

ÜBER DEN EINFLUSS DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE ELEKTRONENSPEKTREN VON POPOP

VON A. KAWSKI UND B. POLACKA

Physikalisches Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk*

(Eingegangen am 11 November 1962)

Es wird der Einfluss des Lösungsmittels auf die Elektronenspektren von 1,4 — bis 2-(5-Phenyllooksaolilo)- Benzol (POPOP) untersucht. Auf Grund der Vergleichung der experimentellen Messungen mit der Theorie des Einflusses von Lösungsmittel auf die Elektronenspektren der gelösten Moleküle, wurde geschlossen, dass Grund- und Anregungszustand von POPOP etwa das gleiche Dipolmoment haben.

§ 1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss des polaren und unpolaren Lösungsmittels auf die Elektronenspektren von 1,4—bis 2—(5 — Phenyllooksaolilo) — Benzol (POPOP) untersucht. Diese Fluoreszenz-Verbindung wurde letzters (Pringle und andere 1955, Hayes und andere 1956) in die Technik der flüssigen Scintillationszähler als sehr ergiebige Scintillationssubstanz eingeführt. Deswegen ist es interessant, den Einfluss der Orientierungspolarisation des Lösungsmittels auf die Wellenzahldifferenz zwischen den Absorptions- und dem Fluoreszenz — Maximum von POPOP näher zu untersuchen.

In den letzten Jahren ist eine Reihe von Arbeiten (Bayliss 1950, Ooshika 1954, Bayliss, Mc Rae 1954, Lippert 1955, 1957, Mc Rae 1957, Bachschiev 1961, Bilot, Kawski 1962) erschienen, die sich mit dem Einfluss des Lösungsmittels auf die Elektronenstruktur und auf das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des gelösten Moleküls befassen.

§ 2. Experimentelles

Die Messung der Absorptionsspektren erfolgte mit Hilfe des UV-Spektralphotometers. Zum Messen der Fluoreszenzspektren diente ein Spiegelmonochromator von Zeiss, ein Photoelektronenvervielfacher RCA 5819 und Brückengleichstromverstärker (Kawski, Polacka, Polacki 1961). Zur Erregung der Fluoreszenz benutzten wir das 3650 Å — Hg-Linienpaar einer Höchstdruckquecksilberlampe. Die Küvette mit einer POPOP — Lösung

* Adresse: Katedra Fizyki WSP, ul. Sobieskiego 18, Gdańsk-Wrzeszcz, Polen.

wurde schräg von vorn bestrahlt, und das in der Küvette erzeugte Fluoreszenzlicht gelang zum Photoelektronenvervielfacher. Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Anordnung wurde durch die bekannte Energieverteilung einer Wolframbandlampe geeicht. Da die Überlappung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von POPOP (Abb. 1 und 2) sehr gering ist, wurden die Fluoreszenzspektren auf die Reabsorption (Jablonski 1926) nicht korrigiert.

§ 3. Messergebnisse

Abb. 1 und 2 zeigen die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von POPOP in den verschiedenen verdünnten Lösungsmitteln, In den Abb. 1 und 2 wurden für die Absorptionsspektren auf der Ordinate die Werte $\frac{\kappa}{\nu}$ und für die Fluoreszenzspektren die Werte $\frac{J}{\nu^4}$ (κ — ist hier der Absorptionskoeffizient, I — die Lumineszenzleistung) aufgetragen (Kawski, Polacka 1962).

In den Abb. 3 und 4 ist die Wellenzahl des Absorptions- und Fluoreszenzmaximums von POPOP in Abhängigkeit vom Dipolmoment des Lösungsmittels dargestellt. Auch im Falle der unpolaren Lösungsmitteln (Abb. 3 und 4) beobachtet man eine wesentliche Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima. Die Nummerierung der experimentellen Punkte ist in der Tabelle I gegeben. In Abb. 5 sind für POPOP die Wellenzahlen des Fluoreszenzmaximums gegen die Wellenzahlen des langwelligen Absorptionsmaximums aufgetragen. Man sieht, dass die Mehrzahl der Messpunkte um eine unter 45° ansteigende Gerade liegen.

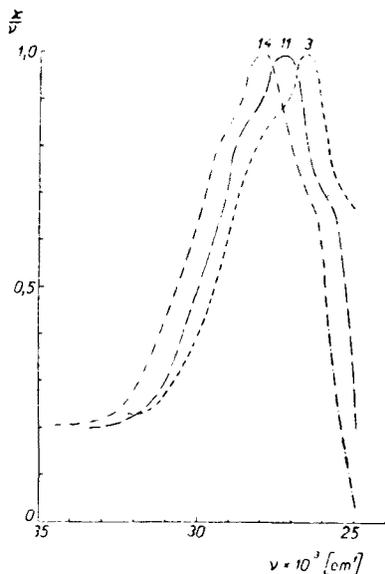


Abb. 1. Absorptionsspektren von POPOP in verschiedenen Lösungsmitteln: 3 — Styrol 11 — Pyridin, 14 — Methanol

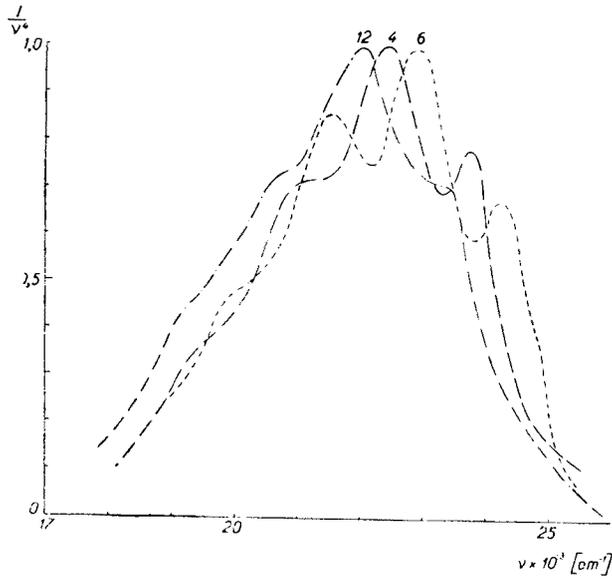


Abb. 2. Fluoreszenzspektren von POPOP in verschiedenen Lösungsmitteln: 4 — Cyclohexan, 6 — Toluol, 12 — Äthylendiamin

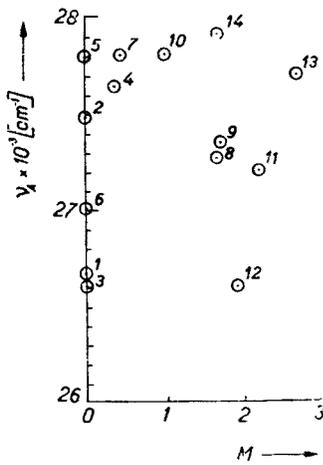


Abb. 3.

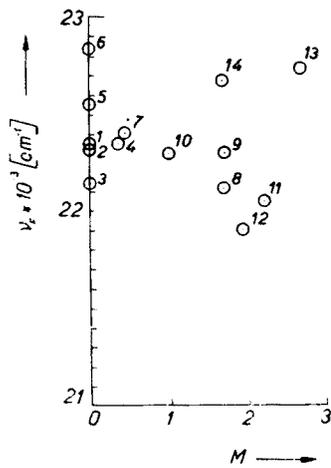


Abb. 4.

Abb. 3. Die Wellenzahl des Absorptionsmaximums von POPOP in Abhängigkeit vom Dipolmoment des Lösungsmittels (Die Ziffern beziehen sich auf die Numerierung in Tab. I).

Abb. 4. Die Wellenzahl des Fluoreszenzmaximums von POPOP in Abhängigkeit vom Dipolmoment des Lösungsmittels (Die Ziffern beziehen sich auf die Numerierung in Tab. I).

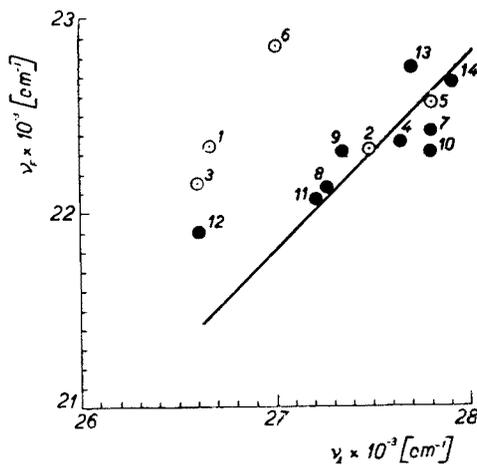


Abb. 5. Die Wellenzahlen des Fluoreszenzmaximums und des langwelligen Absorptionsmaximums von POPOP in verschiedenen Lösungsmitteln (Vgl. Tab. I).

TABELLE 1

Die in Abb. 1—8 verwendeten Lösungsmittel mit Literaturwerten für die Dielektrizitätskonstante ϵ , den Brechungsindex n_D und das Dipolmoment M .

Nr	Lösungsmittel	ϵ	n_D	M	$d(1)$
1	Xylol	2,25	1,5040	0	0
2	Benzol	2,27	1,5014	0	0,006
3	Styrol	2,43	1,5465	0	0,009
4	Toluol	2,34	1,4992	0,37	0,020
5	Tetrachlorkohlenstoff	2,25	1,4607	0	0,025
6	Cyclohexan	2,41	1,4262	0	0,081
7	Dioxan	3,0	1,4251	0,45	0,181
8	Brombenzol	5,39	1,5577	1,71	0,360
9	Chlorobenzol	5,53	1,5216	1,73	0,388
10	Chloroform	5,14	1,4467	1,02	0,394
11	Pyridin	12,40	1,5076	2,23	0,645
12	Äthylendiamin	12,90	1,4540	1,94	0,676
13	Aceton	21,45	1,3591	2,71	0,795
14	Methanol	31,20	1,3290	1,69	0,850

§ 4. Diskussion

Wenn bei der optischen Anregung eines Moleküls ändert sich das Dipolmoment von M_g auf M_a , beim Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Singlettzustand, so wird für den Fall $M_a \gg M_g$ in polaren Lösungsmitteln die Fluoreszenz stark, die Absorption schwach rotverschoben (Lippert 1955, 1957, Mataga, Kaifu, Koizumi 1955, 1956).

Die Berücksichtigung des linearen und des quadratischen Stark-Effektes und die Anwendung der Onsagers (1936) Theorie über die Wechselwirkung zwischen Dipolmolekülen und dem umgebenden Dielektrikum, ermöglicht eine Gleichung abzuleiten, die den elektrostatischen Beitrag zur Verschiebung der 0—0 Banden im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum mit dem Brechungsindex, der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und der Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls bindet. Für die Wellenzahldifferenz der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima gilt die Beziehung (Bilot, Kawski 1962)

$$\nu_a - \nu_f = \frac{2(\vec{M}_a - \vec{M}_g)^2}{\hbar c a^3} d(\beta) + \text{const.} \quad (1)$$

wobei

$$d(\beta) = \frac{\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n_0^2-1}{2n_0^2+1}}{\left(1 - \beta \frac{n_0^2-1}{2n_0^2+1}\right)^2 \left(1 - \beta \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right)}; \quad \beta = \frac{2\alpha}{a^3}$$

n_0 — den Lösungsmittel-Brechungsindex bei der Frequenz Null,

ε — die statische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,

a — den Molekülradius,

α — die mittlere Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls,

\vec{M}_g und \vec{M}_a die elektrische Moleküldipolmomente im Grund- und Anregungszustand, bedeuten.

Die Neigung der Geraden (1) ist proportional zu $\frac{(\vec{M}_a - \vec{M}_g)^2}{a^3}$ und erlaubt die Berechnung von \vec{M}_a , falls \vec{M}_g und a bekannt sind. Da uns die Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls nicht bekannt ist, haben wir für $\beta = \frac{2\alpha}{a^3}$ gleich 1 gelegt. Wie von Bachschiew (1958) gezeigt wurde sind die β — Werte für die meisten Verbindungen nur wenig verschieden von 1. In Abb. 6 sind die Messpunkte für die POPOP — Verbindung und die beste zugehörige Gerade dargestellt. Man sieht, das die Gerade für POPOP praktisch horizontal ist. Daraus folgt, dass Grund- und Anregungszustand haben etwa das gleiche Dipolmoment.

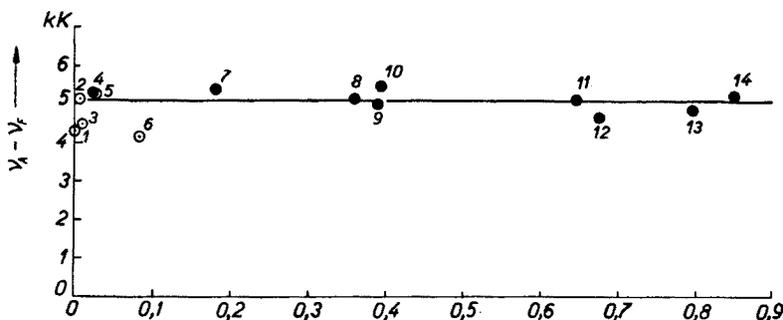


Abb. 6. Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions — und Fluoreszenzmaximum von POPOP als Funktion von $d(\beta = 1)$ (vgl. Tab. I).

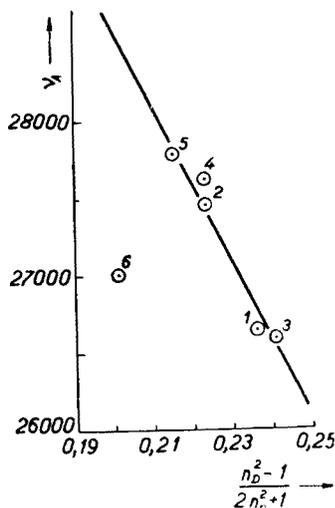


Abb. 7.

Abb. 7. Die Wellenzahl des Absorptionsmaximums als Funktion von $\frac{n_D^2-1}{2n_D^2+1}$ (vgl. Tabl. I).

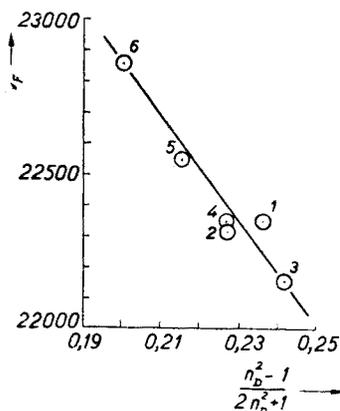


Abb. 8.

Abb. 8. Die Wellenzahl des Fluoreszenzmaximums als Funktion von $\frac{n_D^2-1}{2n_D^2+1}$ (vgl. Tabl. I).

Eine grosse Streuung der experimentellen Punkte erfolgt für die unpolaren Lösungsmitteln: Xylol, Styrol, Cyclohexan (Abb. 5 und 6). Dagegen, solche unpolare Lösungsmitteln wie Benzol und Tetrachlorkohlenstoff erfüllen gut die Theorie (Abb. 6). Auch im Falle der Phthalimid-Verbindungen wurde eine gute Übereinstimmung des Experimentes mit der Theorie für Benzol und Tetrachlorkohlenstoff festgestellt (Bilot und Kawski, 1963). Starke Abweichungen von der theoretischen Geraden (1) für Xylol Styrol und Cyclohexan, können durch Verunreinigungen durch polare Verbindungen verursacht sein.

In Abb. 7 und 8 wurden die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima des POPOP in Abhängigkeit von dem Wert $\frac{n_D^2-1}{2n_D^2+1}$ für die unpolaren Lösungsmitteln dargestellt (n_D — ist hier der Brechungsindex der Lösungsmittel). Man sieht, dass die Rotverschiebung ist für die POPOP — Verbindung dem Wert $\frac{n_D^2-1}{2n_D^2+1}$ proportional.

Für die allgemeine Rotverschiebung, die in jedem Lösungsspektrum vorhanden ist, sind nach Bayliss (1950), Ooshika (1954) und Mc Rae (1957) die Dispersions — Wechselwirkungen verantwortlich.

LITERATURHINWEISE

- Bachschiev, N. G., *Opt. i Spektr.* **6**, 646 (1958).
 Bachschiev, N. G., *Opt. i Spektr.* **10**, 717 (1961).
 Bayliss, N. S., *J. chem. Phys.*, **18**, 292 (1950).
 Bayliss, N. S., *Mc Rae, E. G., J. phys. Chem.*, **58**, 1002 (1954).

- Bilot, L., Kowski, A., *Acta phys. Polon.*, **22**, 289 (1962).
Bilot, L., Kowski, A., *Z. Naturforsch.* **17a**, 621 (1962).
Bilot, L., Kowski, A., *Z. Naturforsch.* **18a**, 10 (1963)
Hayes, F. N. und andere, *Nucl.* **14**, 42 (1956).
Jabłoński, A., *C. R. des Sceanc. de la Soc. Pol. de Phys.*, **7**, 1 (1926).
Kowski, A., Polacka, B., Polacki, Z., *Acta phys. Polon.*, **20**, 903 (1961).
Kowski, A., Polacka, B., *Z. Naturforsch.*, **17a**, 352 (1962).
Lippert, E., *Z. Naturforsch.* **10a**, 541 (1955).
Lippert, E., *Z. Elektrochem.*, **61**, 962 (1957).
Mataga, N., Kaifu, Y., Koizumi, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 690 (1955); **29**, 465 (1956).
Mc Rae, E. G., *J. chem. Phys.*, **61**, 562 (1957).
Ooshika, Y., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 594 (1954).
Pringle, R. W. und andere, *Rev. sci. Instrum.*, **26**, 859 (1955).