

Beiträge zur Frage der Feinstruktur des Polarisationsspektrums photolumineszierender Farbstoffe

Von N. MAREK

Institut für Medizinische Chemie der Medizinischen Universität Szeged, Ungarn

(Z. Naturforschg. 19 a, 371–374 [1964]; eingegangen am 4. September 1963)

Unter Verwendung einer geeigneteren Definition des wahren Polarisationsgrades der Lumineszenz wird der auf das langwellige Gebiet des Absorptionsspektrums entfallende Bereich des Polarisationsspektrums eingehend untersucht. In Verbindung mit der hier erstmalig gezeigten Vibrationsstruktur des Polarisationsspektrums wird auf einige neuere Möglichkeiten der Molekülstrukturforschung hingewiesen. Unsere theoretischen Überlegungen suchten wir an Hand von Messungen an hochviskosen Lösungen organischer Moleküle vom Typ des Acridins, Xanthen und Anthracens zu beweisen.

Bisher hat man, wie den übrigen Elektronenübergängen des Absorptionsspektrums, auch der langwelligen Bande einen einzigen Wert für den Polarisationsgrad zugeordnet. Diese Ansicht wurde auch von uns vertreten¹, denn nach experimentellen Ergebnissen von FEOFILOW² schien es, daß unter gewissen Versuchsbedingungen der $p(\lambda)$ -Wert auch im Gebiet dieses Elektronenüberganges einem einzigen Grenzwert zustreben würde, wenn man die depolarisierende Wirkung der sekundären Fluoreszenz³ und der Konzentrationsdepolarisation berücksichtigt. Auf diese Weise gelang es auch, das von den Versuchsbedingungen unabhängige Polarisationsspektrum durch die Funktion

$$P(\lambda, \eta) = \lim_{\tau \rightarrow 0} p'(\lambda, \eta)$$

darzustellen.

Diese Funktion ersetzt dabei die Grenzfunktion

$$p_0(\lambda) = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \eta \rightarrow \infty}} p(\lambda, c, \eta),$$

die nur mittels einer schwierigen Extrapolation bestimmbar ist. $P(\lambda, \eta)$ nimmt dabei auf Grund der PERRIN-LEWSCHINSCHEN Beziehung

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left[\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right] \cdot \frac{kT}{v\eta} + Ac \quad \text{mit } c = 0$$

die folgende Form an:

$$P(\lambda, \eta) = p'(\lambda, \eta) \frac{1 + K/\eta}{1 + \frac{1}{3}(K/\eta) \cdot p'(\lambda, \eta)}. \quad (1)$$

Dabei ist $K = (kT/v)\tau$. Ferner ist $p_0 = p_0(\lambda)$, $p = p(\lambda, c, \eta)$, k die BOLTZMANNsche Konstante, T die

absolute Temperatur, v das Volumen des Moleküls des fluoreszierenden Stoffes, η die dynamische Viskosität der Lösung, τ die Abklingzeit der Fluoreszenz, A eine Konstante und c die Konzentration.

Der Wert der in Formel (1) angegebenen Funktion, die im folgenden als Polarisationsspektrum betrachtet wird, läßt sich bei einer Anregungswellenlänge λ_i aus den an zwei Lösungen – von der Viskosität η_1 und η_2 – gemessenen Werten p_{i1} und p_{i2} bestimmen.

Nach Überwindung apparativer Schwierigkeiten, die der Untersuchung der Feinstruktur der Polarisationsspektren bis jetzt im Wege standen, zeigen die vorliegenden Experimente nun aber, daß der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes im Bereich der langwelligen Absorptionsbanden von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängt und die Form einer Treppenfunktion besitzt. Dieser treppenartige Verlauf des Polarisationsspektrums entlang der kurzwelligen Seite der langwelligsten Absorptionsbande ist für die untersuchten Substanzen in Abb. 2 bis 5 dargestellt. Daneben sind das Absorptionsspektrum und das Emissionsspektrum im Bereich der reinen Elektronenübergänge aufgetragen. Bekanntlich entspricht das Polarisationsspektrum im Gebiet je eines Elektronenüberganges gewöhnlich einem konstanten p -Wert. Andererseits macht die Erfüllung der Spiegelsymmetrie, z. B. in der Darstellungsweise von LEWSCHIN (Abb. 1), die Existenz mehrerer Elektronenübergänge in solch einem Bereich nicht wahrscheinlich. Die trotzdem gefundene Strukturierung des Polarisationsspektrums wird daher folgendermaßen erklärt:

¹ I. KETSKEMÉTY, N. MAREK u. B. SÁRKÁNY, Acta Phys. et Chem., Szeged 4, 21 [1958].

² P. P. FEOFILOW, Usp. Fiz. Nauk 36, 417 [1948].

³ Á. BUDÓ, I. KETSKEMÉTY, E. SALKOVITS u. L. GARGYA, Acta Phys. Hung. 8, 181 [1957].



Nach PRINGSHEIM⁴ kann für die Interpretation der Spektren von vielatomigen Molekülen in Lösung bei Erfüllung der Spiegelsymmetrie für das Absorptions- und Emissionsspektrum das Schwingungstermsystem der gelösten Moleküle durch das eines zweiatomigen Moleküls ersetzt werden, dessen Vibrationsfrequenz und Anharmonizität im angeregten Zustand ebenso groß ist wie im Grundzustand. Diese Vibrationsfrequenz ω („prädominante Frequenz“ nach PRINGSHEIM) verursacht bei Benzol und Anthracen z. B. die Strukturierung des Absorptionsspektrums.

Nach unseren vorläufigen Untersuchungen am Anthracen entspricht die Struktur des Polarisationspektrums den im Absorptionsspektrum auftretenden Schwingungsteilbanden und auch der aus dem RAMAN-Spektrum bestimmten totalsymmetrischen Schwingung des Moleküls von 1400 cm^{-1} ⁵. Bei Erfüllung der Spiegelsymmetrie kann also die Struktur von $p(\lambda)$ durch die Annahme erklärt werden, daß der Polarisationsgrad nicht im Bereich einer ganzen Elektronenbande, sondern nur im Gebiet je einer Teilbande konstant ist.

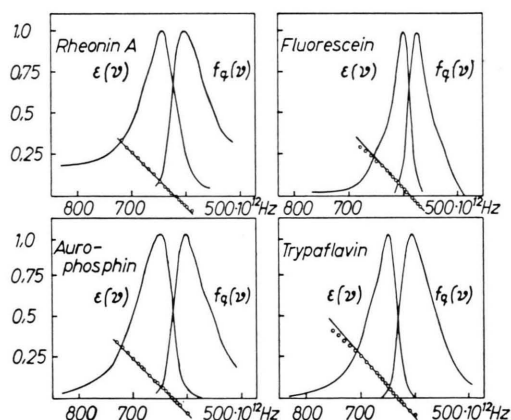


Abb. 1. Die Spiegelsymmetrie der Absorptions- und Emissionsspektren von Trypaflavin, Aurophosphin, Rheonin A und Fluorescein.

Dies gilt auch für fluoreszierende Stoffe, die nicht strukturierte Absorptions- und Emissionsspektren ihrer Lösungen zeigen, bei denen also die Schwingungsteilbanden infolge relativ großer Bandenbreite verschwimmen.

1. Substanzen und experimentelle Methoden

Untersucht wurden die Acridinfarbstoffe Trypaflavin, Aurophosphin und Rheonin A und der Xanthenfarbstoff Fluorescein. Bei der Messung der Absorptionsspektren wurden im Falle der Acridinderivate äthylalkoholische Lösungen von der Konzentration $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l benutzt. Die so gewonnenen Absorptionsspektren stimmen hinsichtlich der Form mit denen der glycerin-äthylalkoholischen Lösungen der betreffenden Farbstoffe überein und können deshalb mit den Polarisationspektren verglichen werden. Die Absorption des Fluorescein wurde an einer 10^{-4} -mol. Lösung gemessen, mit einem Gemisch aus Glycerin (96,6 Vol.-Proz.), Wasser und NaOH (1 Gew.-Proz.) als Lösungsmittel. Die Daten bezüglich der Konzentration der Lösungsmittel, der Schichtdicke und der Viskositätsverhältnisse der bei den Bestimmungen der Polarisationspektren benutzten Lösungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die sekundäre Fluoreszenz wurde durch entsprechende Wahl der Schichtdicken eliminiert.

	c Mol/l	Lösungsm.	l cm	η_{30° cP
Trypaflavin	$9 \cdot 10^{-5}$	95,5% Gl. + C ₂ H ₅ OH 75% Gl. + C ₂ H ₅ OH	0,193	434,82 96,43
Aurophosphin	$9 \cdot 10^{-5}$	91% Gl. + C ₂ H ₅ OH 60% Gl. + C ₂ H ₅ OH	0,193	326,72 34,09
Rheonin A	$9 \cdot 10^{-5}$	91% Gl. + C ₂ H ₅ OH 71% Gl. + C ₂ H ₅ OH	0,193	306,36 98,17
Fluorescein	10^{-4}	96,62% Gl. 1% NaOH 80% Gl. 1% NaOH	0,193 0,0454 0,0156	436,94 62,75

Tab. 1.

Die Absorptionsspektren wurden mit dem Gitterspektrophotometer Optica Milano „CF 4“ aufgenommen. Zur Messung der Polarisationspektren wurde im wesentlichen die von KETSKEMÉTY und SZALAY⁶ beschriebene Meßeinrichtung verwendet, nur erfolgte die Beobachtung in longitudinaler statt in transversaler Richtung. Zur Herstellung des monochromatischen Erregungslichtes diente ein Doppelmonochromator, zusammengesetzt aus einem Zeiss-Spiegelmonochromator und einem Hilger-Prismenmonochromator. Als gekreuztes Filter wurden Schott-Glasfilter GG 14 bzw. OG 4 benutzt.

⁴ P. PRINGSHEIM, Fluorescence and Phosphorescence, Interscience Publishers, Inc., New York 1949.

⁵ G. KORTÜM u. B. FINCKH, Z. Phys. Chem. B. **52**, 263 [1942].

⁶ I. KETSKEMÉTY u. L. SZALAY, Acta Phys. Hung. **5**, 305 [1955].

Die Aufnahme der Emissionsspektren erfolgte nach der von KETSKEMÉTY⁷ beschriebenen Methode mit dem entsprechend ergänzten Gitterspektrophotometer *Optica Milano „CF 4“*. Es wurden alkoholische Lösungen verwendet im Falle des Trypaflavins ($c = 3 \cdot 10^{-4}$ m/l, $d = 0,6335$ cm), Aurophosphins und Rheonin A ($c = 9 \cdot 10^{-5}$ m/l, $d = 1,005$). Fluorescein wurde in einer Lösung aus 95 Vol.-Proz. Glycerin-Wasser + 1 Gew.-Proz. NaOH bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ m/l gemessen.

2. Auswertung der experimentellen Ergebnisse

Bei den in Tab. 2 zusammengefaßten Meßergebnissen sind die in Spalte 4 befindlichen Werte mit Hilfe des spiegelsymmetrischen Zusammenhangs bzw. der reinen Elektronenübergangsfrequenz ν_{el} festgestellte Wahrscheinlichkeitswerte, da die Messungen, wegen der im Überlappungsgebiet durch die longitudinale Beobachtung auftretenden Schwierigkeiten, nur bis zum Absorptionsmaximum durchgeführt wurden. Wenn nach Festlegung des reinen Elektronenüberganges bei der Bestimmung der kurzwelligsten Vibrationsteilbande auf Grund des Verlaufs des Polarisationspektrums Zweifel auftauchen, z. B. im Falle des Rheonin A, so kann die fragliche Vibrationsbande auf Grund der mittels Kombination der Polarisationsstufen berechneten Winkelabweichungen zwischen Emissions- und Absorptionsoszillator bestimmt werden, die infolge der Vibration zustande kommen.

Nach Tab. 2 ist im Falle der drei Acridinfarbstoffe eine angenäherte Übereinstimmung der Vibrationsfrequenzen festzustellen.

Der unterschiedliche Abstand der Schwingungsbanden von Heteroatome enthaltenden, substituierten Verbindungen kann mit der Überlagerung der Eigenfrequenzen der einzelnen Atomgruppen in Beziehung gebracht werden.

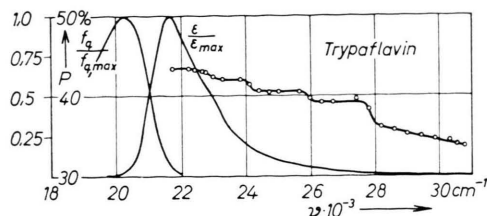


Abb. 2. Die langwellige Absorptionsbande des Trypaflavins —; die Vibrationsstruktur des Polarisationspektrums von Trypaflavin ○—○—○.

Somit scheint die Wirkung eines neuen Substituenten auf die ursprünglichen Eigenschaften des Moleküls einer Untersuchung zugänglich zu sein, wenn, bei Kenntnis der prädominanten Schwingungen des Moleküls, das Studium der Vibrationsfrequenzen eine Analyse der superponierenden Frequenzen erlaubt. Für derartige Untersuchungen empfiehlt sich vor allem das Anthracen und Stoffe mit ähnlich gut strukturierten Absorptionsspektren.

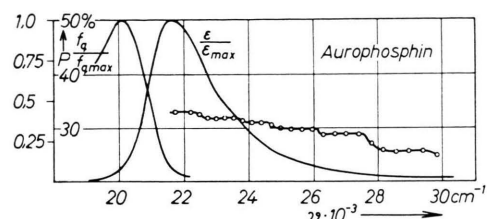


Abb. 3. Die langwellige Absorptionsbande des Aurophosphins —; die Vibrationsstruktur des Polarisationspektrums von Aurophosphin ○—○—○.

In Tab. 3 sind neben den auf Grund der obigen Überlegungen festgesetzten reinen Elektronenübergängen auch die an Hand des Polarisationspektrums nachweisbaren Wellenlängen der kurzwelligsten Vibrationsteilbanden mit den ihnen zugehörigen p -Werten eingetragen. Ebenso sind die diesen Polarisationsgraden entsprechenden, vom Absorptionsoszillator mit dem Emissionsoszillator eingeschlos-

	Wellenzahl in cm^{-1} und Wellenlänge in $\text{m}\mu$						
Trypaflavin	21030 475,5	22026 454		23474 426	25062 399	26991 370,5	29673 337
Aurophosphin	20898 478,5	21978 455	23148 432	24271 412	25477 392,5	26917 371,5	29200 342,7
Rheonin A	20876 479	21834 458	22779 439	23923 418	25380 394	26863 372,2	28169 355
Fluorescein	19660 490	20408 457,5	23121 432,5	24540 407,5	25974 385		

Tab. 2.

⁷ I. KETSKEMÉTY, Acta Phys. Hung. **10**, 429 [1959].

nen Winkel α , sowie deren Differenzen $\Delta\alpha$ dargestellt. Diese Winkeländerung kommt durch die Anregung der Vibrationsübergänge zustande.

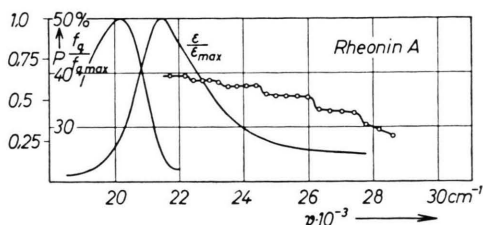


Abb. 4. Die langwellige Absorptionsbande des Rheonin A —; die Vibrationsstruktur des Polarisationspektrums von Rheonin A ○—○—○.

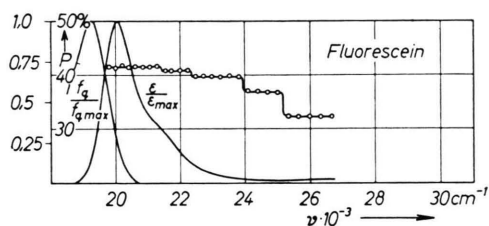


Abb. 5. Die langwellige Absorptionsbande des Fluoresceins —; die Vibrationsstruktur des Polarisationspektrums von Fluorescein ○—○—○.

Der mit dem $\Delta\alpha$ -Wert berechnete Polarisationsgrad steht auch trotz der mäßig gesteigerten depolarisierenden Wirkung der sekundären Fluoreszenz — diese wurde durch geeignete Wahl der Schichtdicke auf unterhalb der Fehlergrenze liegende Werte herabgesetzt — im Gebiet der ν_{el} in gutem Einklang mit dem Polarisationsgrad, der dem Schnittpunkt der Verlängerung der Schwerlinie unserer Meßpunkte mit der Geraden entspricht, die zur Frequenz ν_{em} gehört (ν_{em} = Frequenz des beobachteten Fluoreszenzlichtes).

Eine ähnliche Grenzpolarisationsbestimmung hat SEWTSCHENKO⁸ bei der Auswertung an der Seite des Emissionsspektrums angewandt. Selbstverständlich ist zur genauen Bestimmung der $\Delta\alpha$ -Werte die exakte

Feststellung der kurzwelligen Grenzen der Vibrationsstruktur unerlässlich. Die Ausarbeitung der entsprechenden Methode ist eine Aufgabe der Zukunft.

Durch die unter strengeren Versuchsbedingungen als bisher vorgenommene Messung des Polarisationspektrums konnte also der innige Zusammenhang mit der Vibrationsstruktur der langwelligen Bande des Absorptionsspektrums organischer Moleküle nachgewiesen werden, die konjugierte Doppelbindungen enthalten. Dieser Zusammenhang wird um so wahrscheinlicher, als die obigen Untersuchungen an zu verschiedenen Typen gehörenden und auch hinsichtlich ihrer Ladung abweichenden organischen Molekülen — an dem Acridin-ähnlichen, kationartigen Trypaflavin, Aurophosphin und Rheonin A, sowie dem Xanthen-ähnlichen, anionartigen Fluorescein und dem elektro-neutralen Anthracen — durchgeführt wurden.

Im Falle einer Erfüllung des Gesetzes der Spiegelsymmetrie müßte unseres Erachtens auch an der Seite des Emissionsspektrums eine ähnliche — spiegelsymmetrische strukturierte Veränderung des Polarisationsgrades erhalten werden. Sowohl die experimentelle Weiterentwicklung unserer Methode als auch ihre theoretische Verfeinerung wäre also überaus wünschenswert.

Über den Zusammenhang der kurzwelligen Banden von Absorptions- und Polarisationspektren soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Herrn Prof. Á. BUDÓ, Direktor des Institutes für Experimentelle Physik der Universität Szeged, und Herrn Dozenten I. KETSKEMÉTY ist der Verfasser für ihr stetes Interesse am Thema während der in ihrem Institut durchgeführten Messungen, Herrn Prof. A. KRÁMLI, Direktor des Institutes für Medizinische Chemie der Medizinischen Universität Szeged, für seine Hilfe bei der Publikation der Arbeiten zu aufrichtigem Dank verpflichtet, während er Herrn Prof. TH. FÖRSTER für seine gelegentlich der Durchsicht des Manuskriptes gemachten wertvollen Bemerkungen besonders dankbar ist.

	Trypaflavin		Aurophosphin		Rheonin A		Fluorescein	
i	1	2	1	2	1	2	1	2
λ_i	337,5	460	345	460	355	460	380	505
P_i	35,08	43,36	25,40	32,81	30,00	39,41	31,14	41,5
α_i	28,33°	18,65°	36,77°	30,26°	32,97°	23,77°	31,99°	21,26°
$\Delta\alpha$	9,68°		6,51°		9,20°		10,73°	

Tab. 3.

⁸ A. N. SEWTSCHENKO u. G. P. GURINOWITSCH, Dokl. Akad. Nauk SSSR 126, 979 [1959].