

Über den Schwingungsenergieaustausch zwischen Lumineszenzzentrum und umgebendem Dielektrikum

A. KAWSKI und J. KUKIELSKI

Institut für Experimentelle Physik der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk

(Z. Naturforsch. 25 a, 653–656 [1970]; eingegangen am 26. November 1969)

Mit Hilfe der Stepanovschen Beziehung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum wurden die effektiven Temperaturen bei der Anregung von Diphenylantracen, Dibromanthracen, Dichloranthracen, Rhodamin 6 G und Rhodamin B in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Während Diphenylantracen, Dibromanthracen und Dichloranthracen in flüssigen Lösungen keine Erhöhung der effektiven Temperatur zeigen, trat bei allen fünf Substanzen in festem Polymethylmethacrylat eine solche auf. Die effektiven Temperaturen des Leuchtzentrums betrugen bei Diphenylantracen 360 °K, Dibromanthracen 364 °K und Dichloranthracen 362 °K, bei einer Lösungsmitteltemperatur von 293 °K. Bei den Rhodaminen (6 G und B) betrugen die entsprechenden Werte 380 °K und 430 °K gegenüber 298 °K.

Nach STEPANOV¹ besteht zwischen der relativen spektralen Fluoreszenzverteilung $f(\nu)$ und der Absorption $\varepsilon(\nu)$ der Zusammenhang

$$F(\nu) \equiv \ln \frac{f(\nu)}{\nu^3 \varepsilon(\nu)} = - \frac{h\nu}{kT} + \text{const.} \quad (1)$$

Aus der Neigung der Geraden $F(\nu, 1/T)$ ergibt sich eine effektive Temperatur T^* , ohne daß man dazu die von KETSKEMÉTY u. a.^{2,3} modifizierte Stepanovsche Regel heranziehen müßte. Diese effektive Temperatur ist auf die bei der Anregung erhaltene überschüssige Schwingungsenergie im Fluoreszenzmolekül zurückzuführen. Die Stepanovsche Beziehung wurde u. a. am Anthracendampf⁴, am Anthracen in Hexan^{5,6} und an weiteren flüssigen Lösungen^{7,8} geprüft. In flüssigen Lösungen ergaben sich dabei effektive Temperaturen, die innerhalb der Fehlergrenze mit den Lösungsmitteltemperaturen übereinstimmen. In viskosen Lösungen wurden jedoch T^* -Werte über der Umgebungstemperatur gemessen^{9,10}. Überhöhte T^* -Werte ergaben sich auch bei Phthal-

imiden in Propanol bei tiefen Lösungsmitteltemperaturen (–160 bis –130 °C)^{11,12}.

Im folgenden werden die Ergebnisse eigener Messungen dieser Art an der Lumineszenz von Diphenylantracen (DPA), Dibromanthracen (DBA) und Dichloranthracen (DCA) in verschiedenen Lösungsmitteln und von Rhodamin 6G und Rhodamin B in festem Polymethylmethacrylat (PMMA) mitgeteilt und diskutiert.

Experimentelles

9,10 DPA, 9,10 DBA und 9,10 DCA wurden in polaren und unpolaren Lösungsmitteln sowie in festem PMMA gelöst. Der Polymerisierungsprozeß wurde schon früher beschrieben¹³. Um photochemische Reaktionen zu vermeiden, wurde die Polymerisation im Dunkeln durchgeführt. Bei den Rhodaminlösungen wurde dem Methylmethacrylat 10% Methanol zugesetzt, die Lösungen wurden entgast und unter Vakuum abgeschlossen. Die Polymerisation wurde bei 65 °C eingeleitet und lief von selbst bei 30 °C über etwa ein halbes Jahr weiter. Die Absorptions- und Emissionsspektren wurden

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. habil. A. KAWSKI, Katedra Fizyki Doświadczalnej, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, ul. Sobieskiego 18, Gdańsk, Polen.

¹ B. I. STEPANOV, DAN UdSSR **112**, 839 [1957]; IAN UdSSR, Ser. Fiz. **22**, 1367 [1958].

² I. KETSKEMÉTY, J. DOMBI u. R. HORVAI, Ann. Phys. Leipzig **8**, 342 [1961].

³ L. KOZMA, J. HEVESI u. R. HORVAI, Acta Phys. et Chem. Szeged **10**, 79 [1964].

⁴ N. A. BORISEVITSCH, Erregungszustände komplizierter Molekeln in Gasphase (in Russisch), Izv. Nauka i Technika, Minsk 1967, S. 150.

⁵ A. BUDÓ, Proc. Intern. Conf. Lum., Budapest 1966, S. 146.

⁶ Wir danken Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, Szeged, für die Mitteilung der bezüglichen Daten über das Anthracen in Hexan.

⁷ L. SZALAY, J. HEVESI u. L. KOZMA, Magyar Fizikai Folyóirat, **13**, 157 [1965].

⁸ I. KETSKEMÉTY, L. KOZMA u. J. HEVESI, Acta Phys. Chem. Szeged **12**, 83 [1966]; dort weitere Literatur.

⁹ L. KOZMA, L. SZALAY u. J. HEVESI, Acta Phys. Chem. Szeged **10**, 68 [1964].

¹⁰ J. HEVESI, L. KOZMA u. L. SZALAY, Acta Phys. Polon. **29**, 57 [1966].

¹¹ W. P. KLOTSCHKOV u. S. M. KOROTKOV, Opt. Spekt. **22**, 345 [1967].

¹² N. G. BACHSCHIEV, I. W. PITERSKAJA, W. I. STUDENTOV u. A. W. ALTAJSKAJA, Opt. Spekt. **37**, 349 [1969].

¹³ A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astr. Phys. **6**, 533 [1958].

¹⁴ A. KAWSKI u. H. WARDZIŃSKI, Z. Naturforsch. **20 a**, 1354 [1965].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

mit einer früher beschriebenen Anordnung¹⁴ bei 293 °K bzw. 298 °K durchgeführt. Sie sind in den Abb. 1–4 einschließlich der Stepanovschen Geraden wiedergegeben. Das Fluoreszenzspektrum ist bezüglich der Reabsorption korrigiert.

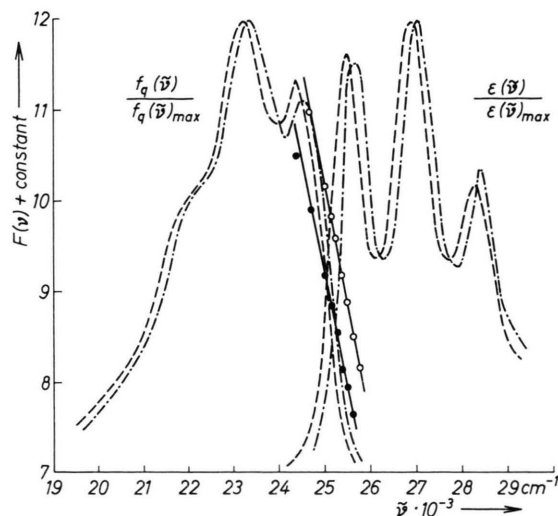


Abb. 1. Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von Diphenylanthracen in Benzol ——— und Aceton ———, sowie Verlauf der Funktion $F(\nu)$ der Stepanovschen Beziehung (1) (● in Benzol, ○ in Aceton).

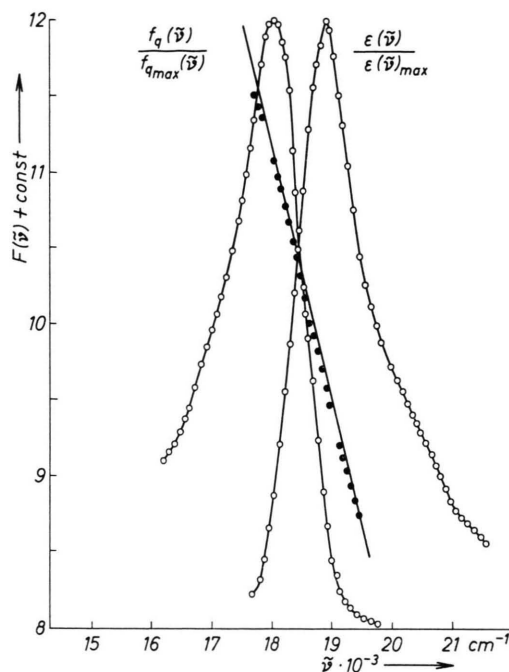


Abb. 3. Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von Rhodamin 6 G in PMMA sowie Verlauf der Funktion $F(\nu)$ der Stepanovschen Beziehung (1).

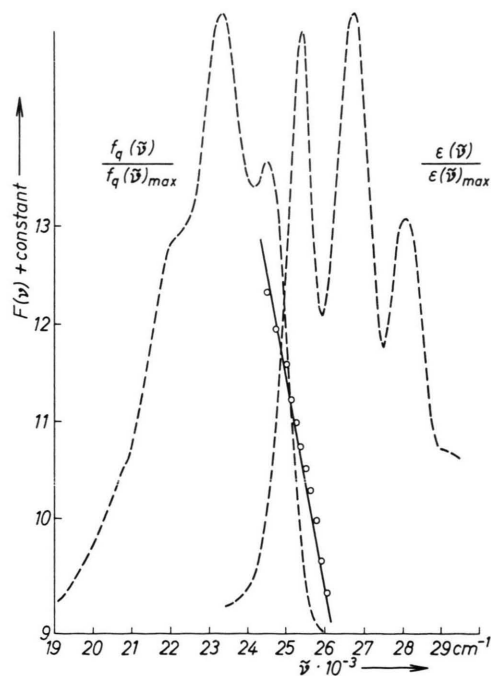


Abb. 2. Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von Diphenylanthracen in Polymethylmethacrylat sowie Verlauf der Funktion $F(\nu)$ der Stepanovschen Beziehung (1).

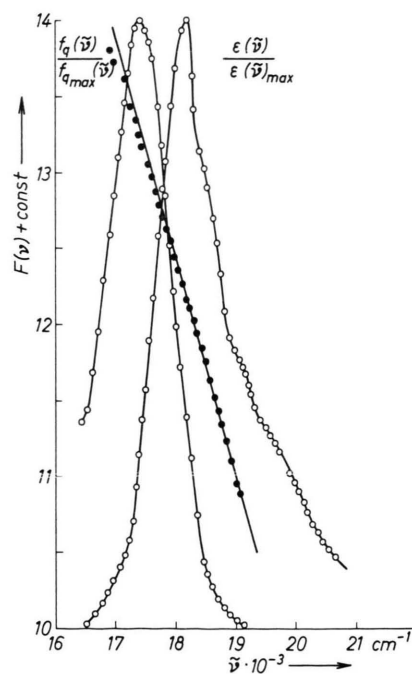


Abb. 4. Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von Rhodamin B in PMMA sowie Verlauf der Funktion $F(\nu)$ der Stepanovschen Beziehung (1).

Die aus der Steigung der Stepanov-Geraden ermittelten Temperaturen T^* sind in Tab. 1 und 2 mit anderen interessierenden Daten der Lösungen zusammengestellt. Die Anregung erfolgte dabei beim DPA, DBA

und DCA mit der Strahlung des Wellenlängenbereichs 365 nm, bei den Rhodaminen mit der des Bereichs 435 nm. Zum Vergleich sind in Tab. 3 Messungen anderer Autoren am Rhodamin B zusammengestellt.

Nr.	Lösungsmittel	ϵ_{DK}	DPA			DBA			DCA		
			$\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})	T^* ($^{\circ}\text{K}$)	ΔT ($^{\circ}\text{K}$)	$\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})	T^* ($^{\circ}\text{K}$)	ΔT ($^{\circ}\text{K}$)	$\tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})	T^* ($^{\circ}\text{K}$)	ΔT ($^{\circ}\text{K}$)
1	n-Heptan	1,97	—	—	—	24 938	294	1	25 065	294	1
2	Cyclohexen	2,22	25 135	292	— 1	—	—	—	—	—	—
3	Tetrachlor- kohlenstoff	2,25	25 010	293	0	—	—	—	24 755	290	— 3
4	Tetralin	2,26	24 950	290	— 3	24 482	295	2	—	—	—
5	Benzol	2,28	24 950	295	2	24 695	295	2	24 755	294	1
6	Dioxan	3,00	25 075	298	5	24 755	293	0	—	—	—
7	Brombenzol	5,39	24 825	298	5	24 423	290	— 3	24 482	287	— 6
8	Chlorbenzol	5,53	24 885	287	— 6	—	—	—	—	—	—
9	Äthylacetat	6,11	25 135	294	1	24 878	294	1	24 939	294	1
10	Äthylendichlorid	10,07	24 950	293	0	—	—	—	—	—	—
11	Äthylenchlorid	10,16	24 950	298	5	24 695	286	— 7	—	—	—
12	iso-Aminol	15,3	25 135	293	0	24 878	294	1	—	—	—
13	Aceton	21,45	25 140	294	1	24 818	294	1	25 002	293	0
14	iso-Propanol	26,00	25 200	286	— 7	24 878	294	1	25 002	285	— 8
15	PMMA		24 935	360	67	24 500	364	71	24 625	362	69

Tab. 1. Die effektiven Temperaturen von DPA-, DBA- und DCA-Molekülen in verschiedenen Lösungsmitteln ($c \approx 10^{-4}$ Mol/l).

Farbstoff	Lösungs- mittel	Konzentration*	Absorp- tions- maximum	Fluo- reszenz- maximum	$\tilde{\nu}_0$	$\Delta\tilde{\nu} =$ $\tilde{\nu}_{\text{er}} - \tilde{\nu}_0$	T^*	$\Delta T =$ $T^* - T$	C_M
		(in Mol/l)	(in cm^{-1})	(in cm^{-1})	(in cm^{-1})		($^{\circ}\text{K}$)	($^{\circ}\text{K}$)	J/Mol \cdot deg
Rhodamin 6 G	PMMA + 10% Methanol	$4,6 \cdot 10^{-5}$	18 870	17 980	18 425	4510	380	82	658
Rhodamin B	PMMA + 10% Methanol	$9,4 \cdot 10^{-5}$	18 180	17 360	17 770	5165	430	132	468

* Die Konzentrationen sind wegen der Volumenkontraktion mit 1,36 zu multiplizieren.

Tab. 2.

Lösungsmittel	Konzentration des Farb- stoffes in Mol/l	Rhodamin B				Autor
		Erregungs- wellen- länge in nm	T^* ($^{\circ}\text{K}$)	T ($^{\circ}\text{K}$)	ΔT ($^{\circ}\text{K}$)	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$ ($3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l)	$2 \cdot 10^{-5}$	546	316	298	18	KETSKEMETY ²
Glyzerin + H_2O (4%) + HCl ($5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l)	$1 \cdot 10^{-4}$	436	317 332 351 374 379	262 298 318 338 358	55 34 33 36 21	HEVESI ¹⁰
$\text{H}_2\text{O} + \text{Glyzerin}$ (60%) + NaOH (3%)	$1 \cdot 10^{-4}$	546	332,6	298	34,6	KOZMA ⁹

Tab. 3.

Diskussion

Die in Tab. 1 enthaltenen Werte für das DPA, DBA und DCA zeigen, daß die Polarität der Lösungsmittelmoleküle keinen signifikanten Einfluß auf die effektive Temperatur bei der Anregung hat; das war für unpolare Moleküle wie DPA, DBA und DCA zu erwarten. Eine deutliche Temperaturerhöhung ist aber sowohl bei DPA, DBA und DCA als auch bei den beiden Rhodaminen in den festen Lösungen von PMMA feststellbar. (Auch bei Anthracen in PMMA wurde von uns ein T^* -Wert von 367 °K gemessen.) Die Temperaturerhöhung steht in Einklang mit den entsprechenden Werten von HEVESI in Tab. 3 in Glycerin-Lösungen. Man kann also in Übereinstimmung mit ALENZEV¹⁵ und JABŁOŃSKI¹⁶ feststellen, daß mit wachsender Viskosität der Energieaustausch des Lumineszenzmoleküls mit dem umgebenden Medium behindert wird; die Relaxationszeit τ_R für die Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen Lumineszenzmolekül

und Lösungsmittel überschreitet bei sehr zähen oder festen Medien die Fluoreszenzabklingdauer τ_F .

Unter der Voraussetzung, daß $\tau_R \gg \tau_F$ ist, kann man aus der gemessenen Temperaturerhöhung ΔT die Molwärme der untersuchten Fluoreszenzverbindung nach der Beziehung

$$C_M = h c \Delta \tilde{\nu} N / \Delta T \quad (2)$$

ausrechnen. Die Wellenzahldifferenz $\Delta \tilde{\nu}$ drückt dabei den Energieüberschuß der anregenden Strahlung über die Elektronenanregungsenergie des Moleküls (langwelligster 0 – 0-Übergang) aus. N ist die Avogadro-Konstante. Für die Rhodamine sind die so ermittelten C_M -Werte in Tab. 2, letzte Spalte, angegeben. Frühere Versuche von uns^{14, 17, 18} auf Grund der Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung Aufschluß über den Energieaustausch zwischen Fluoreszenzzentrum und Lösungsmittel zu erhalten, führten zu keinem eindeutig nachweisbaren Erfolg.

¹⁵ M. N. ALENZEV, Opt. Spekt. **4**, 690 [1958].

¹⁶ A. JABŁOŃSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astr. Phys. **8**, 655 [1960].

¹⁷ A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astr. Phys. **11**, 567 [1963].

¹⁸ A. KAWSKI u. H. WARDZIŃSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astr. Phys. **13**, 745 [1965].