

Abb. 2. Emissionsspektren des Trypaflavins je nach der Länge der Erregerwellen. Kurve 1: $\lambda_{er}=488 \text{ m}\mu$, Kurve 2: $\lambda_{er}=436 \text{ m}\mu$. Farbstoffkonzentration wie bei Abb. 1.

net wurden. Daraus ließ sich auch die Änderung des Polarisationsgrades mit der Länge der Emissionswellen als Überdeckung zweier Banden erklären. Beim Trypaflavin zeigen sowohl die Absorptions-⁵ wie auch die Emissionsspektren nur ein Maximum; trotzdem nimmt man an, daß es zwei tautomere Formen besitzt.⁶ (Es

⁵ J. GRZYWACZ u. J. ŁYTKOWSKI, Z. Naturforschg. **19 a**, 264 [1964].

⁶ Untersuchungen über die eine tautomere Form hat J. HELDT (Bull. Polon. Sci., Ser. Sci. Mat. Astron. Phys. **9**, 497 [1961]) durchgeführt.

ist überdies bekannt, daß der als Ion auftretende organische Farbstoff Trypaflavin verschiedene Ionenformen besitzt, die sich durch die Ladungsverteilung unterscheiden⁷.) Diese Formen vermögen nur in einem geringen Grade auf den Charakter der Spektren einzufeuern, und daher ist ihr Vorhandensein im Spektrum nicht zu erkennen. Das Bestehen dieser Formen wird jedoch durch die Abhängigkeit der Spektren von der Länge der Erregerwelle bezeugt. Besteht nur eine Form, so würde bei Erregung im langwelligen Absorptionsband keine Spektrumsänderung beobachtet. Daher ist bei Beobachtung einer derartigen Abhängigkeit das Bestehen wenigstens zweier Arten von Molekülen anzunehmen, deren Mengenverhältnis sich je nach der Länge der die Erregung verursachenden Wellen ändert.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß LAFFITTE und ihr Mitautor in ihrer Arbeit⁸ angaben, daß sie eine Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Emissionswellenlänge beobachtet haben. Sie haben jedoch die Ergebnisse nicht veröffentlicht. Die Deutung der Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Emissionswellenlänge für verschiedene Farbstoffe, die von LAFFITTE und dem Mitautor angegeben wurde, ist anders als unsere. Sie behaupten, daß die Änderung des Polarisationsgrades innerhalb der Emissionsbande der Energiewanderung zuzuschreiben sei.

Unsere Untersuchungen führen zu dem Schluß, daß man auch bei Trypaflavin die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Länge der Emissionswelle, ähnlich wie bei Eosin, als Überdeckung zweier Banden verschiedener Farbstoffformen deuten kann.

⁷ Derartige abweichende Ionenstrukturen erwähnt P. PRINGSHEIM in seiner Monographie Fluorescence and Phosphorescence, New York 1949.

⁸ E. LAFFITTE u. C. PUYOLS, C. R. Acad. Sci., Paris **252**, 1008 [1961].

Der Einfluß der Polymerisation auf das Emissionsspektrum des Trypaflavins in Methylmethacrylat

Von J. GRZYWACZ

Physikalisches Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen *

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1622–1623 [1964]; eingeg. am 7. Januar 1964)

In einer vorangegangenen Arbeit¹ wurde der Einfluß des Polymerisationsprozesses auf das Absorptionsspektrum des Trypaflavins in Methylmethacrylat untersucht. Die vorliegende Arbeit berichtet über entsprechende Untersuchungen am Emissionsspektrum.

Der Konzentrationsbereich des Farbstoffes ging von $5 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ bis $5 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$. Ähnlich wie in der vorangegangenen Arbeit¹ wurden die Versuchsproben

wegen der geringen Löslichkeit des Farbstoffes in Methylmethacrylatmonomer in folgender Weise hergestellt:

Es wurde Trypaflavin in Äthylalkohol in bekannter, möglichst starker Konzentration gelöst. Diese Ausgangslösung wurde dann in einem entsprechenden Verhältnis in Methylmethacrylat gelöst, wobei den verschiedenen Proben zusätzlich Äthylalkohol beigemengt wurde, so daß dessen Inhalt stets 10% betrug. Feste Farbstofflösungen wurden durch thermische Polymerisation des in verschlossenen Reagenzröhren enthaltenen Monomer hergestellt. Die Polymerisation fand im Dunkeln statt.

Zur Messung der Emissionsspektren wurden eine Erregerlichtquelle, ein Zeiss-Monochromator, ein Photovervielfacher (Typ RCA 5819), ein Gleichstromverstärker und ein Galvanometer zusammengestellt. Die Fluoreszenz wurde durch eine Quecksilberlampe HQE-40 mit Blaufilter mit einer Höchstdurchlässigkeit für $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ erregt. Die Lichtintensität der Fluoreszenz

* Anschrift: Katedra Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk, ul. Sobieskiego 18.

¹ J. GRZYWACZ u. J. ŁYTKOWSKI, Z. Naturforschg. **19 a**, 264 [1964].



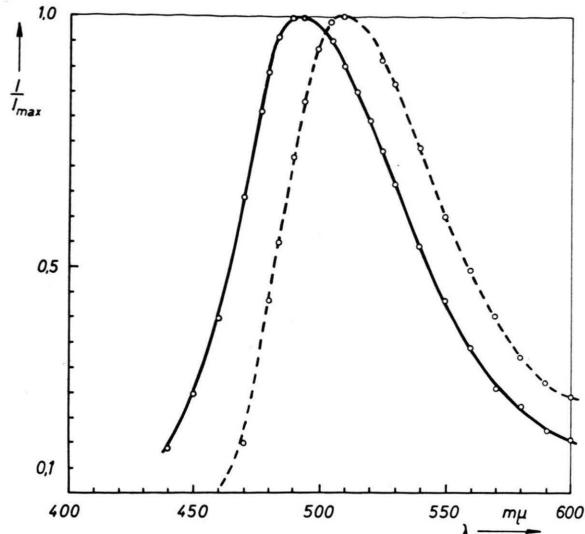


Abb. 1. Emissionsspektren von Trypaflavin in monomerem und polymerem Methylmethacrylat bei einer Farbstoffkonzentration von $c=5 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3$. Kurve ---○--- für monomer; Kurve —○— für polymer. Erregerwellenlänge 436 m μ .

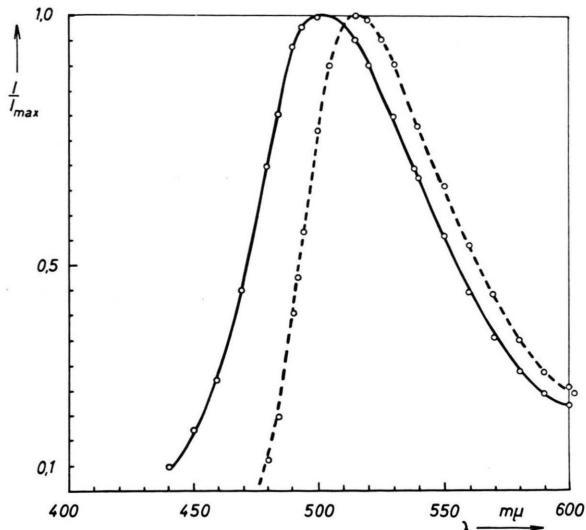


Abb. 2. Emissionsspektren von Trypaflavin in Methylmethacrylat bei einer Farbstoffkonzentration von $c=5 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$. Kurve ---○--- für monomer; Kurve —○— für polymer. Erregerwellenlänge 436 m μ .

wurde rechtwinklig zum Erregerstrahlenbündel gemessen. Die Emissionsspektren wurden unter Berücksichtigung der im Überdeckungsbereich von Emission und Absorption auftretenden Reabsorption gezeichnet. Eine entsprechende Berichtigung für die Reabsorption für den Fall, daß das erregende und das beobachtete Licht zueinander und zur Probenwandfläche senkrecht stehen, wurde in der vorangegangenen Arbeit² angegeben.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 1 und 2 veranschaulicht. Abb. 1 zeigt die Emissionskurven des Trypaflavins in monomerem und polymerem Methylmethacrylat für die Farbstoffkonzentration $c=5 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3$, Abb. 2 für $c=5 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$. Für beide Konzentrationen ist das Emissionsspektrum des Trypaflavins in Polymethylmethacrylat gegenüber dem der monomeren Lösung zu kürzeren Wellen hin verschoben. Die Verschiebung beträgt etwa 100 Å.

Es wurde schon vielfach der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf den Charakter und die Lage der Emissionsspektren lumineszierender Moleküle beobachtet, jedoch behandeln nur wenige Arbeiten den Einfluß der verschiedenen kondensierten Konsistenzen desselben Lösungsmittels. Der Einfluß des Lösungsmittels auf das das Licht absorbierende oder emittierende Molekül kann verschieden geartet sein, je nach der Wechselwirkung zwischen den lumineszierenden Molekülen und dem umhüllenden Lösungsmittel. Von den verschiedenen zwischenmolekularen Wirkungen seien hier zwei in Frage kommende erwähnt:

1. Die Bildung eines neuen lumineszierenden Komplexes aus einem Farbstoffmolekül und einem Molekül der Umgebung (z. B. Komplexbildung, Wasserstoffbrückenbindung, Einbau eines Moleküls in eine Polymerkette u. ä. m.).

2. Dipolartige Wirkungen zwischen dem Farbstoff und dem Lösungsmittel (Polarisationseffekte).

Wie aus der vorangegangenen Arbeit¹ hervorgeht, haben die Absorptionsspektren im Methylmethacrylat-polymer und im Monomeren dieselbe Gestalt und dieselbe Lage der Maxima. Überdies wurde bei Konzentrationsänderung des Farbstoffes keine Charakteränderung des Spektrums beobachtet. Die Emissionsspektren haben ebenfalls in beiden Zuständen des Lösungsmittels dieselbe Form, doch sind die Maxima gegeneinander verschoben.

Dies alles weist darauf hin, daß die Emissionsspektrenverschiebung auf einem Polarisationseffekt beruht. Es ist nämlich kaum anzunehmen, daß der Charakter eines bei Lösung des Farbstoffes in Methylmethacrylat entstehenden lumineszierenden Komplexes im Monomer und im Polymer der gleiche ist, und nur in diesem Falle wäre es möglich, die Unabhängigkeit des Absorptionsspektrums vom Polymerisationsprozeß zu erklären. Außerdem lassen auch andere Erwägungen über Eosin in Methylmethacrylat darauf schließen², daß die Farbstoffmoleküle mitsamt der Alkoholsolvatationsumhüllung zwischen den Polymermolekülen „festgesetzt“ sind.

Wir glauben also, daß die Verschiebung zwischen den Emissionsspektren im Polymeren und Monomeren durch verschiedene Dipolwirkung des Polymeren und Monomeren auf das Lumineszenzzentrum verursacht wird.

Ähnliche Verschiebungen wurden auch für Fluorescein und Eosin beobachtet.

² J. GRZYWACZ, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **11**, 347 [1963].