

Anisotrope Fluoreszenz langgestreckter Moleküle in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität *

A. Kawski, J. Kukielski, P. Bałuk und
M. Lenczewska

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

Z. Naturforsch. 35 a, 466–467 (1980);
received February 29, 1980

The Anisotropic Fluorescence of Prolate Molecules in Solvents with Different Viscosities

The emission anisotropies (r) of the fluorescence of the prolate molecules (whose emission transition moments are parallel to the long axis) 4-dimethylamino-4'-cyanostilbene, 4-methoxy-4'-nitrostilbene, 4-dimethylamino-4'-diphenylphosphinoxidstilbene, 4-dimethylamino-4'-bromstilbene and p-bis[2-(5- α -naphthyloxazolyl)]-benzene in solvents of different viscosities (η) have been studied. Also for these substances the non-linear dependence of $1/r$ on T/η was confirmed. This non-linearity in the low viscosity range can be explained by the assumption that the prolate luminescent molecules perform irregular rotational motions within a solid angle smaller than 90° . Effective volumes and rotational relaxation times for the different molecules in the different solvents were obtained.

Diese Arbeit bringt weitere experimentelle Daten über die anisotrope Fluoreszenz folgender langgestreckter Moleküle in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität:

- 4-Dimethylamino-4'-cyanostilben (DCS),
- 4-Methoxy-4'-nitrostilben (MNS),
- 4-Dimethylamino-4'-diphenylphosphinoxidstilben (DDPS),
- 4-Dimethylamino-4'-bromstilben (DBS) und
- p-Di[2-(5- α -naphthyloxazol)]-benzol (α -NOPON).

Das Übergangsmoment der substituierten trans-Stilbenen liegt in der Moleküllängsachse [1]. Auch im Falle des α -NOPON liegt das Übergangsmoment in der Längsrichtung der Verbindung, wie Quantenchemische Berechnungen mit dem PPP-CI-Verfahren ergaben [2].

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

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Kawski, Uniwersytet Gdański, Instytut Fizyki, ul. Wita Stwosza 57, 80-952 Gdańsk, Poland.

Tabelle 1.

Nr.	Lösungsmittel	Viskosität bei 293 K $\eta \times 10^3$ [kg/m·s]	DCS			MNS			DDPS			DBS			α -NOPON		
			r	θ	τ	r	θ	τ	r	θ	τ	r	θ	τ	r	θ	τ
1	Toluol	0,59	—	—	—	0,087	0,93	0,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Benzol	0,65	0,09	0,91	0,17	—	—	—	0,110	0,54	0,13	0,092	0,49	0,043	0,049	1,61	0,14
3	Cyklohexan	1,01	0,111	0,65	0,25	—	—	—	0,134	0,34	0,21	0,110	0,38	0,067	0,064	1,61	0,22
4	Dioxan	1,45	—	—	—	0,122	0,86	0,32	—	—	—	—	—	—	0,078	1,62	0,32
5	n-Propanol	2,20	0,141	0,87	0,56	0,131	0,85	0,49	0,162	0,37	0,45	0,134	0,27	0,145	—	—	—
6	n-Butanol	2,95	0,151	0,9	0,75	0,143	1,03	0,66	0,184	0,37	0,60	0,153	0,28	0,194	0,104	1,61	0,66
7	n-Heptanol	6,96	0,189	1,45	1,77	0,186	1,32	1,55	0,212	0,43	1,42	0,183	0,32	0,459	0,148	1,65	1,57
8	n-Undekanol	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,194	1,65	3,47
9	Äthylen-glykol	19	0,252	1,51	4,97	0,242	1,14	4,35	0,272	1,16	4,07	0,240	0,51	1,311	0,222	1,65	4,40
10	Glycerin-triäthylester	28,17	0,264	1,44	7,48	0,264	1,12	6,56	0,279	1,16	5,74	0,266	—	1,856	—	—	—
11	1,2-Propantiol	44,79	0,269	1,46	11,44	0,270	1,18	10,02	0,292	1,01	9,12	0,279	0,52	2,951	—	—	—
12	Cyklohexanol	68	0,303	1,48	17,31	0,287	1,42	15,15	0,305	1,16	9,97	0,299	0,52	4,480	0,268	1,69	15,37

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren, die Emissionsanisotropien (EA)

$$r = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + 2 I_{\perp}}$$

($I_{||}$ und I_{\perp} die Fluoreszenzintensitäten bei polarisierter Anregung) und die mittleren Abklingzeiten τ wurden in der früher beschriebenen Weise gemessen [3]. Die Meßgenauigkeit von r und τ ist in [3] angegeben worden.

Die gemessenen mittleren r und τ sind in Abhängigkeit von der Viskosität η in Tab. 1 zusammengestellt. Nur für DBS und α -NOPON ändert sich die mittlere Abklingzeit τ mit der Viskosität der Lösungsmittel kaum. Für DCS, MNS und DDPS beobachtet man, daß τ in Lösungsmitteln kleiner Viskositäten kürzer als bei größeren Viskositäten (von ungefähr $\eta \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ (kg/m} \cdot \text{s) ab}$ ist.

Dieser Effekt kann mit der photochemischen trans-cis-Umlagerung in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität zusammenhängen. Die trans-Form der substituierten Stilbene lagert sich, insbesondere in unpolaren Lösungsmitteln (kleine Viskositäten), leicht in die cis-Form um, die nicht fluoresziert [4, 5]. Dagegen wird der Übergang von einer zur anderen Form bei größeren Viskositäten erschwert.

In allen Fällen wurde festgestellt, daß die untersuchten Verbindungen die Perrinsche Gleichung

$$r_0/r = 1 + \tau/\theta' \quad (1)$$

($\theta' = V\eta/kT$, V ist das effektive Volumen des Lumineszenzmoleküls) im Bereich kleiner Viskositäten nicht erfüllen, obwohl das Übergangsmoment in der Moleküllängsachse liegt (siehe [3]). Dagegen ist (1) bei großen Viskositäten gut erfüllt. Aus der linearen Abhängigkeit wurden r_0 und V bestimmt (Gl. (1)). Der Vergleich der experimentellen Meß-

Tabelle 2.

Substanz	r_0	V (10^{-30} m^3)	R (\AA)	A	r_{∞}	β_m ($^{\circ}$)
DCS	0,3174	1283	6,74	0,20	0,0635	72,1
MNS	0,3125	1123	6,45	0,20	0,0625	72,1
DDPS	0,3175	1144	6,49	0,28	0,0889	66,25
DBS	0,3096	353	4,38	0,24	0,0743	69,15
α -NOPON	0,3067	1001	6,20	0,09	0,0276	81

ergebnisse mit der von uns [3, 6] abgeleiteten Gleichung

$$\frac{r_0}{r} = \frac{1 + \tau/\theta}{1 + A\tau/\theta}, \quad (2)$$

wobei

$$\theta = (1 - A)\theta' = (1 - A) \frac{V\eta}{kT},$$

und

$$A = \frac{1}{2} \cos \beta_m (1 + \cos \beta_m)$$

(β_m ist der maximale Rotationswinkel [6, 7]), erlaubt die Bestimmung von θ und A . Die entsprechenden Werte für die untersuchten Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die gemessenen relativen EA erfüllen die Gl. (2) im ganzen Bereich der angewandten Viskositäten. Der Charakter des Verlaufes von r_0/r in Abhängigkeit von T/η ist aus den Abbildungen in unseren früheren Arbeiten [3, 6] zu ersehen.

Diese experimentellen Ergebnisse zeigen wie unsere früheren [3, 6], daß im Bereich kleiner Viskositäten die langgestreckten Moleküle nicht frei rotieren (in diesem Fall wäre $\beta_m = 90^{\circ}$), sondern Drehschwingungen (Torsionsschwingungen) in einem kleineren Raumwinkel ausführen.

[1] A. Kawski, I. Gryczyński, Ch. Jung u. K.-H. Heckner, Z. Naturforsch. **32a**, 420 (1977).

[2] Ch. Jung, private Mitteilung.

[3] A. Kawski, J. Kamiński u. J. Kukielski, Z. Naturforsch. **34a**, 702 (1979).

[4] D. Schulte-Frohlinde, H. Blume u. H. Güsten, J. chem. Phys. **66**, 2486 (1962).

[5] F. Aurich, M. Hauser, E. Lippert u. H. Stegemeyer, Z. Phys. Chem. N.F. **42**, 123 (1964).

[6] A. Kawski, J. Kukielski u. J. Kamiński, Z. Naturforsch. **34a**, 1066 (1979).

[7] A. Kawski, Conference Digest, Vol. 1, Szeged Hungary 1979, 3rd Conference on Luminescence.