

Energieübertragung zwischen gleich- und ungleichartigen Molekülen in Lösung.

IV. Fluoreszenzlösung 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 $I\tilde{v}/n^4$ ($I\tilde{v}$ 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 $I\tilde{v}/n^4$ the intermolecular distance R for a given acceptor concentration in different and also mixed solvents were determined.

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Fluoreszenzlösung 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 Fluoreszenzlösung 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 Jabłonski [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 $I\tilde{v}$ 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



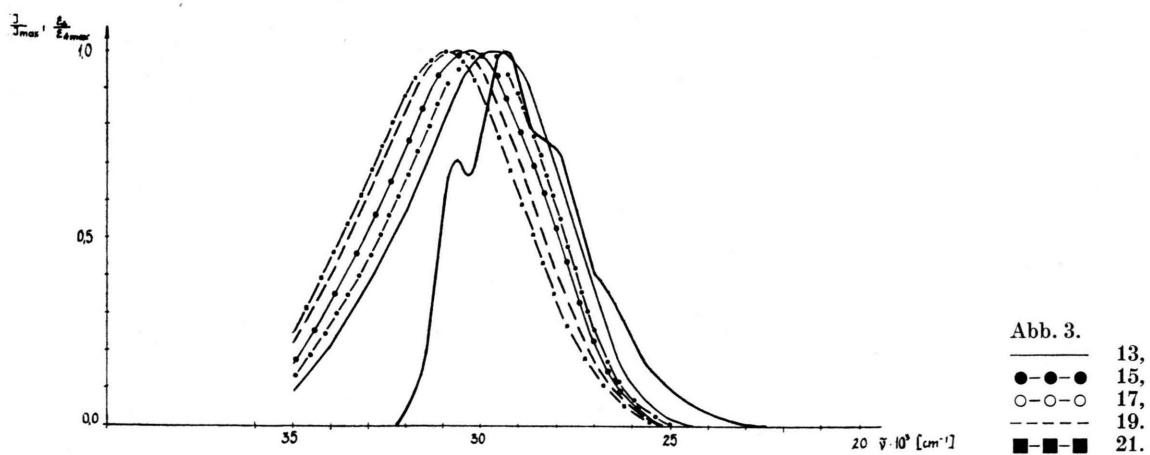
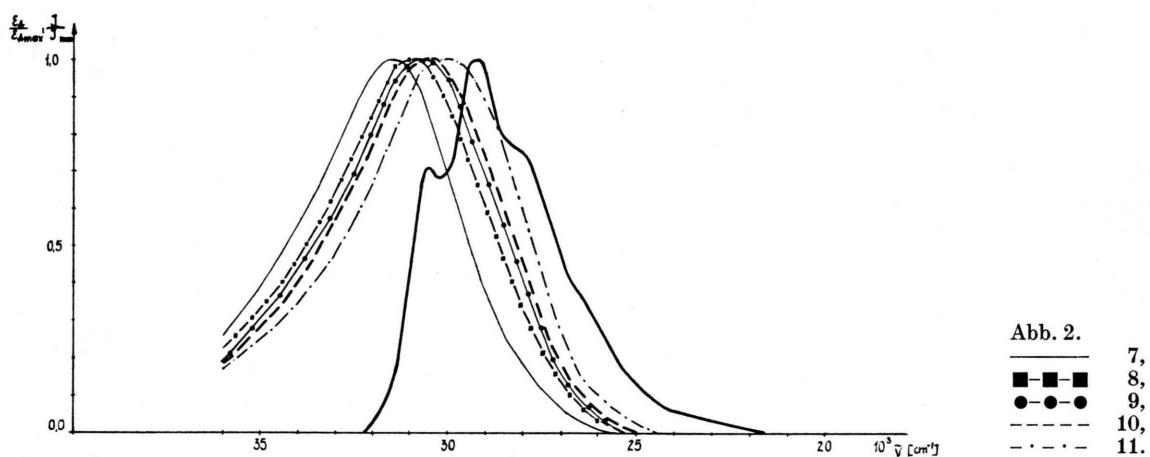
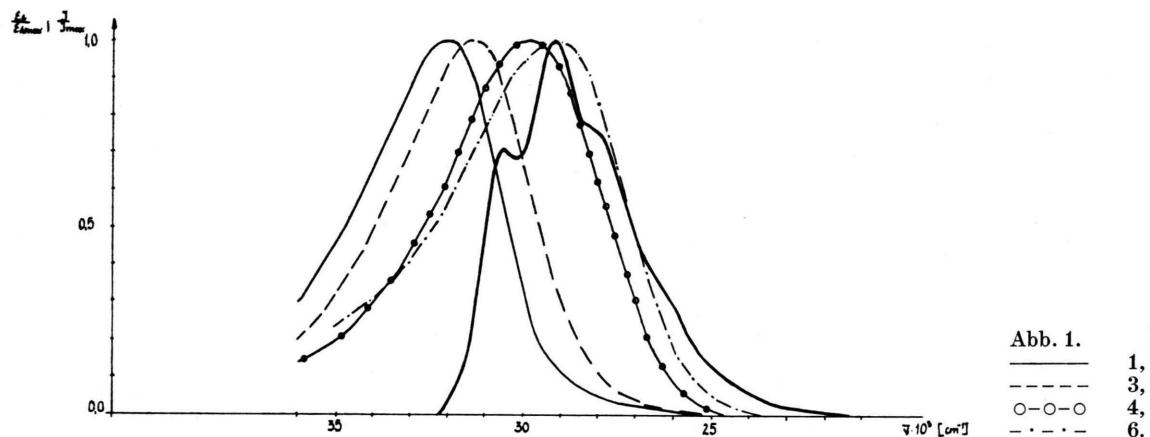
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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.

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.



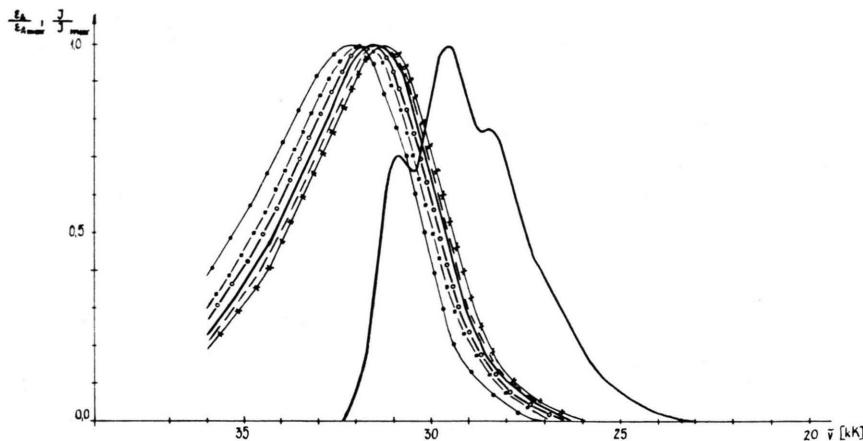


Abb. 4.
 ×—×—× 22,
 ---- 23,
 — 24,
 ○—○—○ 26,
 ■—■—■ 28,
 ●—●—● 29.

in Benzol-Methanol-Gemischen (Abb. 2) bei Zimmertemperatur 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 Absorptionspektrums 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 Äthylenchlorid, 0,94 in n-Butanol, 0,93 in

Tabelle 1.

Nr.	Lösungsmittel	$f(\varepsilon, n)$ Gl. (3)	$(I\bar{v}/n^4) \cdot 10^{15}$ [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
9	84,0%	16,0%	0,589	2,97	4,0	34,90
10	77,5%	22,5%	0,669	3,70	3,6	36,63
11	35,3%	64,7%	0,822	4,63	2,9	38,84
12	14,0%	86,0%	0,840	4,75	2,65	39,78
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 α und vom Überlappungsintegral $I\tilde{\nu}$ ab und kann nach Formel [10, 11]:

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

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 $\langle \alpha^2 \rangle$ 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

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

Die errechneten Werte $f(\epsilon, n)$ 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 $f(\epsilon, n)$ (siehe Abbildung 5).

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

Eine quantitative Theorie der Fluoreszenzlösung durch Substanzen, die bei niedrigen Wellenzahlen absorbieren, wurde von Förster [13], Galanin [14], Jabłonski [15], Bojarski [16, 17], Kawski u. Mitarb. [3, 18, 19] angegeben. Zwecks besserer physikalischer Beschreibung des strahlunglosen 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]:

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

mit

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

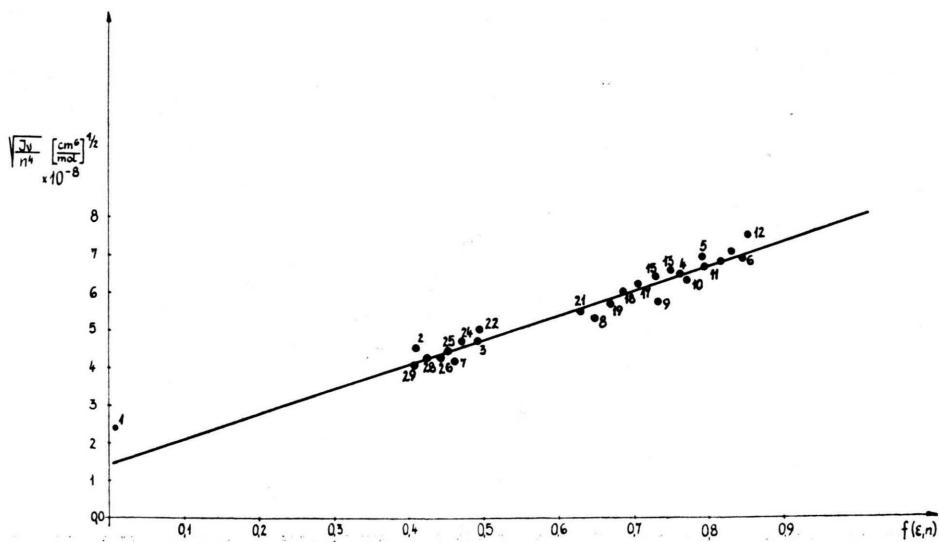


Abb. 5. $(I\tilde{\nu}/n^4)^{1/2}$ Abhängigkeit von der Orientierungsfunktion $f(\epsilon, n)$.

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 erkennen, 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:

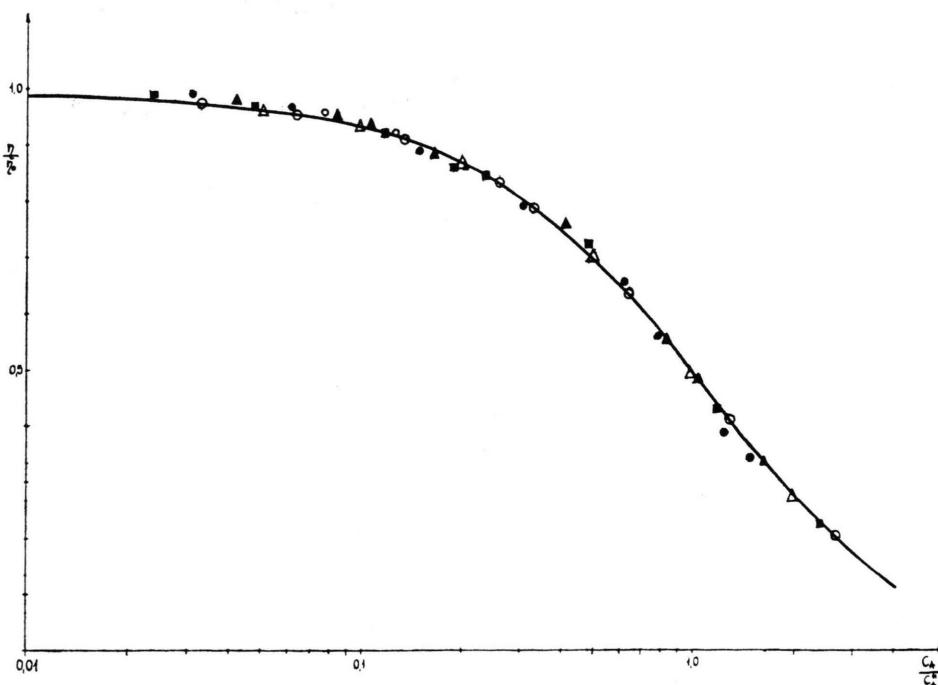
$$\tau_D = \eta_D^0 \tau_D^0. \quad (8)$$

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 annährend erfüllt.

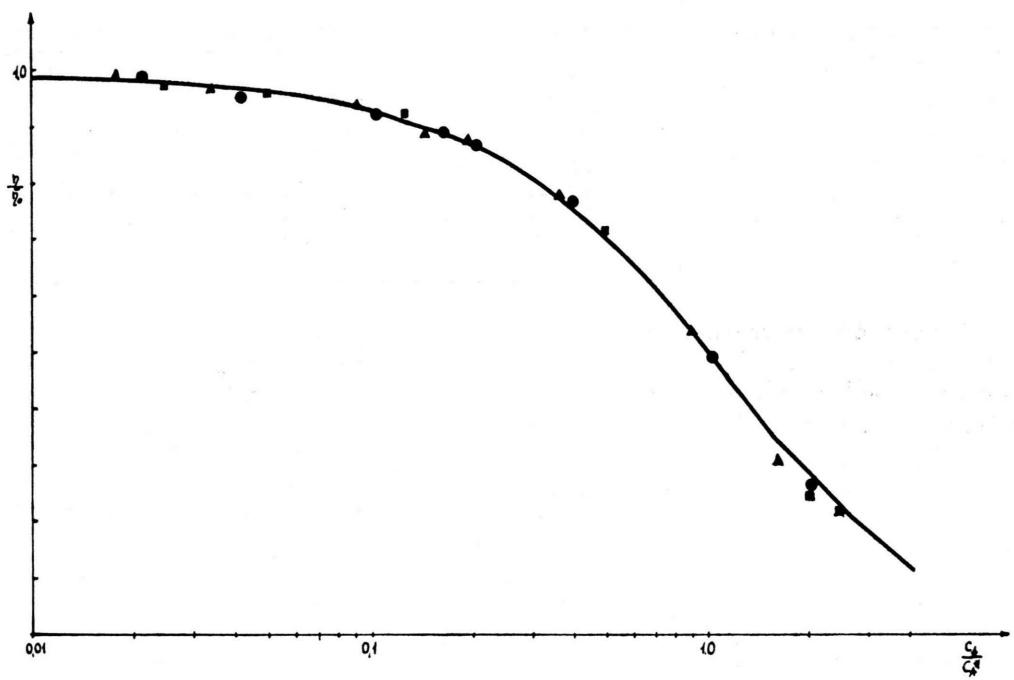


Abb. 7. ▲ 7, ● 8, ■ 9.

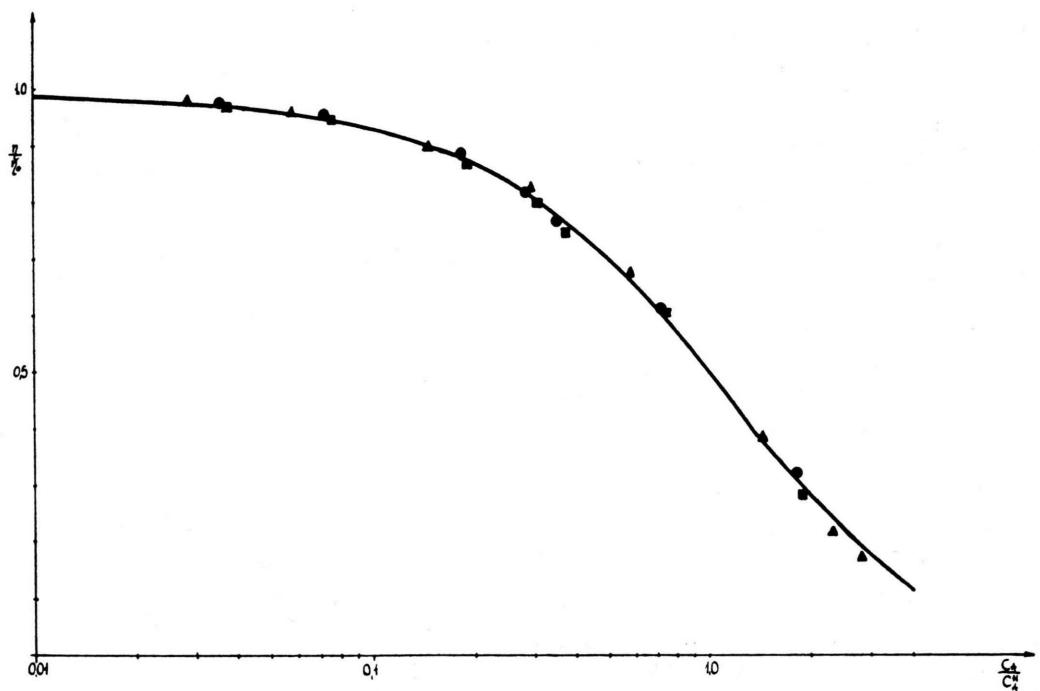


Abb. 8. ▲ 10, ● 11, ■ 12.

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

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

wobei

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

eine Konstante ist.

Die Abb. 9 und 10 zeigen die experimentell bestimmten relativen Fluoreszenzquantenausbeuten $\eta_D^0/\eta_D - 1$ als Funktion der experimentellen $I\tilde{v}/n^4$ -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-

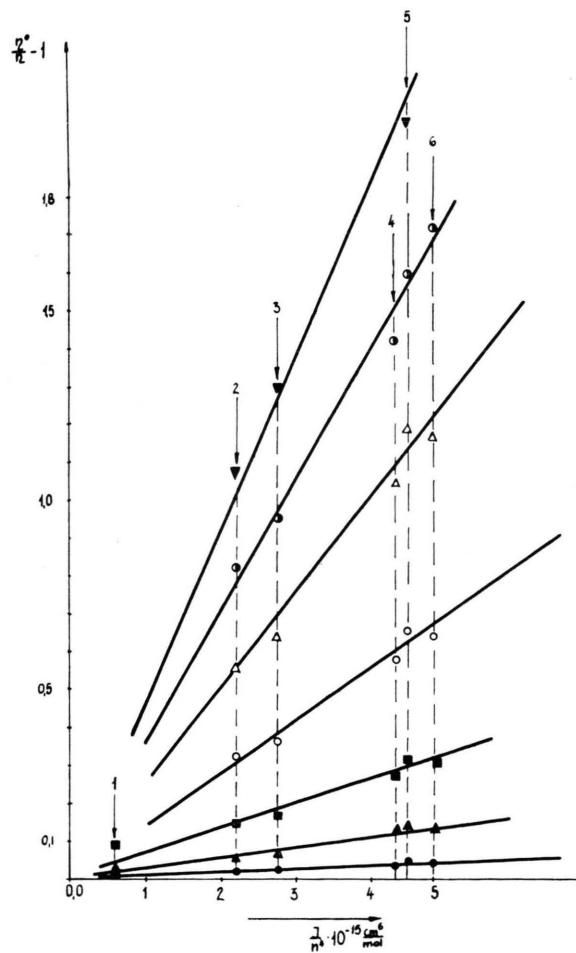


Abb. 9. ● 2×10^{-4} M, ▲ 5×10^{-4} M, ■ 10^{-3} M,
○ 2×10^{-3} M, △ 3×10^{-3} M, ○ 4×10^{-3} M,
▼ 5×10^{-3} M.

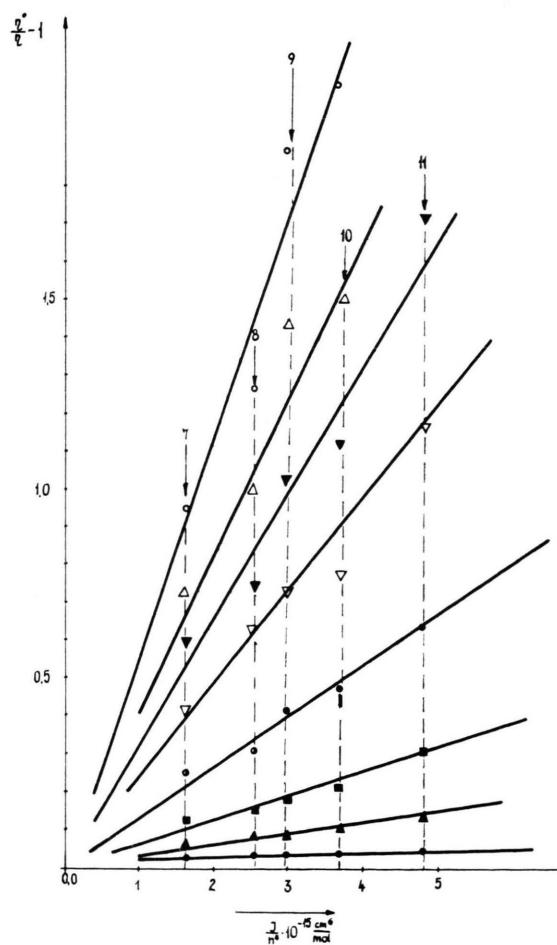


Abb. 10. ● 2×10^{-4} M, ▲ 5×10^{-4} M, ■ 10^{-3} M,
○ 2×10^{-3} M, ▽ 3×10^{-3} M, ▼ 4×10^{-3} M,
△ 5×10^{-3} M, ○ 6×10^{-3} M.

Abb. 9 und 10. $\eta_D^0/\eta_D - 1$ Abhängigkeit von dem Spektrenüberlappungsintegral $I\tilde{v}/n^4$ für das System p-Terphenyl + 4-Aminobenzophenon bei bestimmten Akzeptorkonzentrationen in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Lösungsmittelbezeichnungen 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. Kawski, Z. Naturforsch. **30a**, 287 (1975).
- [2] A. Kawski u. J. Kukielski, Z. Naturforsch. **25a**, 1380 (1970).
- [3] A. Kawski, J. Kamiński u. E. Kuteń, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **4**, 609 (1971).
- [4] C. A. Parker u. W. T. Ress, 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 Adition, 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. Kawski, 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. Kawski u. J. Kamiński, Z. Naturforsch. **29a**, 452 (1974).
- [19] J. Kamiński u. A. Kawski, Z. Naturforsch. **32a**, 140 (1977).
- [20] A. Kawski u. M. Stoń, Z. Naturforsch. **30a**, 1611 (1975).
- [21] J. Bendig u. D. Kreysig, Z. Naturforsch. **33a**, 78 (1978).