

Einfluß der nematischen Ordnung auf die Fluoreszenz von Perylen und 4-Dimethyl-amino-4'-nitrostilben *

Gunter Ullrich

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

Z. Naturforsch. **34a**, 799–803 (1979); eingegangen am 7. Mai 1979

Herrn Prof. Dr. A. Schmollen zum 65. Geburtstag gewidmet

Influence of the nematic order on the fluorescence of perylene and 4-dimethyl-amino-4'-nitrostilbene

The temperature dependence of absorption, emission and fluorescence-decay in EBBA has been investigated. The total absorption power $\mu = \mu_{\parallel} + 2 \cdot \mu_{\perp}$ was found to be constant over the whole investigated temperature range. For perylene a decrease of the quantum-efficiency with growing temperature was observed, but not for 4-dimethyl-amino-4'-nitrostilbene (DMANS). In the binary system an energy transfer via dipol-dipol interaction was observed. In the ordered phase energy-transfer distances about 30 Å and less were computed.

In Flüssigkeiten nehmen manche Gastmoleküle teil an der Ordnung der Lösungsmittelmoleküle (Gast-Wirt-Effekt) [1]. Die so entstehende Ausrichtung der Gastmoleküle wurde mehrfach zur Richtungsbestimmung von Übergangsmomenten in diesen Molekülen benutzt, z. B. von Sackmann [2], Wezel und Richtol [3] oder Baur et al. [4].

Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit von Absorptions- und Fluoreszenzübergängen scheinen nur Baur et al. durchgeführt zu haben. Entsprechende Abklingzeitmessungen wurden bislang anscheinend noch nicht durchgeführt. Im folgenden wird neben spektroskopischen Messungen an Perylen und 4-Dimethyl-amino-4'-nitrostilben (DMANS) in N-(p-Äthoxy-benzyliden)-p-n-butylanilin (EBBA) auch über die Temperaturabhängigkeit der zugehörigen Abklingzeiten berichtet. Neben den einkomponentigen Systemen richtete sich das Interesse auch auf den Einfluß der Ordnung auf die Energieübertragung in der Mischlösung beider Fluoreszenzpartner.

Meßmethode und Auswertung

Die Untersuchungen wurden an dünnen flüssig-kristallinen Proben zwischen Glasplatten in einem Abstand von etwa 20 µm durchgeführt; zur Ausrichtung wurde die Reibtechnik [5] benutzt.

* Teil der Dissertation (D 26) Universität Gießen.

Sonderdruckanforderungen an G. Ullrich, Physikalisches Institut der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, D-6300 Gießen.

0340-4811 / 79 / 0700-0799 \$ 01.00/0

Nachdem festgestellt worden war, daß die spektrale Verteilung der Absorption der zugesetzten Kohlenwasserstoffe keine merkliche Änderung mit der Temperatur im interessierenden Bereich aufwies, wurde der Temperaturverlauf der Intensität bei fester Wellenlänge in einem Spektralphotometer bei gleitender Temperatur registriert. Entsprechend wurden auch die Fluoreszenzintensitäten von der Rückseite aus (in Durchlicht) gemessen. Dabei wurde unpolarisiert mit passend ausgefiltertem Licht einer Hg-Höchstdrucklampe angeregt. Von einer Korrektur der spektralen Empfindlichkeitsverteilung wurde abgesehen. Die Abhängigkeit des Monochromators von der Polarisationsrichtung des Lichtes wurde folgendermaßen berücksichtigt:

Im isotropen Zustand erwartet man wegen der Gleichheit des Absorptionsvermögens parallel und senkrecht zur Reibrichtung ($\mu_{\parallel}, \mu_{\perp}$) auch gleiche Fluoreszenzintensitäten J_{\parallel}^i und J_{\perp}^i . Auftretende Unterschiede sind der Apparaturpolarisation zuzuschreiben. Die in den Abbildungen wiedergegebenen senkrechten Komponenten J_{\perp} wurden auf Gleichheit mit J_{\parallel} im isotropen Zustand normiert, also:

$$J_{\parallel} = J_{\parallel \text{gem}}; \quad J_{\perp} = J_{\text{gem}} \cdot (J_{\parallel \text{gem}} / J_{\perp \text{gem}})$$

(J_{gem} = gemessene Intensität).

Das Abklingverhalten wurde nach der Einphotonenzählmethode bestimmt (siehe Heidersdorf [6] und Ganz [7]). Bei den vorliegenden Messungen wurden die Monochromatoren durch Filter ersetzt; die Probe befand sich in einem heizbaren Kupferblock.

Das Abklingverhalten wurde mittels geeigneter Rechenprogramme am hiesigen Hochschulrechenzentrum ausgewertet. Mit Fortranprogrammen für



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 digitalized 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.

einfach oder doppelt exponentielles Abklingen wurde versucht, die Meßwerte anzupassen. Dabei wurde der angenommene zeitliche Verlauf des Abklingens mit der Blitzanregung (Halbwertsbreite $\approx 1,6$ ns) gefaltet und die Abklingkonstante τ bestimmt. Bei dem Mischsystem Perylen/DMANS gelingt eine solche einfache Darstellung nur schlecht. Hier wurde ein Programm entwickelt, das einem Abklingen gemäß $\exp(-t/\tau - 2\gamma \sqrt{t/\tau})$ entspricht, wie es von der Theorie der Energieübertragung gefordert wird. In diesem „Förster-Programm“ sind τ und γ die anzupassenden Parameter.

Meßergebnisse

Abbildung 1 zeigt den Temperaturverlauf der Absorptionskomponenten parallel (μ_{\parallel}) und senkrecht (μ_{\perp}) zur Reibrichtung für Perylen und DMANS in EBBA, die aus der entsprechenden Transmission T errechnet wurden ($|\ln T| \sim \mu$).

Im nematischen Zustand gilt für beide Substanzen $\mu_{\parallel} > \mu_{\perp}$. Neben μ_{\parallel} und μ_{\perp} ist noch $\mu/3$ als Repräsentant des Gesamtabsorptionsvermögens $\mu = \mu_{\parallel} + 2\mu_{\perp}$ eingezeichnet. Den Temperaturverlauf der Fluoreszenzintensitäten zeigt Abb. 2 [a) Perylen, b) DMANS]. In Parallele zur Gesamtabsorption wird als Maß der Gesamtfluoreszenz der Ausdruck

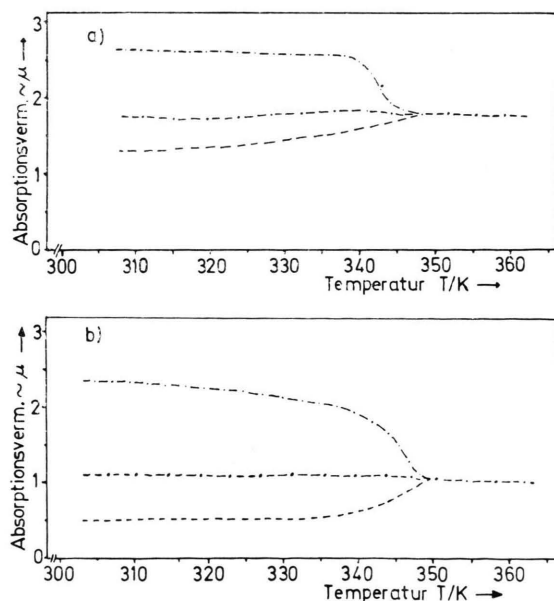


Abb. 1. Absorptionsvermögen von a) $1 \cdot 10^{-3}$ mol Perylen/mol EBBA bei 447 nm; b) $5 \cdot 10^{-4}$ mol DMANS/mol EBBA bei 443 nm; --- parallel; --- senkrecht; --- $\mu/3$.

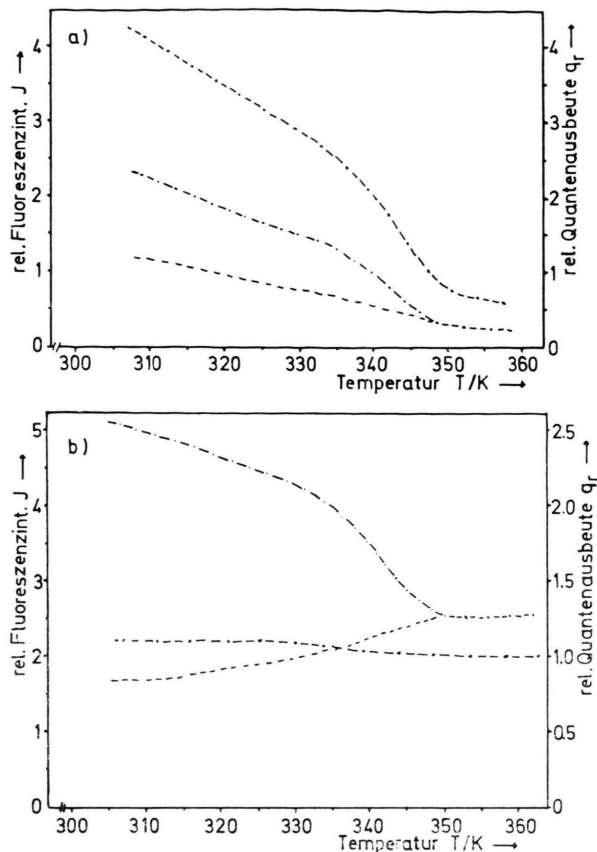


Abb. 2. Fluoreszenzemission von a) $1 \cdot 10^{-3}$ mol Perylen/mol EBBA bei 480 nm; b) $5 \cdot 10^{-4}$ mol DMANS/mol EBBA bei 574 nm; --- parallel; --- senkrecht; --- q_r .

$J = J_{\parallel} + 2J_{\perp}$ gebildet und seine relativen Werte $q_r = J/J_0$ (J_0 = Wert am Umwandlungspunkt) aufgetragen. In der Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten beobachtet man bei Perylen kurz vor

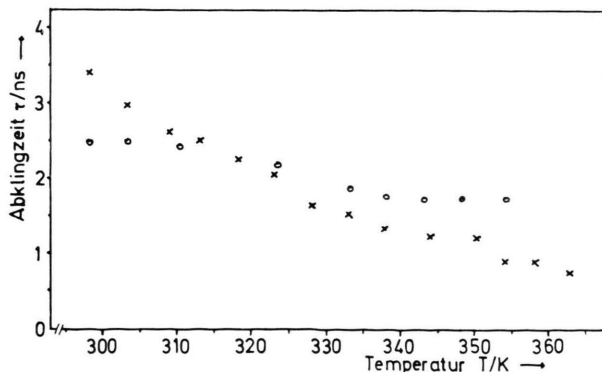


Abb. 3. Abklingzeiten von a) $5 \cdot 10^{-4}$ mol Perylen/mol EBBA ($\times \times \times$) bei 454 nm; b) $5 \cdot 10^{-4}$ mol DMANS/mol EBBA ($\circ \circ \circ$) bei 574 nm.

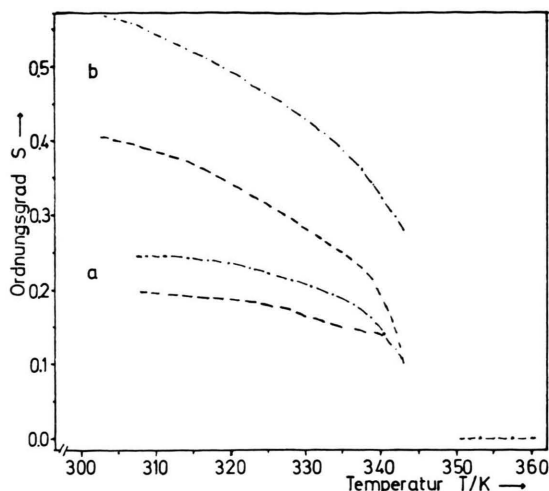


Abb. 4. Ordnungsgrad von a) $1 \cdot 10^{-3}$ mol Perylen/mol EBBA; b) $5 \cdot 10^{-4}$ mol DMANS/mol EBBA; -·-·- berechnet aus der Absorption; ---- berechnet aus der Fluoreszenz.

dem Phasenübergang ein Plateau und beim Umwandlungspunkt einen Sprung zu niedrigeren Werten, während die Abklingzeiten des DMANS nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigen (Abbildung 3). Der Ordnungsgrad S , errechnet aus der Absorption bzw. Emission, ist in Abb. 4 dargestellt. Für ihn gilt bekannterweise [8]

$$S = (f_{\parallel} - f_{\perp}) / (f_{\parallel} + 2f)(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha),$$

wobei f_{\parallel} und f_{\perp} die Oszillatorenstärken parallel bzw. senkrecht zur Vorzugsrichtung (Reibrichtung) sind, und α der Winkel zwischen langer Molekülachse und der Richtung des Übergangsmomentes ist. Im Falle von Perylen und DMANS ist z.B. aus elektrochromen Messungen [9] bekannt, daß $\alpha = 0$ ist. Als Maß für die Oszillatorenstärke der Absorption wurde μ_{\parallel} und μ_{\perp} gewählt, für die der Emission J_{\parallel} und J_{\perp} .

Diskussion

Aus der Konstanz der Gesamtabsorption über den nematischen als auch den isotropen Zustand sieht man, daß Streueffekte keine Rolle spielen. So kann die bei Perylen im Gegensatz zu DMANS auftretende Abnahme der Fluoreszenzintensität nur als eine Löschung interpretiert werden. q_r beschreibt infolgedessen hauptsächlich den Verlauf der Quantenausbeute und kann als relative Quantenausbeute aufgefaßt werden. Im wesentlichen wird diese

Interpretation durch die weitgehend parallel verlaufende Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten bestätigt.

Der Ordnungsgrad bei Perylen ist entsprechend dem kleineren Verhältnis von Längs- zu Querachse geringer als der bei DMANS. Daneben fällt auf, daß der Ordnungsgrad, bestimmt aus der Fluoreszenz, niedriger ist als der aus der Absorption, was auch schon von Baur et al. beobachtet wurde, die als Erklärungsmöglichkeit eine gegenüber dem Grundzustand geänderte Wechselwirkung der angeregten Moleküle mit ihrer Umgebung anführen und damit eine Verringerung der Orientierung.

Das binäre System Perylen/DMANS in EBBA

a) Ergebnisse

Im Fluoreszenzspektrum bei 303 K (Abb. 6) fallen im Emissionsgebiet des Perylens die parallele und senkrechte Komponente zusammen, während nach der Transmission (Abb. 5) zwei verschiedene

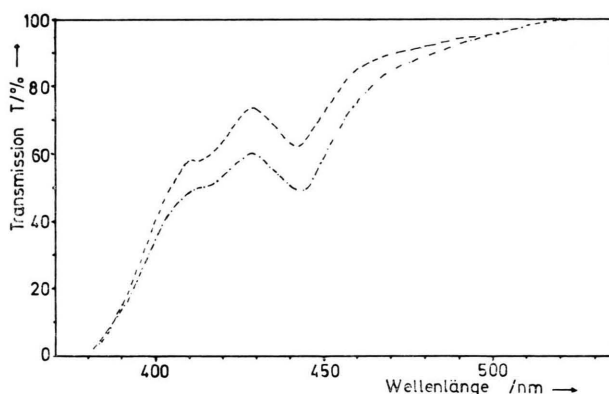


Abb. 5. Transmissionsspektrum $1 \cdot 10^{-3}$ mol Perylen/ $5 \cdot 10^{-4}$ mol DMANS/mol EBBA, bei 308 K; -·-·- parallel; --- senkrecht.

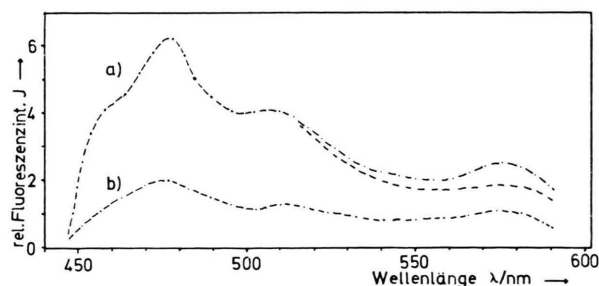


Abb. 6. Fluoreszenzspektrum von $1 \cdot 10^{-3}$ mol Perylen/ $5 \cdot 10^{-4}$ mol DMANS/mol EBBA, a) bei 303 K; b) 358 K; -·-·- parallel; --- senkrecht; - - - isotrop.

Intensitäten zu erwarten sind, wie sie auch im langwelligen Teil (DMANS-Emission) auftreten. Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität bei 480 nm (Abb. 7a) läßt erkennen, daß erst ab etwa 315 K bis zum Phasenübergang 348 K zwei Komponenten sichtbar werden. Im langwelligen Teil des Fluoreszenzspektrums bei 574 nm dagegen sind im ganzen Temperaturbereich bis zum Phasenübergang zwei Komponenten vorhanden. Den Temperaturverlauf bei dieser Wellenlänge zeigt Abbildung 7b.

Die bei 454 nm registrierten Abklingkurven wurden mittels der drei Abklingprogramme analysiert. Unterhalb 315 K wurde der Zeitverlauf am besten durch das Förster-Programm beschrieben, während die Annahme eines einfach-exponentiellen Abklingens die schlechteste Beschreibung lieferte.

Im anschließenden Temperaturbereich läßt sich keine Abweichung vom einfach-exponentiellen Abklingen erkennen. In Abb. 8 sind die so erhaltenen Abklingzeiten (a) wiedergegeben, bei den niedrigen Temperaturen mit Angabe des Faktors 2γ .

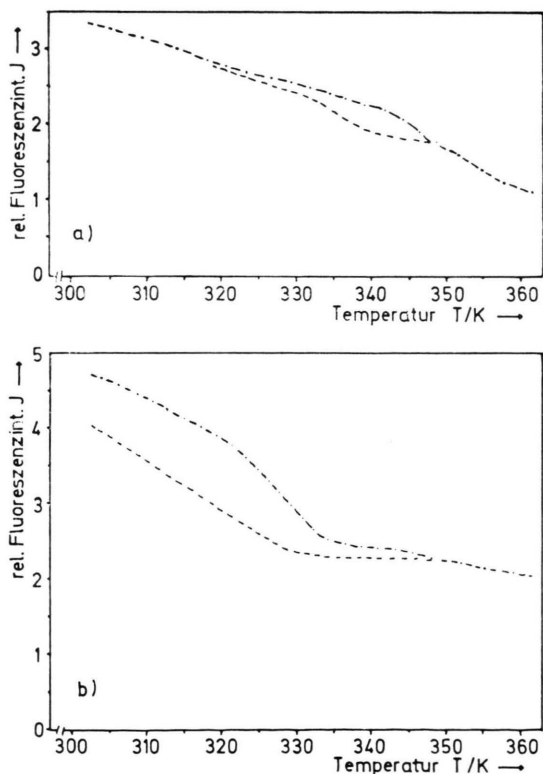


Abb. 7. Fluoreszenzemission von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/Perylen $5 \cdot 10^{-4}$ mol DMANS/mol EBBA, a) bei 480 nm; b) bei 574 nm; --- parallel; — senkrecht; -·-·- isotrop.

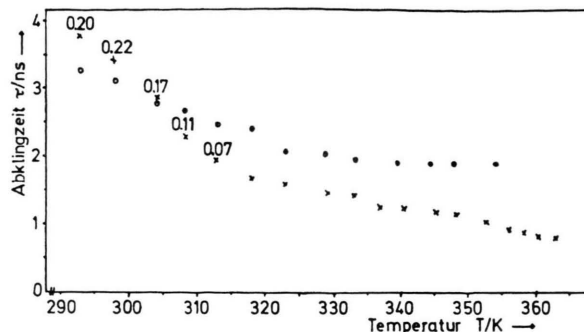


Abb. 8. Abklingzeiten $1 \cdot 10^{-3}$ mol Perylen/ $5 \cdot 10^{-4}$ mol DMANS/mol EBBA, a) bei 454 nm ($\times \times \times$); b) bei 574 nm ($\circ \circ \circ$).

Die unter der Annahme eines einfach-exponentiellen Zeitverlaufs aus dem Faltungsintegral mit dem Blitz berechneten Akzeptorabklingzeiten sind ebenfalls in Abb. 8 dargestellt (b). Es fällt auf, daß bei 317 K ein Sprung auftritt. Oberhalb dieser Temperatur stimmen die so erhaltenen Abklingzeiten mit denen des DMANS ohne Perylen überein, während die Übereinstimmung unterhalb weniger gut ist.

Diskussion

Im Emissionsspektrum der binären Mischlösung (Abb. 6) lassen sich Hinweise auf eine Energieübertragung bei tieferen Temperaturen finden. Einmal spricht dafür die bei 303 K bei der Wellenlänge der DMANS-Emission deutlich höhere Intensität der Gesamtemission $J = J_{\parallel} + 2J_{\perp}$, verglichen mit dem Wert im isotropen Zustand bei 358 K. Diese Intensitätszunahme fehlt bei Abwesenheit von Perylen. Die zusätzliche Intensität verschwindet mit wachsender Annäherung an den Umwandlungspunkt allmählich (Abbildung 7b). Zweitens ist das Intensitätsverhältnis bei der Wellenlänge der Perylenfluoreszenz $J(303 \text{ K})/J(358 \text{ K})$ kleiner als bei Abwesenheit von DMANS (Abbildung 2).

Es ist zu vermuten, daß auch die unerwartete Isotropie der Perylenfluoreszenz unterhalb 320 K wie auch die verminderte Anisotropie bei der DMANS-Fluoreszenz damit zusammenhängen, möglicherweise verbunden mit einer wechselseitigen Störung der beiden Molekülsorten bezüglich des geordneten Einbaues. Diese Frage bedarf jedoch einer weiteren experimentellen Klärung.

Jedenfalls scheint die parallele Orientierung der Donatoremissions- und Akzeptorabsorptionsoszillatoren wichtig für die Energieübertragung zu sein.

Das Abklingverhalten zeigt in die gleiche Richtung. Geht man von einer Energieübertragung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung aus, so ist nach den bekannten theoretischen Überlegungen [10] ein Abklingen der Donatorfluoreszenz von der Form $\exp\{-t/\tau - 2\gamma\sqrt{t/\tau}\}$ zu erwarten. Hierbei ist τ die temperaturabhängige Abklingdauer in Abwesenheit der Akzeptormoleküle, und das Glied $2\gamma\sqrt{t/\tau}$ ist bedingt durch die Abwanderung der Anregungsenergie zu den Akzeptoren (γ ist proportional der Akzeptorkonzentration). In der Tat konnte das Abklingen der Perylen-Fluoreszenz im Temperaturbereich $T < 320$ K nur mit dem obigen, einem nicht-exponentiellen Verlauf entsprechenden Rechenprogramm befriedigend angepaßt werden mit den in Abb. 8 stehenden γ -Werten. Die dabei sich ergebenden τ -Werte stimmen mit denen der Perylenfluoreszenz in Abwesenheit von DMANS in der Lösung weitgehend überein und der ermittelte Faktor γ verschwindet mit Annäherung der Temperatur an den Wert von 320 K. Oberhalb ist das Abklingen einfach exponentiell. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine Energieübertragung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die aber offensichtlich mit zunehmender Temperatur abnimmt. Die γ -Werte ergeben kritische Übertragungsradien, die von etwa 30 Å abnehmen auf etwa 20 Å.

Damit stimmt auch das Abklingverhalten der DMANS-Fluoreszenz in der binären Lösung insofern überein, als sich bei einfach-exponentieller An-

passung unterhalb 320 K ein scheinbarer Anstieg von τ über die für DMANS allein gemessenen Werte ergibt, der mit der Energieaufnahme von den längerlebigen Donatoren zusammenhängt. Die Überlagerung mit direkter Anregung der DMANS-Fluoreszenz macht eine genauere Analyse hier schwierig.

Nach dem oben Gesagten scheint also in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen die durch die nematische Ordnung erhaltene und mit wachsender Temperatur abnehmende parallele Orientierung der Absorptions- und Emissionsoszillatoren für die Energieübertragung wichtig zu sein. Für eine Überprüfung bietet sich das System Perylen/Tetrazen an, bei dem die Oszillatoren senkrecht zueinander stehen. Die daran erhaltenen Ergebnisse sollen mit dem Verhalten des Tetrazens ohne Perylenzusatz Gegenstand einer nachfolgenden Veröffentlichung sein.

Die vorliegende Arbeit wurde am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Herrn Prof. Dr. A. Scharmann danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit. — Herrn Prof. Dr. A. Schmillen bin ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und wertvollen Hinweise zu ganz besonderem Dank verpflichtet. — Herrn Dr. P. Ganz danke ich für die Zurverfügungstellung seiner Rechenprogramme. — Die Berechnungen erfolgten am Zentrum für Datenverarbeitung der Justus-Liebig-Universität.

- [1] G. H. Heilmeyer u. L. A. Zamoni, Appl. Phys. Letters **13**, 91 (1968).
- [2] E. Sackmann, Chem. Phys. Letters **3**, 253 (1969).
- [3] W. F. Wezel u. H. H. Riehtol, Mol. Cryst. Liquid Cryst. **47**, 41 (1978).
- [4] G. Baur et al., Mol. Cryst. Liquid Cryst. **22**, 261 (1973).
- [5] E. B. Priestley et al., Introduction to Liquid Crystals, Plenum Press, New York 1974.
- [6] K. P. Heidersdorf, Mol. Cryst. Liquid Cryst. **27**, 141 (1974).
- [7] P. Ganz, Z. Naturforsch. **30a**, 1462 (1975).
- [8] A. Saupe u. W. Maier, Z. Naturforsch. **16a**, 816 (1961).
- [9] E. C. Lim, Excited States, Vol. 1, Academic Press, New York 1974.
- [10] Th. Förster, Ann. Physik **2**, 55 (1948).