwindet wieder nach etwa 100 ms. Bei 600 nm im Gebiet der Absorption der photochromen Form tritt ebenfalls unmittelbar nach dem Blitz die maximale Schwärzung auf, die in der Folge konstant bleibt. Bei dieser Temperatur hat die photochrome Form bereits eine Lebensdauer von mehreren Stunden. Man kann also klar erkennen, daß in diesem Fall die Bildung des Triplettzustandes und der photochromen Form gleichzeitig erfolgt. Beide

Spezies dürften also direkt aus dem ersten Singlettzustand gebildet werden.

VIII. Triplett-Triplett-Annihilation

Ein besonders interessantes Verhalten zeigen Triplettzustände in Lösung. Nach dem üblichen Jablonski-Schema tritt zwischen dem Absorptions- und dem Emissionsprozeß immer ein Energieverlust auf. Das emittierte Photon zeigt gegenüber dem absorbierten Photon eine Rotverschiebung. Triplettzustände können nun, wenn auch mit kleiner Ausbeute, direkt durch einen $S_0 \rightarrow T_1$ -Absorptionsprozeß bevölkert werden. Wenn sich zwei Triplettzustände in einer diffusionskontrollierten Reaktion treffen, so findet der Prozeß der Triplett-Triplett-Annihilation statt, d.h. es entstehen ein Molekül in einem angeregten Singlettzustand und ein Molekül im Grundzustand.



Auch das so gebildete, angeregte Singlettmolekül kann Fluoreszenz emittieren. Die Lösung zeigt also global das Verhalten, daß sie zwei Photonen absorbiert, die Energie durch eine Übertragungsreaktion auf einem Molekül lokalisiert und ein energiereicheres Photon emittiert.

IX. Farbstofflaser und Singlett-Singlett-Energie-Übertragung

Energie-Übertragungen sind auch zwischen Singlettzuständen möglich. Stellen wir uns das folgende Experiment vor: Eine Lösung, welche die Farbstoffe Rhodamin 6G und Kresylviolett enthält, wird mit Licht einer Wellenlänge von 3371 Å bestrahlt (Stickstoff-Laser). Bei dieser Wellenlänge absorbiert nur Rhodamin 6G signifikant (Abb. 8A). Durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beiden Farbstoffmolekülen kann Anregungsenergie über einen Abstand R übertragen werden. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Übertragung nimmt mit $(R_0/R)^6$ ab. Die charakteristische Übertragungsdistanz R_0 , bei der eine Energie-Übertragung gleich wahrscheinlich ist wie eine Fluoreszenzemission, kann in geeigneten Systemen Werte bis 100 Å annehmen. Wesentlich für die Wirksamkeit dieser sogenannten strahlungslosen Energie-Übertragung ist, daß das Überlappungsintegral zwischen dem Fluoreszenzspektrum des Donors und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors möglichst groß ist. Was man schließlich beobachtet, ist sensibilisierte Fluoreszenz, d.h. das von Rhodamin 6G absorbierte Photon wird von Kresylviolett emittiert. Betrachten wir den Vorgang, der sich innerhalb einiger Nanosekunden abspielt, im Energieschema (Abb. 8B): Nach Absorption des Lichtquantens (1) durch Rhodamin

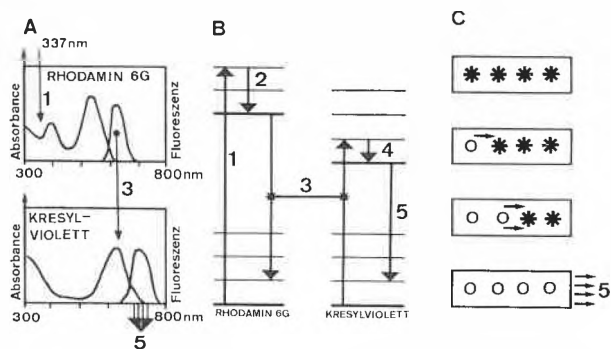


Abb. 8. Singlett-Singlett-Energie-Übertragung und Farbstofflaser. A) Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Rhodamin 6G, und Kresylviolett, B) Energieschema, C) Farbstofflaser

6G findet eine vibratorische Relaxation statt (2). Der eigentliche Mechanismus der Energie-Übertragung (3) verläuft gekoppelt. Die Energie-Aufnahme durch Kresylviolett erfolgt gleichzeitig mit der Energie-Abgabe von Rhodamin 6G. Nach einem weiteren Relaxationsprozeß (4) kann Kresylviolett fluoreszieren (5).

Diese Energie-Übertragung wird in gewissen suprastrahlenden Farbstofflasern zur Erhöhung der Lichtausbeute benützt. Das Prinzip ist höchst einfach. Man hat nur dafür zu sorgen, daß es gelingt, die angeregten Kresylviolett-moleküle in großer Konzentration linear anzuordnen. Sicher wird einmal ein Farbstoffmolekül ein Photon in der ausgezeichneten Richtung emittieren. Durch induzierte Emission werden die nächsten Moleküle ebenfalls ihre Energie abgeben, und schließlich entsteht ein intensiver Laserpuls. Einen solchen Laser (Abb.8C) kann man für wenige Franken leicht herstellen. Das einzige Problem besteht darin, daß man zur Anregung eine sehr intensive Nanosekunden-Lichtquelle braucht, die nicht ganz so billig ist.

X. Picosekunden-Spektroskopie

In einer Picosekunde legt Licht einen Weg von 0,3 mm zurück. Zeitmessungen mit elektronischen Hilfsmitteln

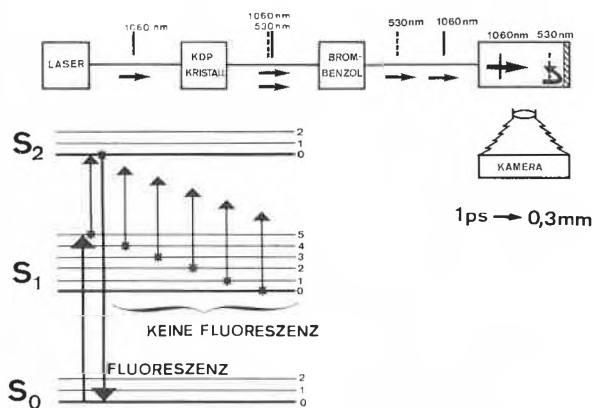


Abb. 9. Picosekunden-Spektroskopie. Bestimmung der Lebensdauer eines Schwingungszustandes in Azulen

sind mit solcher Zeitauflösung nicht mehr durchführbar, und ein Übergang zu optischen Methoden ist angezeigt. Statt einer Zeitmessung wird im Picosekunden-Gebiet immer eine der Lichtgeschwindigkeit entsprechende Längenmessung durchgeführt. Ein typisches Experiment von RENTZEPIS¹¹ zeigt Abb. 9. Eine Picosekunden-Lichtquelle (*mode locked laser*) erzeugt Lichtpulse einer Wellenlänge von etwa 1060 nm. In einem KDP-Kristall (Kaliumdihydrogenphosphat) findet eine Frequenzverdoppelung statt. Die beiden Lichtpulse der Wellenlängen 1060 und 530 nm haben in Brombenzol eine unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit. Der langwelligere Lichtimpuls tritt vor dem kurzwelligeren Puls aus der Brombenzolzelle. Die eigentliche Messung wird in der mit Azulen-Lösung gefüllten Zelle ausgeführt. Die Fluoreszenz, die aus der Kollision des kurzwelligeren mit dem inzwischen bereits vom Spiegel reflektierten langwelligeren Lichtpuls resultiert, wird mit einer ganz gewöhnlichen Kamera photographiert. Die Längeninformation wird als Zeit interpretiert.

Azulen weicht vom üblichen Verhalten organischer Moleküle ab und zeigt nur eine Fluoreszenz aus dem zweiten angeregten Singlettzustand S_2 . Durch Absorption eines Photons von 530 nm kann gerade der fünfte Schwingungszustand von S_1 erreicht werden. Wenn innerhalb der Lebenszeit dieses Vibrationszustandes ein weiteres Photon der Wellenlänge 1060 nm absorbiert wird, kann sogar der zweite angeregte Singlettzustand erreicht werden. Die Erzeugung dieses Zustandes wird durch Auftreten von Fluoreszenz demonstriert. Wird jedoch ein Photon der Wellenlänge 1060 nm erst nach einer partiellen Vibrationsrelaxation absorbiert, tritt keine Fluoreszenz auf. Die Länge der Fluoreszenzspur bei der Kollision der beiden Lichtpulse stellt also ein Maß für die Lebensdauer des fünften Vibrationszustandes von S_1 dar.

Mit diesen Messungen sind wir an der heute erreichbaren Zeitauflösung angelangt. Doch nicht nur im Bereich der extrem kurzen Zeiten, sondern auf dem ganzen 10^{15} Zehnerpotenzen umfassenden Gebiet der Kurzzeit-Photochemie stehen noch viele Fragen offen, die auf eine Antwort warten.

Verdankungen

Der Autor möchte seinen Mitarbeitern Dr. KURT GSCHWIND, HERBERT KÄNZIG, URS RANALDER, TUAN VO DINH und OTTO WEIBEL herzlich danken. Ein Teil der erwähnten Arbeiten wurde vom «Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung» unterstützt.

- ¹⁶ J. R. HUBER, U. WILD, and Hs. H. GÜNTARD, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 589.
- ¹⁷ J. R. HUBER, U. WILD, and Hs. H. GÜNTARD, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 841.
- ¹⁸ T. BERCOVICI, R. KORNSTEIN, K. A. MUSZKAT, and E. FISCHER, *Pure & Appl. Chem.* 24 (1970) 531.
- ¹⁹ KURT H. GSCHWIND and URS P. WILD, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 809.