

## 56. Beeinflussung der Lichtabsorption organischer Farbstoffe durch äussere elektrische Felder

### II. Experimentelle Untersuchungen an Polyenen

von Heinrich Labhart

(13. I. 61)

**1. Einleitung.** - Diese Arbeit bezweckt die experimentelle Prüfung der im Teil I<sup>1)</sup> bezüglich der Verschiebung der Absorptionsbanden von Polyenen im elektrischen Feld modellmässig abgeleiteten Aussagen.

**2. Experimentelle Anordnung und Messresultate.** - Wir verwendeten bei diesen Versuchen die in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> (Experiment B) beschriebene Apparatur. Damit kann die durch das elektrische Feld bedingte relative Intensitätsänderung  $\Delta J/J$  des aus der Messzelle austretenden Lichtes in Funktion der Wellenlänge mit einer Empfindlichkeit von ca.  $10^{-5}$  gemessen werden. Das durch die Messzelle gehende Licht war zur Ausschaltung der durch die Anisotropie der Polarisierbarkeit bedingten Orientierungseffekte unter einem Winkel von  $54,8^\circ$  (vgl. <sup>2)</sup>) gegenüber der Feldrichtung polarisiert. Bei einer aus der angelegten Spannung und dem Elektrodenabstand in der Messzelle bestimmten Feldstärke  $F'$  setzen wir die auf die gelösten Molekeln wirksame Feldstärke  $F = F' \cdot (\epsilon + 2)/3$  ( $\epsilon =$  Dielektrizitätskonstante), was bei dem für unsere Versuche verwendeten unpolaren Lösungsmittel (Hexan) eine genügende Näherung darstellt.  $F'$  war bei diesen Untersuchungen von der Grössenordnung  $10^6$  V/cm. Nach Messung der optischen Dichte  $D$  war es somit möglich, aus den Messungen die für die spätere Diskussion bequeme Grösse

$$\frac{1}{2,3F^2} \left( \frac{\Delta J}{JD} \right)_{54,8^\circ}$$

zu bilden.

$\Delta J$  ist in der verwendeten Anordnung auch von der durch die Elektrostriktion hervorgerufenen Konzentrationsänderung abhängig. Wenn man die Grösse dieses Effektes aus der bekannten Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten<sup>3)</sup> des Lösungsmittels auf Grund thermodynamischer Überlegungen<sup>4)</sup> ausrechnet, so findet man, dass er in unseren Experimenten eben noch vernachlässigbar ist.

Wir untersuchten Lösungen von Crocetin-dimethylester (Fig. 1) und von Bixin-dimethylester (Fig. 2), welche alle *trans*-Konfiguration aufweisen<sup>5)</sup> <sup>6)</sup>. Trotz der endständigen Estergruppen absorbieren diese dipollosen Molekeln wie Polyene mit der entsprechenden Zahl von 9 resp. 11 konjugierten Doppelbindungen<sup>7)</sup>. Diese Tatsache berechtigt zur Annahme, dass unsere für Polyene angestellten Abschätzungen<sup>1)</sup> auf diese Substanzen übertragbar sind.

Die Messresultate sind als Kreise in den Figuren 1 und 2 aufgetragen. Daneben findet man in logarithmischem Maßstab die bis auf einen Faktor bestimmte molare Extinktionskonstante  $\epsilon_m$  eingezeichnet.

<sup>1)</sup> H. LABHART, *Helv.* **44**, 447 (1961).

<sup>2)</sup> H. LABHART, *Chimia* **15**, 20 (1961).

<sup>3)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6. Aufl. II/6, S. 687, Berlin (1959).

<sup>4)</sup> Siehe z. B. W. FRANZ, *Handbuch der Physik*, Vol. **17** (1956).

<sup>5)</sup> O. ISLER, H. GUTMANN, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. RYSER & P. ZELLER, *Helv.* **40**, 1242 (1957).

<sup>6)</sup> Wir danken Herrn PD. Dr. O. SCHINDLER bestens für seine Ratschläge bei der Auswahl dieser Substanzen und auch dafür, dass er sie uns in sehr reiner Form zur Verfügung stellte.

<sup>7)</sup> P. KARRER & E. JUCKER, *Carotinoide*, Basel 1948.

## Croceindimethylester

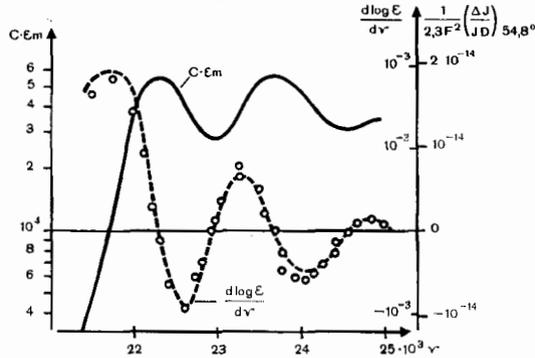
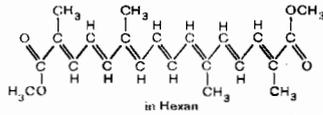


Fig 1. Crocein dimethylester

- Messpunkte  $1/2,3 F^2 (\Delta J/JD)_{54,8^\circ}$   
 — Extinktionskurve  $C \cdot \epsilon_m$   
 - - -  $d \log \epsilon_m/d\nu$

## Bixindimethylester

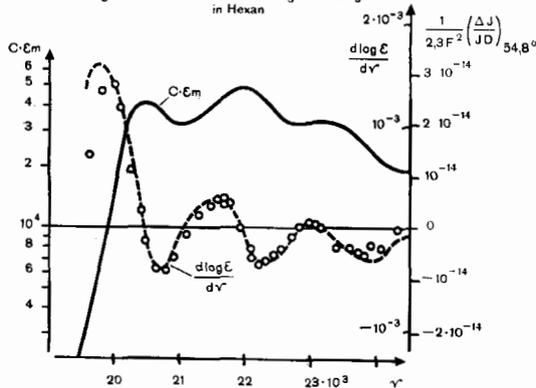
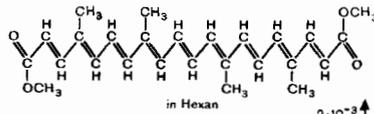


Fig 2. Bixin-dimethylester

- Messpunkte  $1/2,3 F^2 (\Delta J/JD)_{54,8^\circ}$   
 — Extinktionskurve  $C \cdot \epsilon_m$   
 - - -  $d \log \epsilon_m/d\nu$

**3. Diskussion der Messresultate.** - Die Messpunkte in den Figuren 1 und 2 zeigen, dass  $\Delta J/J$  bei jenen Wellenlängen, für welche die Extinktion extremal wird, innerhalb der Messgenauigkeit verschwindet. Dies besagt, dass durch das Feld keine Erhöhung oder Erniedrigung der extremalen Extinktionen erzeugt wurde. Da die

Höhe der Minima zwischen den Banden empfindlich von der Bandenbreite abhängt, darf man schliessen, dass sich die  $f$ -Werte der einzelnen Übergänge im Feld nicht wesentlich ändern. Dies bestätigt die in Teil I<sup>1)</sup> (Abschnitt 2) gemachte Aussage, wonach bei dipollosen Molekeln die Beeinflussung der  $f$ -Werte klein ist. Die an den Flanken der Absorptionskurven auftretenden Änderungen der Intensität sind daher allein auf Bandenverschiebungen zurückzuführen, und man kann

$$\frac{d\varepsilon}{dF} = \frac{d\varepsilon}{d\nu} \cdot \frac{d\nu}{dF} \quad \text{und auch} \quad \frac{d^2\varepsilon}{dF^2} = \frac{d\varepsilon}{d\nu} \cdot \frac{d^2\nu}{dF^2}$$

setzen.

Da bei unseren Molekeln  $\mu = 0$  ist, reduziert sich die Gleichung für  $(\Delta J/J)_B$  von <sup>2)</sup> auf

$$-\left(\frac{\Delta J}{J}\right)_{54,8^\circ} = 2,3 D \cdot F^2 \cdot \frac{1}{6} \frac{\frac{d^2\varepsilon_x}{dF_x^2} + \frac{d^2\varepsilon_y}{dF_y^2} + \frac{d^2\varepsilon_z}{dF_z^2}}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z},$$

welche sich mit Hilfe des obigen Ausdruckes für  $d^2\varepsilon/dF^2$  in

$$-\left(\frac{\Delta J}{J}\right)_{54,8^\circ} = 2,3 \cdot D \cdot F^2 \cdot \frac{1}{6} \frac{\frac{d^2\nu_x}{dF_x^2} \cdot \frac{d\varepsilon_x}{d\nu_x} + \frac{d^2\nu_y}{dF_y^2} \cdot \frac{d\varepsilon_y}{d\nu_y} + \frac{d^2\nu_z}{dF_z^2} \cdot \frac{d\varepsilon_z}{d\nu_z}}{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z}$$

umformen lässt.

Die verschiedenen Maxima in dem von uns betrachteten Spektralgebiet sind durch verschiedene Vibrationen bedingt, welche zum selben erlaubten, in der Kettenrichtung polarisierten<sup>8)</sup>  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang gehören und daher alle die gleiche Polarisationsrichtung haben müssen. Wenn wir die  $x$ -Richtung des Koordinatensystems in die Richtung des entsprechenden Übergangsmomentes legen, verschwinden  $\varepsilon_y$  und  $\varepsilon_z$  sowie  $d\varepsilon_y/d\nu$  und  $d\varepsilon_z/d\nu$ , und man erhält in diesem Fall:

$$\frac{-1}{2,3 \cdot F^2} \left(\frac{\Delta J}{J \cdot D}\right)_{54,8^\circ} = \frac{1}{6} \frac{d^2\nu_x}{dF_x^2} \cdot \frac{d\varepsilon_x/d\nu}{\varepsilon_x} = \frac{2,3}{6} \frac{d^2\nu_x}{dF_x^2} \cdot \frac{d \log \varepsilon_x}{d\nu_x}.$$

Die Messgrösse auf der linken Seite sollte demnach, wenn sich die Absorptionskurve wirklich ohne Formänderung als Ganzes verschiebt, für alle Wellenlängen der logarithmischen Ableitung des Extinktionskoeffizienten proportional sein. Dies ist, wie man in den Figuren 1 und 2 aus der Lage der Messpunkte in bezug auf die in passenden Maßstab gestrichelt eingetragenen logarithmischen Ableitungen der Extinktionskurven schliesst, tatsächlich mit guter Näherung der Fall. Aus dem im ganzen Wellenlängengebiet nahezu konstanten Verhältnis von

$$\frac{1}{2,3 F^2} \left(\frac{\Delta J}{J D}\right)_{54,8^\circ} \quad \text{und} \quad \frac{d \log \varepsilon_x}{d\nu_x}$$

ermittelt sich für

$$\left. \begin{array}{l} \text{Crocetin-dimethylester: } \left(\frac{d^2\nu}{dF^2}\right) = -2,6 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^{-1}}{(\sqrt{V}/\text{cm})^2} \\ \text{Bixin-dimethylester: } \left(\frac{d^2\nu}{dF^2}\right) = -5,2 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^{-1}}{(\sqrt{V}/\text{cm})^2} \end{array} \right\} \text{Experiment.}$$

<sup>8)</sup> R. ECKERT & H. KUHN, Z. Elektrochem. 64, 356 (1960).

Man sieht, dass es mit dieser Technik möglich ist, auch an kontinuierlichen Spektren sehr kleine Wellenlängenverschiebungen festzustellen. Die bei Crocetin-dimethylester durch ein Feld von  $10^5$  V/cm erzeugte Verschiebung beträgt z. B.  $\Delta\nu = -0,26$  cm $^{-1}$ , was bei  $\nu = 23 \cdot 10^3$  cm $^{-1}$  einer Wellenlängenänderung von ca. 0,05 Å entspricht.

Die experimentellen Werte, deren Unsicherheit nicht grösser als  $\pm 10\%$  sein dürfte, sind mit den im Teil I modellmässig abgeschätzten Werten, für

$$\left. \begin{array}{l} \text{Crocetin-dimethylester: } \frac{d^2\nu}{dF^2} = -7,0 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^{-1}}{(\text{V/cm})^2} \\ \text{Bixin-dimethylester: } \frac{d^2\nu}{dF^2} = -15,5 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^{-1}}{(\text{V/cm})^2} \end{array} \right\} \text{Theorie}$$

zu vergleichen. Die theoretischen Werte sind somit beide um einen Faktor 3 grösser als die entsprechenden experimentellen. Diese Abweichung ist bei der Grobheit des verwendeten Modells durchaus zu erwarten und ist sehr wahrscheinlich zum guten Teil auf die Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung zurückzuführen. Befriedigend ist, dass das Verhältnis der gemessenen Werte von  $d^2\nu/dF^2$  der beiden untersuchten Substanzen sehr gut mit dem Verhältnis der theoretischen Werte übereinstimmt. Dies, sowie auch die grössenordnungsmässige Übereinstimmung der Absolutwerte, deutet darauf hin, dass die theoretischen Betrachtungen von Teil I die hauptsächlichen Vorgänge erfassen, welche zu einer Veränderung der Absorptionskurve dipolloser Molekeln in einem homogenen elektrischen Feld beitragen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Mit der beschriebenen experimentellen Methode ist es möglich, sehr geringe Wellenlängenänderungen zu erfassen. Die kleinen in Teil I theoretisch vorausgesagten Verschiebungen der Absorptionsbanden von dipollosen Polyenen in einem äusseren elektrischen Feld konnten durch Untersuchung von Crocetin-dimethylester und Bixin-dimethylester grössenordnungsmässig bestätigt werden.

CIBA AG. und Universität Basel