

Untersuchungen der Stepanowschen Beziehung zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum an 4-Aminophthalimid in Benzol-Methanol-Gemischen

A. KAWSKI und J. KUKIELSKI

Institut für Experimentelle Physik der Pädagogischen Hochschule Gdańsk

(Z. Naturforsch. 25 a, 1380—1382 [1970]; eingegangen am 25. Mai 1970)

Die Gültigkeit der Stepanowschen Beziehung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum an 4-Aminophthalimid in Benzol-Methanol-Gemischen wurde experimentell untersucht. Während 4-Aminophthalimid in reinen Benzol- bzw. Methanol-Lösungen keine Erhöhung der effektiven Temperatur bei der Anregung zeigt, wird in den Gemischen beider eine solche beobachtet. Das gelöste Molekül ist in der Mischung mit einer Solvathülle umgeben und die Temperatur T^* entspricht der lokalen Temperatur des Solvatkomplexes.

Für die spektrale Verteilung der Fluoreszenzintensität $f(\tilde{\nu})$ und des Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{\nu})$ gilt nach STEPANOW¹ die Beziehung

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

Die Funktionen $F(\tilde{\nu})$ über $1/T$ stellen Geraden dar, aus deren Neigung sich T ergibt. Falls im angeregten Zustand die Besetzungsdichte der Schwingungsniveaus nicht der Temperatur T des Lösungsmittels entspricht, sondern einer höheren „Schwingungstemperatur“ T^* , ist die Formel (1) nach ALENTSEV² zu modifizieren

$$F(\tilde{\nu}, T^*) \equiv \ln \frac{f(\tilde{\nu}, T^*)}{\tilde{\nu}^3 \cdot \varepsilon(\tilde{\nu}, T^*)} = -\frac{hc\tilde{\nu}}{kT^*} + \text{const.} \quad (2)$$

Die Stepanowsche Beziehung (2) wurde bisher an flüssigen, viskosen und festen Fluoreszenzlösungen geprüft^{3–11}. Dabei hat sich ergeben, daß in viskosen und festen Lösungen die effektiven Temperaturen T^* immer höher als die Umgebungstemperatur sind.

Letztens wurde von BACHSCHIEV u. a.¹² mitgeteilt, daß auch im Falle der Lösungsmittelgemische (z. B. 3-Aminophthalimid in n-Heptan + Propanol)

T^* -Werte über der Umgebungstemperatur gemessen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Stepanowsche Beziehung am Beispiel von 4-Aminophthalimid in Benzol-Methanol-Gemischen geprüft.

Experimentelles

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden bei Anregung mit der Strahlung des Wellenlängenbereiches 365 nm ($\tilde{\nu}_{\text{er}} \approx 27\,400 \text{ cm}^{-1}$) nach bereits beschriebenen¹³ Methoden bei 298 °K gemessen. Tabelle 1 enthält die Absorptions- und Emissionsmaxima, die der Literatur¹⁴ entnommenen Dielektrizitätskonstanten ε und die Brechungsindices n_D der untersuchten Lösungsmittelgemische. Die der Tab. 1 zu entnehmende anomale Stokessche Rotverschiebung wird durch die Differenz der Dipolmomente $\mu_e - \mu_g$ im angeregten und im Grundzustand [$\mu_e = 6,8 D$, $\mu_g = 3,5 D$ ^{15, 16}] und durch die Orientierungspolarisation $f(\varepsilon, n)$ des Lösungsmittels bestimmt. Die in Abb. 1 zu erkennende ausgeprägte Nichtlinearität deutet auf die Bildung einer Solvathülle in der Mischung hin.

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. habil. A. KAWSKI, Institut Fizyki, Uniwersytet Gdański, Gdańsk-Wrzeszcz, ul. Sobieskiego 18.

¹ B. I. STEPANOW, Dokl. Akad. Nauk SSSR **112**, 839 [1957].

² M. N. ALENTSEV, Opt. Spekt. **4**, 690 [1958].

³ A. KAWSKI, Post. Fizyki **14**, 101 [1963], dort Literaturangaben.

⁴ L. SZALAY, J. HEVESI u. L. KOZMA, Magyar Fizikai Folyoirat **13**, 157 [1965], dort weitere Literatur.

⁵ I. KETSKEMET, L. KOZMA u. J. HEVESI, Acta Phys. Chem. Szeged **12**, 83 [1966].

⁶ L. KOZMA, L. SZALAY u. J. HEVESI, Acta Phys. Chem. Szeged **10**, 68 [1964].

⁷ J. HEVESI, L. KOZMA u. L. SZALAY, Acta Phys. Polon. **29**, 57 [1966].

⁸ W. P. KLOTSCHKOV u. S. M. KOROTKOV, Opt. Spekt. **22**, 345 [1967].

⁹ N. G. BACHSCHIEV, I. W. PITERSKAJA, W. I. STUDENTOV u. A. W. ALTAJSKAJA, Opt. Spekt. **27**, 349 [1969].

¹⁰ A. KAWSKI u. J. KUKIELSKI, Z. Naturforsch. **25 a**, 653 [1970].

¹¹ A. KAWSKI, B. BARTOSZEWICZ u. J. KUKIELSKI, Acta Phys. Polon. **38 A**, 127 [1970].

¹² A. W. ALTAJSKAJA, N. G. BACHSCHIEV u. I. W. PITERSKAJA, Opt. Spekt. **27**, 1013 [1969].

¹³ A. KAWSKI u. H. WARDZIŃSKI, Z. Naturforsch. **20 a**, 1354 [1965].

¹⁴ J. TIMMERMANS, The Physico-Chemical Constants of Binary System in Concentrated Solutions, Int. Publ. Inc., New York 1959, Vol. I.

¹⁵ A. KAWSKI, Acta Phys. Polon. **2**, 285 [1964].

¹⁶ A. KAWSKI u. U. STEFANOWSKA, Acta Phys. Polon. **28**, 809 [1965].



Nr. der Fluoreszenz- lösung	Mol-% Methanol in Benzol	ε	n_D	$\tilde{\nu}_A$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_F$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_0 \approx \frac{\tilde{\nu}_A + \tilde{\nu}_F}{2}$ (cm^{-1})
1	0	2,27	1,4977	28 700	23 050	25 850
2	4,5	3,64	1,4859	28 355	19 800	24 075
3	10,5	6,41	1,4643	27 850	18 950	23 400
4	16,0	9,20	1,4459	27 750	18 850	23 300
5	22,5	12,24	1,4281	27 550	18 725	23 135
6	30,5	16,33	1,4092	27 400	18 690	23 045
7	39,9	19,69	1,3924	27 400	18 690	23 045
8	50,3	22,95	1,3762	27 250	18 690	22 970
9	64,7	26,30	1,3595	27 250	18 620	22 935
10	86,0	29,51	1,3420	27 100	18 620	22 860
11	100,0	32,65	1,3277	27 100	18 525	22 810

Tab. 1. Wellenzahlen der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von 4-Aminophthalimid in Mischungen: Benzol+Methanol bei 25 °C.

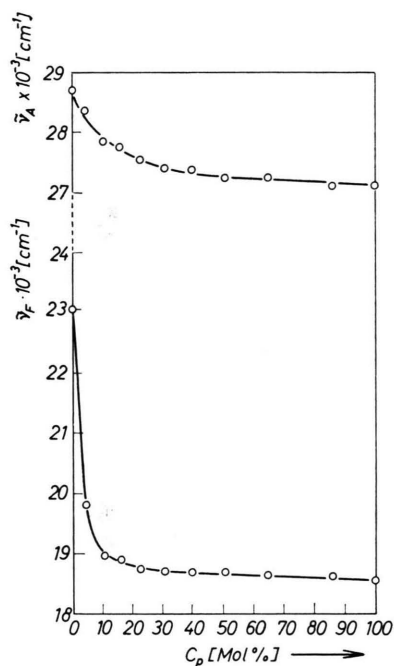


Abb. 1. Die Wellenzahl des Absorptions- und Fluoreszenzmaximums von 4-Aminophthalimid in Benzol—Methanol-Gemischen.

Nr. der Fluoreszenz- lösung	Mol-% Methanol in Benzol	$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{er}} - \tilde{\nu}_0$ (cm^{-1})	T^* (°K)	ΔT (°K)
1	0	1550	310	12
2	4,5	3325	474	176
3	10,5	4000	463	165
4	16,0	4100	393	95
6	30,5	4355	308	10
11	100,0	4590	305	7

Tab. 2. Die effektiven Temperaturen von 4-Aminophthalimid in verschiedenen Benzol—Methanol-Gemischen.

Für die in der Tab. 1 enthaltenen Lösungsmittelgemische wurden aus den Spektren die Funktionen $F(\tilde{\nu})$ nach Gl. (2) errechnet und in Abb. 2 dargestellt. Die aus der Steigung der Stepanow-Geraden ermittelten Temperaturen T^* sind in Tab. 2 zusammengestellt.

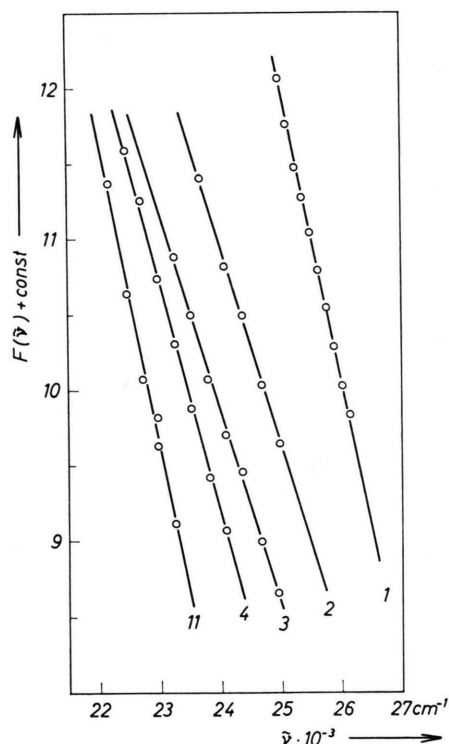


Abb. 2. Verlauf der Funktion $F(\tilde{\nu})$ der Stepanowschen Beziehung (2) zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 4-Aminophthalimid in Benzol—Methanol-Gemischen: 1 — Benzol, 2 — 4,5 Mol-% Methanol in Benzol, 3 — 10,5 Mol-% Methanol in Benzol, 4 — 16 Mol-% Methanol in Benzol, 11 — Methanol.

Diskussion

Obwohl bei den reinen Lösungsmitteln die effektiven Temperaturen T^* innerhalb der Fehlergrenze mit den Lösungsmitteltemperaturen T übereinstimmen, ergeben die in Tab. 2 zusammengestellten T^* -Werte einen signifikanten Einfluß der Zusammensetzung auf die effektive Temperatur in den Gemischen. In diesen wird bei Anregung mit konstanter Wellenzahl ($\tilde{\nu} \approx 27\,400\text{ cm}^{-1}$) die überschüssige Schwingungsenergie infolge der Rotverschiebung der Fluoreszenz mit wachsendem Methanolgehalt größer. Während jedoch bei den reinen Lösungen keine Erhöhung von T^* gemessen wird, die Schwingungsenergie also während der Lebensdauer im angeregten Zustand abgeführt wird¹⁷, ist auf Grund unserer Versuche^{10, 11} anzunehmen, daß bei den Mischungen durch die Bildung einer Solvathülle der Energieaustausch des Fluoreszenzmoleküls mit dem umgebenden Lösungsmittel behindert wird. Die gemessene effektive Temperatur ist dann als Temperatur der Solvathülle anzusprechen. Für die Existenz dieser Solvathülle sprechen auch die Abweichungen der gemessenen Werte für $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$, die

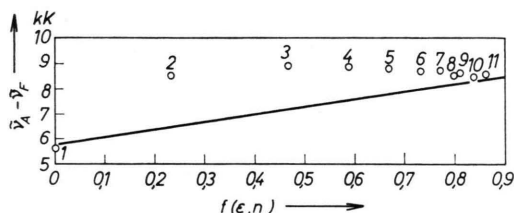


Abb. 3. Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von 4-Aminophthalimid in Benzol-Methanol-Gemischen als Funktion von $f(\epsilon, n)$. Ausgezogene Kurve berechnet mit $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F = m_1 f(\epsilon, n) + \text{const}$ mit $m_1 = 3000\text{ cm}^{-1}$.

¹⁷ A. KAWSKI, Acta Phys. Polon. **37 A**, 651 [1970].

¹⁸ N. G. BACHSCHIEV, Opt. Spektr. **12**, 350 [1962].

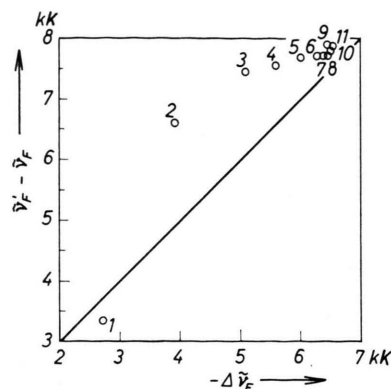


Abb. 4. Beobachtete Verschiebung des Fluoreszenzmaximums in den Gemischen gegen das Maximum des freien Moleküls (im Dampf) $\tilde{\nu}_F' - \tilde{\nu}_F$ als Funktion der berechneten Verschiebung nach Gl. (3) $-\Delta\tilde{\nu}_F$.

Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum, von der Linearität mit der Orientierungspolarisation $f(\epsilon, n)$ in Abb. 3 und die Abweichungen in der Korrelation zwischen der Verschiebung des Fluoreszenzmaximums der Mischungen gegenüber dem des freien Moleküls im Dampf¹⁸ $\tilde{\nu}_F' - \tilde{\nu}_F$ und der Verschiebung $-\Delta\tilde{\nu}_F$ in Abb. 4 nach der Gleichung^{19, 20}

$$-\Delta\tilde{\nu}_F = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) f(\epsilon, n) + m_2 g(n) \quad (3)$$

mit

$$f(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right); \quad (4)$$

$$g(n) = \frac{3}{2} \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2} \quad (5)$$

und mit $m_1 = 3000\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 4), $m_2 = 8000\text{ cm}^{-1}$ (nach^{15, 16}).

¹⁹ L. BILOT u. A. KAWSKI, Z. Naturforsch. **17 a**, 621 [1962].

²⁰ A. KAWSKI, Acta Phys. Polon. **28**, 647 [1965].