

## 206. Einfluss intramolekularer Bewegungen auf die Fluoreszenzquantenausbeute

von Gion Calzaferri, Heinrich Gugger und Samuel Leutwyler

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern  
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(23. III. 76)

**Influence of intramolecular movements on the fluorescence quantum yield.** – *Summary.* The conditions determining the influence of the movements of different parts of molecules on the fluorescence quantum yield are shown. In the following we discuss four types of intramolecular movements that can help attain the desired fluorescent properties. In the case of methinecyanine dyes such intramolecular movements are responsible for the strong dependence of the fluorescence quantum yield on the solvent viscosity we have observed.

**1. Einleitung.** – Als eine Bedingung dafür, dass eine Molekel hohe Fluoreszenzquantenausbeute zeigt, findet man in der Literatur die Forderung, das Molekelgerüst müsse starr sein [1] [2]. Eine genauere Beschreibung dieser «Starrheit» und ihre Konsequenzen für die strahlungslose Desaktivierung angeregter Zustände kann aus einigen ausgezeichneten theoretischen Arbeiten entnommen werden [3] [4] [5]. Die quantitative Anwendung dieser Theorien auf konkrete Beispiele ist vorderhand sehr schwierig, die halbquantitativen Anwendungen sind auf einige spezielle Fälle und relativ kleine Effekte beschränkt. Wir schlagen deshalb ein einfaches Modell vor, welches erlaubt, intramolekulare Bewegungen im Hinblick auf ihren Einfluss auf die strahlungslose Desaktivierung zu klassifizieren. Eine dieser Klassen, in der die experimentell beobachteten Abhängigkeiten besonders gross sind, soll anhand von HOMO/LUMO-Verhalten und Potentialverläufen im  $S_0$ - bzw.  $S_1$ -Zustand verfeinert diskutiert und weiter systematisiert werden. Das Modell wird in einem ersten Teil in den Rahmen der allgemeinen Theorie eingebettet und die genannte Klassifikation – sowie die qualitativen Konsequenzen im Verhalten der einzelnen Klassen – daraus abgeleitet. In einem zweiten Teil werden auf Grund des Modells sowohl eigene Messungen an Methincyaninen als auch eine ganze Serie von experimentellen Daten aus der Literatur zwanglos und systematisch interpretiert. Ergänzend sei betont, dass intramolekulare Bewegungen für die strahlungslose Desaktivierung nur dann von Bedeutung sind, wenn sie in vergleichbarer Zeit zu der natürlichen Lebensdauer des angeregten Zustands ablaufen: z.B. muss in organischen  $\pi$ -Systemen eine Molekelbewegung innerhalb  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  s ablaufen, soll sie merklich zu einer inneren Energieumwandlung  $S_1 \rightarrow S_0$  beitragen. Sind in einer Verbindung Molekelbewegungen die Ursache niedriger Fluoreszenzausbeute und gelingt es, diese Bewegungen in die oben genannten Klassen einzuteilen, so sagt das Modell aus, wie die Struktur der Verbindung abgeändert werden muss, damit sie stärker fluoresziert.

**2. Theoretische Grundlagen.** – Im Rahmen der *Born-Oppenheimer*-Näherung [6] bewegen sich die Kerne in einem effektiven – von der Elektronenverteilung

erzeugten – Potential. Für die Elektronen wird angenommen, dass sie sich während der Kernbewegung so verhalten, als wären die Kerne in ihrer augenblicklichen Lage fixiert. Man sagt, dass die Elektronen der Kernbewegungen adiabatisch folgen. Während einer adiabatischen Bewegung wird ein Elektron nicht von einem Zustand in einen anderen übergehen, sondern die Elektronenverteilung passt sich fortwährend der Kernkonfiguration an. Eine solche Beschreibung ist für die Chemie des Grundzustandes ausreichend. Liegen jedoch die vibratorischen Niveaus zweier elektronischer Zustände sehr nahe beieinander, so tritt eine Kopplung zwischen der Bewegung der Kerne und der Elektronen ein, die nicht mehr vernachlässigt werden kann. Sie führt dazu, dass die Molekel eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür erhält, spontan von einem elektronischen Zustand in einen anderen überzuspringen. Diese Übergangswahrscheinlichkeit ist unter anderem für die *internal conversion* (IC.) und das *intersystem crossing* (ISC.) verantwortlich. In Fig. 1 sind die Potentialkurven zweier elektronischer Zustände einer Molekel dargestellt. Die tiefer liegende Potentialkurve beschreibt den Grundzustand der Molekel. Im Rahmen der adiabatischen Näherung wird er mit Hilfe der Wellenfunktion

$$\psi_{0j}(r, Q^{(0)}) = \Phi_0(r, Q^{(0)}) \cdot \chi_{0j}(Q^{(0)}) \quad (1)$$

beschrieben.  $r$  steht für die Elektronenkoordinaten,  $Q^{(0)}$  für die Kernkoordinaten im Grundzustand und  $j$  numeriert die Schwingungsniveaus.  $\Phi$  und  $\chi$  sind die Elektronen- bzw. Schwingungswellenfunktionen. Die höher liegende Potentialkurve beschreibt den ersten angeregten Zustand der Molekel. Wir gehen davon aus, dass die beiden Zustände gleiche Multiplizität besitzen.

$$\psi_{1i}(r, Q^{(1)}) = \Phi_1(r, Q^{(1)}) \cdot \chi_{1i}(Q^{(1)}) \quad (1')$$

In Fig. 1 liegen die beiden Zustände  $\psi_{05}$  und  $\psi_{10'}$  sehr nahe beieinander. Sie treten miteinander in Wechselwirkung. Eine bessere Beschreibung der Situation erreicht man mit Hilfe einer Linearkombination der beiden Wellenfunktionen:

$$\psi(t) = a(t)\psi_{10'} + b(t)\psi_{05} \quad (2)$$

Diese neue Wellenfunktion kann mit Hilfe der zeitabhängigen Störungsrechnung interpretiert werden [7].

Unter Berücksichtigung dieser grundsätzlichen Überlegungen gelangten *Robinson & Frosch* [3] für Molekeln, die sich im vibratorischen Grundzustand befinden, zum Schluss, dass die Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Desaktivierung proportional ist zu dem Quadrat eines elektronischen Kopplungsglieds  $C$ , den *Franck-Condon*-Faktoren  $S^2$  und einer sogenannten Zustandsdichte  $\varrho_E$ , die angibt, mit wievielen vibratorischen Niveaus des Grundzustandes das nullte vibratorische Niveau des angeregten Zustandes in Wechselwirkung treten kann.

$$k_{IC} \propto \varrho_E \cdot C^2 \cdot S^2 \quad (3)$$

Die *Franck-Condon*-Faktoren sind definiert als das Quadrat der Integrale  $\langle \chi_{0j} | \chi_{1i} \rangle$ :

$$S_{ij}^2 = | \langle \chi_{0j} | \chi_{1i} \rangle |^2$$

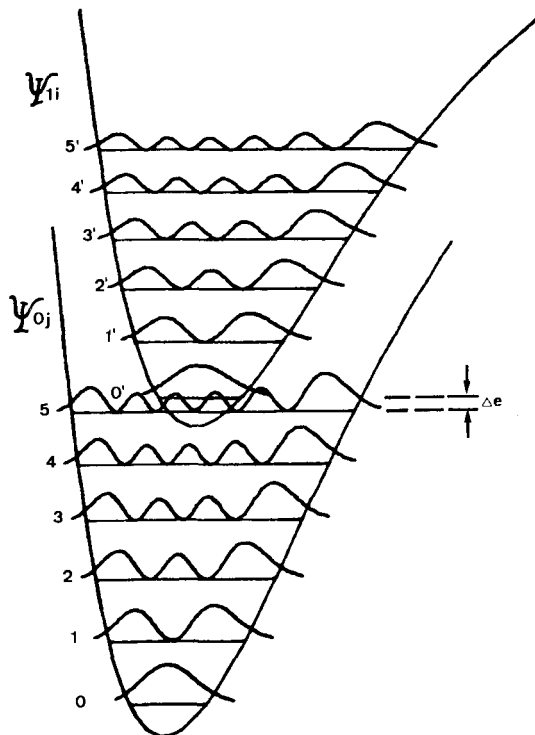


Fig. 1. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne in verschiedenen Zuständen für Morse-Potentiale

Zur Illustration sind in Fig. 2 diese Faktoren für zwei eindimensionale Morse-Potentiale aufgezeichnet. Im Fall a) beträgt der Abstand  $\Delta Q$  zwischen den Minima der beiden Zustände  $0.11 \text{ \AA}$  und die Krümmung  $\partial^2 U / \partial Q^2$  ist für den Grundzustand  $13.63 \text{ eV}/(\text{\AA})^2$  und für den angeregten Zustand  $10.44 \text{ eV}/(\text{\AA})^2$ . Im Fall b) beträgt der Abstand  $0.44 \text{ \AA}$  und die Krümmungen sind  $1.59 \text{ eV}/(\text{\AA})^2$  und  $0.84 \text{ eV}/(\text{\AA})^2$ .

Während im Fall a) der für die strahlungslose Desaktivierung verantwortliche FC-Faktor  $S_{50'}$  nur  $0.13 \cdot 10^{-2}$  beträgt, ist im Fall b)  $S_{50'} = 0.12$ . Der Grund für diesen grossen Unterschied liegt bei den unterschiedlichen Abständen  $\Delta Q$  und der Differenz zwischen den Krümmungen. Weil  $\Delta \omega_{0'1'}$  im Fall a)  $2300 \text{ cm}^{-1}$  beträgt, ist bei Raumtemperatur nur der Zustand  $\psi_{10'}$  besetzt. Im Fall b) hingegen ist  $\Delta \omega_{0'1'} = 255 \text{ cm}^{-1}$ , was zur Folge hat, dass nach Boltzmann auch die Zustände  $\psi_{11'}$ ,  $\psi_{12'}$  und  $\psi_{13'}$  noch merklich bevölkert sind. Falls es Schwingungsniveaus des Grundzustandes gibt, die mit  $\psi_{11'}$ ,  $\psi_{12'}$ ,  $\psi_{13'}$  in Wechselwirkung treten können, so wird der erste angeregte Zustand der Molekel auch über diese Niveaus strahlungslos in den Grundzustand entleert.

Der Grundzustand und der elektronisch angeregte Zustand liegen i. allg. weiter auseinander als in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Da die Energieabstände  $|E_{0j} - E_{0j+1}|$  mit steigendem  $j$  immer kleiner werden, kann man unter anderem folgern, dass  $\psi_{10'}$  nicht nur mit einem  $\psi_{0j}$  in Wechselwirkung treten kann. Diese Situation wird in

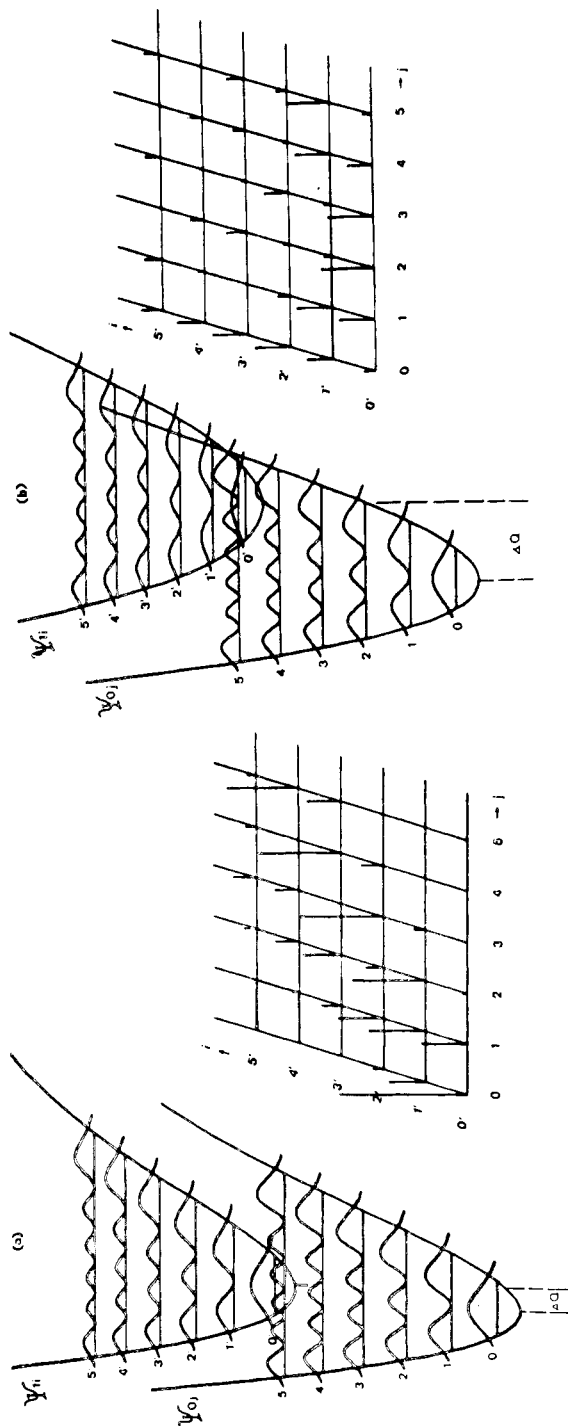


Fig. 2. Franck-Condon-Faktoren für eindimensionale Morse-Potentiale (siehe Text)

Gleichung (3) mit Hilfe der sogenannten Zustandsdichte  $\rho_E$  der  $\psi_{0j}$  ausgedrückt. Dabei bedeutet der Index E, dass nur jene  $\psi_{0j}$  zu berücksichtigen sind, für die  $|E_{10} - E_{0j}|$  klein genug ist.

Es ist für den allgemeinen Fall schwer zu entscheiden, wann die Energiedifferenz  $|E_{10} - E_{0j}|$  klein genug ist. Aus diesem Grunde wählt man für die Beschreibung grosser Molekeln die *Dirac'sche*  $\delta$ -Funktion  $\delta(E_{11} - E_{0j})$ . Wie schon erwähnt, werden in vielen Fällen ausser dem untersten vibratorischen Niveau des angeregten Zustandes auch höhere Niveaus thermisch besetzt. Zur Beschreibung des ersten angeregten Zustandes muss deshalb in Gleichung (1') über alle besetzten vibratorischen Niveaus summiert werden:

$$\psi_1(t) = \sum_i C_{1i}(t) \psi_{1i}(r, Q^{(1)}) \quad (4)$$

Das Quadrat des Absolutbetrages der Koeffizienten  $C_{1i}(t)$  wird mit  $p_{1i} := |C_{1i}|^2$  bezeichnet [5]. Benennen wir die Schwingungsfrequenz mit  $\omega_{1i}$ , so gilt für die Verteilung der Molekeln über die einzelnen Zustände nach *Boltzmann*<sup>1)</sup>:

$$p_{1i} = \frac{e^{-\frac{hc}{k_B} \cdot \frac{\Delta\omega_{1i}}{T}}}{\sum_i e^{-\frac{hc}{k_B} \cdot \frac{\Delta\omega_{1i}}{T}}} = \frac{e^{-\frac{hc}{k_B} \cdot \frac{\Delta\omega_{1i}}{T}}}{Q_1} \quad (5)$$

$$[\omega_i] = \text{cm}^{-1}$$

$$\Delta\omega_{1i} = \omega_{1i} - \omega_{10}$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{1i}$  von  $\psi_{1i}$  in das dissipative Quasikontinuum  $\psi_{0j}$  findet man mit Hilfe zeitabhängiger Störungsrechnung [4], [5]:

$$W_{1i} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i \sum_j p_{1i} |V_{1i,0j}|^2 \delta(E_{1i} - E_{0j}) \quad (6)$$

$V_{1i,0j}$  sind die Kopplungsmatrixelemente:

$$V_{1i,0j} \approx C \cdot S_{1i,0j} \quad (7)$$

Der *Franck-Condon*-Faktor  $|S_{1i,0j}|^2$  kann als Produkt über alle Schwingungsfreiheitsgrade  $t$  ausgedrückt werden

$$S_{1i,0j} = \prod_t \langle \chi_{1t}(Q_t^{(1)}) | \chi_{0t}(Q_t^{(0)}) \rangle \quad (8)$$

C beschreibt die elektronische Wechselwirkung und besitzt, je nachdem ob Wechselwirkungen zwischen Zuständen gleicher Multiplizität betrachtet werden, – *internal conversion*  $C^{IC}$  – oder Wechselwirkungen zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität – *intersystem crossing*  $C^{ISC}$  – eine andere Bedeutung.

1) Die Annahme einer *Boltzmann*-Verteilung ist, ausser in Gasphase bei niedrigem Druck, gerechtfertigt.

Mit Hilfe der guten Näherung (7) folgt aus den Gleichungen (5), (6) und (8) folgende wichtige Formel [5] für die Übergangswahrscheinlichkeit  $W$  aus dem elektronisch angeregten Zustand 1:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} C^2 \sum_i \sum_j P_{1i} |S_{1i,0j}|^2 \delta(E_{1i} - E_{0j}) \quad (9)$$

Unter Verwendung quadratischer Potentiale gelang es *Englman & Jortner* [5], für die Grenzfälle starker und schwacher Kopplung, die beiden Summen über  $i$  und  $j$  durch geschlossene Ausdrücke zu ersetzen. In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von Molekeln beschrieben, für die diese Näherung nicht mehr sinnvoll ist. Es gelingt jedoch, wertvolle Aussagen direkt aus Gleichung (9) zu gewinnen. Dazu ist die folgende Substitution nützlich:

$$F_{ij} = |S_{1i,0j}|^2 \delta(E_{1i} - E_{0j})$$

Damit folgt aus (9) mit (5):

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot C^2 \cdot \sum_i (\sum_j F_{ij}) \cdot \frac{e^{-\frac{hc}{k_B} \cdot \frac{\Delta\omega_{1i}}{T}}}{Q_1} \quad (10)$$

Diese Formel erlaubt es, intramolekulare Bewegungen in drei Klassen einzuteilen und ihr Verhalten theoretisch zu begründen.

Die ERSTE KLASSE umfasst Molekelbewegungen, bei denen zwischen 0°K und Raumtemperatur im ersten angeregten Zustand nur das unterste vibratorische Niveau  $\omega_{10}$  merklich besetzt ist. Zu dieser Gruppe gehören C-H Schwingungen an aromatischen Systemen. Diese sind charakterisiert durch tiefe Potentialmulden und geringe Differenzen der Bindungswinkel und -längen im angeregten Zustand verglichen mit dem Grundzustand. Die Geschwindigkeit der thermischen Desaktivierung ist in guter Näherung unabhängig von der Temperatur. Es gilt:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} C^2 \sum_j F_{0j}$$

Unsere Kenntnisse über  $C^2$  und auch  $F_{0j}$  sind sehr mangelhaft. Eine gezielte Beeinflussung dieser Grössen ist deshalb noch nicht möglich. Für quadratische Potentiale liegen Abschätzungen über  $F_{0j}$  vor [5] [8]. Sie erlauben eine vernünftige Interpretation des  $T_1 \rightsquigarrow S_0$  intersystem crossing. Bei einer Übertragung dieser Ergebnisse zur Interpretation der  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  Desaktivierung ist jedoch zu beachten, dass die mittlere Fluoreszenzlebensdauer im Bereich  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  s liegt.

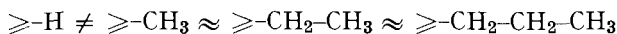
In die ZWEITE KLASSE gehören Molekelbewegungen, bei denen im ersten angeregten Zustand höhere vibratorische Niveaus thermisch besetzt werden können und die das  $\pi$ -System merklich beeinflussen. Die Boltzmann-Faktoren

$$e^{-\frac{hc}{k_B} \cdot \frac{\Delta\omega_{1i}}{T}}$$

spielen in dieser Gruppe eine wichtige Rolle. Sie geben uns zwei einfach zu handhabende Variablen in die Hand,  $\Delta\omega_{1i}$  und  $T$ , mit Hilfe derer die Geschwindigkeit der

thermischen Desaktivierung wesentlich beeinflusst werden kann. Wir werden dies im nächsten Abschnitt mit Hilfe von Literaturbeispielen und eigenen Experimenten zeigen.

Die DRITTE KLASSE ergibt sich daraus, dass es Molekelbewegungen gibt, die das  $\pi$ -System nicht beeinflussen, d.h. dass  $C \approx O$  ist. In diese Klasse gehören z.B. die Bewegungen innerhalb aliphatischer Reste, die an  $\pi$ -Systeme gebunden sind. Das zeigt sich experimentell durch die Beobachtung, dass Methyl-, Äthyl- und Propyl-Gruppen etwa den gleichen Einfluss auf die strahlungslose Desaktivierung haben.



**3. Anwendungen.** - Sowohl vom praktischen als auch vom theoretischen Standpunkt aus gesehen ist die ZWEITE KLASSE die interessanteste. Es sind in ihr grosse Effekte zu erwarten, die schon mit einem rohen Modell erfassbar sein sollten. In diese Gruppe gehören diejenigen Molekeln, deren Fluoreszenzquantenausbeute gezielt beeinflusst werden kann. Wir werden vier Verbindungstypen diskutieren. Um das Wesentliche an diesen Verbindungen hervorzuheben, dienen die in Fig. 3 angegebenen Kurzbezeichnungen. Damit die Bedeutung der Symbole klar wird, ist jeweils ein typischer Vertreter beigefügt.

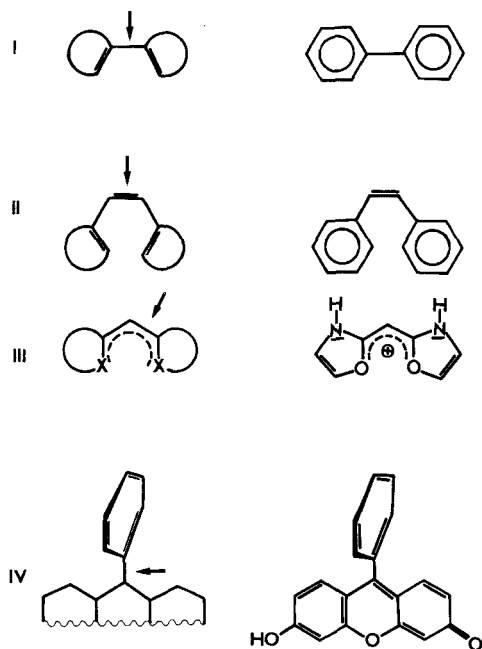


Fig. 3. Schematische Darstellung von vier Molekelbewegungen, die zu thermischer Desaktivierung führen. Der Pfeil zeigt auf die Bindung, um die eine die Fluoreszenzquantenausbeute beeinflussende Rotation erfolgen kann.

Diese Verbindungsklassen sind durch das in Fig. 4 dargestellte HOMO/LUMO-Verhalten bei einer Verdrehung um die in Fig. 3 mit einem Pfeil gekennzeichnete Achse charakterisiert.

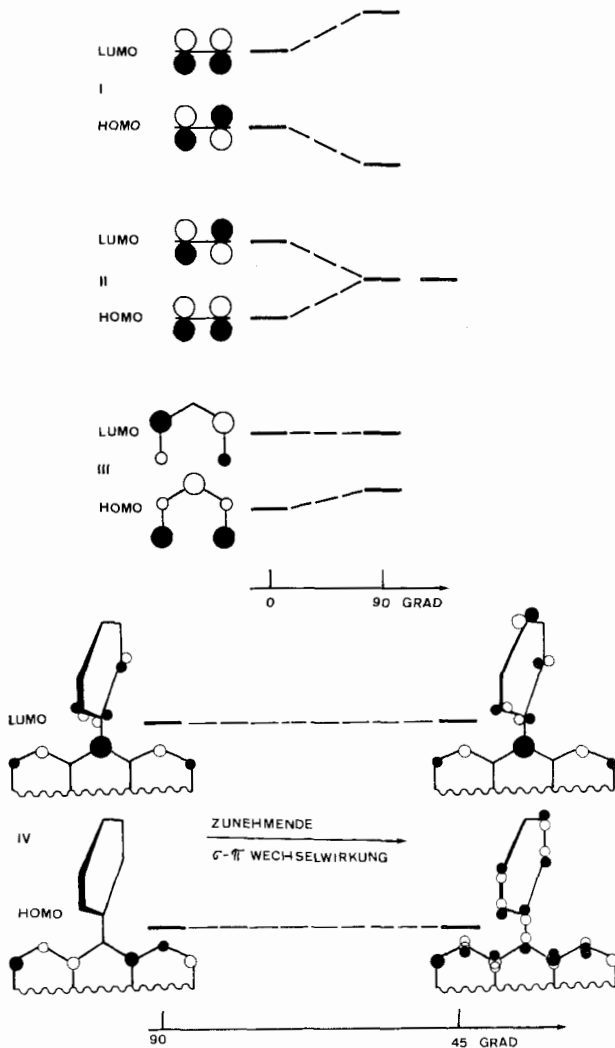
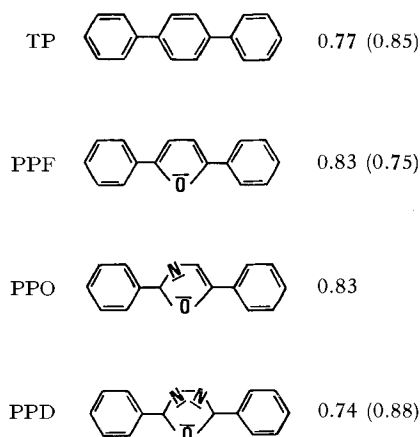


Fig. 4. Verhalten des höchsten besetzten (HOMO) und des tiefsten unbesetzten (LUMO) Orbitals bei einer Drehung um die in Fig. 3 eingezeichnete Achse. Im ersten angeregten Zustand sind das HOMO- und das LUMO-Orbital mit je einem Elektron besetzt. In IV sind die mit Hilfe des EHT-Modells [24] berechneten MO-Koeffizienten für das Phenylfluoreszein schematisch dargestellt. s,  $p_x$  und  $p_y$  Orbitale mischen sowohl im HOMO als auch im LUMO bei. Der Übersichtlichkeit halber wurden Koeffizienten unter  $|0.1|$  weggelassen. Wesentlich ist die Tatsache, dass starke  $\sigma$ - $\pi$  Wechselwirkungen auftreten. Wird der Phenylrest weiter als etwa  $45^\circ$  in die Ebene gedreht, so machen sich starke sterische Wechselwirkungen bemerkbar.

Vom Verbindungstyp I sind zahlreiche Substanzen mit Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_F$  nahe bei 1 bekannt. Einige Beispiele für  $\Phi_F$  in Cyclohexan bei Raumtemperatur sind die folgenden: ([9], Tabelle 4.8.):





Der einfachste Vertreter dieser Gruppe ist das Biphenyl. Seine Fluoreszenzquantenausbeute bei Raumtemperatur in Cyclohexan beträgt 0.18 [13]. Aufgrund der in Fig. 4 abgebildeten Molekelorbitale ist zu erwarten, dass im Grundzustand keine wesentliche Barriere für eine Rotation um die Verbindungsachse der beiden Benzolringe besteht. Biphenyl ist im Grundzustand nicht eben. Der Auslenkwinkel beträgt etwa  $23^\circ$ . Aus diesem Grund wird ein diffuses Absorptionsspektrum beobachtet [10]. Im ersten angeregten Zustand  $S_1$  wird ein bindendes Molekelorbital mit einem Elektron besetzt [11], was zu einer Stabilisierung der ebenen Konfiguration führt.

Im Gegensatz zum Absorptionsspektrum besitzt das Fluoreszenzspektrum Feinstruktur. Die *Stokes*'sche Verschiebung ist ungewöhnlich gross. Diese experimentellen Tatsachen sind so zu verstehen, dass die Emission tatsächlich von einer ebenen Molekel ausgeht [10].

Aufgrund des in Fig. 5 schematisch dargestellten Potentialverlaufs bei einer Verdrehung sind im Biphenyl grosse *Franck-Condon*-Faktoren zu erwarten. Gleichung (10) lässt vermuten, dass für alle Vertreter dieses Verbindungstyps die Wahrscheinlichkeit  $W$  für eine strahlungslose Desaktivierung bei Raumtemperatur in Lösungen gross ist. Dies stimmt mit der relativ niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute des

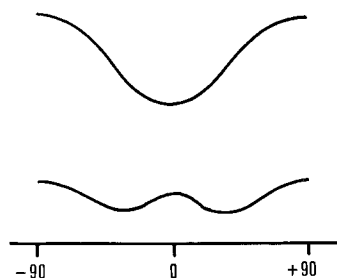
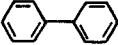
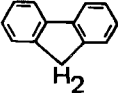
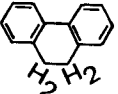
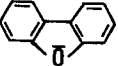
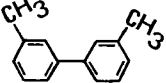
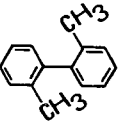
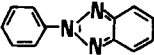
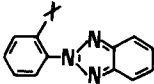


Fig. 5. Qualitativer Potentialverlauf für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand bei einer Verdrehung der beiden Phenylgruppen im Biphenyl

Biphenyl überein. Falls die Vorstellung richtig ist, dass eine Drehung um die in Fig. 3 bezeichnete Bindung die wichtigste Bewegung ist, über die die strahlungslose Desaktivierung erfolgt, dann müssen überbrückte Biphenyle eine wesentlich höhere Fluoreszenzquantenausbeute zeigen. Es gibt viele Beispiele dafür, dass dies tatsächlich der Fall ist. Einige davon sind in Tabelle 1 angegeben. Eine weitere Bestätigung liefert das Verhalten der in 1,1' und 2,2' methylysubstituierten Biphenyle. Auch die sehr verschiedenen Quantenausbeuten der substituierten und unsubstituierten Amidophenylbenzotriazole fügen sich zwanglos in dieses Schema ein. *Merill & Bennet* [12] haben ihre Messergebnisse an diesen Verbindungen falsch interpretiert. Die gegenüber dem Biphenyl wesentlich höhere Fluoreszenzquantenausbeute des unsubstituierten Phenylbenzotriazols ist darauf zurückzuführen, dass diese Verbindung infolge fehlender sterischer Hinderung auch im Grundzustand eben ist.

Tabelle 1. Fluoreszenzquantenausbeute bei Raumtemperatur

| Verbindung  | $\Phi_F$                                       | Lösungsmittel | Lit. |
|---|--|---------------|------|
|    | 0.18   | Cyclohexan    | [13] |
|    | 0.80   |               |      |
|   | 0.55   |               |      |
|  | 0.53   |               |      |
|  | 0.21   |               |      |
|  | 0.006  |               |      |
|  | 0.56<br>(0.75, 77°K)                           | Orlon         | [12] |
|  | 0.07<br>0.007                                  |               |      |
|   | X = NH <sub>2</sub><br>X = NHCOCH <sub>3</sub> |               |      |

Die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten der höheren Biphenyl-Analogen (z.B. TP, PPF, PPO, PPD) können durch einen Vergleich der natürlichen Fluoreszenzlebensdauer einiger Verbindungen erklärt werden. In Tabelle 2 sind typische Messdaten zusammengestellt. *p*-Terphenyl und die übrigen Scintillatorfarbstoffe besitzen eine kleine natürliche Fluoreszenzlebensdauer, etwa 6mal kleiner als Rhodamin B, etwa 35mal kleiner als N-Methylacridin und – was besondere Beachtung verdient – etwa 100mal kleiner als Biphenyl. Dadurch kann die strahlungslose Desaktivierung nicht mehr konkurrieren, falls  $W$  (Gleichung (10)) für die Scintillatorfarbstoffe und Biphenyl etwa gleich gross ist. Es ist interessant festzustellen, dass die aus dem Absorptionsspektrum unter Annahme der Spiegelsymmetrie von Absorptions- und Fluoreszenzspektren berechneten natürlichen Fluoreszenzlebensdauern für die Scintillatorfarbstoffe gut mit den Messwerten übereinstimmen, während beim Biphenyl ein um etwa einen Faktor 40 zu kleiner Wert herauskommt.

Tabelle 2. Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  und natürliche Fluoreszenzlebensdauer  $\bar{\tau}_F$  in Cyclohexan bei Raumtemperatur ([9, Tabellen 4.1. und 4.3.]<sup>a)</sup>)

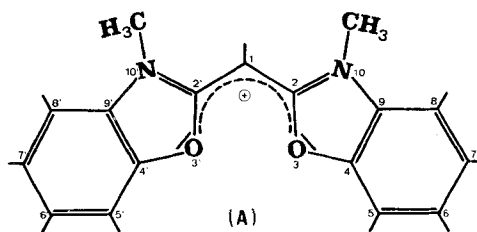
|   |                  | $\Phi_F$ | $\bar{\tau}_F$ [ns] |
|---|------------------|----------|---------------------|
| Toluol  |                  | 0.14     | 240                 |
|   | -d <sub>8</sub>  | 0.17     | 200                 |
| Naphthalin                                    |                  | 0.19     | 500                 |
|   | -d <sub>8</sub>  | 0.22     | 427                 |
| Anthracen                                     |                  | 0.30     | 16.6                |
|   | -d <sub>8</sub>  | 0.27     | 18.4                |
| Perylen                                       |                  | 0.78     | 8.2                 |
| Biphenyl                                      |                  | 0.15     | 107                 |
|   | -d <sub>10</sub> | 0.14     | 124                 |
| Fluoren                                       |                  | 0.66     | 15                  |
| <i>p</i> -Terphenyl                           |                  | 0.77     | 1.22                |
|   | -d <sub>14</sub> | 0.76     | 1.24                |
| PPF   |                  | 0.83     | 1.44                |
| Rhodamin B (Ethanol)                          |                  | 0.97     | 6.34                |
| Fluorescein (0.1 M NaOH)                      |                  | 0.93     | 4.96                |
| N-Methylacridin (Chlorid in H <sub>2</sub> O) |                  | 1.0      | 34.78               |

<sup>a)</sup> Die natürliche Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_F$  wird oft als «radiative oder intrinsic lifetime» bezeichnet. Sie ist definiert als  $\tau_{\text{exp}}/\Phi_F$ .

Zum II. Verbindungstyp gehören Stilbenderivate. Wenn wir von Substanzen wie Nitro- oder Jod/Brom-substituierten Derivaten absehen, sind diese Molekeln durch folgendes Verhalten charakterisiert [14] [15]: *cis*-Stilbene sind infolge sterischer Hinderung nicht eben und fluoreszieren erst bei tiefer Temperatur in hochviskoser Umgebung. Folgende überbrückte Verbindung hingegen



zeigt bei Raumtemperatur in Cyclohexan eine Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  nahe bei 1. Wird der Ring vergrößert, so fällt  $\Phi_F$  sofort zusammen [16]. Im Gegensatz zu *cis*-Stilbenen fluoreszieren die *trans*-Derivate im allgemeinen schon bei Raumtemperatur sehr stark.  $\Phi_F$  nimmt mit sinkender Temperatur und steigender Viskosität bis zu einem Maximalwert zu. Das heisst, dass auch diese Verbindungen das aufgrund der Gleichung (10) und dem in Fig. 4 skizzierten Orbitalschema erwartete Verhalten zeigen. *Muszkat et al.* [14] [16] sowie *Oster et al.* [17] hatten versucht, den Einfluss der Viskosität von jenem der Temperatur zu trennen. In allen ihren Versuchen wurde jedoch die Viskosität mit Hilfe einer Temperaturänderung beeinflusst. Aufgrund von Gleichung (10) ist zu erwarten, dass es in derartigen Versuchen sehr schwer sein dürfte, den Einfluss der Temperatur von jenem der Viskosität eindeutig zu trennen. Die zum Verbindungstyp III gehörenden Methincyanine (A) sind für solche Versuche viel besser geeignet.



Diese Molekeln zeigen eine so grosse Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Viskosität des Lösungsmittels, dass  $\Phi_F$  bei Raumtemperatur in Glycerin/Wasser-Mischungen teilweise um mehr als einen Faktor 50 verändert werden kann. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Viskosität ist verschieden gross, je nachdem mit welchen Zusätzen die Viskosität des Lösungsmittels beeinflusst wird. Diese Beobachtung stimmt mit der von *Oster* [17] geäusserten Vermutung überein, dass zwischen der makroskopisch gemessenen Viskosität und der von der Einzelmolekel verspürten Mikroviskosität nicht immer ein einfacher Zusammenhang besteht. Wir wollen nicht näher auf dieses Problem eingehen, sondern beschränken uns auf den Nachweis, dass der beobachtete Effekt tatsächlich auf eine Hinderung der Drehung um die in Fig. 3 eingezeichnete Achse zurückzuführen ist.

In Fig. 6 sind die Absorptions- und die auf gleiche Höhe normierten Fluoreszenzspektren der in 7,7'-Stellung methylsubstituierten Verbindung (A) in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. In Tabelle 3 haben wir die Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_F$  in diesen Lösungsmitteln angegeben. Die Fluoreszenz- und Absorptionsspektren in  $D_2O$ , 0.002 N  $H_2SO_4$  und 0.1 N  $H_2SO_4$  sind identisch mit den Spektren in reinem Wasser; dasselbe gilt für die Fluoreszenzquantenausbeuten. In konzentrierten Säuren werden die Methincyanine zerstört. Weil Methincyanine zur Assoziatbildung neigen, wurden die Absorptionsspektren in kleiner als  $2 \cdot 10^{-5}$  M Lösungen und die Fluoreszenzspektren in kleiner als  $2 \cdot 10^{-6}$  M Lösungen gemessen. Dasselbe gilt für die in Fig. 7 dargestellte Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Viskosität des Lösungsmittels.

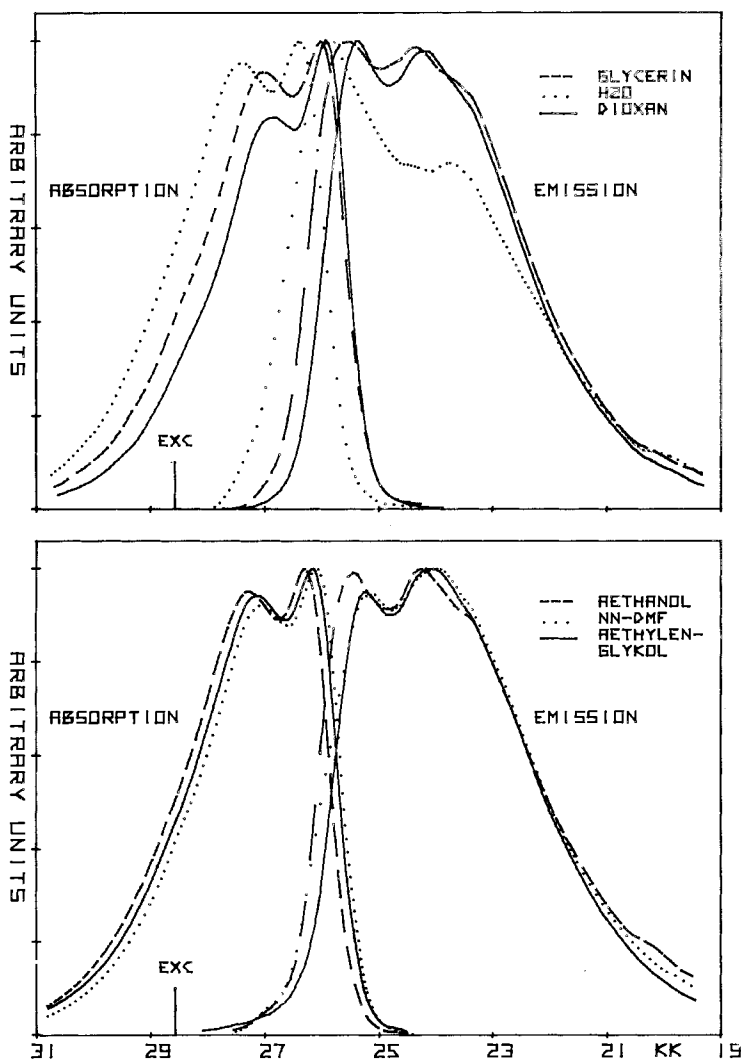


Fig. 6. Absorptions- und Fluoreszenzspektren des in 7,7'-Stellung methylsubstituierten Methincyanins (A) in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Maxima sind auf gleiche Höhe normiert. Die Fluoreszenzspektren wurden gegen eine standardisierte Wolframlampe korrigiert

Zwischen Glycerin und Wasser bzw. anderen niederviskosen Lösungsmitteln ist ein ausserordentlich grosser Unterschied der Fluoreszenzquantenausbeute festzustellen (etwa ein Faktor 60). Dieser Unterschied korreliert weder mit der Polarität (der verschiedenen Lösungsmittel) noch mit der Basizität bzw. den pH-Änderungen. Es handelt sich nicht um einen Lösungsmiteleinfluss im üblichen Sinn. Hingegen hängt der Unterschied offensichtlich mit der Viskosität des Lösungsmittels zusammen.

Es ist naheliegend, den Effekt auf eine Hinderung der Rotation um die in Fig. 3 eingezeichnete Achse zurückzuführen: Mit zunehmender Viskosität wird die Krüm-

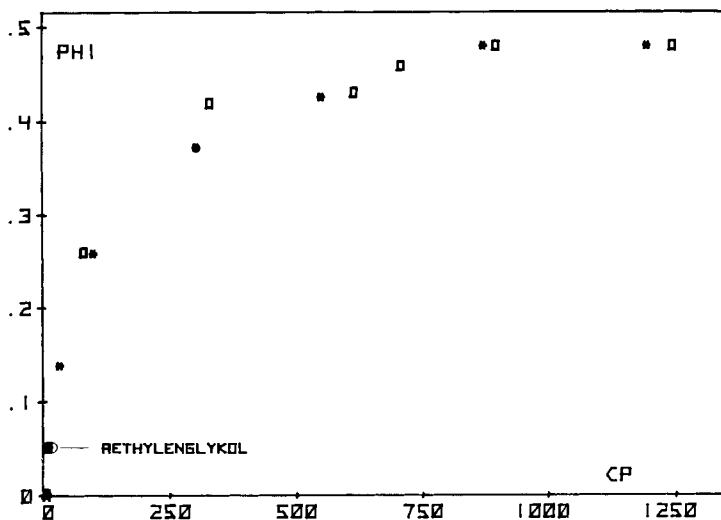


Fig. 7. Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Viskosität des Lösungsmittels in Glycerin/Wasser-Mischungen und im Äthylenglykol. Die \* und die □ entsprechen zwei voneinander unabhängigen Messungen. Weil die Gegenwart von Sauerstoff keinen Einfluss auf die Messwerte zeigte, wurden alle Messungen in nicht entgasten Lösungsmitteln ausgeführt.

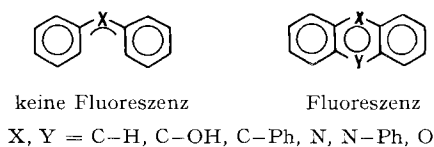
Tabelle 3. Fluoreszenzquantenausbeuten in verschiedenen Lösungsmitteln (auf Chininsulfat = 0.55 bezogen)

| Lösungsmittel        | Viskosität<br>[cp] 20° | Dielektrizitätskonst.<br>[Fm <sup>-1</sup> ] 20° | $\lambda_{\max}^1$<br>[nm] | $\lambda_{\max}^2$<br>[nm] | $\lambda_{\text{Anregung}}$<br>[nm] | $\Phi$<br>20° |
|----------------------|------------------------|--|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|---------------|
| Glycerin             | 1300                   | 43   | 370                        | 385                        | 350                                 | 0.479         |
| Aethylenglykol       | 21                     | 41.2   | 368                        | 382                        | 350                                 | 0.052         |
| Aethanol             | 1.2                    | 25.7   | 367                        | 381                        | 350                                 | 0.008         |
| Wasser               | 1                      | 80.37  | 365                        | 379                        | 350                                 | 0.008         |
| N,N-Dimethylformamid | 1                      | 36.7   | 370                        | 384                        | 350                                 | 0.008         |
| 1,4-Dioxan           | 1.26                   | 2.21   | 372                        | 386                        | 350                                 | 0.021         |

mung der Torsionspotentiale im statistischen Mittel grösser (Fig. 8). Entsprechend steigt  $\Delta\omega_{11}$ ; d.h. nach Gleichung (10), dass die Wahrscheinlichkeit für die strahlungslose Desaktivierung abnimmt.

Die ebenfalls naheliegende Annahme einer spezifischen Wasserstoffbrücke zwischen den Sauerstoffatomen O(3) und O(3') ist nicht gerechtfertigt, da keine experimentellen Nachweise erbracht werden konnten.

Erinnert man sich zudem an die schon von Förster gemachte Gegenüberstellung [18]:



dann dürften bereits diese experimentellen Tatsachen ausreichen, um die Vermutung zu bestätigen, dass tatsächlich die erwähnte Molekelbewegung für das Zustandekommen der ungewöhnlich grossen Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Viskosität des Lösungsmittels verantwortlich ist. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den von Förster beschriebenen Verbindungen und den Methincyaninen besteht darin, dass in den Methincyaninen keine sterische Hinderung auftritt, so dass die ebene Konfiguration in einem Potentialminimum liegt.

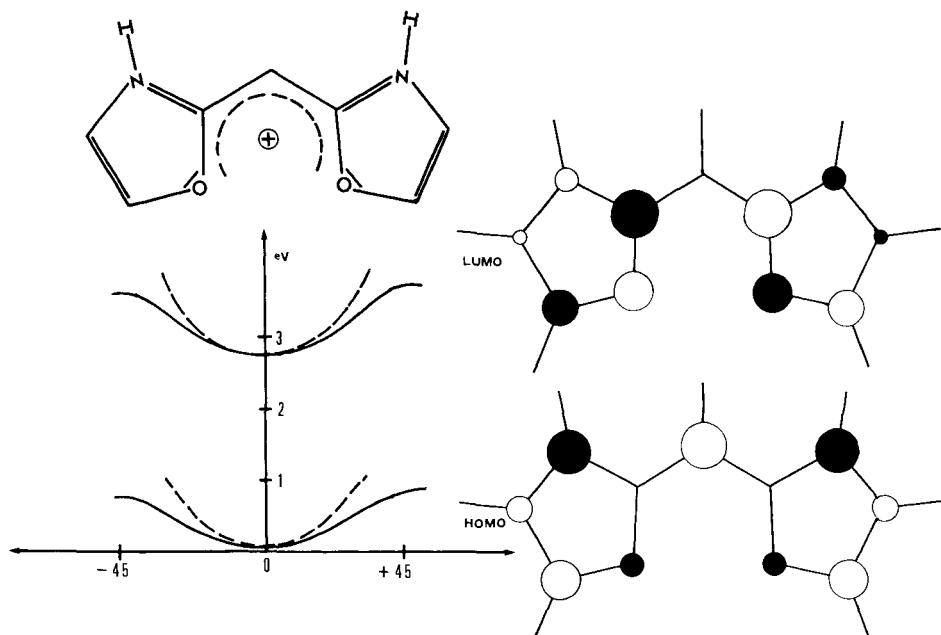


Fig. 8. Potentialverlauf im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand bei einer Verdrehung der beiden Oxazolreste. Die ausgezogenen Kurven wurden mit Hilfe des EHT-Modells berechnet [24]. Die Ursache der Rotationsbarriere von etwa einem eV sind tiefer liegende  $\pi$ -Orbitale. Das ist auch der Grund dafür, dass die Barriere im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand etwa gleich gross ist. Die beiden gestrichelten Kurven kommen zustande, wenn eine Verdrehung der beiden Oxazolreste durch die Viskosität des Lösungsmittels erschwert wird. Das in dieser und in Fig. 4 skizzierte HOMO/LUMO-Verhalten ist dann realisiert, wenn keine tief liegenden  $\sigma^*$ -Orbitale auftreten [25].

Eine weitere Bestätigung für unsere Vorstellungen liefern *Single-Photon-Counting*-Messungen [19] mit polarisiertem Licht. Die Polarisationsanisotropie  $\bar{r}$  ist folgendermassen definiert:

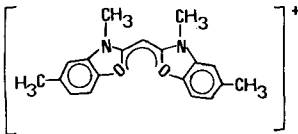
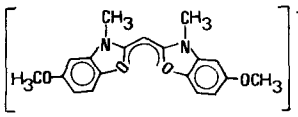
$$\bar{r} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} ; -0.2 < \bar{r} < 0.4$$

Ist  $\gamma$  der Winkel zwischen den Übergangsmomenten für Absorption und Emission, so gilt für die Polarisationsanisotropie  $\bar{r}(0)$  unmittelbar nach der Anregung:

$$\bar{r}(0) = \frac{3}{5} \left( \cos^2 \gamma - \frac{1}{3} \right)$$

Eine mit polarisiertem Licht angeregte Molekel emittiert nur dann wiederum polarisiertes Licht, wenn sie sich während ihrer mittleren Lebensdauer im angeregten Zustand nicht wesentlich drehen kann. Es ist vernünftig anzunehmen, dass eine Erschwerung der Rotation der ganzen Molekel bei den Methincyaninen auch eine Erschwerung der Drehung um die in Fig. 3 angegebene Achse zur Folge hat. Die Abnahme der Abklingdauer mit der Quantenausbeute zeigt, dass bei tiefer Viskosität neue Desaktivierungsprozesse möglich sind. Die zugleich geringe Abnahme der Polarisationsanisotropie beweist, dass diejenigen Molekeln, die noch fluoreszieren (weniger als 1% in Wasser) während ihrer Lebensdauer unverändert geblieben sind<sup>2)</sup>.

Tabelle 4

| Verbindung   | Gew. %<br>Wasser | Viskosität<br>[cp] | $\Phi_{rel}$<br>20° | $\tau_F$<br>[ns]   | $\bar{i}$ |
|--|------------------|--------------------|---------------------|--------------------|-----------|
|   | < 1              | 1271               | 1                   | 1.28               | 0.365     |
|  | 1.6              | 956                | 1                   | 1.17               | 0.359     |
|  | 3.2              | 712                | 0.92                | 1.13               | 0.354     |
|  | 4.0              | 632                | 0.82                | 1.11               | 0.359     |
|  | 8.1              | 331                | 0.79                | 0.85               | 0.354     |
|  | 16.44            | 87                 | 0.49                | 0.58               | 0.343     |
|  | 43.8             | 8.4                | 0.1                 | 0.32 <sup>a)</sup> | 0.322     |
| 100  | 1.0              | 0.016              | 0.25 <sup>a)</sup>  | 0.29               |           |
|  | < 1              | 1300               | 1                   | 1.28               | 0.368     |
|  | 2.4              | 873                | 1                   | 1.21               | 0.365     |
|  | 4.7              | 553                | 0.8                 | 1.06               | 0.362     |
|  | 8.9              | 305                | 0.7                 | 1.01               | 0.362     |
|  | 15.8             | 101                | 0.47                | 0.65               | 0.357     |
|  | 25.4             | 32                 | 0.26                | 0.43               | 0.343     |
|  | 43.4             | 8.7                | 0.10                | 0.32 <sup>a)</sup> | 0.328     |
|  | 96.8             | 1.12               | 0.018               | 0.26 <sup>a)</sup> | 0.29      |

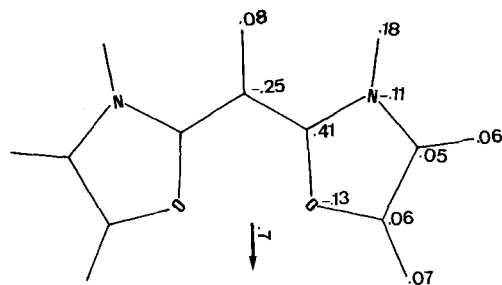
a) Diese Werte verstehen wir nicht vollständig.

Falls wirklich die angegebene Molekelbewegung Ursache der beobachteten Fluoreszenzeigenschaften ist, so sollte der gleiche Effekt über die Komplexbildung zu erreichen sein. Es ist tatsächlich möglich, durch Zugabe von Aluminiumchlorid zu Methincyaninen, die in Tetrahydrofuran oder Dioxan gelöst sind, sehr stark fluoreszierende Komplexe zu beobachten. Das Verhalten dieser Komplexe ist kompliziert. In Wasser bei verschiedenem pH, Äthanol, Äthylenglykol, Dichlormethan und N,N-Dimethylformamid konnte keine Komplexbildung beobachtet werden. Aufgrund der mit Hilfe einer CNDO/2-Rechnung [20] ermittelten Ladungsverteilung sind keine sehr stabilen Komplexe zu erwarten.

2) Die *Single-Photon-Counting*-Messungen und ihre Interpretation stammen von Herrn U. Jörg aus der Gruppe von Dr. Th. Binkert, Institut für angewandte Physik der Universität Bern.



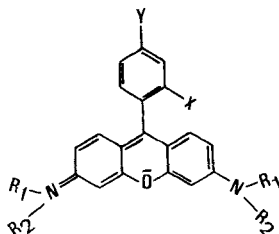
Schema. Ladungsverteilung und Dipolmoment nach CNDO/2-Rechnungen



Obwohl wir noch sehr wenig über diese Aluminiumkomplexe wissen, ist kaum daran zu zweifeln, dass eine Koordination über die Sauerstoffatome O(3) und O(3') erfolgt<sup>3)</sup>.

Wie zu erwarten, haben wir sowohl in Wasser als auch in Glycerin eine starke Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute festgestellt. Weil jede Temperaturänderung auch eine Änderung der Viskosität zur Folge hat, können wir lediglich folgern, dass diese Beobachtung nicht im Widerspruch zu der Beziehung (10) steht.

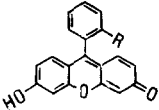
Zum IV. Verbindungstyp gehören zahlreiche für die Laser-Anwendung interessante Farbstoffe. Einige davon sind in Tabelle 5 zusammengestellt.



Bei all diesen Molekeln wird eine starke Abhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften vom Lösungsmittel beobachtet. Es herrscht deshalb in der Literatur Unklarheit darüber, wann die beobachteten Änderungen der Lumineszenzeigenschaften auf gewöhnliche Lösungsmiteleinflüsse – Dielektrizitätskonstante, Basizität – und wann auf die Hinderung einer lokalisierbaren Molekelbewegung zurückzuführen sind. Aus dem bekannten experimentellen Material ist zu schliessen, dass Substituenten an den Stickstoffatomen im wesentlichen die Empfindlichkeit auf Lösungsmittel beeinflussen, während der Substituent X (in *o*-Stellung) des Phenylrestes die Bewegung dieser Gruppe um die in Fig. 3 eingezeichnete Achse unterbindet. Verschiedene Autoren vermuteten, dass Deuterierung dieser Verbindungen einen wesentlichen Einfluss auf die Fluoreszenzquantenausbeute habe. In neuen Arbeiten konnte diese Vermutung nicht bestätigt werden [23]. Aus EHT-Rechnungen [24] am Phenylfluoreszein geht hervor, dass bei einer Drehung der Phenylgruppe starke  $\sigma$ - $\pi$  Wechselwirkungen auftreten.  $\sigma$ - $\pi$  Wechselwirkungen haben zur Folge, dass C in Gleichung

<sup>3)</sup> Weitere Einzelheiten sind in der Diplomarbeit von H. Gugger beschrieben [21].

Tabelle 5

| Verbindung  | $\Phi_F$ in Äthanol bei Raumtemperatur | Literatur    |
|---|--|--------------|
| $R_1 = R_2 = H$<br>$X = COO^-, Y = H$   | Rhodamin 110<br>0.85                   | [2]          |
| $R_1 = R_2 = C_2H_5$<br>$X = COO^-, Y = H$  | Rhodamin B<br>0.72<br>0.97             | [22]<br>[9]  |
| $R_1 = R_2 = C_2H_5$<br>$X = SO_3^-, Y = SO_3^-$                                  | Kiton S<br>0.83                        | [22]         |
| $R_1 = H, R_2 = C_2H_5$<br>$X = COOC_2H_5, Y = H$                                 | Rhodamin 6G<br>0.95                    | [2]          |
| $R_1 = R_2 = H$<br>$X = Y = H$  | Rosamin 4<br>0.6 (?)                   | [2]          |
|  | $R = COO^-$<br>$R = H$<br>0.97<br>0.26 | [23]<br>[23] |

(10) gross wird. Das heisst, dass die Energie elektronisch angeregter Zustände leichter auf die Kernschwingungen übertragen werden kann, was zu einer Verminderung der Fluoreszenzquantenausbeute führt. Besonders in dieser Verbindungsgruppe sind weitere systematische Untersuchungen notwendig, damit die verschiedenen Einflüsse auf die Lumineszenzeigenschaften besser auseinandergehalten werden können.

**4. Zusammenfassung.** – Es besteht kein Zweifel mehr, dass es heute bei vielen Molekeln möglich ist, die wesentlichen Faktoren, die die Fluoreszenzeigenschaften beeinflussen, zu identifizieren. Aufgrund der Beziehung (10) waren wir in der Lage zu zeigen, unter welchen Voraussetzungen die Bewegungen einzelner Molekelgruppen von Bedeutung sind. Die beschriebenen vier Gruppen von Molekelbewegungen können dazu beitragen, gewünschte Molekeleigenschaften gezielt anzustreben. Sie liefern eine Grundlage für weitere systematische Arbeiten. Die ungewöhnlich grosse Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute der Methincyanine von der Viskosität des Lösungsmittels ist auf eine Molekelbewegung zurückzuführen.

Wir danken Herrn Dr. *R. Anliker*, *Ciba-Geigy AG*, für die zur Verfügung gestellten Farbstoffe. Er hat uns auf die Methincyanine aufmerksam gemacht. Das EHT- und das CNDO/2-Computerprogramm hat uns Herr Prof. *R. Gleiter*, TH Darmstadt, überlassen. Wir sind ihm auch für nützliche Hinweise zu den MO-Rechnungen dankbar. Die *Single-Photon-Counting*-Messungen und ihre Interpretation verdanken wir Herrn Dr. *Th. Binkert* und Herrn *U. Jörg* aus dem Institut für angewandte Physik der Universität Bern. Herrn Prof. *E. Schumacher* danken wir für seine Unterstützung und viele wertvolle Anregungen.

Diese Arbeit ist Teil des Projektes Nr. 2.034-0.73 des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *C. A. Parker*, Photoluminescence of Solutions, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Oxford 1968.
- [2] *K. H. Drexhage* in «Topics in Applied Physics», Vol. 1. Editor: F. P. Schäfer, Springer-Verlag, Berlin 1973.
- [3] *G. W. Robinson & R. P. Frosch*, J. chem. Physics *37*, 1962 (1962) und *38*, 1187 (1963).
- [4] *S. H. Lin*, J. chem. Physics *44*, 3759 (1966); *S. H. Lin & R. Bersohn*, J. chem. Physics *48*, 2732 (1968).
- [5] *M. Bixon & J. Jortner*, J. chem. Physics *48*, 715 (1968); *R. Englman & J. Jortner*, Mol. Physics *18*, 145 (1970).
- [6] *M. Born & K. Huang*, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, Oxford 1954; *M. Born*, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen *6*, 1 (1951).
- [7] *H. Hellmann*, Einführung in die Quantenchemie, Verlag Franz Deuticke, Leipzig & Wien 1937.
- [8] *W. Siebrand*, J. chem. Physics *46*, 440 (1967) und *47*, 2411 (1967).
- [9] *J. B. Birks*, Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley-Interscience, New York, London 1970.
- [10] *I. B. Berlman*, J. phys. Chemistry *74*, 3085 (1970).
- [11] *E. Heilbronner & H. Bock*, Das HMO-Modell und seine Anwendungen, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [12] *J. R. Merrill & R. G. Bennet*, J. chem. Physics *43*, 1410 (1965).
- [13] *I. B. Berlman*, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, 2nd Edition, Academic Press, New York, London 1971.
- [14] *D. Gegiou, K. A. Muszkat & E. Fischer*, J. Amer. chem. Soc. *90*, 3907 (1968).
- [15] *G. H. Brown*, Photochromism in Techniques of Chemistry, Wiley-Interscience, New York, London 1971.
- [16] *S. Sharafy & K. A. Muszkat*, J. Amer. chem. Soc. *93*, 4119 (1971).
- [17] *G. Oster & Yasunori Nishijima*, J. Amer. chem. Soc. *78*, 1581 (1956); Fortschr. Hochpolym.-Forschg., Bd. 3, 313–331 (1964).
- [18] *Th. Förster*, Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951.
- [19] *Th. Binkert, H. P. Tschanz & P. E. Zinsli*, J. Luminescence *3*, 143 (1970); *H. P. Tschanz, Th. Binkert & P. E. Zinsli*, Z. für angew. Physik und Mathematik (ZAMP) *25*, 117 (1974).
- [20] *J. A. Pople & D. L. Beveridge*, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York, London 1970.
- [21] *H. Gugger*, Diplomarbeit 1976, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern.
- [22] *J. M. Drake, R. I. Morse, R. N. Steppel & D. Young*, Chem. Physics Letters *35*, 181 (1975).
- [23] *M. M. Martin & L. Lindqvist*, Chem. Physics Letters *22*, 309 (1973); *M. M. Martin*, Chem. Physics Letters *35*, 105 (1975).
- [24] *R. Hoffmann*, J. chem. Physics *39*, 1397 (1963).
- [25] *G. Calzaferri & R. Gleiter*, J. chem. Soc. Perkin II *1975*, 559.
-