

Energieübertragung zwischen gleich- und ungleichartigen Molekülen in Lösung.

IV. Fluoreszenzlöschung von p-Terphenyl durch 4-Aminobenzophenon in Lösungsmitteln verschiedener Dielektrizitätskonstanten*

A. Kawski und M. Stoń**

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

Z. Naturforsch. **34a**, 708—715 (1979); eingegangen am 20. März 1979

Energy Transfer Among Like and Unlike Molecules in Solution.

IV. Fluorescence Quenching of p-Terphenyl by 4-Aminobenzophenon in Solvents of Different Dielectric Constants

The p-Terphenyl (donor) and 4-aminobenzophenon (acceptor) system in solvents of different static dielectric constants was studied by the fluorescence quenching due to nonradiative energy transfer. The dependence of $I\bar{\nu}/n^4$ ($I\bar{\nu}$ is the overlap integral of the fluorescence spectrum of donor and the absorption spectrum of acceptor, n the refractive index of the solvent) on the polarity of the solvents was investigated. From the linear relation between $(\eta_D^0/\eta_D - 1)$ (η_D^0/η_D is the relative quantum yield of the donor fluorescence) and $I\bar{\nu}/n^4$ the intermolecular distance R for a given acceptor concentration in different and also mixed solvents were determined.

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Fluoreszenzlöschung von p-Terphenyl durch die Substanz 4-Aminobenzophenon, die bei niedrigen Wellenzahlen absorbiert, in Lösungsmitteln verschiedener Dielektrizitätskonstanten. Insbesondere wird die Abhängigkeit der Überlappungsintegrale vom Lösungsmittel geprüft.

2. Experimentelles

Die Untersuchungen der Fluoreszenzlöschung des Donors wurden an p-Terphenyl (pT) und 4-Aminobenzophenon (4ABP) in Lösungsmitteln verschiedener Polarität bei 293 K, in Äthylacetat und in n-Butanol im Temperaturbereich $293 \leq T \leq 393$ K, sowie in Gemischen von Benzol und Methanol bei 293 K, durchgeführt. Alle für die Messungen benutzten Lösungsmittel waren nach einem Standardverfahren gereinigt. Die Dielektrizitätskonstanten (DK) und die optischen Bre-

chungsindexe von reinen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Temperatur wurden aus den empirischen Formeln errechnet [1], dagegen für Gemische aus der Arbeit [2] entnommen.

Die Absorptionsmessungen erfolgten an einem Beckman-Modell 25-Spektrophotometer. Die Fluoreszenzspektren wurden mit der früher beschriebenen Methode gemessen [3]. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden durch Vergleich mit pT in Cyclohexan ($\eta_D^0 = 0,93$) als Standard [4—6] bestimmt. Die experimentell ermittelten Fluoreszenzspektren sowie Fluoreszenzquantenausbeuten wurden in Berücksichtigung der auftretenden Reabsorption und Sekundärfluoreszenz nach Jablonski [7], Budó und Ketskeméty [8], sowie Dombi [9] korrigiert.

Die Konzentration des Donors ($4 \cdot 10^{-4}$ M) war konstant, dagegen variierte die Konzentration des Akzeptors ungefähr zwischen 10^{-4} M und 10^{-2} M. Die Erregung des Donors erfolgte bei $\lambda_{er} = 282$ nm und die Fluoreszenzmessung in Anwesenheit des Akzeptors bei $\lambda_{em} = 340$ nm.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Abhängigkeit der Überlappungsintegrale $I\bar{\nu}$ vom Lösungsmittel

In Abb. 1—4 sind die Absorptionsspektren des 4ABP in verschiedenen Lösungsmitteln (Abb. 1),

* Diese Arbeit ist im Rahmen des Forschungsprojekts MR.I.5.2.01 durchgeführt worden.

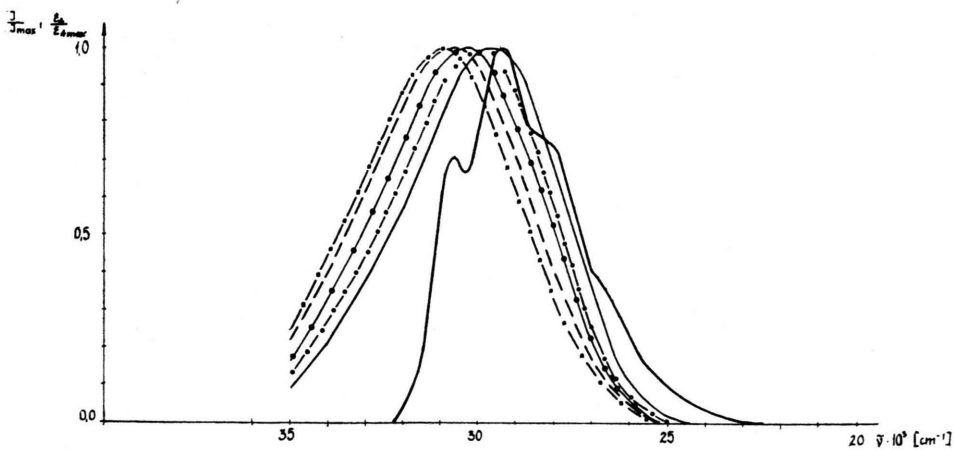
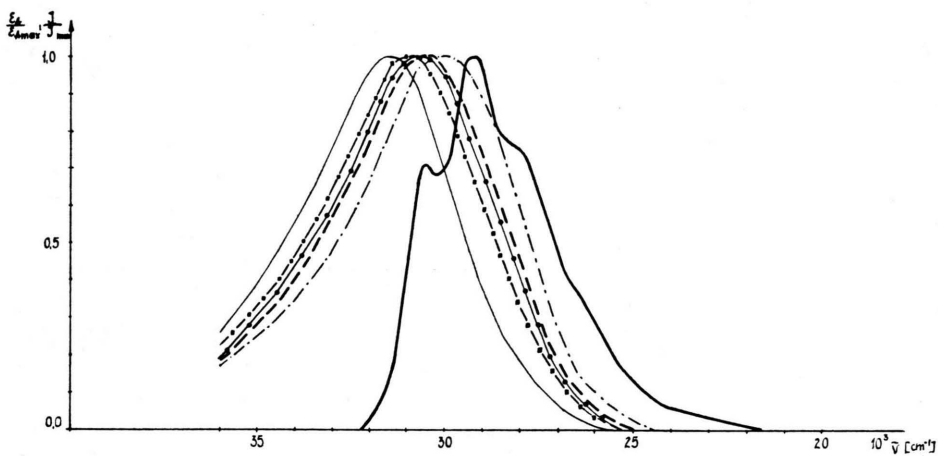
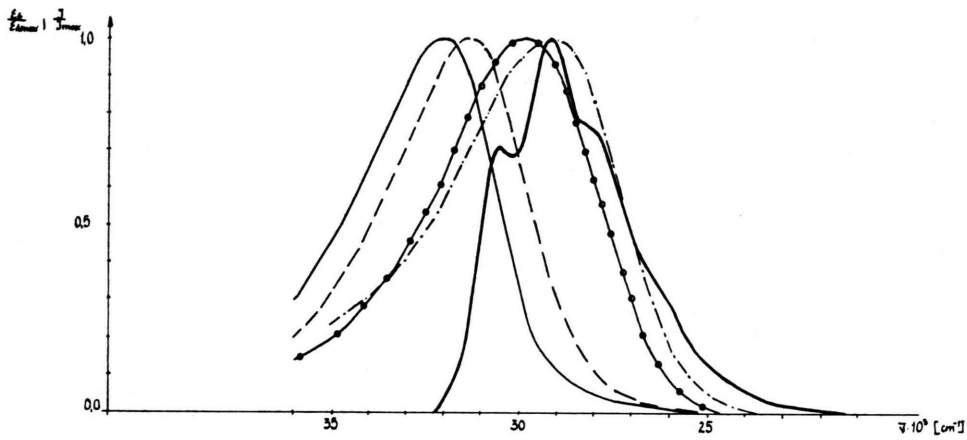
** Ständige Adresse: Lehranstalt für Physik, Pädagogische Hochschule, Slupsk, Polen.

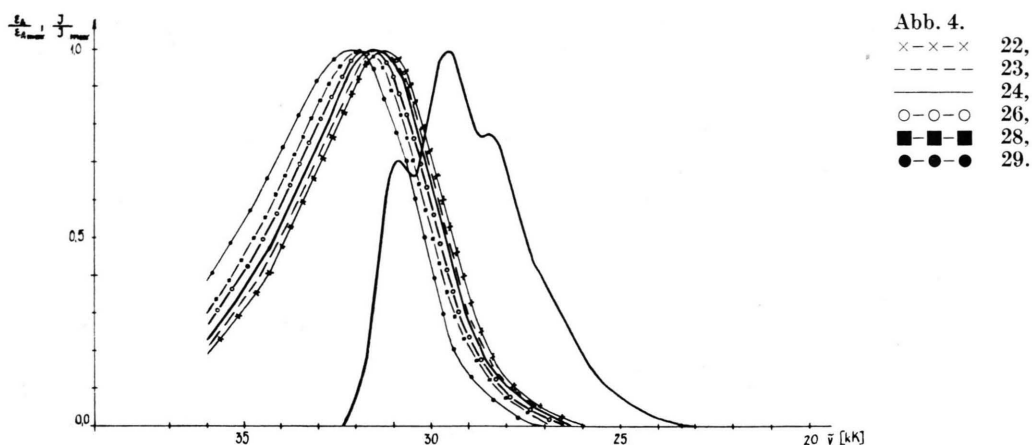
Reprint requests to Prof. Dr. hab. A. Kawski, Institut für Physik der Universität Gdańsk, ul. Wita Stwosza 57, 80-952 Gdańsk/Polen.

0340-4811 / 79 / 0600-0708 \$ 01.00/0



Abb. 1—4. Fluoreszenzspektrum von p-Terphenyl in verschiedenen Lösungsmitteln (—) und die Verschiebung der Absorptionsspektren von 4-Aminobenzophenon in Lösungsmitteln mit verschiedener Dielektrizitätskonstante. Die Lösungsmittel sind nach Tab. 1 numeriert.





in Benzol-Methanol-Gemischen (Abb. 2) bei Zimmer-temperatur und in n-Butanol sowie in Äthylacetat bei verschiedenen Temperaturen ($292 \leq T \leq 393$ K) (Abb. 3 und 4) dargestellt. Man beobachtet eine relativ starke Rotverschiebung des Absorptionsspektrums mit steigender DK. Dagegen ändert sich die Lage des Fluoreszenzspektrums von pT in denselben Lösungsmitteln fast nicht (Abbildungen 1

bis 4). Somit wird die Spektrenüberlappung der Fluoreszenz des Donors (pT) und der Absorption des Akzeptors (4ABP) in Lösungsmitteln mit verschiedenen DK stark geändert. Die ermittelten Quantenausbeuten η_D^0 des untersuchten Donors in verschiedenen Lösungsmitteln betragen: 0,91 in Benzol, 0,93 in Butylacetat, 0,92 in Äthylacetat, 0,93 in Äthylchlorid, 0,94 in n-Butanol, 0,93 in

Tabelle 1.

Nr.	Lösungsmittel	$f(\varepsilon, n)$ Gl. (3)	$(I\bar{\nu}/n^4) \cdot 10^{15}$ [cm ⁶ /M]	$C_A^H \times 10^3$ [M/l]	R_{0F} [Å]	R_0 [Å]
1	Benzol	0,0065	0,59	6,5	28,69	26,05
2	Butylacetat	0,409	2,21	4,8	32,84	32,40
3	Äthylacetat	0,493	2,76	4,25	34,20	32,80
4	n-Butanol	0,754	4,34	3,1	37,99	36,40
5	n-Propanol	0,791	4,50	3,0	38,41	37,00
6	Methanol	0,850	4,83	2,7	39,78	37,03
7	95,5% M Benzol + 4,5% M Methanol	0,233	1,64	6,2	30,05	30,87
8	89,5% 10,5%	0,489	2,56	4,8	32,85	33,25
9	84,0% 16,0%	0,589	2,97	4,0	34,90	34,30
10	77,5% 22,5%	0,669	3,70	3,6	36,63	36,14
11	35,3% 64,7%	0,822	4,63	2,9	38,84	36,92
12	14,0% 86,0%	0,840	4,75	2,65	39,78	37,04
13	n-Butanol 20 °C	0,754	4,34	—	—	—
14	30 °C	0,743	4,26	—	—	—
15	40 °C	0,730	4,10	—	—	—
16	50 °C	0,718	4,01	—	—	—
17	60 °C	0,705	3,75	—	—	—
18	70 °C	0,687	3,60	—	—	—
19	80 °C	0,669	3,31	—	—	—
20	90 °C	0,649	3,32	—	—	—
21	100 °C	0,624	3,20	—	—	—
22	Äthylacetat 20 °C	0,493	2,53	—	—	—
23	30 °C	0,483	2,55	—	—	—
24	40 °C	0,468	2,26	—	—	—
25	50 °C	0,457	1,95	—	—	—
26	60 °C	0,445	2,00	—	—	—
27	70 °C	0,431	1,79	—	—	—
28	80 °C	0,421	1,77	—	—	—
29	90 °C	0,409	1,60	—	—	—

n-Propanol und 0,92 in Methanol. Der Förstersche kritische Abstand R_0 hängt von der Quantenausbeute η_D^0 der Donorfluoreszenz, vom Brechungsindex n des Lösungsmittels, vom Orientierungsfaktor κ und vom Überlappungsintegral $I\tilde{\nu}$ ab und kann nach Formel [10, 11]:

$$R_0^6 = \frac{9000 (\ln 10) \langle \kappa^2 \rangle \eta_D^0}{128 \pi^5 N} \cdot \frac{I\tilde{\nu}}{n^4} \quad (1)$$

mit

$$I\tilde{\nu} = \int_0^\infty \frac{f_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu} \quad (2)$$

berechnet werden. Dabei ist $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl, $\varepsilon_A(\tilde{\nu})$ der molare dekadische Extinktionskoeffizient des Akzeptors, $f_D(\tilde{\nu})$ die spektrale Verteilung der Fluoreszenz (in Quanten ausgedrückt und auf einer Wellenzahlskala zu 1 normiert) und N die Avogadro-Zahl. Der Mittelwert des Orientierungsfaktors $\langle \kappa^2 \rangle$ für flüssige Lösungen beträgt 2/3.

Vom Lösungsmittel hängt praktisch nur die Größe $I\tilde{\nu}/n^4$ ab. Die Spektrenverschiebung dagegen ist eine Funktion der Orientierungspolarisation des Lösungsmittels [12] mit der DK ε

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

Die errechneten Werte $f(\varepsilon, n)$ für die angewandten Lösungsmittel [1, 2] sowie die experimentell bestimmten $I\tilde{\nu}/n^4$ -Werte sind in Tab. 1 zusammen-

gestellt. Man erkennt einen linearen Zusammenhang zwischen $(I\tilde{\nu}/n^4)^{1/2}$ und $f(\varepsilon, n)$ (siehe Abbildung 5).

3.2. Fluoreszenzlöschung von p-Terphenyl durch 4-Aminobenzophenon in verschiedenen Lösungsmitteln

Eine quantitative Theorie der Fluoreszenzlöschung durch Substanzen, die bei niedrigen Wellenzahlen absorbieren, wurde von Förster [13], Galanin [14], Jablonski [15], Bojarski [16, 17], Kawski u. Mitarb. [3, 18, 19] angegeben. Zwecks besserer physikalischer Beschreibung des strahlungslosen Energieübertragungsprozesses in einer Lösung wurden die Konzentrationsschwankungen der Akzeptor-Moleküle in der Umgebung des angeregten Donor-Moleküls gemäß dem Schalenmodell berücksichtigt, nach dem sich beim Grenzübergang $\Delta R \rightarrow 0$, $z \rightarrow \infty$ (ΔR Dicke und z Anzahl der Schalen) die Förstersche Gleichung ergibt [18, 19].

Bei Vernachlässigung der Rückübertragung im Schalenmodell gilt im Grenzfall für die Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute folgende Gleichung [19]:

$$\frac{\eta_D}{\eta_D^0} = e^{-v_s} \int_0^1 \exp\left(\frac{v_s}{\beta^3} u\right) dx, \quad (4)$$

mit

$$u = \int_0^{\beta^3} (x)^{1/y^2} dy \quad \text{und} \quad \beta = R_s/R_{0F} = 2,3,$$

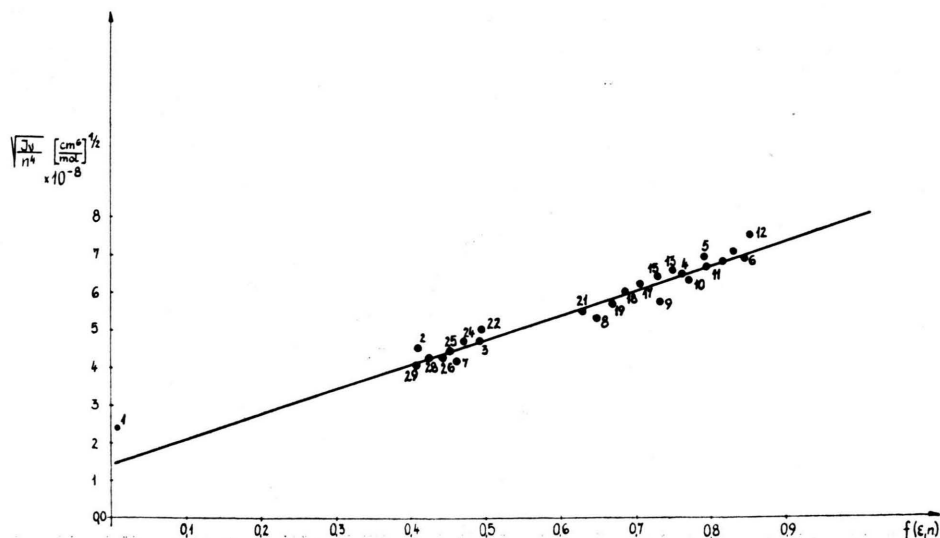


Abb. 5. $(I\tilde{\nu}/n^4)^{1/2}$ Abhängigkeit von der Orientierungsfunktion $f(\varepsilon, n)$.

ν_s bedeutet hier die mittlere Molekülzahl in der Kugel R_s .

Mit der Skalentransformation

$$\nu_{0F} = 1,184 \nu_s / \beta^3 \quad (5)$$

erhält man den Verlauf in Abhängigkeit von der Molekülzahl in der Förster-Kugel.

Die gemessenen relativen Donor-Ausbeuten η_D/η_D^0 für pT sind in Abb. 6–8 in Abhängigkeit von der Akzeptorkonzentration als Funktion von C_A/C_A^H , wobei C_A^H die Halbwertskonzentration ist, dargestellt. Die experimentell bestimmten C_A^H -Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Damit haben wir eine normierte Darstellung aller Meßpunkte. Zum Vergleich mit der Theorie wurde durch die gesamte Punktschar die theoretische Kurve nach (4) dargestellt (siehe [20]). Aus den Abbildungen ist zu sehen, daß eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und den berechneten Werten existiert.

Zum Vergleich sind in der Tab. 1 die kritischen Abstände R_{0F} (Gl. (5)) und die R_0 Werte, berechnet aus der Spektrenüberlappung (Gln. (1) und (2)), angegeben. Fast in allen Fällen ist $R_{0F} > R_0$. Die kleine Differenz ist durch den Diffusionseffekt in

wenig viskosen Lösungen verursacht (siehe auch [3, 20, 21]).

3.3. Zusammenhang zwischen η_D^0/η_D und $I\bar{\nu}/n^4$

Die Quantenausbeute des Energietransports kann definiert werden durch *

$$\eta^T = \frac{\mu_{D \rightarrow A}}{\mu_{D \rightarrow A} + 1/\tau_D^0}, \quad (6)$$

mit

$$\mu_{D \rightarrow A} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6. \quad (7)$$

Hier ist τ_D die tatsächliche mittlere Lebensdauer des angeregten Donor-Moleküls in Abwesenheit eines Akzeptors. Sie hängt mit der natürlichen Lebensdauer des angeregten Donor-Moleküls τ_D^0 und der Quantenausbeute η_D^0 der Donorfluoreszenz (ohne Energieübergang) zusammen:

$$\tau_D = \eta_D^0 \tau_D^0. \quad (8)$$

Bei vollständigem Übergang η^T ergibt sich zu

$$\eta^T = 1 - \eta_D/\eta_D^0, \quad (9)$$

wobei η_D/η_D^0 nach (4) bestimmt wird.

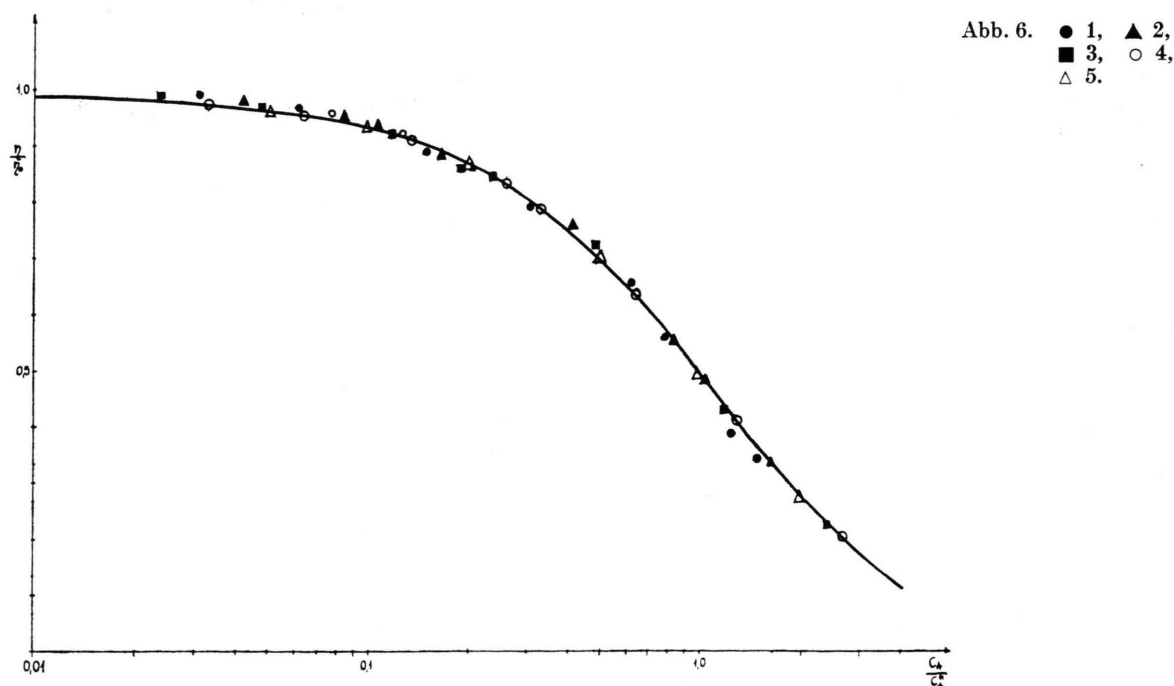


Abb. 6. ● 1, ▲ 2, ■ 3, ○ 4, △ 5.

* Wenn angenommen werden kann, daß $\eta_D^0 = 1$ ist. Für pT in verschiedenen Lösungsmitteln die Gl. (6) ist annähernd erfüllt.

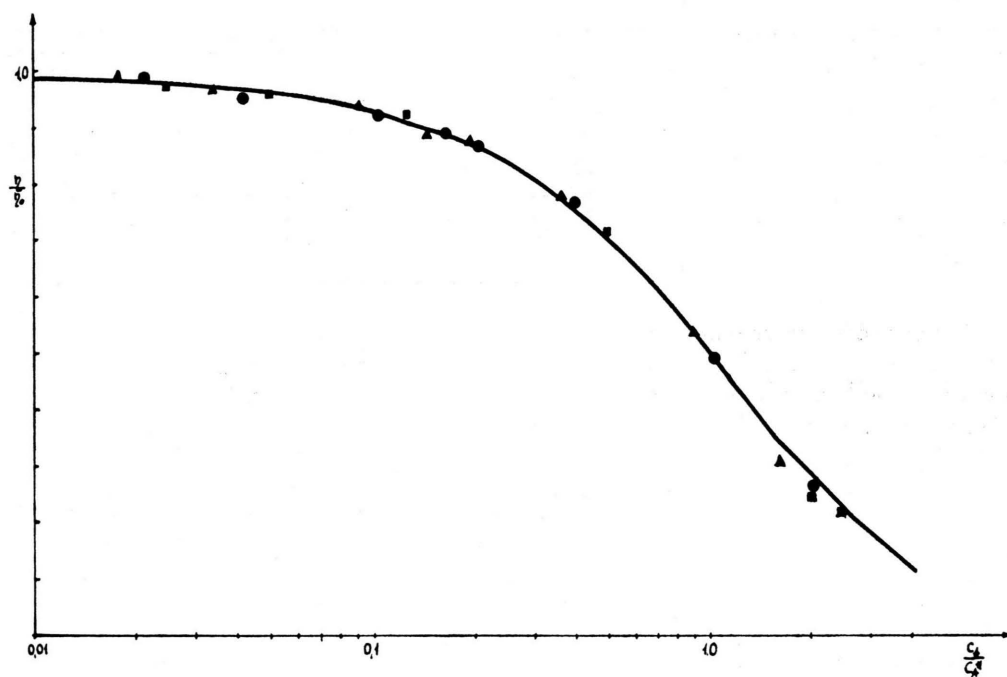


Abb. 7. ▲ 7, ● 8, ■ 9.

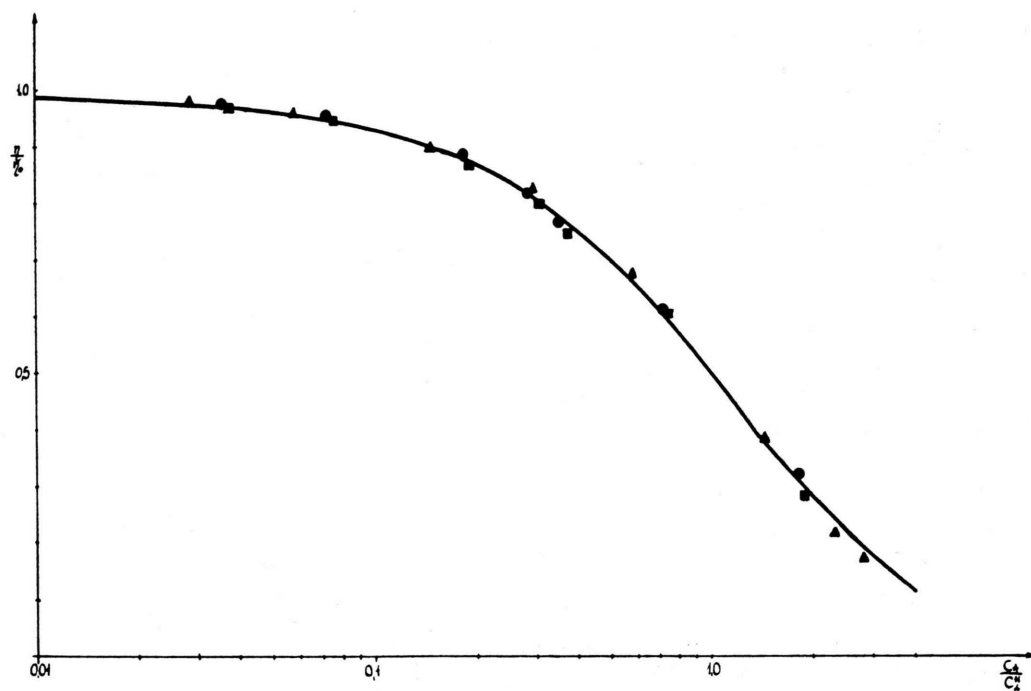


Abb. 8. ▲ 10, ● 11, ■ 12.

Abb. 6—8. Löschung der Donorfluoreszenz η_D/η_D^0 für das System p-Terphenyl + 4-Aminobenzophenon in Lösungsmitteln mit verschiedener Dielektrizitätskonstante. Die Lösungsmittel-Bezeichnung nach Tabelle 1.

Der Vergleich von (6) und (9), bei Benutzung der Gln. (7), (8) und (1), ergibt

$$\frac{\eta_D^0}{\eta_D} - 1 = \frac{K}{R^6} \cdot \frac{I\tilde{\nu}}{n^4}, \quad (10)$$

wobei

$$K = \frac{9000 (\ln 10) \langle \kappa^2 \rangle}{128 \pi^5 N}$$

eine Konstante ist.

Die Abb. 9 und 10 zeigen die experimentell bestimmten relativen Fluoreszenzquantenausbeuten $\eta_D^0/\eta_D - 1$ als Funktion der experimentellen $I\tilde{\nu}/n^4$. Werte für verschiedene Konzentrationen in ver-

Tabelle 2

C_A [M/l]	R_r [Å]	R_g [Å]
2×10^{-4}	63,41	63,41
5×10^{-4}	53,41	52,23
10^{-3}	46,30	46,41
2×10^{-3}	40,94	41,14
3×10^{-3}	37,03	37,21
4×10^{-3}	35,13	35,40
5×10^{-3}	33,53	34,11

schiedenen Lösungsmitteln (Abb. 9) und in Lösungsmittelgemischen (Abbildung 10). Aus den Abbildungen ist zu ersehen, daß bei festgelegten Akzeptor-Konzentrationen in verschiedenen Lö-

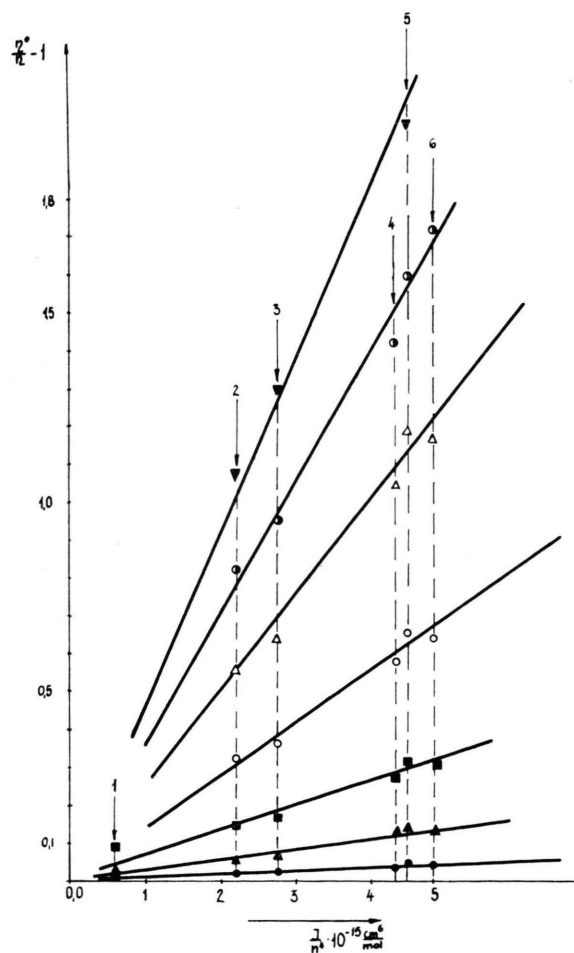


Abb. 9. ● 2×10^{-4} M, ▲ 5×10^{-4} M, ■ 10^{-3} M, ○ 2×10^{-3} M, △ 3×10^{-3} M, ● 4×10^{-3} M, ▼ 5×10^{-3} M.

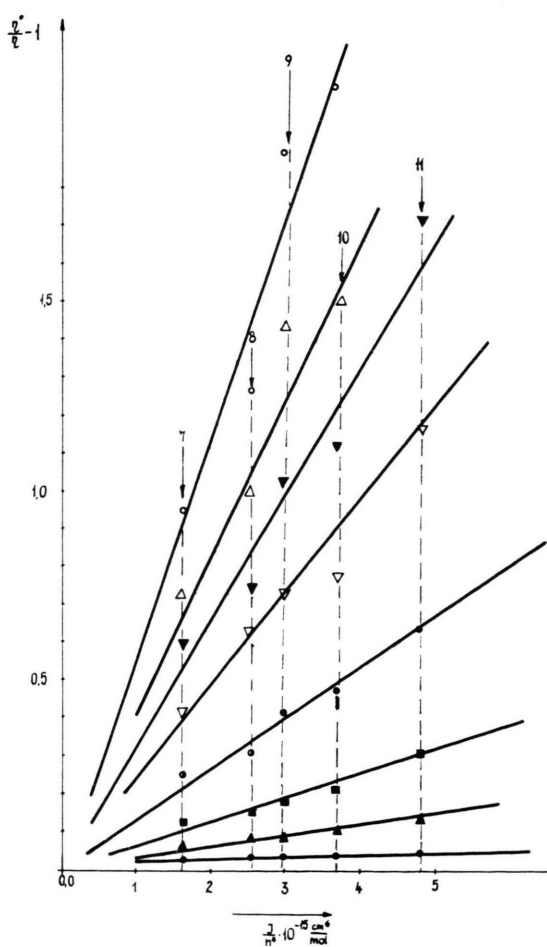


Abb. 10. ● 2×10^{-4} M, ▲ 5×10^{-4} M, ■ 10^{-3} M, ○ 2×10^{-3} M, △ 3×10^{-3} M, ● 4×10^{-3} M, ▼ 5×10^{-3} M, ○ 6×10^{-3} M.

Abb. 9 und 10. $\eta_D^0/\eta_D - 1$ Abhängigkeit von dem Spektrenüberlappungsintegral $I\tilde{\nu}/n^4$ für das System p-Terphenyl + 4-Aminobenzophenon bei bestimmten Akzeptorkonzentrationen in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Lösungsmittel-Bezeichnungen nach Tab. 1 wurden durch die Pfeile markiert.

sungsmitteln die Beziehung (10) durch eine Gerade approximiert werden kann.

Aus den Neigungen der Geraden kann der mittlere Abstand R , der einer gewissen Konzentration entspricht, zwischen Donor und Akzeptormolekülen

gefunden werden. Die Tab. 2 enthält die mittleren Abstände R zwischen pT und 4ABP-Molekülen in reinen Lösungsmitteln (R_r) sowie in Gemischen (R_g). Die Übereinstimmung zwischen R_r und R_g ist gut.

- [1] I. Gryczyński u. A. Kowski, Z. Naturforsch. **30a**, 287 (1975).
- [2] A. Kowski u. J. Kukielski, Z. Naturforsch. **25a**, 1380 (1970).
- [3] A. Kowski, J. Kamiński u. E. Kuteń, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **4**, 609 (1971).
- [4] C. A. Parker u. W. T. Röss, Analyst. **85**, 857 (1960).
- [5] C. A. Parker, Photoluminescence of Solutions, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam 1968.
- [6] J. B. Berlman, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Second Edition, Acad. Press, New York-London 1971.
- [7] A. Jabłoński, Compt. Rend. Soc. Polon. Physique **7**, 1 (1926).
- [8] A. Budó u. J. Ketskeméty, J. Chem. Phys. **25**, 595 (1956); Acta Phys. Hung. **7**, 207 (1957).
- [9] J. Dombi, Acta Phys. Hung. **25**, 287 (1968).
- [10] Th. Förster, Disc. Faraday Soc. **27**, 7 (1959).
- [11] Th. Förster, Z. Elektrochem. **64**, 157 (1960).
- [12] A. Kowski, Acta Phys. Polon. **25**, 285 (1964).
- [13] Th. Förster, Z. Naturforsch. **4a**, 321 (1949).
- [14] M. D. Galanin, J. Expt. Theor. Fiz. USSR **28**, 485 (1955).
- [15] A. Jabłoński, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astr. Phys. **5**, 513 (1957); **6**, 663 (1958).
- [16] C. Bojarski, Acta Phys. Polon. **19**, 631 (1960); **30**, 169 (1966).
- [17] C. Bojarski u. J. Domsta, Z. Naturforsch. **25a**, 1760 (1970); Acta Phys. Hung. **30**, 145 (1971).
- [18] A. Kowski u. J. Kamiński, Z. Naturforsch. **29a**, 452 (1974).
- [19] J. Kamiński u. A. Kowski, Z. Naturforsch. **32a**, 140 (1977).
- [20] A. Kowski u. M. Stoń, Z. Naturforsch. **30a**, 1611 (1975).
- [21] J. Bendig u. D. Kreysig, Z. Naturforsch. **33a**, 78 (1978).