

# Temperaturabhängigkeit der statischen Dielektrizitätskonstante und des optischen Brechungsindexes von Flüssigkeiten

(Auswertung zur Bestimmung des elektrischen Dipolmomentes im Anregungszustand)

I. Gryczyński und A. Kawski

Lumineszenz-Forschungsgruppe, Institut für Physik der Universität Gdańsk, Gdańsk, Polen

(Z. Naturforsch. 30 a, 287–291 [1975]; eingegangen am 3. Dezember 1974)

*Temperature Change of the Static Dielectric Constant and of the Optical Refractive Index of Liquids*

A variation of the temperature changes the static dielectric constant ( $\epsilon$ ) and the refractive index ( $n$ ) of solvents and, in conjunction with the measurement of solvent shifts of absorption and fluorescence maxima, allows the investigation of dipole moment changes of solutes in the excited state. For this purpose, investigations of the temperature dependences of  $\epsilon$  and  $n$  of some pure and mixed solvents of different polarities have been made. It is found that the excited dipole moments of indole, 1,2-dimethylindole, 2,3-dimethylindole and tryptophan obtained from the shifts of the fluorescence maxima in mixed solvents at high temperatures are in good agreement with those obtained in other ways.

## 1. Einleitung

Die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels kann zur spektroskopischen Bestimmung des elektrischen Dipolmoments der gelösten Moleküle im ersten angeregten Singulettzustand benutzt werden<sup>1–4</sup>. Bei der Wahl geeigneter Lösungsmittel stößt man auf Schwierigkeiten wegen

- a) zu schwacher Löslichkeit mancher Moleküle in unpolaren Lösungsmitteln,
- b) spezifischer Wechselwirkung in polaren Lösungsmitteln (insbesondere in Alkoholen).

Diese Schwierigkeiten kann man umgehen, indem man die Polarität des Lösungsmittels nicht durch Variation des Lösungsmittels oder seiner Zusammensetzung, sondern durch Temperaturänderung im gleichen Lösungsmittel erzeugt. Die Temperaturänderung der Dielektrizitätskonstanten und des Brechungsindex kann auf Grund der Onsager und Lorentz-Lorenz-Formeln<sup>5–9</sup> berechnet oder direkt gemessen werden. Beide Größen ( $n$  und  $\epsilon$ ) bestimmen über die in der Theorie<sup>3, 10</sup> angegebenen Funktionen  $f(\epsilon, n)$  bzw.  $f(\epsilon, n) + g(n)$  die beobachtbaren Bandenverschiebungen. In der vorliegenden Arbeit wurden  $\epsilon$  und  $n$  in einer Hochdruckküvette mit Kondensatormeßzelle experimentell im Temperaturbereich  $20 < T < 160^\circ\text{C}$  bestimmt und aus den Bandenverschiebungen die Dipolmomente im angeregten Zustand berechnet. Zur Erweiterung des Variationsbereiches wurden neben reinen Lösungen auch n-Heptan- und n-Butanol-Gemische verwendet.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Habil. Alfons Kawski, Instytut Fizyki, Uniwersytet Gdańsk, Gdańsk, Polen.

## 2. Experimentelle Durchführung

### 2.1. Messung der Dielektrizitätskonstanten

Die Messung der DK erfolgte mit Hilfe eines Zylinderkondensators, welcher sich in einer speziell konstruierten Hochdruckküvette befand (Abbildung 1). Die Küvette wurde durch Siliconöl aus einem Umlaufthermostaten auf konstanter Temperatur

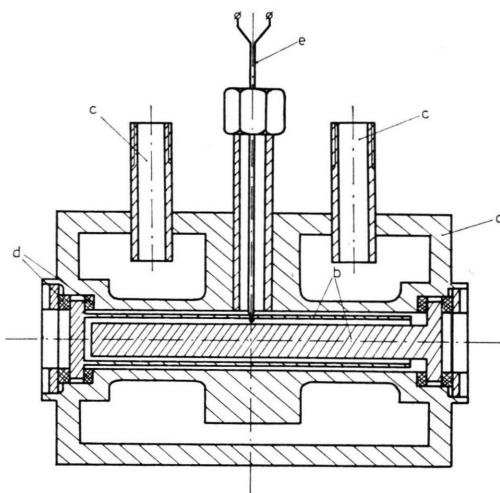


Abb. 1. Schematischer Querschnitt der Küvette mit Zylinderkondensator zur Messung von DK an Flüssigkeiten von verschiedenen Temperaturen. a — Hochdruckküvette, b — Zylinderkondensator, c — Zuleitungsrohren zum Umlaufthermostaten, d — Teflonabdichtungen, e — Thermoelement.

( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ) gehalten. Der beim Erwärmen entstehende hohe Druck auf das Lösungsmittel verhindert das Sieden im genannten Temperaturbereich. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines direkt in den Meßraum durch Teflonkorken mit Stahlschraubdeckel eingeführten Thermoelements. Die DK wurde



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 digitized 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.

bestimmt durch Messung der Kapazität des Kondensators im leeren und gefüllten Zustand. Dabei darf die Frequenz nicht zu hoch gewählt werden, damit nicht das Gebiet anomaler dielektrischer Dispersion erreicht wird. Zu diesen Messungen wurde das Radiometer „Type CMB 11 Capacitance Comparator“ (72 EMDRUPVEJ, Copenhagen NV, Denmark) mit einer Arbeitsfrequenz 1 MHz eingesetzt. Die Küvette bewirkte gleichzeitig eine Abschirmung. Die Eichung wurde mit Flüssigkeiten genau bekannter DK durchgeführt.

### 2.2. Messung des optischen Brechungsindexes

Zur Messung des Brechungsindexes  $n$  wurde dieselbe Hochdruckküvette (ohne Kondensator) mit 5 mm dicken Quarzfenstern verwandt. Die Messungen wurden mit der früher beschriebenen<sup>7</sup> Meßeinrichtung zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren (Abb. 2) durchgeführt. Das Licht des Monochroma-

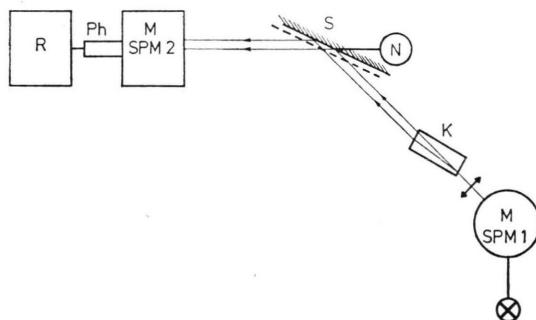


Abb. 2. Anordnung zur Messung des optischen Brechungsindexes. SPM 1 und SPM 2 Zeiss-Monochromatoren, K – Hochdruckküvette, S – Spiegel, N – Feintaster, Ph – Photolektronenvervielfacher, R – Registrierschreibgerät.

tors SPM 1 fällt schräg durch die Küvette K über den verstellbaren Spiegel S in den Monochromator SPM 2 und den Detektor. Durch Verschiebung des Planspiegels S, die mit einem Feintaster gemessen wird, kann die Versetzung des Strahls durch das Medium in der Küvette auskomponiert und damit  $n$  bestimmt werden. Die Apparatur wurde vorher mit Lösungsmitteln verschiedener Brechungsindizes geëicht. Alle Messungen erfolgten bei der Wellenlänge der NaD-Linie.

### 2.3. Messung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei höheren Temperaturen (bis 200 °C) wurden wie früher beschrieben gemessen<sup>7</sup>. Zur Aufnahme der

Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Temperaturen wurde die oben erwähnte Hochdruckküvette mit Quarzfenstern (Abb. 1) verwandt.

### 2.4. Lösungsmittel und Fluoreszenzsubstanzen

Alle für die Messungen benutzten Lösungsmittel waren spektral rein (für UV-Spektroskopie) außer 1,2-Dichloräthan (rein zur Analyse) und stammten von der Firma Merck. Die Fluoreszenzsubstanz L-Tryptophan war ein Präparat der Firma Merck für biochemische Zwecke, während Indol, 1,2-Dimethylindol und 2,3-Dimethylindol (von der Chemischen Fabrik Fluka AG) zusätzlich gereinigt wurden<sup>10</sup>.

## 3. Meßergebnisse und Diskussion

### 3.1. Dielektrizitätskonstanten und Brechungsindizes in Abhängigkeit von der Temperatur

Die von uns gemessenen Werte der DK von reinen Lösungsmitteln und einigen n-Heptan-/n-Butanol-Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abb. 3 wiedergegeben. Die Meßpunkte las-

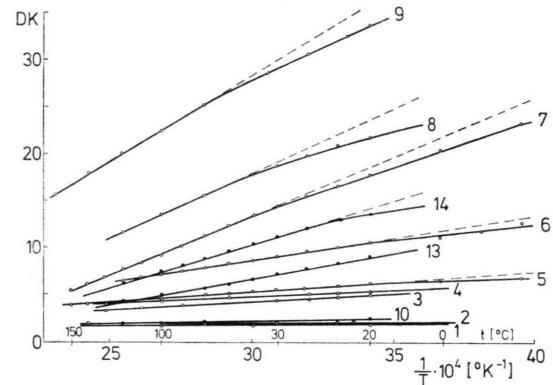


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der DK von Flüssigkeiten. 1 – n-Heptan, 2 – Cyclohexan, 3 – Chloroform, 4 – Brombenzol, 5 – Äthylazetat, 6 – 1,2-Dichloräthan, 7 – n-Butanol, 8 – n-Propanol, 9 – Methanol, 10 – n-Heptan/n-Butanol ( $\varphi=10\%$ ), 11 – n-Heptan/n-Butanol ( $\varphi=60\%$ ), 12 – n-Heptan/n-Butanol ( $\varphi=80\%$ ).

sen sich im untersuchten Bereich durch die empirische Formel

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \alpha(t - t_0) - \beta(t - t_0)^2 - \gamma(t - t_0)^3 \quad (1)$$

beschreiben. Die Parameter  $\alpha, \beta, \gamma$  sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Abhängigkeit des Brechungsindex wird durch eine Beziehung

$$n = n_0 - a(t - t_0) - b(t - t_0)^2 \quad (2)$$

Tab. 1.

Nr.	Lösungsmittel	$\varepsilon_0$ ( $t_0 = 20^\circ\text{C}$ )	$n_0$ ( $t_0 = 20^\circ\text{C}$ )	$a \cdot 10^2$ [deg $^{-1}$ ]	$\beta \cdot 10^4$ [deg $^{-2}$ ]	$\gamma \cdot 10^6$ [deg $^{-3}$ ]	$a \cdot 10^4$ [deg $^{-1}$ ]	$b \cdot 10^6$ [deg $^{-2}$ ]
1	n-Heptan	1,922	1,388	0,189	-0,131	0,102	4,455	1,384
2	Cyklohexan	2,022	1,426	0,107	-0,357	0,016	4,934	1,219
3	Chloroform	4,98	1,447	1,974	-0,567	0,078	7,284	-1,002
4	Bromobenzol	5,39	1,560	1,554	-0,346	0,041	5,755	-3,338
5	Äthylazetat	6,09	1,372	2,155	-0,534	0,098	3,390	2,319
6	1,2-Dichloräthan	10,46	1,444	4,364	0,528	-0,990	2,918	2,918
7	n-Butanol	17,85	1,399	11,973	-1,459	-0,270	2,310	2,667
8	n-Propanol	21,65	1,385	9,161	2,216	-1,317	2,739	2,310
9	Methanol	33,52	1,328	16,579	-4,770	1,513	1,677	2,539
10	n-Heptan-10% Butanol	2,198	1,389	0,170	-0,035	0,067	2,278	3,497
11	n-Heptan-20% Butanol	2,698	1,390	-0,573	1,968	-0,950	1,268	5,419
12	n-Heptan-40% Butanol	5,17	1,392	2,448	0,442	-0,742	3,749	1,506
13	n-Heptan-60% Butanol	8,98	1,395	5,330	1,190	-1,798	2,878	2,548
14	n-Heptan-80% Butanol	13,55	1,397	5,979	5,503	-3,965	2,703	2,462

beschrieben. Die aus den Messungen ermittelten  $a$ ,  $b$ -Werte stehen gleichfalls in Tabelle 1. Mit den so berechneten Werten wurde  $f(\varepsilon, n)$  bzw.  $g(n)$  nach Gln. (3) oder (4) berechnet. Das Ergebnis geben die Abb. 4 und 5 wieder.

$$f(\varepsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} f(\varepsilon, n) + g(n) &= \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \\ &\quad + \frac{3}{2} \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Die Tab. 2 gibt eine Gegenüberstellung der gemessenen Werte für  $\varepsilon$  und  $n$  und der daraus ermittelten Werte für  $f$  und  $g$  mit solchen, die mit den Formeln von Onsager und Lorentz-Lorenz<sup>11</sup> theoretisch be-

rechnet wurden für zwei der untersuchten Lösungsmittel als Beispiel. Man erkennt eine weitgehende Übereinstimmung bei den Brechungsindizes, aber beträchtliche Abweichungen gegenüber den theoretischen Werten bei den  $\varepsilon$ -Werten, besonders beim Butanol.

### 3.2. Bestimmung des elektrischen Dipolmomentes im ersten angeregten Singulettzustand

Wie in früheren Arbeiten<sup>7, 10, 12, 13</sup> wurde festgestellt, daß die langwellige Absorptionsbande von Tryptophan, Indol, 1,2- und 2,3-Dimethylindol kaum einer Verschiebung mit der Polarität bzw. der Temperatur des Lösungsmittels unterliegt. Die Verschiebung der Emissionsmaxima von Tryptophan in den benutzten Lösungen in Abhängigkeit von der

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit von  $\varepsilon$  und  $\varepsilon_{\text{teor.}}$  ( $n$  und  $n_{\text{teor.}}$  berechnete Werte).

Nr.	Lösungsmittel	$t$ [°C]	$\varepsilon_{\text{teor.}}$	$\varepsilon$	$n_{\text{teor.}}$	$n$	$f(\varepsilon_{\text{teor.}}, n_{\text{teor.}})$	$f(\varepsilon, n)$	$g(n_{\text{teor.}})$	$g(n)$
1	Äthylazetat	20	6,11	6,09	1,373	1,372	0,4939	0,4933	0,2538	0,2531
		40	5,62	5,68	1,364	1,368	0,4689	0,4708	0,2478	0,2504
		60	5,19	5,32	1,353	1,359	0,4453	0,4515	0,2403	0,2444
		80	4,78	4,95	1,341	1,343	0,4203	0,4326	0,2322	0,2336
		100	4,39	4,66	1,327	1,325	0,3946	0,4185	0,2228	0,2214
		120	4,09	4,38	1,316	1,313	0,3723	0,4006	0,2154	0,2133
		140	3,76	4,10	1,300	1,301	0,3468	0,3807	0,2045	0,2052
		160	3,48	3,91	1,284	1,290	0,3237	0,3676	0,1937	0,1977
2	n-Butanol	20	17,85	17,85	1,399	1,399	0,7538	0,7538	0,2712	0,2711
		40	15,31	15,40	1,383	1,392	0,7318	0,7299	0,2604	0,2666
		60	13,99	13,43	1,374	1,385	0,7174	0,7052	0,2544	0,2618
		80	13,23	11,28	1,365	1,377	0,7091	0,6692	0,2484	0,2565
		100	11,90	9,21	1,355	1,362	0,6897	0,6239	0,2417	0,2465
		120	11,10	7,69	1,344	1,351	0,6776	0,6771	0,2343	0,2390
		140	9,9	6,03	1,333	1,332	0,6537	0,5077	0,2268	0,2262
		160			1,324	1,322				
		180			1,314					

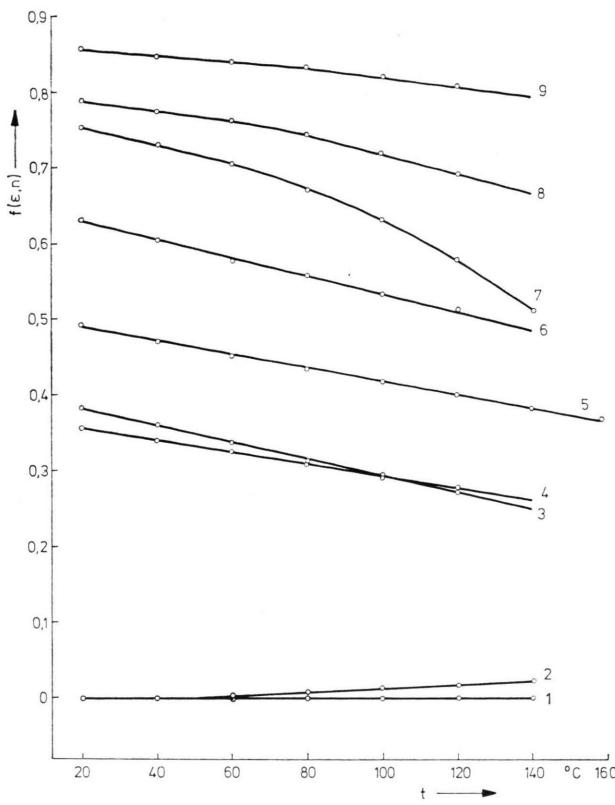


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Funktion  $f(\epsilon, n)$  von Flüssigkeiten. Die Bezeichnungen sind dieselben (von 1 bis 9) wie in Abbildung 3.

Temperatur ( $20^{\circ}\text{C}$  bis  $140^{\circ}\text{C}$ ) ergibt in diesem Falle 7–9 über die Beziehung (5) das gesuchte Dipolmoment im angeregten Zustand

$$-\tilde{\nu}_{\text{Max}}^F = m_2 [f(\epsilon, n) + g(n)] + \text{const}, \quad (5)$$

hierin enthält

$$m_2 = 2(\mu_e^2 - \mu_g^2)/h c a^3, \quad (6)$$

die Dipolmomente  $\mu_g$ ,  $\mu_e$  im Grund- und angeregten Zustand.  $h$  ist die Plancksche Konstante und  $a$  der Onsger-Wechselwirkungsradius. Der Parameter  $m_2$  kann aus der Neigung der Gerade nach Gl. (5) bestimmt werden (Abb. 6 bis 8). Daraus kann man den  $\mu_e$ -Wert und den Winkel  $\varphi$  zwischen  $\mu_g$  und  $\mu_e$  bei bekannten  $\mu_g$  ( $\cos \varphi = \mu_g/\mu_e$ )<sup>10</sup> bestimmen. Die bestimmten Größen  $\mu_e$  und  $\varphi$  für Tryptophan (nach Abb. 6) sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Es wurde in der Vergangenheit oft versucht, die Dipolmomente im angeregten Zustand durch Variation der Polarität mit der Änderung des Mischungsverhältnisses zu bestimmen<sup>14</sup>. Bei Zimmertemperatur tritt in Gemischen von polaren und unpolaren

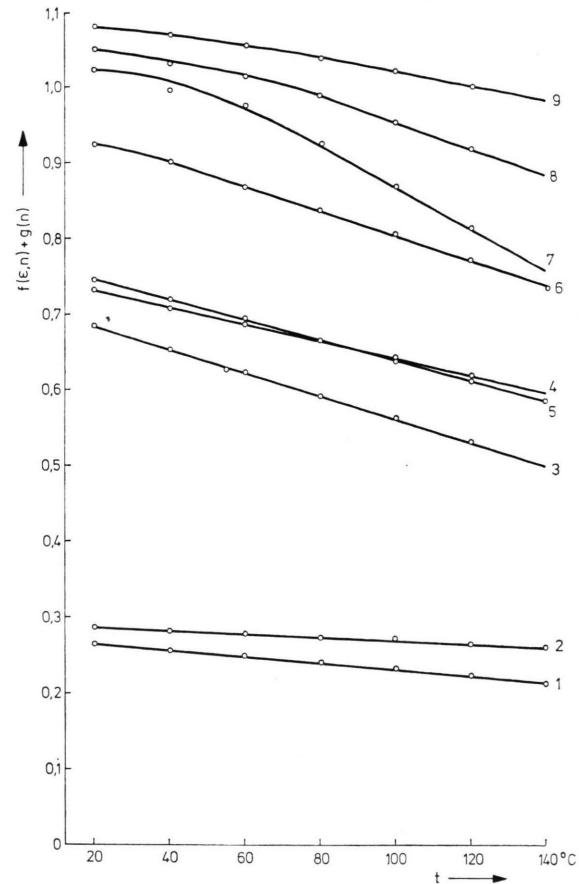


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Funktion  $f(\epsilon, n) + g(n)$  von Flüssigkeiten. Die Bezeichnungen sind dieselben (von 1 bis 9) wie in Abbildung 3.

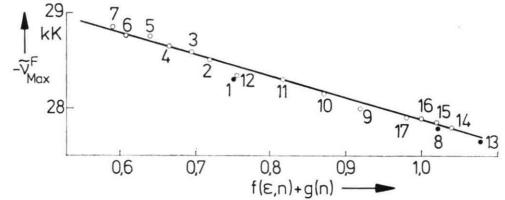


Abb. 6. Temperatur-Verschiebung der Fluoreszenzmaxima  $-\tilde{\nu}_{\text{Max}}^F$  von L-Tryptophan in Äthylazetat (1 –  $20^{\circ}\text{C}$ , 2 –  $40^{\circ}\text{C}$ , 3 –  $60^{\circ}\text{C}$ , 4 –  $80^{\circ}\text{C}$ , 5 –  $100^{\circ}\text{C}$ , 6 –  $120^{\circ}\text{C}$ , 7 –  $140^{\circ}\text{C}$ ), n-Butanol (8 –  $20^{\circ}\text{C}$ , 9 –  $80^{\circ}\text{C}$ , 10 –  $100^{\circ}\text{C}$ , 11 –  $120^{\circ}\text{C}$ , 12 –  $140^{\circ}\text{C}$ ) und Methanol (13 –  $20^{\circ}\text{C}$ , 14 –  $80^{\circ}\text{C}$ , 15 –  $100^{\circ}\text{C}$ , 16 –  $120^{\circ}\text{C}$ , 17 –  $140^{\circ}\text{C}$ ). Die DK- und  $n$ -Werte sind aus Tab. 1 zu entnehmen.

Lösungen in der Nachbarschaft des gelösten Moleküls eine Nahordnung auf und die lokale effektive DK weicht erheblich von der mittleren DK der Lösungsmittel-mischung ab<sup>15</sup>. In diesem Falle kann die gemessene makroskopische DK, besonders bei Zimmertemperatur, nicht angewandt werden. Bei

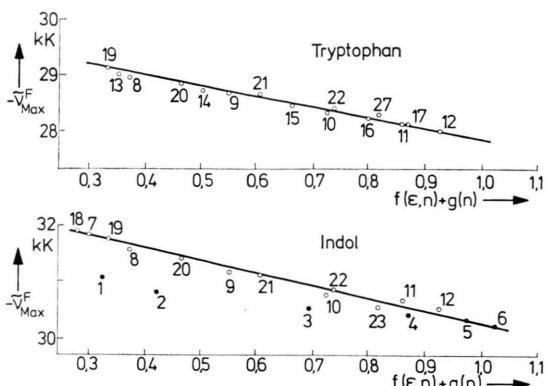


Abb. 7

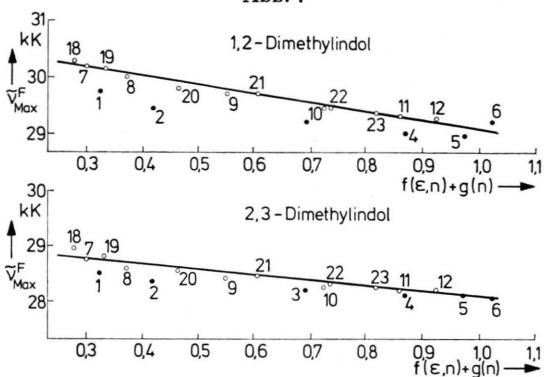


Abb. 8

Abb. 7 und 8. Stokes'sche Verschiebung der Fluoreszenzmaxima  $-\bar{\nu}$  von Tryptophan, Indol, 1,2- und 2,3-Dimethylindol in n-Heptan/n-Butanol bei verschiedenen Temperaturen und Volumenprozenten  $\varphi$  von n-Butanol (bei 20 °C,  $\varphi=10, 20, 40, 60, 80$  und 100% — Bezeichnungen von 1 bis 6 entsprechend; bei 80 °C,  $\varphi=10, 20, 40, 60, 80$  und 100% — Bezeichnungen von 7 bis 12 entsprechend; bei 100 °C,  $\varphi=20, 40, 60, 80$  und 100% — Bezeichnungen von 13 bis 17 entsprechend; bei 120 °C,  $\varphi=10, 20, 40, 60, 80$  und 100% — Bezeichnungen von 18 bis 23 entsprechend). Die DK- und  $n$ -Werte sind aus Tab. I zu entnehmen.

(Im oberen Teil der Abb. 8 fehlt neben dem 3. Punkt von links die Ziffer 3.)

20 °C beobachtet man in allen Fällen eine merkliche Abweichung der gemessenen Punkte (schwarze Punkte 1 bis 4 auf Abb. 7 und 8) von der Geraden. Die

Tab. 3.

Substanz	$m_2$ (cm <sup>-1</sup> )	$a$ (Å)	$\mu_g$ in Debye	$ \Delta\mu $	$\mu_e$	$\varphi$
L-Tryptophan (nach Abb. 6)	2100	4	3,4	3,64	4,97	47°
L-Tryptophan (nach Abb. 7)	1950	4	3,4	3,52	4,89	46°
Indol (nach Abb. 7)	2300	3	2,11	2,48	3,26	50°
1,2-Dimethyl- indol (nach Abb. 8)	1550	3	2,52	2,04	3,24	39°
2,3-Dimethyl- indol (nach Abb. 8)	1000	3	2,41	1,64	2,91	34°

Temperaturerhöhung verursacht eine Verringerung der lokalen effektiven DK und eine teilweise Ver-  
nichtung der Solvathüllen. Die effektive Konzentration der polaren n-Butanol-Moleküle in der Solvathülle des gelösten Moleküls wird somit vergleichbar mit der mittleren Konzentration in der Lösung. Die Meßpunkte in Lösungsmittel-mischungen bei 80 °C, 100 °C und 120 °C erfüllen die Beziehung (5) (siehe Abb. 7 und 8) gut und geben für die vier Fluoreszenzsubstanzen  $\mu_e$ -Werte (Tab. 3), die gut mit den Werten, die aus der Temperaturabhängigkeit in einem Lösungsmittel (Äthylazetat) ermittelt wurden, übereinstimmen.

Diese Arbeit wurde von der Polnischen Akademie der Wissenschaften unterstützt im Rahmen des Projektes 09.3.1. und auf der 2. Gesamtpolnischen Lumineszenz-Konferenz am 19. 9. 1974 in Toruń vorgetragen. — Herrn Professor A. Schmillen sind wir für anregende Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet. — Wir danken auch Herrn Ing. H. Andrzejewski für die Herrichtung der Hochdruckküvette.

- 1 E. Lippert, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 962 [1957].
- 2 N. G. Bachschiev, Opt. Spektr. **10**, 717 [1961].
- 3 L. Bilot u. A. Kawski, Z. Naturforsch. **17 a**, 621 [1962]; **18 a**, 10, 256 [1963].
- 4 W. Liptay, Z. Naturforsch. **20 a**, 1441 [1965].
- 5 A. Kawski u. W. Kołakowski, Acta Phys. Polon. **29**, 177 [1966].
- 6 I. W. Pieterskaja u. N. G. Bachschiev, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz. **27**, 623 [1963].
- 7 A. Kawski u. G. Karcz-Jacyno, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astr. Phys. **21**, 289 [1973].

- 8 A. Kawski u. I. Gryczyński, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astr. Phys. **21**, 1061 [1973].
- 9 G. Jacyno u. A. Kawski, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astr. Phys. **22**, 339 [1974].
- 10 A. Kawski u. J. Sepiol, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astr. Phys. **20**, 707 [1972].
- 11 C. J. F. Böttcher, Theory of Electric Polarization, Amsterdam 1952.
- 12 B. L. Van Duuren, J. Org. Chem. **26**, 2954 [1961].
- 13 N. Mataga, Y. Torihashi u. K. Ezumi, Theoret. Chim. Acta Berlin **2**, 158 [1964].
- 14 J. Prochorow u. E. Bernard, J. Luminescence **8**, 471 [1974].
- 15 A. Kawski u. J. Czajko, Z. Naturforsch. **29 a**, 84 [1974].