

HERING'schen Theorie des Farbsehens. Und daß schließlich der wichtigste Vorgang in der ganzen organischen Natur, die Assimilation der Kohlensäure unter der Mitwirkung des Chlorophylls (Schwerpunkt des Absorptionsspektrums bei 6200 Å) eine ausgesprochen milde (dafür aber sehr kompliziert verlaufende) photochemische Reaktion darstellt, das wird noch unterstrichen durch die Tatsache, daß die Absorption von vier Lichtquanten durch ein Chlorophyllmolekül notwendig ist, damit die Reduktion eines CO₂-Moleküls zustande kommt. Ja, nach neueren Theorien soll sogar die Absorption der vier Quanten nicht durch ein Chlorophyllmolekül bewerkstelligt werden, sondern durch eine „Assimilationseinheit“ von etwa 1000—2500 Molekülen, in welcher dann eine Energiewanderung der Quanten zum CO₂-Molekül, bzw. zu den Assimilations-Zwischenprodukten stattfindet (6).

7. Erstaunlich muß die große Anpassungsfähigkeit der belebten Natur gerade in bezug auf die photochemischen Verhältnisse erscheinen. Änderungen in diesen stellen jedenfalls größere Anforderungen an den Organismus als z. B. Änderungen im Wärmeklima. Bei Schwankungen des Wärmefflusses handelt es sich ja nur um quantitative Änderungen, auf die der Organismus mit entsprechenden kompensatorischen Maßnahmen reagiert. Wenn sich aber das photochemische Klima ändert, dann fallen bestimmte Wellenlängenbereiche aus und damit die Möglichkeit bestimmter photochemischer biologischer Reaktionen. Zur Kompensation davon muß der Organismus andere Wege einschlagen, es müssen konstitutionelle Änderungen eintreten. Daß er dazu in hervorragender Weise befähigt ist, dafür ist der gegenwärtige Zustand der belebten Natur wohl der beste Beweis. Denn die ganze gegenwärtige photochemische Konstellation in der Erdatmosphäre, bei der das photochemische Klima an der Erdoberfläche von einer Reihe ineinandergreifender Faktoren abhängig ist, muß vom Standpunkte der organischen Natur aus als eine große Zufälligkeit erscheinen, der eine Zweckbestimmtheit nicht untergeschoben werden kann. Nichtsdestoweniger sehen wir eine hervorragende Anpassung des Lebens an diese Konstellation und sehen sogar, wie im Falle des biologisch wirksamen Ultraviolett der Organismus auf Änderungen der Zusammensetzung der Strahlung reagiert. Als der primäre Faktor erscheint immer wieder die Erhaltungstendenz des Lebens, das neue Wege sucht und findet, wenn alte verschlossen werden oder wenn (von Seiten der Strahlung) neue Gefahren drohen. Es ist zu erwarten, daß die belebte Natur auch mit größeren Änderungen in der photochemischen Konstellation fertig werden wird, vorausgesetzt, daß diese genügend langsam und nicht katastrophenartig schnell vor sich gehen, so daß der immerhin einige Zeit erfordernde Anpassungsvorgang nachkommen kann.

Eine plötzliche und starke Veränderung der photochemischen Verhältnisse der Erde ist nach unseren augenblicklichen astronomischen Kenntnissen möglich für den Fall, daß ein Supernova-Ausbruch in unserem Milchstraßensystem in der Nähe unseres Sonnensystems vor sich gehen sollte. Da mit der Supernova-Explosion sehr hohe Temperaturen verknüpft sind, würde vor allem ein starker Ultraviolett-Strom die Erde treffen. Photochemisch würde sich dies in erster Linie wohl in den hohen Schichten der Atmosphäre auswirken u. a. auch eine starke Erhöhung der Leitfähigkeit der Ionosphäre verursachen. Die Ozonschicht würde zwar ihre Rolle als Schutzschicht für die unteren Bereiche der Atmosphäre behalten, doch ist nicht abzusehen, welche Veränderungen sie selbst erfahren würde.

Wenn, was nach den neuen Theorien von A. UNSOLD und P. JORDAN (7) wahrscheinlicher geworden ist, mit den Supernova-Ausbrüchen auch die Entstehung der kosmischen Ultrastrahlung verknüpft sein sollte, so könnte auch durch die letztere eine Einwirkung auf das Leben an der Erdoberfläche zustande kommen. Eine starke Erhöhung der Ultrastrahlung würde nämlich auch eine entsprechende Erhöhung der Mutationsrate mit sich bringen, welche ja auch als eine Art photochemische Wirkung im weiteren Sinne aufgefaßt werden kann. Daraus könnte eine Erklärung für die auffallende Tatsache abgeleitet werden, daß man in der Paläontologie über lange Zeiträume hinweg ein und dieselbe Tierform feststellt, worauf dann plötzlich ein stark veränderter Typ auftritt, ohne daß Übergangsformen gefunden werden. Da an dem phylogenetischen Zusammenhang der aufeinander folgenden Typen nicht zu zweifeln ist, muß die Veränderung in einem so kurzen Zeitraum vor sich gegangen sein, daß keine fossilen Funde auf uns gekommen sind. Die Erhöhung der Mutationsrate durch einen nahe genug stattfindenden Supernova-Ausbruch würde eine Vorbedingung für eine beschleunigte Variation der Arten in einem relativ sehr kurzen Zeitraum schaffen, wobei auch die gleichzeitige Veränderung der photochemischen und sonstigen Umweltbedingungen mitspielen könnte. Der Vorgang wird auch selten genug in der erforderlichen Nähe der Erde stattfinden.

Eingegangen im Juni 1944.

Literatur.

1. K. W. HAUSER u. W. VAHLE, Strahlentherapie 13, 41, 1921.
2. P. GÖTZ, Ergebnisse der kosmischen Physik 1, 180 1931, und 3, 253, 1938.
3. P. HARTECK, Naturwiss. 19, 858, 1931. Neuerdings entwickeln auch A. und E. VASSY, C. R. 212, 98 (1941), offenbar ohne Kenntnis der älteren Arbeiten von HARTECK, erneut denselben Gedanken.
4. E. REGENER, Mitteilungen der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung Bd. 2, 301, Heft 3, 1943, und Met. Z. 60, 253, 1943.
5. A. E. H. MEYER u. E. O. SEITZ, Ultraviolette Strahlen. Berlin: de Gruyter & Co., 1942.
6. H. GAFFRON u. U. K. WOHL, Naturwiss. 24, 81 (1936), W. GROTH, Umschau 45, 225, (1941).
7. P. JORDAN, Physik. Z. 45, 183 (1944).
8. Eine gute Übersicht über die Photochemie des äußersten Ultraviolett ist von W. GROTH in Zs. f. Elektrochemie 45, 262—285 (1939) erschienen.

Energiewanderung und Fluoreszenz.

Von TH. FÖRSTER.

1. *Problemstellung.* Bei photobiologischen Vorgängen wird neuerdings häufig eine sogenannte *Energiewanderung* diskutiert (26). Es scheint nämlich bei verschiedenen biologischen Systemen vorzukommen, daß ein von einem Molekül absorbiertes Energiebetrag eine Umwandlung nicht an diesem selbst, sondern an einem zweiten, räumlich entfernten Molekül hervorruft. Die Energie wird dabei auf Abstände übertragen, die groß gegen die Berührungsabstände der Moleküle und gegen die Reichweite chemischer Valenz- und Nebenvalenzkräfte sind.

So lassen sich einige Beobachtungen bei der *Kohlensäureassimilation* der Pflanze durch eine solche Energiewanderung deuten. Bei kurzzeitiger Einstrahlung hoher Lichtintensitäten (Funken) ergeben sich nämlich nach

Messungen von EMERSON und ARNOLD (6) an der Alge *Chlorella* Sättigungserscheinungen, indem ein gewisser Assimilationsumsatz auch bei beliebig hoher Intensität nicht überschritten wird. Diese Grenze ist dann erreicht, wenn auf etwa 1000 Chlorophyllmoleküle die zur Reduktion eines Kohlensäuremoleküls erforderliche Zahl von Lichtquanten (zwischen 2 und 4) entfällt. GAFFRON und WOHL (10, 45) schließen daraus, daß etwa ebensoviele Moleküle zusammenwirken, indem alle die von ihnen absorbierte Energie für die Reduktion eines einzigen Kohlensäuremoleküls beisteuern. Da dieses an irgendeiner Stelle lokalisiert angenommen werden muß, ist bei der angenommenen Deutung eine Wanderung der Energie von den einzelnen absorbierenden Chlorophyll-

molekülen zu diesem Reduktionsort notwendig. Diese Deutung erklärt gleichzeitig auch die Größe der Lichtsättigung bei kontinuierlicher Einstrahlung sowie das Fehlen einer Induktionsperiode bei schwacher Strahlung, die sich ergäbe, wenn ein einzelnes Chlorophyllmolekül die zur Reduktion erforderlichen Quanten zu sammeln hätte. Alle diese Beobachtungen werden durch die Annahme der Assimilationseinheit zwanglos gedeutet und liefern für deren Größe übereinstimmende Werte. Eine ausführliche Diskussion des vorliegenden Versuchsmaterials von diesem Standpunkt durch die genannten Autoren findet sich in dieser Zeitschrift. (10)

Allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß die Existenz der Assimilationseinheit und damit der Energiewanderung im Assimilationsapparat sehr umstritten ist. FRANCK und HERZFELD (8) haben ein Reaktionsschema angegeben, nach dem die Lichtsättigung durch eine der Assimilation gegenläufige Kettenreaktion zustandekommen soll, die bei hoher Lichtintensität einsetzt. Auch das Fehlen der Induktionsperiode wird durch dieses Schema erklärt. Zum mindesten geht daraus hervor, daß die GAFFRON-WOHL'sche Deutung trotz ihrer nicht zu bestreitenden Eleganz nicht die einzig mögliche ist.

Es ist daher von Bedeutung, daß sich auch Eigenschaften anderer biologischer Systeme durch Annahme einer Energiewanderung zwanglos deuten lassen. Hier sei nur die Mutation und Schädigung der in den Chromosomen der Zellkernsubstanz enthaltenen Gene durch Korpuskularstrahlen oder ultraviolettes Licht erwähnt. Aus der erforderlichen Strahlendosis läßt sich die Größe derjenigen Bezirke errechnen, innerhalb deren die stattfindenden Ionisations- oder Absorptionsprozesse wirksam sind. Diese Bezirke sind um ein Vielfaches größer als die Moleküle oder Molekülteile, an denen die schließlich stattfindende Veränderung anzunehmen ist. Das hier erwähnte Problem ist im Zusammenhang mit einer Erörterung der verschiedenen denkbaren Energieübertragungsmechanismen von RIEHL, TIMOFÉEFF-RESSOVSKY und ZIMMER 30a) sowie von MOGLICH, ROMPE und TIMOFÉEFF-RESSOVSKY (26) ebenfalls in dieser Zeitschrift ausführlich behandelt worden.⁹⁾

Zum Verständnis dieser Vorgänge ist es erwünscht, ähnliche Erscheinungen an nichtbiologischer Materie zu betrachten. Wir kennen viele chemische Reaktionen, bei denen ein Molekül ein Lichtquant absorbiert und hierdurch einen Umsatz anderer Moleküle hervorruft. Es sind dies sogenannte *sensibilisierte* photochemische Reaktionen. Die Untersuchung solcher Reaktionen hat ergeben, daß bei diesen das Sensibilisatormolekül sich entweder ständig in unmittelbarer Nähe des reagierenden Systems befindet (z. B. bei der Sensibilisierung der AgBr-Kristalle der photographischen Schicht), oder daß es sich zu diesem hinbewegt und beim Zusammenstoß die Energie abgibt. Häufig spaltet das Sensibilisatormolekül auch ein Atom oder ein Elektron ab, das dann an anderer Stelle den Umsatz bewirkt. In all diesen Fällen ist also der Energieübergang, wenn er überhaupt über größere Entfernungen geschieht, an einen materiellen Träger gebunden. Bei den erwähnten biologischen Vorgängen führt dagegen die Annahme solcher Übertragungsmechanismen zu Schwierigkeiten. Eine Übertragung durch abgespaltene Atome ist außer bei unmittelbarer Berührung der Moleküle nur im Gasraum möglich, und ein Übergang von Elektronen erscheint ausgeschlossen, weil das Material keinerlei Elektronenleitfähigkeit besitzt.

Aus solchen Gründen wird neuerdings meist angenommen, daß bei diesen biologischen Vorgängen nur

die Energie, ohne Bindung an einen materiellen Träger irgendwelcher Art, wandert. (16) (34) (44)

Es gibt einige schon länger bekannte *Fluoreszenz*-erscheinungen an Farbstofflösungen, die auf eine Energiewanderung im so definierten engeren Sinne schließen lassen. Dies sind die *Depolarisation* und die *Löschung* der Fluoreszenz, die J. und F. PERRIN (28) (29) seit 1924 durch eine zwischenmolekulare Energieübertragung gedeutet haben. Wenn wir heute auch diese Deutung geringfügig abändern müssen, so bleibt doch der Schluß auf eine Übertragung und Wanderung der Energie unverändert bestehen. Und zwar findet diese in Lösungen mäßiger Konzentration statt, in denen der weitaus größte Teil der Moleküle unabhängig voneinander — nicht etwa assoziiert — vorliegt.

Später hat SCHEIBE (34) an Polymeren von Farbstoffmolekülen, die er in einer speziellen Farbstoffklasse entdeckte, eine Energiewanderung zwischen den einzelnen Molekülen der Polymeren nachgewiesen. Seitdem neigt man bei Diskussionen über die obengenannten biologischen Probleme dazu, vorhandene Analogien zu diesen Polymeren zu suchen, während die Beobachtungen an fluoreszierenden Einzelmolekülen weniger beachtet werden. Es erscheint uns demgegenüber wünschenswert, zusammenhängend beide Erscheinungsgruppen zu behandeln und die zugrundeliegenden Mechanismen klarzustellen. Es soll dadurch nicht nur ein Beitrag zum Verständnis dieser noch unvollständig geklärten Erscheinungen gegeben werden, sondern auch gleichzeitig eine breitere Grundlage für spätere Diskussionen über die erwähnten biologischen Probleme.

2. *Konzentrationsdepolarisation.* Von WEIGERT (43) wurde im Jahre 1920 entdeckt, daß Farbstoffe wie Fluorescein, Eosin oder ähnliche, in Gelatine oder einer zähen Flüssigkeit gelöst, bei Einstrahlung polarisierten Lichts auch polarisiertes Fluoreszenzlicht aussenden. Dies ist folgendermaßen zu erklären: In den Farbstoffmolekülen sind die an der Absorption und Fluoreszenz beteiligten Elektronen *anisotrop* gebunden. Jedes Molekül besitzt daher eine Vorzugsrichtung, in der es durch das elektrische Feld einer einfallenden Lichtwelle mit größter Wahrscheinlichkeit angeregt wird. Bei *isotroper* Verteilung der Moleküle in der Lösung werden diese je nach ihrer Orientierung zur Polarisationsrichtung mit verschiedener Wahrscheinlichkeit angeregt. Die Verteilung der *angeregten* Moleküle ist daher *anisotrop*. In einem Lösungsmittel geringer Zähigkeit (Wasser, Alkohol) genügt die zwischen einem Absorptions- und dem folgenden Emissionsprozeß verstreichende Zeit von etwa 10^{-8} sec, um durch die Brown'sche Rotationsbewegung der Moleküle eine *isotrope* Verteilung auch unter den *angeregten* Molekülen herzustellen. Die Fluoreszenzemission ist daher *unpolarisiert*. In festen oder genügend zähen Lösungsmitteln können dagegen die Moleküle in der genannten Zeit ihre Richtung nicht wesentlich ändern. Daher ist die Richtungsverteilung der emittierenden Moleküle *auch anisotrop*, und die Fluoreszenzstrahlung bei geeigneter Beobachtungsrichtung, z. B. in Richtung des einfallenden Strahls, partiell *polarisiert*. Der maximale Polarisationsgrad beträgt unter diesen Versuchsbedingungen 50 %. Dieser Wert wird jedoch selbst in Lösungsmitteln ausreichender Zähigkeit nur bei sehr verdünnten Lösungen annähernd erreicht. Von GAVIOLA und PRINGSHEIM (12) wurde im Jahre 1924 festgestellt, daß mit wachsender Konzentration der Polarisationsgrad bis zu sehr kleinen Werten abnimmt. Der Verlauf dieser sog. *Konzentrationsdepolarisation* ist für Fluorescein in Glycerin nach neueren Messungen von PHEOFILOV und SVESHNIKOV (30) in Fig. 1 auf einer logarithmischen Konzentrationskala dargestellt. Den Maximalwert der Polarisation beobachtet man nur bis zu Konzentrationen von etwa 10^{-4} Mol/l. Von da ab nimmt die Polarisation

⁹⁾ Anm. b. d. Korrektur: Auch die neuerdings von BUCHER und KASPERS (Naturw. 33, 93 (1946) bei der Photolyse des Kohlenoxyd-Myoglobin erhaltenen Ergebnisse deuten auf eine Energiewanderung hin.

ab, die Hälfte der maximalen wird bei etwa $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l erreicht. Der wahrscheinlichste Abstand zweier Nachbarmoleküle in einer Lösung dieser Konzentration ist etwa 50 ÅE, also sehr groß gegenüber den molekularen Dimensionen. Die Abnahme des Polarisationsgrades ist von keiner sonstigen Veränderung an Absorption oder Fluoreszenz der Lösung begleitet. Absorptions- und Fluoreszenzspektren, Ausbeute und Dauer der Fluoreszenz sind dieselben wie in verdünntesten Lösungen.

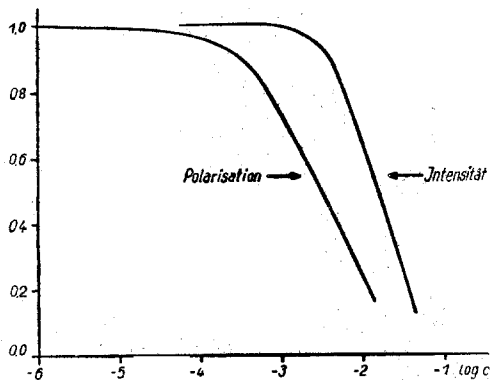


Fig. 1. Polarisation und Intensität der Fluoreszenz von Fluorescein in Glycerin nach PHEOFILOV und SVESNIKOV (30). Konzentrationen in Molen pro Liter. Die Werte von Polarisation und Intensität bei unendlicher Verdünnung sind gleich 1 gesetzt.

Da die Moleküle in der konzentrierteren Lösung zweifellos ebenso starr orientiert sind wie in der verdünnten, kann die Konzentrationsdepolarisation nur erklärt werden, indem man annimmt, daß die Fluoreszenz von einem Molekül ausgeht, das anders als das absorbierende orientiert ist. Zwischen Absorption und Fluoreszenz muß also ein *Übergang* der Anregungsenergie zwischen den Molekülen stattfinden. Eine triviale Möglichkeit hierzu wäre die Reabsorption der primären Fluoreszenz und eine anschließende *Sekundärfluoreszenz*. Schon von GAVIOLA und PRINGSHEIM (12) wurde jedoch festgestellt, daß die Sekundärfluoreszenz nicht ausreicht, um die beobachtete Depolarisation zu erklären. Die Fluoreszenzspektren der Farbstoffe sind gegenüber den Absorptionsspektren gemäß der STOKES'schen Regel so weit zu längeren Wellen verschoben, daß nur wenige Prozente des Fluoreszenzlichts wieder absorbiert werden. Da auch die hierdurch hervorgerufene Depolarisation nicht größer sein kann vermag eine Fluoreszenz höherer Ordnung die gemessenen Depolarisationsgrade (Fig. 1) nicht zu erklären.

Man muß vielmehr nach J. und F. PERRIN annehmen, daß zwischen näher benachbarten Molekülen eine Energieübertragung stattfindet, die rascher und vollständiger als die Reabsorption ist. Eine vor der Ausstrahlung stattfindende Energieübertragung zwischen dem ursprünglich angeregten und einem zweiten Molekül würde im günstigsten Falle bewirken, daß die Emission mit gleicher Wahrscheinlichkeit von beiden ausginge. Denn jeder denkbare Mechanismus, der eine Übertragung zwischen gleichartigen Molekülen gestattet, ergibt gleichzeitig auch eine Rückübertragung, so daß höchstens ein Ausgleich der Ausstrahlungswahrscheinlichkeiten unter den beteiligten Molekülen erfolgen kann. Bei einer Übertragung zu n Molekülen innerhalb der Ausstrahlungsdauer erhält jedes derselben die gleiche Ausstrahlungswahrscheinlichkeit. Nur das Primärmolekül liefert maximal polarisierte Fluoreszenz. Die anderen Moleküle ergeben auch noch etwas polarisierte Fluoreszenz, wenn der Übertragungsmechanismus, wie der unter 4 zu besprechende, ähnlich orientierte Moleküle etwas bevorzugt. Wenn wir die näherungsweise richtige Annahme machen, daß der Polarisationsgrad der Fluoreszenz sich additiv aus den Polarisationsgraden der Ausstrahlungsprozesse der beteiligten Moleküle zusammensetzt, ergibt sich daraus, daß $1/n$ der Ausstrahlungsprozesse vom Primärmolekül selbst ausgeht, ein Polarisationsgrad von mindestens $1/n$ des maximalen. Ein Polarisationsgrad von 20% des maximalen, wie er bei Fluorescein in Glycerin bei einer etwa 10^{-2} molaren Lösung erreicht wird, entspricht also einer Verteilung der Anregungswahrscheinlichkeit auf mindestens 5 Moleküle innerhalb der Anregungsdauer.

Während bei beginnender Depolarisation die Fluoreszenzintensität ungeändert bleibt, nimmt diese bei weiter zunehmender Konzentration ebenfalls ab. Die entsprechende Kurve ist für Fluorescein in Glycerin ebenfalls in Fig. 1 nach Messungen der gleichen Autoren (30) dargestellt. Diese sogen. *Konzentrationslöschung* erschwert die Beobachtung der Konzentrationsdepolarisation zu höheren als den hier angegebenen Konzentrationen. Außerdem muß angenommen werden, daß beide Vorgänge verknüpft sind, daß also die in der Konzentrationsdepolarisation sich äußernde Energiewanderung durch die Löschung beeinflusst wird. Die für höhere Konzentrationen aus der Depolarisation zu entnehmenden Angaben beziehen sich also auf einen durch Löschung gestörten Fall.

So ist in der oben betrachteten 10^{-2} molaren Lösung nach Fig. 1 die Fluoreszenzintensität nur die Hälfte derjenigen bei großer Verdünnung. Nach der unter 3. zu behandelnden Theorie der Konzentrationslöschung ist die andere Hälfte ebenfalls vom Primärmolekül auf seine Nachbarn übertragen worden, so daß sich, wenn die Energieausbreitung durch die Löschung nicht gestört würde, eine Verteilung der Anregungswahrscheinlichkeit auf 10 Moleküle ergäbe. Die Realisierungsmöglichkeit eines solchen Falles wird weiter unten noch erörtert werden.

3. *Konzentrationslöschung.* Die *Konzentrationslöschung*, welche die Beobachtung und Auswertung der Konzentrationsdepolarisation bei höheren Konzentrationen stört, gibt andererseits selbst eine unabhängige Möglichkeit zur Feststellung der Energiewanderung, die zudem nicht an zähe Lösungsmittel gebunden ist. Die ursprüngliche von J. PERRIN (29) für sie gegebene Erklärung beruhte auf der Annahme, daß die von den Nachbarmolekülen dem angeregten Molekül entzogene Energie vernichtet werde. Mit der späteren Deutung der Konzentrationsdepolarisation ist dies insofern nicht vereinbar, als diese ja auf die Ausstrahlung der übertragenen Energie zurückgeführt worden ist. Der Kern der PERRIN'schen Theorie läßt sich jedoch aufrecht erhalten, wenn man die zunächst etwas gezwungen erscheinende Annahme macht, daß neben den fluoreszenzfähigen Molekülen noch solche anderer Art existieren, welche die Anregungsenergie vernichten, wenn diese auf ihrer Wanderung zu ihnen gelangt ist. Das Vorhandensein eines kleinen Bruchteils von Molekülen dieser Art genügt bei rascher Energieübertragung, um vollständige Löschung zu erzielen. Allerdings dürfte eine solche Annahme nur dann glaubwürdig erscheinen, wenn sie noch auf andere Weise belegt werden kann.

Nun ist bereits bei einer anderen Deutung der Konzentrationslöschung die Annahme einer nicht fluoreszierenden Molekülart gemacht worden. Schon im Jahre 1889 hat WALTER (41) die Löschung auf die Bildung nicht fluoreszenzfähiger *Assoziate* zurückgeführt, womit er außer der Konzentrationsabhängigkeit auch die von ihm festgestellte Verringerung der Löschung bei Temperaturzunahme als einen Assoziationsrückgang deuten konnte. Eine Bestätigung der angenommenen Assoziation fand er in Abweichungen vom BEER'schen Gesetz für den Absorptionskoeffizienten, die später von verschiedenen Autoren (20), (31), (37) bei einer Reihe fluoreszierender

Farbstoffe bestätigt worden sind. In deren Absorptionsspektren tritt bei Konzentrationszunahme neben der Bande der verdünnten Lösung an deren kurzwelliger Seite eine zweite auf, die nur einem Assoziat zugeschrieben werden kann. Besonders klare Verhältnisse liegen bei den wässrigen Lösungen der Farbstoffe Rhodamin 6G und Methylenblau vor (LEWSCHIN (23a), HOLST (13)).

Bei diesen ist schon in 10⁻³-molarer Lösung die kurzwellige Bande des Assoziats stärker als die des Einzelmoleküls. Das gesamte Spektrum läßt sich in seiner Konzentrationsabhängigkeit unter Annahme einer ausschließlichen Bildung von *Doppelmolekülen* darstellen.¹⁾ Die Konstante des Assoziationsgleichgewichts ist bei Methylenblau nach RABINOWITSCH und EPSTEIN (33) 2,8 · 10⁻⁴ Mol/l (27° C). Im Fluoreszenzspektrum dieser Farbstoffe ist nur die eine Bande vorhanden, die den Einzelmolekülen entspricht und mit deren Abnahme bei höheren Konzentrationen an Intensität verliert. Daraus ist zu ersehen, daß die Doppelmoleküle tatsächlich fluoreszenzunfähig sind.

Bei diesen Farbstoffen ist offenbar die WALTER'sche Deutung der Konzentrationslöschung durch das Verschwinden der fluoreszenzfähigen Einzelmoleküle bei der Assoziation zutreffend. Bei der Mehrzahl der fluoreszierenden Farbstoffe ist jedoch im Bereich der Löschkonzentration der aus den Absorptionsspektren zu entnehmende Assoziationsgrad nur ein Bruchteil desjenigen, der nach dieser Auffassung zur Erklärung der Löschung erforderlich wäre. Dies gilt z. B. für Fluorescein und Eosin in wässriger Lösung. In Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln ist im Bereich der Löschkonzentration keine Andeutung einer Assoziation im Spektrum zu bemerken.

Ein geringer Bruchteil fluoreszenzunfähiger Doppelmoleküle genügt aber zur Erklärung der Löschung, wenn in der Lösung *Energiewanderung* stattfindet, und die von den vorhandenen Einzelmolekülen absorbierte Energie den Doppelmolekülen zugeleitet und von diesen ebenso vernichtet wird wie bei unmittelbarer Einstrahlung.

Für diese Vereinigung der WALTER'schen und der PERRIN'schen Theorien der Konzentrationslöschung, die von DUSCHINSKY (4) in einer anscheinend nicht weiter beachteten Veröffentlichung vorgeschlagen worden ist, sprechen unter anderem noch folgende Beobachtungen: Die Abklingdauer der Fluoreszenz von Fluorescein, Eosin und verwandten Farbstoffen wird nach Messungen von SZYMANOWSKI (40) mit zunehmender Löschung verringert. Nach der hier betrachteten Auffassung ist dies verständlich, da nur solche Absorptionsprozesse zur Fluoreszenz führen, bei denen die Ausstrahlung erfolgt, ehe die Energie zu einem der löschenden Doppelmoleküle gelangt ist, und da so von den mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufenden Ausstrahlungsprozessen die rascheren begünstigt werden. Daß bei der Konzentrationslöschung in fluoreszierenden Farbstofflösungen nicht etwa ein molekularer Diffusionsprozeß beteiligt ist, folgt daraus, daß jene auch in zähesten Flüssigkeiten (z. B. nach BANOW in Zucker-Glycerin-Mischungen (1)) unverändert stattfindet.

Bei aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Anthracen, Chrysen usw. deuten allerdings verschiedene Beobachtungen (vgl. z. B. PRINGSHEIM (32) sowie KORTUM und FINCK (29)) darauf hin, daß die auch hier vorhandene Konzentrationslöschung nicht durch Energiewanderung zu schon vorhandenen Doppelmolekülen, sondern durch Zusammenstoß zwischen angeregten und unangeregten Einzelmolekülen unter Vereinigung zum fluoreszenzunfähigen Doppelmolekül zustandekommt. Eben-

sowenig wirkt bei den Farbstoffen vom Typus des Methylenblau die Energiewanderung an der Löschung mit. Dort ist die Assoziation so stark, daß schon bei solchen Konzentrationen, bei denen noch keine Energiewanderung stattfindet, die Einzelmoleküle durch Doppelmoleküle ersetzt werden. Aber bei der Mehrzahl der fluoreszierenden Farbstoffe scheint die Energiewanderung an der Fluoreszenzlöschung wesentlich beteiligt.

Die für alle diese Fälle von Konzentrationslöschung wesentliche Eigenschaft der *Assoziate*, die eingestrahlte oder zugeleitete Energie zu *vernichten*, scheint wohl durch die angegebenen Beobachtungen experimentell sichergestellt, sollte aber doch auch einer theoretischen Begründung zugänglich sein. Wir werden Gelegenheit finden, weiter unten hierauf einzugehen, nachdem wir zunächst die theoretischen Grundlagen der Energiewanderung in solchen Systemen behandelt haben.

4. *Mechanismus der Energiewanderung.* Wir betrachten zunächst den Übergang der Anregungsenergie zwischen zwei Molekülen. Im Sinne der ursprünglichen Theorie von J. PERRIN (29) fassen wir vorläufig das Elektronensystem eines solchen Moleküls als klassisch-mechanischen Oszillator auf. Dessen schwingende elektrische Ladung bewirkt einerseits eine Kopplung mit dem Strahlungsfeld und dadurch die Ausstrahlung der Energie in den umgebenden Raum. Andererseits ergibt sie durch die gegenseitigen elektrostatischen Kräfte eine Kopplung der Oszillatoren benachbarter Moleküle. Diese führt bei gleichen Frequenzen zu einer Energieübertragung ganz analog dem bekannten Beispiel zweier mechanisch miteinander gekoppelter Pendel gleicher Schwingungsdauer (Resonanzpendel), von denen das angestoßene seine Energie auf das zweite überträgt. Wenn in unserem Falle die Kopplung der beiden Oszillatoren untereinander wesentlich schwächer als die mit dem Strahlungsfeld ist, findet Ausstrahlung nur durch den primär angeregten Oszillator statt. Im entgegengesetzten Falle geschieht vor der Ausstrahlung mehrfache Übertragung vom ersten Oszillator zum zweiten und zurück, die Ausstrahlung geschieht daher gleichmäßig durch beide. Wegen der Abstandsabhängigkeit der gegenseitigen Kopplung ist der erste Fall für große, der zweite für kleine Oszillatorenabstände d realisiert (schematische Darstellung in Fig. 2). Sie gehen bei einem kritischen Abstand d_0 ineinander über,

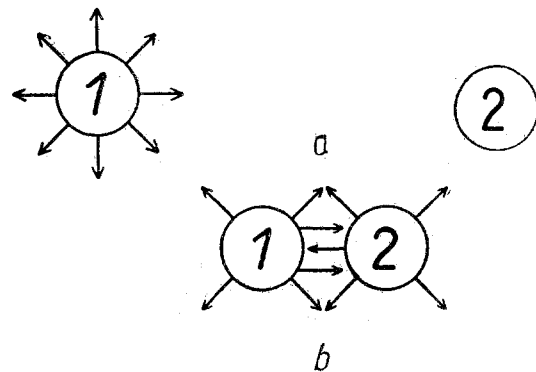


Fig. 2. Ausstrahlung zweier Oszillatoren (schematisch).
a) $d \gg d_0$. Ausstrahlung durch den primär angeregten Oszillator 1.
b) $d \ll d_0$. Gleiche Ausstrahlungswahrscheinlichkeit der Oszillatoren 1 und 2.

bei dem die gegenseitige Kopplung gleich der mit dem Strahlungsfeld ist. Für den Fall exakter Resonanz liefert die von PERRIN durchgeführte Rechnung den Wert

$$(1) \quad d_0 \sim \frac{c}{\omega} = \frac{\lambda}{2\pi}$$

(c: Lichtgeschwindigkeit, ω : Kreisfrequenz = durch 2π

¹⁾ Auch die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zeigt die Assoziation. (22)

dividierte Eigenfrequenz des Oszillators, λ : zugehörige Wellenlänge).

Wir können dieses PERRIN'sche Resultat durch eine einfache Überschlagsrechnung bestätigen. Ausstrahlung und Übertragung werden durch die pulsierenden elektrischen Dipolmomente bestimmt, welche die beiden Oszillatoren bei einem gewissen Energieinhalt besitzen. Obwohl dieser im Rahmen einer klassischen Behandlung durchaus willkürlich ist, legen wir ihn zweckmäßigerweise auf den quantentheoretischen Wert $\hbar \cdot \omega$ fest (\hbar ist die durch 2π dividierte PLANCK'sche Konstante). Wenn wir den zugehörigen Wert des Dipolmoments mit M bezeichnen, so ist nach einer bekannten Formel²⁾ die mittlere Ausstrahlungsdauer τ von der Größenordnung

$$(2) \quad \tau \sim \frac{\hbar \cdot c^3}{M^2 \omega^3}$$

Andererseits ist die Wechselwirkungsenergie beider Oszillatoren für einen Abstand d gleich der elektrostatischen Energie der beiden Dipole und damit von der Größenordnung

$$(3) \quad U \sim \frac{M^2}{d^3}$$

Während einer Schwingungsperiode oder genauer in einer Zeit der Größe $1/\omega$ wird infolge der Kopplung ein Energiebetrag dieser Größe von einem Oszillator zum anderen übertragen. Im Resonanzfall addieren sich diese Beträge, so daß pro Zeiteinheit die Energie $U \cdot \omega$ übertragen wird. Die Übertragung des gesamten Energieinhalts von der Größe $\hbar \cdot \omega$ geschieht daher in der Zeit

$$(4) \quad t_0 \sim \frac{\hbar}{U} \sim \frac{\hbar d^3}{M^2}$$

Für den kritischen Abstand d_0 ist die Übertragungszeit t_0 gleich der Ausstrahlungsdauer τ , wonach aus Gl. (3) und (4) der in Gl. (1) angegebene Wert folgt.

Für ein im sichtbaren Spektrum bei 6000 ÅE absorbierendes Molekül ergibt sich hiernach d_0 zu 1000 ÅE, entsprechend einer kritischen Konzentration von etwa 10^{-6} Mol/l. Nach den Beobachtungen bei der Konzentrationslöschung findet aber tatsächlich die Energieübertragung erst bei weit höheren Konzentrationen von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l statt, die einem mittleren Molekülabstand von etwa 50 ÅE entsprechen.

Diese Unzulänglichkeit der J. PERRIN'schen Formel ist darauf zurückzuführen, daß die angenommene Bedingung *exakter Resonanz* nicht erfüllt ist. Dies zeigt sich schon darin, daß das Spektrum eines Farbstoffmoleküls keine scharfe Linie, sondern eine breite Bande darstellt. Ursache dieser Breite ist die Kopplung der Elektronenbewegung mit den Atomschwingungen³⁾ im Molekül selbst und im umgebenden Lösungsmittel. Außerdem wird die Resonanz noch dadurch gestört, daß das Spektrum des angeregten, Energie abgebenden Moleküls verschieden von dem des unangeregten, die Energie aufnehmenden Moleküls ist. Das erstere ist nämlich das Fluoreszenz-, das zweite das Absorptionsspektrum des Moleküls, die nach der STOKES'schen Regel gegeneinander verschoben sind und sich nur zu geringem Teil überdecken (23b), (28a) (vgl. weiter unten Fig. 3).

Wenn die Wechselwirkung beider Moleküle gering ist, verlaufen die der Elektronenschwingung überlagerten Atomschwingungen rasch gegen die Energieübertragung. In diesem Falle ist die Frequenzverteilung in den Spektren allein durch Elektronen- und Atomschwingungen innerhalb eines Moleküls bestimmt, Absorptions-

und Fluoreszenzspektrum sind daher die unveränderten Spektren des Einzelmoleküls. Innerhalb der langen Zeit der Energieübertragung tritt jede Frequenz mit der Häufigkeit auf, die ihrer Intensität im Fluoreszenz- bzw. im Absorptionsspektrum entspricht. Die Bedingung für den Resonanzfall ist nur innerhalb der kurzen Zeiten erfüllt, während der die Eigenfrequenzen beider Moleküle innerhalb der Kopplungsbreite, also eines Frequenzintervalls der Breite U/\hbar , miteinander übereinstimmen. Um dies im Rahmen unserer Überschlagsrechnung zu berücksichtigen, schematisieren wir Absorptions- und Fluoreszenzspektrum als zwei Rechtecke der Breite Ω , die sich innerhalb eines Streifens der Breite Ω' überdecken (Fig. 3, alle Frequenzen sind Kreisfrequenzen).

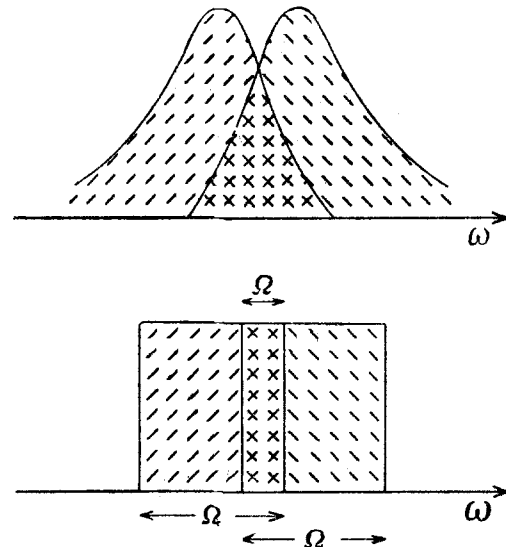


Fig. 3. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum. Oben: wirkliche Intensitätsverteilung, unten: schematisiert. Aufsteigende Schraffur: Fluoreszenz, abfallende Schraffur: Absorption.

Die Resonanzbedingung fordert, daß die Frequenz des einen Oszillators innerhalb Ω' liegt und gleichzeitig die des anderen innerhalb U/\hbar mit dieser übereinstimmt. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist

$$w = \frac{\Omega'}{\Omega} \cdot \frac{U}{\hbar \cdot \Omega}$$

Da nur in dem entsprechenden Zeitbruchteil Übertragung stattfindet, ist die in Gl. (4) angegebene Zeit noch durch diesen Wert zu dividieren.

$$(4) \quad t_0 \sim \frac{\hbar \Omega^2}{U^2 \Omega'} \sim \frac{\hbar^2 d^6 \Omega^2}{M^4 \Omega'}$$

Indem wir $t_0 = \tau$ setzen und M mit Hilfe von Gl. (2) eliminieren, erhalten wir für den kritischen Molekülabstand nunmehr

$$(1) \quad d_0 \sim \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt[6]{\frac{\Omega'}{\tau_0 \cdot \Omega^2}}$$

Bei Farbstoffen der betrachteten Art ist die Halbwertsbreite der Spektren etwa $1/20$ der Frequenz, was für $\lambda = 6000$ ÅE $\Omega \sim 1.5 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ ergibt. Die Größe $\frac{\Omega'}{\Omega}$ welche die Überlappung der Spektren wiedergibt, ist für normale Temperaturen etwa $1/10$. Mit diesen Daten und $\tau = 0.5 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$ [11] ergibt sich $d_0 \sim 75$ ÅE, also die richtige Größenordnung des kritischen Abstandes.

Die hier durchgeführte Rechnung stellt nur eine grobe Abschätzung auf klassisch-physikalischer Grundlage dar.⁴⁾ Die an anderer Stelle zu veröffentliche ausführliche Rechnung auf quantenmechanischer Grundlage ergibt ein im wesentlichen ungeändertes Resultat.

²⁾ Vgl. z. B. Cl. Schaefer, Einf. in die theoretische Physik, W. de Gruyter, Berlin und Leipzig 1937 III, 2 S. 431, Gl (75), wo in etwas anderer Bezeichnung der exakte Ausdruck für die der Ausstrahlungsdauer reziproke Ausstrahlungswahrscheinlichkeit angegeben ist.

³⁾ Unter Atomschwingungen verstehen wir die gegenüber der Elektronenbewegung langsamen Schwingungen, welche die ganzen Atome (Kerne mit zugehörigen Elektronen) ausführen.

⁴⁾ Das Auftreten von \hbar in der Rechnung hat, wie bereits erwähnt, nur formale Bedeutung.

Die betrachtete Energieübertragung ist also kein quantenmechanischer, sondern ein *klassisch-physikalischer Resonanzeffekt*. Natürlich ist die Interpretation des Vorgangs nach beiden Auffassungen verschieden. Nach klassischer Auffassung haben beide Oszillatoren nach Ablauf der Übertragungszeit nahezu gleiche Schwingungsamplitude. Nach quantenmechanischer Auffassung ist dagegen entweder der eine oder der andere angeregt, beide mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Die beobachtbaren optischen Auswirkungen, z. B. bezüglich der Depolarisation, sind nach beiden Auffassungen die gleichen. Hingegen ist es für die chemischen Wirkungen natürlich wesentlich, daß die Anregungsenergie nicht etwa auf beide Moleküle verteilt wird, sondern *ungeteilt* an einem verfügbar ist.

Ein der Formel (1') ähnliches Ergebnis hat F. PERRIN (28b) bereits im Jahre 1932 abgeleitet, wobei er allerdings die Verschiedenheit von Absorptions- und Fluoreszenzspektren nicht berücksichtigte und außerdem die Frequenzunschärfe Ω allein auf die Stöße des Lösungsmittels zurückführte. Setzen wir entsprechend seinen Annahmen $\Omega' = \Omega \sim 1/\Delta t$, wo Δt der mittlere zeitliche Abstand zwischen zwei Stößen ist, so erhalten wir für d die im wesentlichen mit der F. PERRIN'schen identischen Formel

$$d_0 \sim \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\Delta t}{\tau}}$$

Die hierin auftretende Größe Δt ist nur ungefähre Schätzung zugänglich, außerdem gibt diese Theorie die entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit wie die unsrige.

Die Temperaturabhängigkeit der Energieübertragung kommt nämlich in unserer Theorie darin zum Ausdruck, daß bei abnehmender Temperatur Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei nur wenig sich ändernder Breite sich zunehmend weniger überdecken (23b), (28a). Die Energieübertragung wird also erschwert. Der Grund hierfür wird erst in quantenmechanischer Betrachtung deutlich: Bei dem Übertragungsprozeß geht ein Teil der Elektronenanregungsenergie als Atomschwingungsenergie verloren. Da das zweite Molekül aber nur den gleichen Energiebetrag aufnehmen kann, den das erste vorher besaß, muß der Fehlbetrag durch Zufuhr thermischer Energie gedeckt werden.

Wenn der Abstand zweier Moleküle wesentlich größer als der kritische Abstand d_0 nach Gl. (1') ist, sind beide nicht mehr direkt sondern mittelbar durch das Strahlungsfeld miteinander gekoppelt. Die Energieübertragung ist dann nur dadurch möglich, daß das angeregte Molekül ein Lichtquant aussendet, das von dem unangeregten Molekül absorbiert wird. Da nur die in den Bereich des Absorptionsspektrums fallenden Lichtquanten absorbiert werden können, Absorptions- und Fluoreszenzspektren einander aber nur wenig überdecken (vgl. nochmals Fig. 3), kann der weitaus größere Teil der emittierten Lichtquanten nicht reabsorbiert werden. Bei direkter Kopplung zweier Moleküle in einem Abstand, der wesentlich kleiner als der kritische ist, ist hingegen vollständige Energieübertragung möglich.

Bei geringer Molekülkonzentration finden solche Übertragungsprozesse statt, wenn dem angeregten Molekül zufällig ein unangeregtes innerhalb des kritischen Abstandes benachbart ist. Bei höherer Konzentration geht die Übertragung vom angeregten Molekül zu einem seiner unangeregten Nachbarn und schrittweise in der Art eines *Diffusionsprozesses* weiter. Nach klassischer Auffassung würde dabei durch die Verteilung der Anregung auf eine größere Zahl von Molekülen eine Energiezerstreuung stattfinden. Nach der quantentheoretischen Auffassung hingegen *wandert* die Anregungsenergie wie ein Teilchen in BROWN'scher Bewegung ungeteilt von einem Molekül zum anderen. Insofern ist die Energiewanderung als *quantentheoretisches Phäno-*

men anzusprechen, trotzdem der zugrundeliegende Energieübertragungsvorgang klassisch-physikalisch verständlich gemacht werden kann.

Nach Gl. (4') ist die Übertragungsgeschwindigkeit zwischen zwei Molekülen der 6^{ten} Potenz des Abstandes umgekehrt, ihr Mittelwert daher dem Quadrat der Konzentration direkt proportional. Daher wächst die Zahl der Moleküle, zu denen nacheinander die Energie bis zur Ausstrahlung übertragen wird, mit dem *Quadrat der Konzentration*⁵⁾. Man kann diese Abhängigkeit benutzen, um die Ergebnisse der Depolarisationsmessungen zu höheren Konzentrationen zu extrapolieren, als jene ausführbar sind. Aus diesen Messungen hatte sich ergeben, daß in 10⁻²-molarer Lösung die Anregungswahrscheinlichkeit sich auf 10 Moleküle verteilen würde, wenn keine Löschung stattfände. Für eine 0.1-molare Lösung (etwa 4%)⁶⁾ ergäbe sich unter der gleichen Bedingung eine *Energiewanderung zu 1000 Molekülen*. Die tatsächlich stattfindende Löschung verhindert eine solche Energiewanderung in Lösungen dieser Konzentration. Da die Löschung durch Assoziate erfolgt, mit deren Existenz oder Bildung die Wanderung keineswegs verknüpft ist, erscheint ihre Ausschaltung durchaus denkbar. Unter 7. wird diese Möglichkeit noch weiter diskutiert werden.

Die wesentlichen Eigenschaften dieser Art von Energiewanderung, die uns bei der Konzentrationsdepolarisation und -löschung in Farbstofflösungen entgegentritt, seien hier nochmals hervorgehoben: Sie findet zwischen Molekülen statt, die an ihren *Spektren keinerlei Wechselwirkung* erkennen lassen. Durch die Atomschwingungen wird die Übertragung zwar erheblich beeinträchtigt, trotzdem kann sie bei höheren Konzentrationen zu einer Wanderung der Anregungsenergie über viele Moleküle hinweg führen, ehe Ausstrahlung stattfindet.

5. *Assoziate*. In der unter 3. dargestellten Theorie der Konzentrationslöschung fehlte eine theoretische Begründung für die Fähigkeit der assoziierten Moleküle zur Vernichtung der Anregungsenergie. Diese soll hier nachgeholt werden. Wir entfernen uns zwar dabei von dem eigentlichen Energiewanderungsproblem; doch wird uns der Einblick in die Struktur dieser Assoziate für die Behandlung der Energiewanderung in den SCHEIBE'schen Polymeren von Nutzen sein.

Genauere Vorstellungen über den Mechanismus, durch welchen die Assoziate die Anregungsenergie vernichten, hat vor einigen Jahren KAUTSKY entwickelt. Er bemerkte, daß nicht nur die Konzentrationslöschung, sondern auch eine Reihe von ihm und anderen Autoren beobachteter Phosphoreszenz- und langdauernder Fluoreszenzerscheinungen (18) sich durch solche *Assoziate* deuten lassen, wenn man annimmt, daß diese *aus ihrem primären Anregungszustand spontan in einen anderen, metastabilen Zustand etwas niedrigerer Energie übergehen können, den sie unter Ausstrahlung nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit wieder verlassen können*.

Diese Vorstellung soll hier unter Weiterführung der Betrachtungen von 4. über die Wechselwirkung benachbarter Moleküle gleicher Art theoretisch begründet werden. In dem dort behandelten Fälle lockerer Kopplung war angenommen worden, daß die Anregungsenergie erst nach Ablauf mehrerer Atomschwingungsperioden von einem Molekül zum anderen übertragen wird. Das Spektrum wird in diesem Falle durch die Kopplung nicht geändert. Zwischen den Einzelmolekülen eines Assoziats ist eine wesentlich engere Kopplung anzunehmen, bei

5) Dies läßt sich bei Berücksichtigung der Störung durch die Löschung auch aus dem Verlauf der Konzentrationsdepolarisation erkennen.

6) In einer solchen Lösung, in welcher der mittlere Molekül-abstand etwa 15 AE beträgt, sind die Bedingungen der Rechnung noch erfüllt.

der umgekehrt die Übertragung der Anregungsenergie rasch gegenüber den Perioden der Atomschwingungen erfolgen wird. Diese können dem raschen Überwechseln der Anregungsenergie nicht folgen, sondern verlaufen so, als ob diese stationär gleichmäßig auf beide Moleküle verteilt wäre.

Daß die in Lösungen höherer Konzentrationen beobachteten Farbstoffassoziate so aufzufassen sind, erkennt man daran, daß ihr Absorptionsspektrum von dem der Einzelmoleküle verschieden ist. Dementsprechend besitzen sie auch ein eigenes Termschema. Wir können dieses aber aus dem der Einzelmoleküle ableiten, indem wir uns diese allmählich zusammengeführt denken. Da bei getrennten Molekülen jedes von ihnen angeregt sein kann, und die Zahl der Anregungszustände durch die Kopplung nicht geändert wird, hat ein Doppelmolekül zwei Anregungszustände, die dem eines Einzelmoleküls entsprechen. Beide besitzen verschiedene Energie, doch ist diese bei nicht zu starker Kopplung nicht allzu sehr von der des Einzelmoleküls verschieden. Es ist anzunehmen, daß die Energie des einen größer, die des anderen kleiner als jene ist, wie es in dem Termschema von Fig. 5 dargestellt ist.

Nach diesem Schema wären für das Doppelmolekül zwei Banden in Absorption zu erwarten, während bei Methyleneblau und ähnlichen Farbstoffen nur eine einzige gefunden worden ist (13, (23a)). Das Fehlen der anderen kann durch eine *Auswahlregel* erklärt werden, die bei einer gewissen räumlichen *Symmetrie* des Doppelmoleküls möglich erscheint.

Unter der Annahme, daß die Assoziation auf allgemeine VAN DER WAALS'Sche Kräfte (LONDON'Sche Dispersionskräfte) zurückzuführen ist,⁷⁾ ergibt sich als stabilste Konfiguration des Doppelmoleküls eine solche, bei der die Kohlenstoffgerüste beider Einzelmoleküle flach aufeinanderliegend sich möglichst vollständig überdecken. Eine solche Anordnung, wie sie in Fig. 4 für

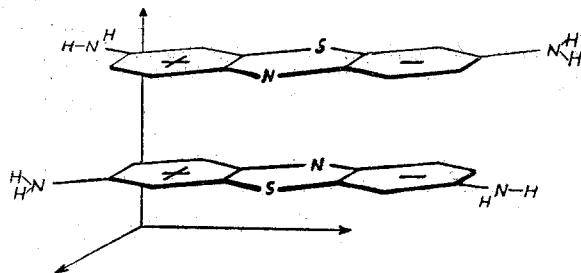


Fig. 4. Doppelmolekül von Methyleneblau. Die eingezeichneten (will kürzlich lokalisierten) Ladungen entsprechen Momentanwerten der Elektronenoszillation. Die stationären Ladungen der Moleküle sind nicht berücksichtigt.

Methyleneblau wiedergegeben ist, hat tatsächlich die für eine solche Auswahlregel erforderliche Symmetrie. Und zwar ist, wie in dem Termschema der Fig. 5 dargestellt, der Übergang zwischen dem Grundzustand und dem niederen der beiden Anregungszustände verboten.

Man kann das Zustandekommen dieser Auswahlregel verstehen, wenn man berücksichtigt, daß in klassisch-physikalischer Auffassung die hier betrachtete langsamste Elektroneneigenschwingung (Absorptionsgebiet größter Wellenlänge) in der Ebene, und zwar in der Längsrichtung des einzelnen Moleküls stattfindet. Dies ist auf Grund experimenteller Erfahrungen (34c) sowie unserer heutigen Vorstellungen über den Absorptionsprozeß (7) anzunehmen. Die in Fig. 4 eingezeichneten Ladungen sollen einen Momentanwert der durch die Elektronenoszillation bedingten Ladungsverschiebung in der Längsrichtung darstellen.

In einer der Koppelschwingungen des Doppelmole-

küls haben die Elektronensysteme die Phasendifferenz 0, in der anderen die Phasendifferenz 180°. Die für Ein- und Ausstrahlung maßgebenden Resultierenden der beiden Einzelmomente sind daher deren vektorielle Summe bzw. Differenz, von denen die letztere den Wert Null hat. Dementsprechend tritt diese Frequenz weder in Absorption noch in Emission auf, der entsprechende Übergang im quantenmechanischen Termschema ist verboten.

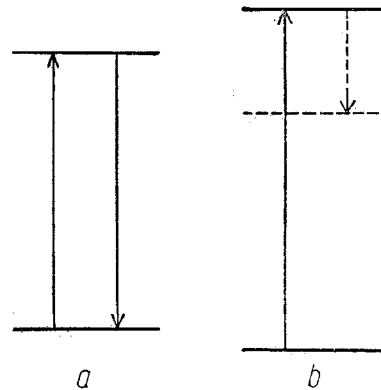


Fig. 5. Termschema. a) Einzelmolekül. b) Doppelmolekül. — — — Term geringer Übergangswahrscheinlichkeit. — — —→ Strahlungsübergang. — — —→ Strahlungsloser Übergang.

Aus dieser Betrachtung folgt auch, daß diese Schwingung mit der Phasendifferenz 180° die langsamere ist, da bei ihr die elektrostatische Wechselwirkung der schwingenden Ladungen der rücktreibenden Kraft entgegen wirkt. Der dem verbotenen Übergang entsprechende Term ist daher der tiefere.

Die quantenmechanische Behandlung bestätigt diese korrespondenzmäßigen Betrachtungen.

Dieses hier erstmalig modellmäßig begründete Termschema wurde bereits 1933 von JABLONSKI (14) zur Beschreibung der verschiedenartigen Erscheinungen langlebiger Fluoreszenz und Phosphoreszenz aufgestellt, allerdings ohne eine Zuordnung zum Doppelmolekül. Erst von KAUTSKY, der diese zum größten Teil von ihm selbst entdeckten Erscheinungen ebenfalls im Sinne dieses Termschemas interpretierte, wurde der Zusammenhang mit der Assoziation erkannt. (18b)

Das Termschema zeigt, daß die Absorptionsbande des Doppelmoleküls bei kürzeren Wellen liegt als die des Einzelmoleküls. Dies entspricht den unter 3. angegebenen Beobachtungen an fluoreszierenden Farbstoffen, wurde aber auch bei anderen niedrig assoziierenden Farbstoffen festgestellt (SCHEIBE (34a), ECKER (5)).

Der niedere der beiden Anregungsterme macht sich im Absorptionsspektrum nicht bemerkbar, bestimmt aber das Fluoreszenzverhalten des Doppelmoleküls. Aus dem durch Einstrahlung angeregten höheren Term geht es nämlich strahlungslos in den niederen über.⁸⁾ Da dieser metastabil ist, kann das Molekül nicht unter Fluoreszenzemission in den Grundzustand zurückkehren. Es verliert schließlich durch irgendwelche Löschprozesse seine Energie. Unter dafür günstigen Bedingungen können aber auch die von KAUTSKY beschriebenen Lumineszenzerscheinungen langer Dauer auftreten, die hier nicht näher betrachtet werden sollen.

Wesentlich für den hier erklärten Verlust der Fluoreszenzfähigkeit durch Assoziation ist, daß der Übergang vom tiefsten Anregungszustand zum Grundzustand verboten ist. Für das Doppelmolekül folgt dies aus der oben begründeten räumlichen Struktur. Wir werden

⁸⁾ Übergänge dieser Art sind um so wahrscheinlicher, je geringer der dabei umzuwandelnde Energiebetrag ist. Auch sonst beobachtet man bei Einstrahlung in höhere Elektronenanregungszustände eines Moleküls stets die Fluoreszenz des niedrigsten. So fluoresziert Chlorophyll in jedem Falle rot, unabhängig davon, ob in seine rote, blaue oder ultraviolette Absorptionsbande eingestrahlt wird.

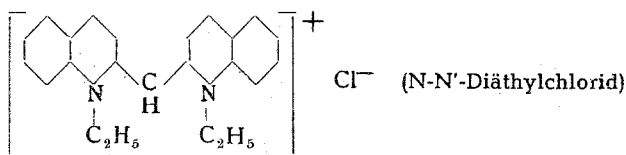
⁷⁾ Zur Begründung vgl. z. B. KORTUM. (20)

weiter unten bei den SCHEIBE'schen Polymeren einen Assoziationsstypus kennenlernen, der ein anderes Termschema und infolgedessen andere Fluoreszenzeigenschaften besitzt.

Die Assoziation erfolgt bei den betrachteten fluoreszierenden Farbstoffen nicht zwischen Neutramolekülen, sondern zwischen Molekülionen. Ihr wirken also die COULOMB'schen Abstoßungskräfte gleichartiger Ladungen entgegen. Daher ist sie nur in Wasser erheblich, wo infolge der sehr hohen Dielektrizitätskonstanten diese Abstoßungskräfte schwach sind, während die assoziierenden Kräfte (gemäß unserer Annahme die LONDON'schen Dispersionskräfte) von der statischen Dielektrizitätskonstante unabhängig sind. Diese Anziehungskräfte sind groß bei Molekülen mit hohen Übergangsmomenten zu niedrigen Anregungszuständen, also gerade bei den typischen Farbstoffen und nicht bei den in ihren langwelligen Absorptionsgebieten bedeutend schwächer absorbierenden aromatischen Kohlenwasserstoffen. Wie bereits unter 3. erwähnt, ist bei diesen die Löschung nicht auf eine vorhandene Assoziation zurückzuführen, sondern wird durch Zusammenstöße zwischen angeregten und unangeregten Molekülen bewirkt. Das dabei entstehende angeregte Doppelmolekül vernichtet dann die Energie in der oben angegebenen Weise.

6. SCHEIBE'sche Polymere. Bei der Behandlung der Farbstoffassoziate mußte angenommen werden, daß die Elektronenanregungsenergie bereits in Zeiten, die kurz gegen die Dauer der Atomschwingungen im Molekül sind, von einem Molekül zum anderen übergeht. Die Übertragung findet also in einer Weise statt, die von der unter 4. behandelten verschieden ist. Sie ist allerdings auf den bei Doppelmolekülen recht kleinen Bereich des Assoziats beschränkt.

Nun fand SCHEIBE (34a), daß die normalerweise nicht fluoreszenzfähigen Farbstoffe vom Typus des Pseudoisocyanin



in wässriger Lösung bei Überschreitung einer gewissen Konzentration *fluoreszierende Polymere*, also Assoziate sehr hoher Gliedzahl bilden. Die Polymerisation findet dabei nur in einer Dimension statt, so daß die Moleküle wie auf einen Faden aufgezogen aneinandergereiht sind. Sie geschieht nur in wässriger Lösung und ist reversibel. Abgesehen von ihrem sprunghaften Einsetzen sind ihre Bedingungen ähnlich denen der Assoziation zu Doppelmolekülen, was auf gleichartige Kräfte schließen läßt.⁹⁾

Um so erstaunlicher ist es, daß durch diese Polymerisation nichtfluoreszierende Farbstoffe fluoreszenzfähig werden, während bei der Doppelmolekülbildung gerade das Gegenteil stattfindet. Bemerkenswert sind auch die weiteren von SCHEIBE und dessen Mitarbeitern gefundenen optischen Eigenschaften der Polymeren. Diese besitzen ein gegenüber dem Einzelmolekül wesentlich verändertes Absorptionsspektrum, das seinen besonderen Charakter durch eine ungewöhnlich *hohe* und *schmale Bande* an seiner *langwelligen Grenze* erhält. In Mischlösungen verschiedener Farbstoffe jener Art bilden sich Mischpolymere, die nur eine solche Bande besitzen. Diese liegt an einer durch das Mischungsverhältnis bestimmten Stelle zwischen den Banden der betreffenden reinen Polymeren. Hierin kommt besonders deutlich zum Aus-

⁹⁾ Die Rolle des Wassers als Lösungsmittel ist nach den Überlegungen am Ende von 5 verständlich. Es braucht daher nicht auf das Vorhandensein regulärer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen geschlossen zu werden, wie dies gelegentlich geschehen ist (SHEPPARD (36), MATTOON (24)).

druck, daß das Spektrum eine *kollektive Eigenschaft* der im Polymeren vereinigten Moleküle ist. Auch die Fluoreszenz der Polymeren zeigt diese Eigenschaft. Sie erfolgt allein aus der schmalen Bande, sowohl bei kürzerwelliger Einstrahlung als auch bei Einstrahlung in diese selbst, die in Absorption und Emission bei fast völlig gleicher Wellenlänge liegt.

Die Orientierbarkeit der Polymeren in Kapillarströmungen gibt die Möglichkeit zu einer Reihe polarisationsoptischer Untersuchungen. SCHEIBE fand (34b), daß im Bereich der schmalen Bande vorzugsweise solches Licht absorbiert wird, dessen elektrischer Vektor in der Fadenrichtung schwingt. Auch die Fluoreszenz, die ja nur innerhalb dieser Bande emittiert wird, hat diese Schwingungsrichtung. In dem an die schmale Bande nach kurzen Wellen anschließenden Spektrum wird dagegen die senkrecht dazu schwingende Komponente stärker absorbiert.

Zur Deutung dieser Eigenschaften ist davon auszugehen, daß die Elektronen aller Moleküle des Polymeren oder wenigstens ein größerer Teil davon bei Absorption und Emission zusammenwirken. Das allgemeine Verhalten derartiger Systeme aus vielen Einzelelementen ist von PEIERLS (27) und FRENKEL (9) in einer Reihe von Arbeiten behandelt worden. Von FRANCK und TELLER (8a) sowie von MOGLICH und ROMPE (25) sind auch die SCHEIBE'schen Polymeren mit einbezogen worden, wobei aber nicht alle Eigenschaften ihre Erklärung gefunden haben.

Bei der von SCHEIBE zunächst angenommenen Struktur (34), in der die Molekülebenen senkrecht zur Fadenrichtung liegen sollten, (*Geldrolle!*) bereitet die beobachtete Schwingungsrichtung der schmalen Bande in der Fadenrichtung jeder ungezwungenen Deutung Schwierigkeiten. Da die Elektronenschwingungen des Einzelmoleküls in der Molekülebene verlaufen (34c), ist eine Kopplungsschwingung in einer dazu senkrechten Richtung undenkbar.

Neuere Röntgenuntersuchungen von HOPPE aus dem SCHEIBE'schen Institut (35) haben aber ergeben, daß die Molekülebenen gegen die Fadenrichtung erheblich *geneigt* sind. Wir möchten in Übereinstimmung hiermit annehmen, daß die Struktur des Polymeren etwa der in Fig. 6 schematisch dargestellten entspricht, in der zwar

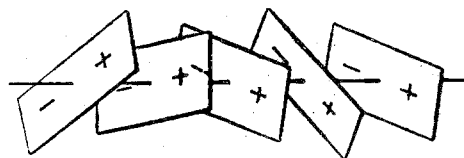


Fig. 6. Struktur der Polymeren (schematisch).

benachbarte Moleküle näherungsweise parallel, entferntere dagegen beliebig zueinander orientiert sind, da keine richtenden Kräfte zwischen diesen bestehen. Wegen der Neigung der Molekülebenen gegen die Fadenrichtung besitzen die Elektronenschwingungen der Einzelmoleküle eine Komponente in dieser Richtung, so daß auch für das Gesamtsystem Schwingungen in dieser Richtung möglich sind.

Das Termschema einer Gesamtheit von n Molekülen ergibt sich durch Verallgemeinerung der in 5. für das Doppelmolekül durchgeführten Überlegungen. Es enthält n Anregungszustände verschiedener Energie, die bei genügend großem n praktisch ein Kontinuum bilden, dessen Breite durch die Größe der Kopplungsenergie bestimmt ist.

Die in Fig. 6 dargestellte Struktur besitzt eine *Symmetrie*, die sich darin äußert, daß bei einer Translation sämtlicher Moleküle in der Fadenrichtung die Projektion einer molekülfesten Richtung auf diese un-
geändert bleibt. Diese Symmetrie bedingt eine *Auswahl-*

regel für die Lichtschwingungen mit elektrischem Vektor *parallel* zur Fadenrichtung, dagegen nicht in der dazu senkrechten Richtung. Während für letztere die Übergänge zwischen dem Grundzustand und allen Anregungszuständen des Kontinuums erlaubt sind¹⁰⁾, finden für die Parallelkomponente nur Übergänge mit einem Teil dieser Anregungszustände statt. Und zwar ergibt die Berechnung, daß dies die Zustände am *unteren Rande des Kontinuums* sind, wie es in dem Termschema der Fig. 7 dargestellt ist.

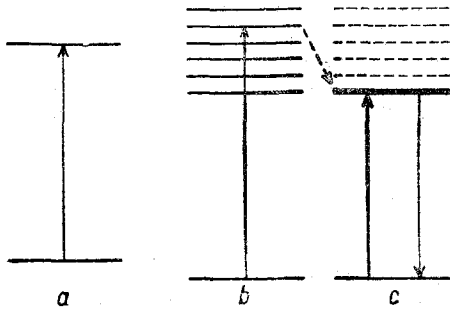


Fig. 7. Termschema. a) Einzelemolekül. b) Polymeres, Schwingungen senkrecht zur Fadenrichtung. c) Polymeres, Schwingungen parallel zur Fadenrichtung. — Term sehr hoher Übergangswahrscheinlichkeit.

Man kann dies ähnlich wie beim Doppelmolekül durch eine klassisch-physikalische Überlegung begründen. Die Amplituden der Elektronenschwingungen der Einzelmoleküle sind durch die in Fig. 6 eingezeichneten Momente dargestellt. Sie superponieren sich in den n verschiedenen Koppelschwingungen mit konstanten Phasendifferenzen zwischen 0° und 180° zwischen Nachbarmolekülen. Bei der Phasendifferenz Null ergibt sich eine sehr große Resultierende in der Fadenrichtung, die, bei wachsenden Werten der Phasendifferenz kleiner wird, da die Einzelmomente sich dann zunehmend kompensieren. Nur die den Schwingungen mit kleiner Phasendifferenz entsprechenden Übergänge treten daher im Spektrum der Parallelkomponente auf. Die dazugehörigen Terme liegen natürlich an einem der Ränder des Kontinuums. Bei nahezu senkrechter Orientierung der Molekülebenen zur Fadenrichtung wäre dies der (hohen Frequenzen entsprechende) obere Rand, da dann ebenso wie im Doppelmolekül die Schwingung mit der Phasendifferenz Null die rascheste wäre. Mit zunehmender Neigung der Moleküle gegen die Fadenrichtung ändert sich aber das Vorzeichen der Wechselwirkung benachbarter Moleküle, wie man daran erkennt, daß in Fig. 4 gleichnamige, in Fig. 6 ungleichnamige Pole der Momente von Nachbarmolekülen einander nahe sind. Die *Neigung* bedingt also die Lage der zu den erlaubten Übergängen gehörigen Terme am *unteren Rande* des Kontinuums.

Das Termschema stellt zunächst nur die Elektronenenergie dar. Da die Anregung sich auf eine große Zahl von Einzelmolekülen verteilt, ist die durch sie bewirkte Änderung der Atomgleichgewichtslage so gering, daß innermolekulare Atom-Schwingungen hoher Frequenzen, welche im Einzelemolekül durch Überlagerung über die Elektronenschwingungen die Bandenbreite bestimmen, nicht angeregt werden. Die mögliche Anregung langsamer Schwingungen ergibt keine wesentliche Termverbreiterung, so daß Fig. 7 auch als Termschema des Gesamtsystems angesehen werden kann. Der im Spektrum erscheinende Bereich des Kontinuums ist also trotz der Kernmitbewegung schmal und stimmt in Absorption und Emission überein.

Das Termschema beschreibt die Absorption und Fluoreszenz der Polymeren in Übereinstimmung mit der Erfahrung¹⁰⁾. Die schmale Bande, die nur Licht mit elektrischem Vektor in der Fadenrichtung absorbiert, liegt nicht nur am langwelligen Rande der Absorption des Polymeren, sondern auch bei längeren Wellen als die Bande des Einzelmoleküls (Fig. 7a). Bei Anregung höherer Terme durch Licht mit senkrecht dazu schwingender elektrischer Feldstärke geht die Energie zunächst strahlungslos in den unteren Randterm des Kontinuums über und wird ebenfalls durch die schmale Bande mit deren Polarisationsrichtung ausgestrahlt. In diese selbst eingestrahlt Licht wird infolge des hohen Übergangsmoments sehr rasch als *Resonanzfluoreszenz* wieder emittiert (die Ausstrahlungsdauer ist nach Messung von KIRCHHOFF (19) kleiner als 10^{-9} sec).

Das entgegengesetzte Fluoreszenzverhalten von Doppelmolekül und Polymeren entspricht dem Unterschied der Termschemata von Fig. 5 und Fig. 7. Während beim *Doppelmolekül* der tiefste Anregungsterm *metastabil* ist, besitzt er beim *Polymeren* sogar sehr hohe *Ausstrahlungswahrscheinlichkeit*, so daß die im Einzelmolekül die Fluoreszenz verhindevenden Lösprozesse dort nicht ablaufen können¹¹⁾. Als Ursache des verschiedenen Termschemas ist weder ein Unterschied in der Art der assoziierenden Kräfte noch die Zahl der assoziierten Moleküle anzunehmen, sondern ein Unterschied im Assoziationstypus, der in der *Schräglage* der Einzelmoleküle zu deren Verbindungslinie im Polymeren zum Ausdruck kommt. Die beiden Assoziationstypen sind dieselben, die auch bei der Dipolassoziation als *Kontraassoziation* die Bildung von Zweierkomplexen unter Momentkompensation und als *Koassoziation* die Bildung von Ketten unter Momentvergrößerung bewirken.

Die Energiewanderung in den SCHEIBE'schen Polymeren, die uns im Rahmen dieser Abhandlung besonders interessiert, kommt am deutlichsten in den *kollektiven Spektraleigenschaften* zum Ausdruck, aus denen hervorgeht, daß sie rascher als die Molekülschwingungen erfolgt. Eine unabhängige Feststellung ergibt sich aus der Beobachtung der Fluoreszenzlöschung durch Fremdstoffe (KATHEDER (17)). Wie die Fluoreszenz anderer Farbstoffe wird auch die der Polymeren durch Verbindungen phenolischen Charakters gelöscht. Während aber sonst Konzentrationen von 10^{-3} bis 10^{-2} Mol/l zur Erreichung einer merklichen Löschung erforderlich sind, genügt hier beispielsweise Brenzcatechin in einer Konzentration von etwa 10^{-7} Mol/l. Bei dieser geringen Konzentration kann die Löschung nicht in der sonst zutreffenden Weise (vgl. etwa SVESHNIKOV (39)) durch Diffusion von Löschmolekülen zu angeregten Einzelmolekülen erklärt werden. Sie wird nur verständlich, wenn man annimmt, daß entweder die Anregung der Molekülkette des Polymeren entlang und so dem Löschmolekül entgegen wandert, oder daß sie — was nicht wesentlich davon verschieden ist — von vornherein auf eine größere Zahl von Molekülen verteilt ist, und von jedem derselben der Gesamtheit entzogen werden kann.

Die Geschwindigkeit der Energiewanderung ist aus den vorliegenden Lösversuchen allerdings schwierig zu ermitteln. Einige Anhaltspunkte liefert die Theorie. Da die Übertragung rasch gegen die Perioden der Atomschwingungen verläuft, liegt exakte Resonanz vor, und die Übergangszeit ist nach Gl. (4) von der Größenordnung h/U , wo U wieder die elektrostatische Wechselwirkung der pulsierenden Ladungen benachbarter Moleküle ist, die allerdings wegen deren Nähe nicht mehr als die zweier ausdehnungsloser Dipole zu berechnen ist. Da U auch die Frequenzbreite des Absorptionsspektrums bestimmt

¹⁰⁾ Die Intensität im Kontinuum ist natürlich nicht konstant. Zur Wiedergabe der im Spektrum vorhandenen breiten Banden wäre das Modell der Fig. 6 noch zu präzisieren.

¹¹⁾ Allerdings trägt auch die Verteilung der Anregung auf eine große Zahl von Einzelmolekülen sowie die Zähigkeit der polymeren Lösung zur Verringerung der inneren Löschung bei.

($U \sim h \cdot \omega$), ist die Übergangszeit etwa gleich deren reziprotem Wert (10^{-14} sec).

Die Auswirkung dieser raschen Übertragung ist dadurch beschränkt, daß mit der Zahl der von der Anregung erfaßten Moleküle auch die Dauer des Anregungszustandes abnimmt, da die in Phase schwingenden Moleküle rascher ausstrahlen als ein einzelnes. Eine Abschätzung auf dieser Grundlage ergibt, daß die Ausbreitung der Anregung auf maximal etwa 1000 Moleküle beschränkt ist. Wenn die Molekülzahl in Polymeren größer sein sollte, ist die Energiewanderung in ihm auf einen solchen Bereich beschränkt.

7. Anwendung auf biologische Systeme. Zu den eingangs erwähnten biologischen Problemen zurückkehrend, soll untersucht werden, ob von den beiden hier betrachteten Mechanismen der Energiewanderung einer zur Erklärung der dort beobachteten Erscheinungen in Frage kommt. Beim Assimilationsproblem sind die Eigenschaften des Chlorophyllmoleküls für derartige Übertragungsprozesse sehr günstig. Der starken Absorptionsbande im Rot bei 6500 ÅE (38) entspricht ein hohes Übergangsmoment und damit eine starke Wechselwirkung zwischen angeregten und unangeregten Molekülen. Die intensive Fluoreszenz in geeigneten Lösungsmitteln beweist die Abwesenheit energieverzehrender Prozesse innerhalb des Moleküls.

Der bei den Polymeren vorliegende Energieübertragungsmechanismus kommt jedoch eindeutig nicht in Frage. Das Absorptionsspektrum des Chlorophyll im Blatt ist nämlich von dem der verdünnten Lösung nur wenig verschieden (8), während mit jenem Mechanismus notwendig eine so wesentliche Veränderung des Spektrums verbunden ist, wie sie in Assoziaten oder Polymeren vorliegt. Es erscheint daher nur der erste, unter 4. behandelte Mechanismus möglich, der auch in mäßig konzentrierten Farbstofflösungen die Energiewanderung bewirkt, ohne daß dabei das Spektrum geändert würde. Bei fluoreszierenden Farbstoffen ist allerdings bisher in keinem Falle eine Energiewanderung über so viele Moleküle hinweg festgestellt worden, wie sie im Assimilationsapparat offenbar vorliegt. Wie bereits unter 4. erwähnt, tritt bei den Konzentrationen, die eine Wanderung in diesem Ausmaß gestatten würden, Löschung ein, indem die Energie entweder durch Übertragung zu vorhandenen Doppelmolekülen oder durch Bildung solcher aus angeregten und unangeregten Einzelmolekülen vernichtet wird.

Nun sind aber durchaus Bedingungen denkbar, unter denen auch bei höheren Konzentrationen Assoziatweder vorhanden sind, noch nach der Anregung gebildet werden können. Es wäre hierzu nur notwendig, daß jedes Chlorophyllmolekül einzeln genügend tief in einen zugehörigen Eiweißkörper eingelagert oder an einer definierten Stelle einer zusammenhängenden Eiweißstruktur gebunden wäre. Die quantitative Behandlung eines solchen Modells unter Zugrundelegung der hier entwickelten Theorie erscheint allerdings in Ermangelung ausreichender Unterlagen noch nicht möglich.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Energiewanderungsproblem der Zellkernsubstanz. Die bei längsten Wellen absorbierenden Stoffe, die in dieser enthalten sind, sind die Nucleinsäuren und aromatischen Aminosäuren, deren Absorption zwischen 2500 ÅE und 3000 ÅE liegt. Über deren (natürlich ultraviolette) Fluoreszenz, die nach Analogie verwandter Verbindungen zu erwarten wäre,

scheint nichts bekannt zu sein. Sicher ist aber, daß die Elektronenoszillationsmomente dieser Verbindungen wesentlich geringer als die von Farbstoffen sind, wodurch die Energieübertragung nach beiden Mechanismen sehr beeinträchtigt ist. Im übrigen käme auch hier wieder nur der erste der beiden in Frage, da die Absorption der Stoffe in der Zellkernsubstanz von der in der normalen Lösung nicht wesentlich abweicht (vgl. etwa die Mikrospektrogramme von CASPARSSON (3) oder die Absorption des Tabakmosaikvirus (2)). —

Es war keineswegs Aufgabe dieser Abhandlung, das Auftreten der vielumstrittenen Energiewanderung ohne materiellen Träger in den biologischen Systemen sicherzustellen. Eine endgültige Klärung der hier vorliegenden Mechanismen dürfte wohl erst auf Grund einer vollständigeren Kenntnis der physikalisch-chemischen Struktur der zugrundeliegenden Materie möglich sein. Es sollte nur gezeigt werden, daß jene Art der Energiewanderung bei nichtbiologischen Systemen häufliger ist, als allgemein angenommen wird, und daß es sich bei ihr um eine theoretisch im wesentlichen geklärte Erscheinung handelt. Die Voraussetzungen ihres Auftretens dürften nunmehr zu übersehen sein. Wo diese bei biologischen Systemen erfüllt sind, ist die Energiewanderung selbstverständlich bei der Deutung der beobachteten Lichtwirkungen mit zu berücksichtigen.

Niedernjesa, Kr. Göttingen.

Eingegangen am 27. September 1946.

Literatur.

1. A. W. BANOW, Z. Physik 58, 811 (1929). — 2. A. BUTENANDT, H. FRIEDRICH-FRESKA, ST. HARTWIG u. G. SCHEIBE, Z. physikal. Chem. 274, 276 (1942). — 3. T. CASPARSSON, Naturw. 20, 514 (1940), 29, 33 (1941); Chromosoma 1, 562, 605 (1940). — 4. F. A. DUSCHINSKY, C. R. U. R. S. S. 14, 73 (1937). — 5. H. ECKER, Koll. Z. 92, 35 (1940). — 6. R. EMERSON u. W. ARNOLD, J. Gen. Physiol. 15, 39 (1931), 16, 191 (1932). — 7. TH. FORSTEDT, Z. Elektrochem. 45, 548 (1939). — 8. J. FRANK u. K. F. HERZFELD, J. Chem. Physics 5, 443 (1935). — 9a. J. FRANCK u. E. TELLE, J. Chem. Physics 6, 158 (1938). — 9. J. FRENKEL, Physic. Rev. 37, 17, 1275 (1931); Physikal. Z. d. Sow. U. 9, 158 (1936). — 10. H. GAFFRON u. K. WOHL, Naturw. 24, 81, 103 (1936). — 11. E. GAVIOLA Z. Physik 35, 748 (1926); 42, 862 (1927). — 12. E. GAVIOLA u. P. PRINGSHEIM, Z. Physik 24, 24 (1924). — 13. G. HOLST, Z. physikal. Chemie A, 182, 321 (1938). — 14. A. JABLONSKI, Nature, 131, 839 (1933). — 15. P. JORDAN, Arch. f. Virusf., 1, 1 (1939). — 16. R. KAPLAN, Naturw., 28, 80 (1940). — 17. F. KATHEDER, Koll. Z., 93, 28 (1941). — 18. H. KAUTSKY, a. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 64, 2053, 2677 (1931); 65, 401 (1932); 68, 152 (1935). b) Naturw. 27, 195 (1939). — 19. W. KIRCHHOFF, Z. Physik, 116, 115 (1940). — 20. G. KORTUM, Z. physikal. Chem. B 40, 431 (1938). — 21. G. KORTUM u. B. FINCK, Z. physikal. Chem. B 52, 253 (1942). — 22. J. LANGE u. E. HERRE, Z. physikal. Chem. A, 181, 329 (1938). — 23. W. L. LEWSCHIN a) A. physicochem. URSS., 1, 685 (1935). b) Z. Physik, 72, 368, 382 (1931); A. physicochem. URSS., 2, 221 (1935). — 24. R. W. MATTOON, J. Chem. Physics, 12, 268 (1944). — 25. F. MOGLICH u. R. ROMPE, Z. Physik, 120, 741 (1943). — 26. F. MOGLICH, R. ROMPE u. N. W. TIMOFEEFF-RESSOVSKY, Naturw., 30, 409 (1942). — 27. R. PEIERLS, Ann. d. Physik (5), 13, 905 (1932). — 28. F. PERRIN, a) Ann. physique, 12, 69 (1929); b) Ann. d. physique, 17, 283 (1932). — 29. J. PERRIN, 2me conseil de Chimie Solvay (1924), Gauthier-Villars, Paris 1925, S. 322. — 30. P. P. PHEOFILOV u. B. J. SVESHNIKOV, Journ. of Physics 3, 493 (1940). — 30a. N. RIEHL, N. W. TIMOFEEFF-RESSOVSKY u. K. G. ZIMMER, Naturw., 29, 625 (1941). — 31. B. J. VAN DER PLAATS, Ann. d. Physik (4), 47, 429 (1915). — 32. P. PRINGSHEIM, Trans. Faraday Soc., 35, 28 (1939). — 32a. A. PRINS, Nature, 135, 457 (1935). — 33. E. RABINOWITSCH u. L. F. EPSTEIN, J. Amer. Chem. Soc., 63, 69 (1941). — 34. G. SCHEIBE u. Mitarb., a) Naturw., 25, 75, 795 (1937); Koll. Z., 82, 1 (1938); Z. f. Elektrochem., 47, 73 (1941); b) Naturw., 26, 412 (1938); 27, 495 (1939); c) Z. angew. Chem., 52, 631 (1939). — 35. G. SCHEIBE, ST. HARTWIG u. R. MULLER, Z. f. Elektrochem., 49, 383 (1943). — 36. S. E. SHEPPARD, Science, 93, 42 (1941); Rev. Mod. Physics, 14, 303 (1942). — 37. B. SÜDERBORG, Ann. d. Physik (4), 41, 381 (1913). — 38. A. Sprecher VON BERNEGG, Biochem. Z., 283, 45 (1935). — 39. B. J. SVESHNIKOV, A. physicochem. URSS., 3, 157 (1935). — 40. W. SZYMANOWSKI, Z. Physik, 95, 460 (1935). — 41. B. WALTER, Wiedemanns Ann., 36, 502, 518 (1889). — 42. S. J. WAWILOV, Z. Physik, 31, 750 (1925); 50, 52 (1928); 53, 665 (1929). — 43. F. WEIGERT, Verh. Dtsch. physik. Ges., 23, 100 (1920). — 44. J. WEISS, Nature, 141, 248 (1938). — 45. K. WOHL, Z. physikal. Chem. B, 37, 105 (1937).

Das Hirschgeweih.

Eine vierte Vorlesung von H. KRIEG.

Um das Geweih der Cerviden, eine fast pflanzenähnliche Erscheinung auf dem Haupte von Säugetieren, ranken sich Fragen, welche zugleich Grundfragen für

die Erklärung aller Entwicklung sind, und gerade an ihm mit seiner rhythmischen und raschen Neubildung und seiner freien, in allen Stadien sichtbaren Spros-