

ROTATIONSDEPOLARISATION DER FLUORESZENZ IM SPIEGEL DER LEERSTELLENTHEORIE VON FLÜSSIGKEITEN

Von L. VIZE

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 20. Dezember 1967)

Es wird gezeigt, daß die Rotationsdepolarisation der Lumineszenz von Flüssigkeiten die Untersuchung gewisser Probleme der Flüssigkeitsstruktur ermöglicht. Es werden die Frenkelschen Parameter von Wasser-Glyzerin-Gemischen bestimmt, dann der Mechanismus der Rotationsbewegung der Flüssigkeitsmoleküle mittels eines einfachen Modells untersucht. Auf Grund dieses Mechanismus ergab sich, daß die dielektrischen Relaxationszeiten der untersuchten Lösungsmittel als Funktion des Molbruches mit den Meßresultaten bis auf einen unbestimmten Faktor gut übereinstimmen.

Einleitung

Bei der Untersuchung der Rotationsdepolarisation der Lumineszenz wurde die Flüssigkeit von einer Gruppe der Autoren ([1]—[4]) als ein viskoses Kontinuum aufgefasst. Andere ([5]—[7]) versuchten weitere Theorien über die Struktur der Flüssigkeiten mit der Rotationsdepolarisation der Lösungen in Zusammenhang zu bringen. Im folgenden werden wir uns mit dem letzteren Fragenkomplex beschäftigen. Das Lösungsmittel wird als FRENKELSche Flüssigkeit betrachtet und untersucht, welche Beziehungen zwischen den Parametern des FRENKELSchen Modells und der Rotationsbewegung der gelösten Moleküle bzw. der als Folge der Rotation zu betrachtenden Rotationsdepolarisation bestehen.

Zusammenhang zwischen der Rotationsdepolarisation und dem Frenkelschen Flüssigkeitsmodell

Der Beschreibung der Rotationspolarisation der Lumineszenz wurde die LEWSCHINSche Formel zu Grunde gelegt:

$$\left(1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \xi}\right) \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{3}\right) = \frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}, \quad (1)$$

worin p den Polarisationsgrad der Lumineszenz, p_0 die Grenzpolarisierung bedeutet, die im Falle eines aus ungeordnet orientierten und unbeweglichen Molekülen bestehenden Systems gemessen werden könnte, und ξ der Verdrehungswinkel der Moleküle während der Abklingzeit τ^* ist. Bei der Ableitung der Formel (1) wurde über die Struktur der Flüssigkeit (des Mediums) nur soviel vorausgesetzt, dass es die Drehbewegung gestattet.

Der Rotationsdiffusionskoeffizient der lumineszierenden Moleküle wird durch die F. PERRINSche Formel

$$D = \frac{\overline{\sin^2 \xi}}{4\tau^* - 6\tau^* \overline{\sin^2 \xi}} \quad (2)$$

gegeben [8]. Diese Formel folgt aus Gl. (5) in 42. § und Gl. (17) in 44. § der PERRINSchen Arbeit (8) mit der Bezeichnung $R = D$.

Zur Charakterisierung der Flüssigkeiten wurden von FRENKEL folgende Parameter eingeführt [9]: die Aktivierungsenergie U der Leerstellenbildung, der Radius ϱ der Leerstellen, die Periode τ_0 der Schwingbewegung um die Gleichgewichtslage, die durchschnittliche Dauer τ des Aufenthaltes in der Gleichgewichtslage (die mit der dielektrischen Relaxationszeit identisch ist [10]), und der durchschnittliche Weg δ , der von den auch eine Translationsbewegung durchführenden Molekülen während eines — nach der Leerstellen-Theorie vorausgesetzten — Sprunges zurückgelegt wird. Zwischen diesen Parametern bestehen folgende Beziehungen:

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \quad \eta = 2kT\tau_0\delta^{-3} \exp(U/kT), \quad U = 4\varrho^2\pi\sigma, \quad (3a-c)$$

worin δ die Oberflächenspannung, η die Viskosität, T die Temperatur und k die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Bezüglich gewisser Bemerkungen über den in dieser Theorie eine große Rolle spielenden Leerstellen-Begriff wird teils auf (9), teils auf H. S. GREENS Arbeit [11] erwiesen.

Die Drehbewegung der Flüssigkeitsmoleküle stellen wir uns für unsere Betrachtungen wie folgt vor. In der aus Molekülen von homogener Massenverteilung und Kugelgestalt mit dem Radius r bestehenden Flüssigkeit (Lösungsmittel) befindet sich neben den ebenfalls als von homogener Massenverteilung und Kugelgestalt mit dem Radius R vorgestellten lumineszierenden Molekülen eine Leerstelle von Kugelgestalt mit dem Radius ϱ (Fig. 1). Eines der in der Wandung der Leerstelle befindlichen Lösungsmittelmoleküle (z. B. B_1) rollt (bzw. rutscht) mit einer Rollbewegung um den Winkel φ an einem seiner Nachbarn (B_2) in die Leerstelle. Die Dauer der Bewegung sei durchschnittlich τ , währenddessen — falls $\varrho \approx r$ (was durch unsere Messungen bestätigt wird; siehe die kleingedruckten Schlußbemerkungen) — das Molekül B_1 sich maximal um den durch $\cos \varphi_0 = r/(r+r) = 0,5$ bestimmten Winkel φ_0 verdrehen kann. (B_1 rollt hierbei an B_2 ab, ohne zu gleiten, so dass nach Beendigung der Drehbewegung die als mit dem Molekül B_1 fest verbunden gedachte Gerade OA in die Lage $O'A'$ übergeht. Da B_1, B'_1, B_2 einander berührende Kreise von nahezu gleichem Radius sind, beträgt $\sphericalangle A'O'A = 60^\circ$.) Wird die Wahrscheinlichkeit aller Bewegungen zwischen der reinen Translation ($\varphi = 0$) und der maximalen Rotationsbewegung ($\varphi = \varphi_0$) als gleich angesehen, so wird der quadratische Mittelwert der Verdrehungswinkel

(zufolge $\overline{\varphi^2} = (1/\varphi_0) \int_0^{\varphi_0} \varphi^2 d\varphi$)

$$\overline{\varphi^2} = \frac{\varphi_0^2}{3} = \frac{1,09}{3} \quad (4)$$

Im Zeitpunkte der Ankunft in die Leerstelle besitzt das — nunmehr mit B'_1 bezeichnete — Lösungsmittelmolekül B_1 von der Masse m die Rotationsenergie $E = \frac{1}{5} mr^2 \overline{\varphi^2} / \tau^2$. Stößt nun B'_1 an das lumineszierende Molekül L , so wird es einen Teil seiner Rota-

tionsenergie diesem übergeben. Die Häufigkeit des Einrollens des Moleküls B'_1 beträgt $1/\tau$, und das Molekül befindet sich durchschnittlich während der Zeitdauer τ^* in angeregtem Zustand; dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül L auf die erwähnte Weise Rotationsenergie von B'_1 aufnimmt, offenbar dem Bruche

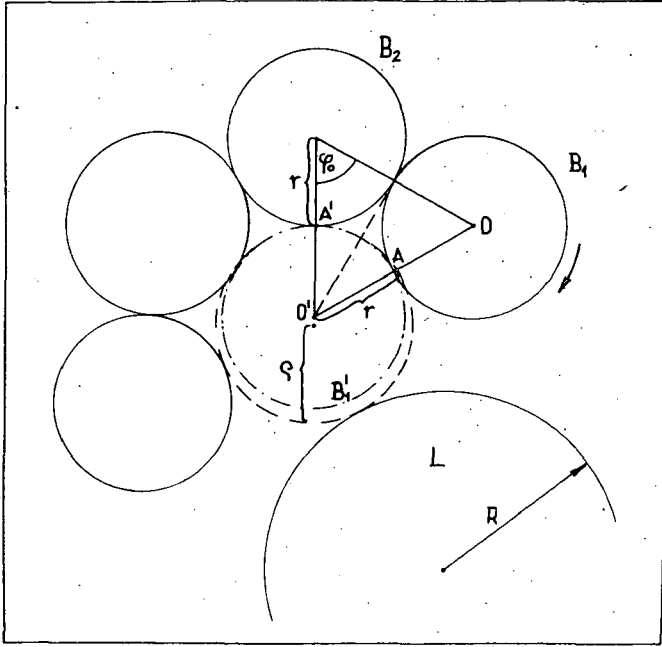


Fig. 1

τ^*/τ und die aufgenommene Rotationsenergie der Rotationsenergie des Moleküls B'_1 proportional; mit anderen Worten ist die während der Zeit τ^* durch das Molekül L aufgenommene durchschnittliche Rotationsenergie bei konstanter Temperatur und konstantem Druck durch die Formel

$$\frac{1}{5} MR^2 \frac{\bar{\xi}^2}{\tau^{*2}} = Cmr^2 \frac{\bar{\varphi}^2}{\tau^2} \cdot \frac{\tau^*}{\tau} \quad (5a)$$

gegeben, worin $C = \text{const}$ und M die Masse des Moleküls L mit seiner Solvathülle ist. Wird statt (2) der für kleine Winkelverdrehungen gültige Zusammenhang $D = \bar{\xi}^2/4\tau^*$ angewendet, so kann (5a) mit Benützung von (4) in folgender Form geschrieben werden ($C_0 = \text{const}$):

$$\tau^3 = C_0 \frac{m'r^2}{M'R^2} \cdot \frac{\varphi_0^2 \tau^{*2}}{D}, \quad (5b)$$

wo statt des Massenverhältnisses m/M das Verhältnis der Molgewichte m'/M' geschrieben werden kann.

Wir wollen nun diesen Zusammenhang auf zweikomponentige Gemische, u. zw. speziell auf das Gemisch Wasser—Glyzerin, anwenden. In unserem Falle tritt an Stelle von m' offenbar das Molgewicht des Wasser-Glyzerin-Gemisches; die Grösse m' ist mit Benützung der Molgewichte des Glyzerins bzw. des Wassers (92g bzw. 18g) und des Molbruches μ des im Gemische befindlichen Glyzerins durch die Formel

$$m'(\mu) = (74\mu + 18)[g] \quad (0 \leq \mu \leq 1) \quad (5c)$$

gegeben. Das Molgewicht M' der Fluoreszein-Moleküle im Wasser-Glyzerin-Gemisch mit ihren Solvathüllen beträgt nach Messungen von MARINESCO [12] $M' = 538$ g.

Für einkomponentige Flüssigkeiten kann der Radius r der Flüssigkeitsmoleküle mittels der Formel für dichteste Kugelpackungen

$$r = 0,663 \sqrt[3]{V} = 0,663 \sqrt[3]{\frac{m'}{d}} \quad (5d)$$

berechnet werden [13]; wird das Molvolumen V der Flüssigkeit in cm^3 , das Molgewicht m' in g und die Dichte d in gcm^{-3} angeben, so ergibt sich r in Å. Da die Radien des Wasser- und des Glyzerinmoleküls (1,74 bzw. 2,78 Å) nicht stark abweichen, und die Volumenabnahme beim Mischen des Wassers mit Glyzerin weniger als 0,5% beträgt, ist es berechtigt anzunehmen, daß (5d) näherungsweise auch für Wasser-Glyzerin-Gemische angewendet werden darf. Ebenfalls mit der

Formel $R = 0,663 \sqrt[3]{V}$ und Benützung der MARINESCOSCHEN Angaben [12] über V kann der Radius R der solvatierten Fluoreszein-Moleküle im Wasser-Glyzerin-Gemisch berechnet werden; dieser ist, ähnlich wie M' , von dem Molbruch μ unabhängig und beträgt 5,2 Å. Die Abklingzeit τ^* ist nach Messungen von KOZMA und Mitarbeitern [17] im untersuchten System — ebenfalls vom Molbruch μ unabhängig — 5,05 nsec.

Der Zusammenhang (5b) geht mit Benützung von (5c) und (5d) und der erwähnten Meßergebnisse für Wasser-Glyzerin-Gemische — wenn wir statt d und D die im CGS-System gültige Zahlenwerte d' und D' einsetzen — in folgende Gleichung über

$$\tau^3 = C_0 \frac{74\mu + 18}{538} \cdot \frac{\left(0,663 \sqrt[3]{\frac{74\mu + 18}{d'}}\right)^2}{5,2^2} \cdot \frac{1,09(5,05 \cdot 10^{-9})^2}{D'} [\text{sec}^3]. \quad (5e)$$

D' kann aus der Gl. (2) mit Benützung von (1) in Kenntnis der unmittelbar meßbaren Grössen τ^* und p , sowie des einfach bestimmbareren p_0 mit der erwähnten Annäherung bestimmt werden. Die Dichte d ist einfach meßbar.

Die konstante C_0 in (5e) kann mit Benützung des Umstandes bestimmt werden, daß für Wasser von 30°C nach Messungen von SAXTON [19] $\tau = 9,5 \cdot 10^{-12}$ sec beträgt, $d' \approx 1$ und nach unseren Polarisationsmessungen $D' = 1,08 \cdot 10^9$ ist. So ergibt sich $C_0 = 8,95 \cdot 10^{-6}$ und damit für (5e) (nach Durchführung der numerischen Rechnungen) folgende Form:

$$\tau = 1,96 \cdot 10^{-9} (74\mu + 18)^{\frac{5}{9}} \cdot d'^{-\frac{2}{9}} \cdot D'^{-\frac{1}{3}} [\text{sec}]. \quad (5f)$$

Meßergebnisse und Diskussion

Es wurde eine Reihe von Glycerin Wasser—Gemischen mit Molbrüchen zwischen 0 und 1,0 und 1% NaOH als Zusatzstoff untersucht. Als lumineszierender Stoff wurde Fluoreszein gewählt. Die Farbstoffkonzentration unserer Lösungen betrug $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Der Polarisationsgrad der Lumineszenz der Lösungen wurde mit dem in [14] beschriebenen Apparat bei $(30 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ gemessen und der wahre Polarisationsgrad auf Grund von [15] bzw. [16] bestimmt. Die Viskosität wurde mit einem Höpplerschen Viskosimeter gemessen, die Oberflächenspannung aus der Kapillarsteigung bestimmt. Alle Messungen wurden bei normalem Luftdruck durchgeführt. Bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde $\lg \eta/T$ als Funktion der Temperatur im Temperaturgebiet von 303°K bis 313°K als linear betrachtet, was einen Fehler von etwa 2% mit sich brachte.

Die Tabelle enthält die Meßresultate, die zur Bestimmung der Relaxationszeit auf Grund von (5f) nötigen sowie die in den Berechnungen der Schlußbemerkung benützten Daten. In Fig. 2 stellt die ausgezogene Linie $\lg \tau$ als Funktion des Molbruches dar. Diese Funktion ist in dem Intervall $0 \leq \mu \leq 1$ annähernd linear. Dieses Ergebnis ist auch dadurch unterstützt, daß $\lg \tau$ als Funktion des Molbruches nach MC DUFFIES Messungen bei $-19,5; -15,4$ und -7°C im Molbruchintervall von 0,55 bis 0,95 linear gefunden wurde (18); die aus den MC DUFFIESchen Ergebnissen für 30°C extrapolierten dielektrischen Relaxationszeiten (in Fig. 2 mit O bezeichnet) stimmen mit den von uns bestimmten gut überein.

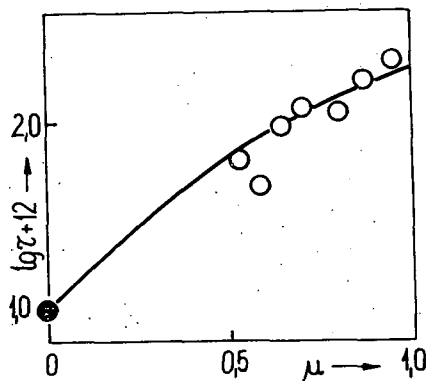


Fig. 2

Schlußbemerkung

Vom Standpunkte der Leerstellentheorie läßt sich ein Modell der Rotation, bei dem das lumineszierende Molekül selbst in eine in seiner Nachbarschaft entstehende Leerstelle rollt bzw. rutscht, schwer vorstellen, da in diesem Falle der Radius der Leerstelle $q' = R \gg q$ sein sollte; die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer Leerstelle von solchem Radius ist aber sehr klein. Wird nämlich eine Boltzmannsche Verteilung der Leerstellenradien angenommen (d. h. $q_1/q_2 = \exp[-(U_q - U_{q'})/kT]$, wo q_1 die Wahrscheinlichkeit des Entstehens einer Leerstelle vom wahrscheinlichsten Radius q , q_2 diejenige des Entstehens einer solchen mit dem Radius $q' = R$ bedeutet) so beträgt z. B. für Wasser bei 303°K und 1 atm Druck $q_1/q_2 = 3300$; für Glycerin bzw. ein Glycerin—Wasser—Gemisch mit dem Molbruch 0,9 unter ähnlichen Umständen $q_1/q_2 = 6,7$; bzw. 52.

* * *

Der Verfasser ist Herrn Prof. A. BUDÓ, Direktor des Institutes, sowie den Herren Professoren I. KETSKEMÉTY und L. SZALAY für ihr ständiges Interesse während der Arbeit und fördernde Bemerkungen zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Tabelle

μ	η [cp]				δ (303 °K) dyn/cm	$1/p$ (303 °K)	d' (303 °K) g/cm ³	$U \cdot 10^{13}$ erg Partikel	$\rho \cdot 10^8$ cm	$r \cdot 10^8$ cm	$D \cdot 10^{-8}$ sec ⁻¹	$\tau \cdot 10^{12}$ sec	$\lg \tau +$ +12
	303 °K	313 °K	323 °K	333 °K									
0,0	0,802	0,650	0,550	0,470	72,0	68,9	0,997	2,89	1,79	1,74	1080	9,53	0,98
0,1	2,33	1,80	1,43	1,18	66,5	29,4	1,08	3,66	2,18	1,85	412	15,6	1,19
0,2	4,98	3,64	2,80	2,25	64,5	13,2	1,13	4,84	2,44	1,95	175	23,7	1,36
0,3	12,2	8,35	6,92	4,42	63,2	6,82	1,17	5,63	2,66	2,05	71,1	35,6	1,55
0,4	24,7	15,8	10,6	7,35	62,8	4,58	1,19	6,62	2,89	2,15	35,1	49,4	1,69
0,5	44,7	27,3	17,5	11,9	62,0	3,59	1,21	7,32	3,06	2,26	19,3	64,9	1,81
0,6	82,4	43,3	28,7	19,0	61,6	3,04	1,22	8,20	3,25	2,36	10,5	85,1	1,93
0,7	137	74,1	43,6	27,8	61,5	2,79	1,23	8,89	3,39	2,47	6,38	106	2,03
0,8	222	115	64,7	39,3	61,5	2,63	1,24	9,50	3,54	2,57	3,90	133	2,12
0,9	341	171	92,4	54,9	61,4	2,55	1,25	10,0	3,60	2,67	2,50	162	2,21
1,0	514	252	132	75,4	60,4	2,50	1,25	10,4	3,70	2,78	1,68	194	2,29

Literatur

- [1] *Lewschin, W. L.*: Fotoljumeszenzija shidkich i twerdich weschtschestw . (Gostechisdat, Moskwa—Leningrad, 1951).
- [2] *Perrin, F.*: J. Phys. et le Radium 7, 12 (1926).
- [3] *Szalay, L., L. Szöllösy*: Acta Phys. et Chem. Szeged. 10, 3 (1964).
- [4] *Memming, R.*: Z. Phys. Chem. 28, 168 (1961).
- [5] *Głowacki, J.*: Ann. Phys. 7. Folge, 14, 53 (1964).
- [6] *Tombácz, E., L. Vize, L. Szalay*: International Conference on Luminescence, Budapest, 1966.
- [7] *Heldt, J.*: Acta Phys. Polon. 30, 3 (1966).
- [8] *Perrin, F.*: Ann. de Physique 12, 13 (1929).
- [9] *Frenkel, J. I.*: Kinetische Theorie der Flüssigkeiten (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1957).
- [10] *Skaniwi, G. I.*: Physika Dielektrikow (Gostechisdat, Moskwa—Leningrad, 1949).
- [11] *Flügge, S.*: Handbuch der Physik (Springer, Berlin, Bd. 10, 1960), S. 12.
- [12] *Marinesco, N. S.*: J. Chim. Physique 24, 593 (1927).
- [13] *Geiger, H., Scheel, K.*: Handbuch der Physik (Springer, Berlin, Bd. 22, 1926), S. 435.
- [14] *Ketskeméty, I., L. Gargya, E. Salkovits*: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 16 (1957).
- [15] *Budó, Á., I. Ketskeméty, E. Salkovits, L. Gargya*: Acta Phys. Hung. 8, 181 (1957).
- [16] *Gáti, L., L. Szalay*: Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 90 (1958).
- [17] *Kozma, L., L. Szalay, J. Hevesi*: Acta Phys. et Chem. Szeged 10, 67 (1964).
- [18] *McDuffie, G. E.*: J. Chem. Phys. 37, 239 (1962).
- [19] *Saxton, J. A.*: Proc. Roy. Soc. A213, 473 (1952).

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ СВЕТЕ
ТЕОРИИ ДЫРКИ РАСТВОРОВ

Л. Визэ

В работе показано, что исследования вращательной деполаризации растворов позволяют изучение некоторых структурных вопросов жидкостей. Орделены параметры Френкеля смесей, содержащих воды и глицерина и с помощью простого модели исследовали механизм вращательного движения молекул жидкостей. На основе этого механизма в зависимости от молярного соотношения, получен хороший результат для времени диэлектрической релаксации исследованных растворителей до значения неизвестного постоянного множителя.