

Anisotrope Fluoreszenz langgestreckter Moleküle in Lösungen *

A. Kawski, J. Kukielski, and J. Kamiński

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

Z. Naturforsch. **34a**, 1066—1069 (1979); eingegangen am 12. Juli 1979

The Anisotropic Fluorescence of Prolate Molecules in Solutions

Quantum chemical investigations of the electric dipole moments in the ground and excited states and also transition moments of 2,2'-p-phenylenebis (5-phenyloxazole) (POPOP) and 2,2'-p-phenylenebis (4-methyl-5-phenylaxazole) (2MPOPOP) were carried out with the PPP-CI-method. It was established that the transition moments of POPOP and 2MPOPOP are parallel to the long axis, whereas the electric dipole moments are mutually parallel and perpendicular to the long axis of these molecules. Further, the emission anisotropies r of the fluorescence of the prolate molecules POPOP, 2MPOPOP and the non-polar diphenylenestilbene (DPS) in solvents of different viscosities η were investigated. Also for these substances the non-linear dependence of $1/r$ on T/η was confirmed. This deviation from the linear dependence is stipulated essentially through the length of the molecule. The effective volumes and the rotational relaxation times in different solvents of the studied molecules were determined.

1. Einleitung

Nach der verallgemeinerten Perrinschen Theorie [1—3] der Lumineszenzpolarisation für rotations-ellipsoidische Moleküle besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der reziproken Emissionsanisotropie ($1/r$) und dem Verhältnis von Temperatur und Viskosität (T/η), wenn das Übergangsmoment in der Moleküllängsachse liegt. Die Untersuchung stark polarer langgestreckter Moleküle, wie z.B. 4-Dimethyl-amino-4'-nitrostilben (DNS) und 4-Amino-4'-nitrostilben (ANS) ergab jedoch, daß diese Verbindungen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität die Perrinsche Gleichung im Bereich kleiner Viskositäten nicht erfüllen, obwohl das Übergangsmoment in der Moleküllängsachse liegt [4].

Die Abweichung der Meßpunkte von der Linearität kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Rotationsbewegung des Moleküls auf einen bestimmten Winkelbereich beschränkt bleibt [4]. Mit der Annahme ergibt sich statt der Perrinschen Relation $r_0/r = 1 + \tau/\theta'$ die Beziehung

$$\frac{r_0}{r} = \frac{1 + \tau/\theta}{1 + A \tau/\theta}, \quad (1)$$

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

Reprint requests to Prof. Dr. A. Kawski, Uniwersytet Gdański, Instytut Fizyki, ul. Wita Stwosza 57, 80-952 Gdańsk, Poland.

0340-4811 / 79 / 0900-1066 \$ 01.00/0

Please order a reprint rather than making your own copy.

die die experimentellen Punkte gut wiedergibt. Hierin ist τ die Fluoreszenz-Abklingkonstante. $A = \frac{2}{3} \langle \cos^2 \beta \rangle - \frac{1}{2}$ ist durch den maximalen Rotationswinkel β_m bestimmt, wobei β_m definiert ist durch die Gleichung [5]

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\beta_m} \cos^2 \beta \sin \beta d\beta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\beta_m} \sin \beta d\beta} = \frac{1}{3} + \frac{\cos \beta_m (1 + \cos \beta_m)}{3}, \quad (2)$$

und $\theta = (1 - A) \theta' = (1 - A) V \eta / k T$ mit dem effektiven Rotationsvolumen V . Dem Wert $A = 0$ entspricht die freie Drehung mit dem Wert $\beta_m = 90^\circ$.

Die bisher untersuchten Moleküle DNS und ANS sind stark polar [6]. Während des Übergangs vom Grund- zum Anregungszustand ändert sich das elektrische Dipolmoment dieser Substanzen ungefähr um einen Faktor drei.

Die folgende Arbeit untersucht weitere schwach polare, sowie unpolare langgestreckte Moleküle in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität.

2. Experimentelles

Als Testsubstanzen wurden verwendet: 2,2'-p-Diphenyl-(5-phenyloxazol) (POPOP), 2,2'-p-Diphenyl-(4-methyl-5-phenyloxazol) (2MPOPOP) und Diphenylstilben (DPS). Alle für diese Messungen benutzten Lösungsmittel waren nach einem Standardverfahren gereinigt. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren, die Emissionsanisotropien r , sowie



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.

die mittleren Abklingzeiten τ , wurden in der früher beschriebenen Weise gemessen [4]. Die Meßgenauigkeit von r und τ ist in [4] angegeben worden.

3. Quantenchemische Berechnung der Dipolmomente und der Übergangsmomentrichtungen

Zuerst mußte geprüft werden, wie das Übergangsmoment μ_g^e in bezug auf die lange Achse der POPOP und 2MPOPOP Moleküle orientiert ist. Die Berechnungen wurden mit dem PPP-CI-Verfahren ausgeführt. Den Berechnungen lagen folgende Annahmen und Parameter zu Grunde: Die C-C- und C-X-Bindungslängen betragen 1,4 Å und 1,52 Å, die CCC- und CCN-Bindungswinkel 120° und 108° (Abbildung 1).

Die berechneten Anregungsenergien ${}^1\Delta E^*$, Dipolmomente im angeregten (μ_e) und Grundzustand (μ_g), sowie Übergangsmomente (μ_g^e) sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Es lassen sich folgende Schlußfolgerungen ableiten (siehe auch Abb. 1):

- das Übergangsmoment μ_g^e liegt in der Längsrichtung der Verbindungen,
- μ_e und μ_g sind parallel zueinander und beide senkrecht zum Übergangsmoment μ_g^e ,
- die $|\mu_g|$ und $|\mu_e|$ -Werte sind nicht groß, und es gibt fast keine Dipolmomentänderung beim Übergang vom Grund- zum Anregungszustand (siehe auch die experimentellen Ergebnisse [7]).

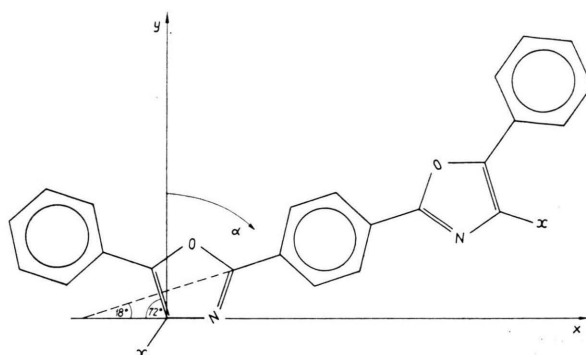


Abb. 1. Strukturformel von POPOP und 2MPOPOP (X = CH₃).

Tab. 1. Berechnete Anregungsenergien ${}^1\Delta E^*$, Dipolmomente im angeregten (μ_e) und Grundzustand (μ_g), Übergangsmomente (μ_g^e) für POPOP und 2MPOPOP.

Substanz	${}^1\Delta E^*$ [kJ]	$ \mu_g $ [D]	α_g [deg]	$ \mu_e $ [D]	α_e [deg]	$ \mu_g^e $	α_g^e [deg]	f
POPOP	24,38	2,22	342	1,97	342	2,71	252	1,94
2MPOPOP	23,97	0,90	342	1,01	342	2,68	252	1,87

f Oszillatorstärke, α_g , α_e und α_g^e Winkel zwischen der Y-Achse und dem Dipolmoment im Grund- und Anregungszustand sowie dem Übergangsmoment (Abbildung 1).

Tabelle 2.

Nr.	Lösungsmittel	Viskosität η [cP] bei 20 °C	POPOP			2MPOPOP			DPS		
			r	τ	Θ	r	τ	Θ	r	τ	Θ
				ns	ns		ns	ns		ns	ns
1	Benzol	0,652	0,060	1,37	0,13	0,054	1,65	0,15	0,056	1,09	0,12
2	Cyklohexan	1,01	0,077	1,30	0,21	0,071	1,61	0,23	0,073	1,10	0,20
3	Dioxan	1,45	0,095	1,33	0,30	0,086	1,65	0,33	—	—	—
4	n-Propanol	2,20	—	—	—	—	—	—	0,106	1,15	0,40
5	n-Butanol	2,948	0,123	1,37	0,62	0,114	1,65	0,67	0,123	1,10	0,54
6	n-Heptanol	6,961	0,170	1,37	1,46	0,159	1,65	1,58	0,170	1,15	1,28
7	n-Undekanol	15	0,219	1,33	3,23	0,205	1,69	3,50	—	—	—
8	Äthylen-glykol	19	0,242	1,37	4,10	0,227	1,65	4,43	—	—	—
9	Glycerin-triäthyl- ester	28,17	—	—	—	—	—	—	0,253	1,18	5,39
10	1,2-Propantiol	44,79	—	—	—	—	—	—	0,269	1,19	8,26
11	Cyklohexanol	68	0,276	1,37	14,32	0,272	1,69	15,45	0,282	1,16	12,48

Tabelle 3.

Substanz	r_0	V [10^{-24} cm ³]	R [Å]	A	$r(\infty)$	β_m [°]
POPOP	0,3125	963	6,13	0,12	0,0375	78,46
2MPOPOP	0,3086	1030	6,26	0,11	0,0339	79,31
DPS	0,3030	823	5,81	0,10	0,0303	80,16
DNS	0,3278	1724	7,44	0,22	0,0721	70,69
ANS	0,3125	1533	7,15	0,20	0,0625	72,17

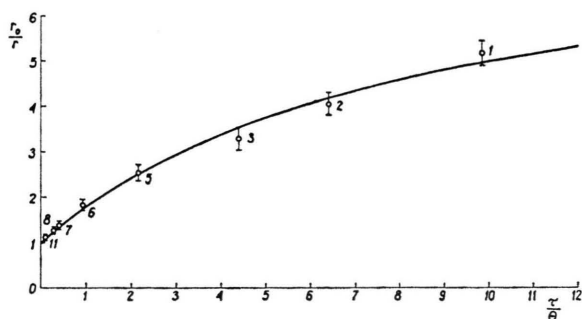


Abb. 2. $1/r$ als Funktion $\tau/\Theta = CT/\eta$, wobei $C = k\tau/(1 - A)V$ für POPOP. Die Bezeichnungen der experimentellen Punkte nach Tabelle 2. Die theoretische Kurve wurde nach Gl. (1) berechnet für $A = 0,12$.

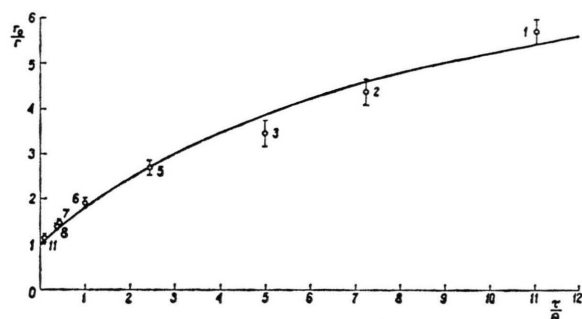


Abb. 3. Dieselbe Abhängigkeit wie in Abb. 2 für 2MPOPOP und $A = 0,11$.

4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen mittleren Emissionsanisotropien r und die Abklingzeiten τ für die schwach polaren Substanzen POPOP und 2MPOPOP, sowie für die unpolare Substanz DPS, sind in Abhängigkeit von der Viskosität in Tab. 2 zusammengestellt. Bei großen Viskositäten erhält man unabhängig von A

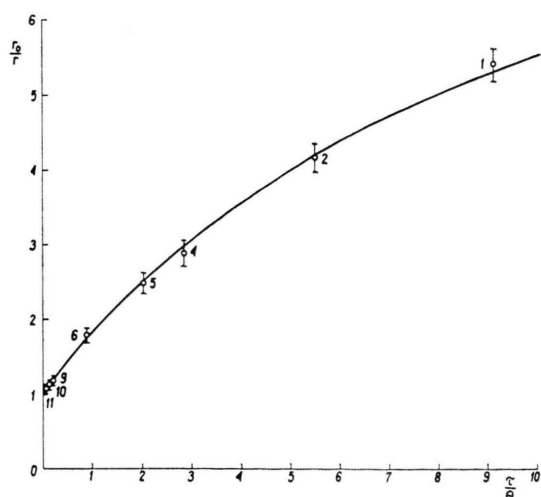


Abb. 4. Dieselbe Abhängigkeit wie in Abb. 2 für DPS und $A = 0,10$.

die Perrinsche Gerade. Da τ sich mit der Viskosität nicht ändert (s. auch [8]), kann aus der linearen Abhängigkeit bei großen Viskositäten r_0 und V bestimmt werden (Tabelle 3). Der Vergleich der experimentellen Werte mit dem theoretischen Verlauf nach Gl. (1) und Abb. 2–4 erlaubt die Bestimmung von A und β_m . Die erhaltenen β_m -Werte für POPOP, 2MPOPOP und DPS sind etwas größer als diejenigen, die für stark polare Substanzen DNS und ANS bestimmt wurden (Tabelle 3). Die Abweichung vom Wert $\beta_m = 90^\circ$ bei freier Rotation ist vermutlich durch die Länge des Moleküls bedingt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. K. Bauer (Physikalisches Institut der Universität Toruń), der die Durchführung der Abklingzeitmessungen ermöglichte und Herrn Dr. Ch. Jung (Humboldt-Universität Berlin) für die Durchführung der Berechnungen von Dipol- und Übergangsmomenten. Zum besonderen Dank sind wir Herrn Prof. Dr. A. Schmillen (Universität Gießen) für anregende Diskussionen verpflichtet. Der Autor A.K. möchte an dieser Stelle dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums, welches den Studienaufenthalt an den Universitäten Mainz und Gießen ermöglichte, besten Dank aussprechen.

- [1] F. Perrin, *Acta Phys. Polon.* **5**, 355 (1936).
- [2] R. Memming, *Z. Phys. Chem. N.F.* **28**, 168 (1961).
- [3] T. Tao, *Biopolymers* **8**, 609 (1969).
- [4] A. Kowski, J. Kamiński, and J. Kukielski, *Z. Naturforsch.* **34**, 702 (1979).
- [5] A. Kowski, III. Conference on Luminescence, Szeged (Hungary), Sept. 4–7 (1979).
- [6] A. Kowski, I. Gryczynski, Ch. Jung, and K. H. Hecker, *Z. Naturforsch.* **32a**, 420 (1977).
- [7] A. Kowski and B. Polacka, *Acta Phys. Polon.* **23**, 811 (1963).
- [8] V. Albat and A. Schmillen, *Z. Naturforsch.* **28a**, 801 (1973).