

Viskositäts- und Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzanisotropie und der Lebensdauer von p-Terphenyl*

A. Kawski, Z. Kojro und M. Alicka

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

Z. Naturforsch. **35a**, 1197—1200 (1980); eingegangen am 31. Juli 1980

Effect of Viscosity and Solvent upon the Fluorescence Anisotropy and Lifetime of p-Terphenyl

The fluorescence anisotropies (FA) r and the lifetimes of p-terphenyl in different solvents have been measured, the effective volumes and the rotational relaxation times being determined. The deviation from the linear dependence of $1/r$ on $1/\eta$ (η -viscosity of the solvent) may explained by the length of the p-terphenyl molecule.

The FA measurements were carried out by a method with an Arago compensator, a new method of the automatization of measurements being employed.

1. Einleitung

p-Terphenyl ist eine im Hinblick auf die Szintillationstechnik [1] vielfach untersuchte Substanz mit sehr interessanten Fluoreszenz- und Szintillations-Eigenschaften: bei großer Fluoreszenzausbeute in verschiedenen Lösungsmitteln (z. B. $\varphi_f = 0,93$ in Cyclohexan [2], $\varphi_f = 0,94$ in n-Butanol [3]) sind die mittleren Lebenszeiten des emittierenden S_1 -Zustandes kurz und liegen bei ~ 1 ns [2]. Das elektrische Übergangsmoment liegt in der Molekülhauptachse [4].

Im folgenden werden die Ergebnisse von Untersuchungen der Fluoreszenz-Anisotropie (FA) $r = (J_{||} - J_{\perp}) / (J_{||} + 2J_{\perp})$ ($J_{||}$ und J_{\perp} sind die Fluoreszenzintensitäten bei polarisierter Anregung) und der mittleren Lebenszeiten τ_F von p-Terphenyl in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität und Polarität mitgeteilt und diskutiert. Die Messungen wurden nach der bekannten Kompensationsmethode zur Messung der FA mit einem selbstregistrierenden Gerät vorgenommen.

2. Experimentelles

A) Das Blockschema der Apparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Bauelemente Q, $\lambda/4$, G_2 bilden den elasto-optischen Lichtquarz-Modulator, der von Bauer u. a. [5] für FA-Messungen entwickelt wurde.

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

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

In unserer Apparatur beträgt die Modulationsfrequenz 52,4 kHz. Durch die Ankopplung der Servomotorachse des Schreibers (C. Zeiss, Jena, K-100) R an den Arago Kompensator R entsteht eine geschlossene Regelschleife.

Das führt zu einer potentiometrischen Kompensation der Anisotropie durch den Quarzplattensatz.

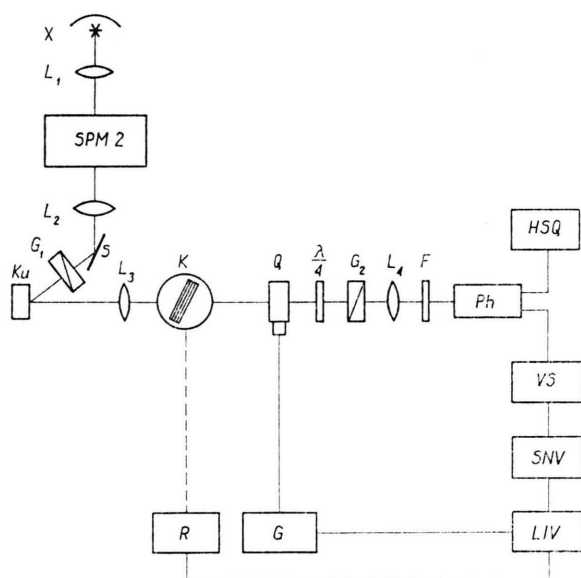


Abb. 1. Meßanordnung des Fluoreszenz-Polarimeters X — Lichtquelle XBO 250; L_1 , L_2 , L_3 , L_4 — Linsen; G_1 , G_2 — Glanprismen; S — ebener Spiegel; Ku — Küvette; K — Arago-Kompensator; Q — Quarzquader verbunden mit piezoelektrischem Kristall; $\lambda/4$ — Platte; F — Filter; Ph — Photoempfänger; HSQ — Hochspannungsquelle; VS — Vorverstärker; SNV — Selektives Nanovoltmeter; LIV — Lock in Verstärker; G — Generator; R — Schreiber; SPM 2 — Monochromator.

0340-4811 / 80 / 1100-1197 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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 Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der FA-Differenz $r_F - r_\alpha$ des untersuchten Lichtes nach Durchgang durch den Kompensator unter dem Drehwinkel α .

Die vom Kompensator K erzeugte Anisotropie r_α ist durch die folgende Beziehung (1) gegeben [6]

$$r_\alpha = \frac{2 \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)^2 \sin^2 \alpha}{3 \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \left[2 - \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \sin^2 \alpha\right] - \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)^2 \sin^2 \alpha + 12 \left(\frac{1-k}{k}\right) \frac{\cos \alpha}{n^2} (n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}} \quad (1)$$

(n ist der Brechungsindex der Quarzplatten und k die Zahl der Platten). r_F ist die gesuchte FA.

Die Kompensation $r_F - r_\alpha = 0$ läßt sich unter den Bedingungen $0 < r_F \leq 0,4$ und $-0,2 \leq r_F < 0$ reali-

sieren. Im Fall $r_F = 0$ (siehe Abb. 2), erfolgt nur eine einseitige Auslenkung des Kompensators, d. h. keine Richtungsumkehr. Diese Schwierigkeit kann man umgehen, wenn man die Bewegung des Kompensators durch die Bedingung $0 \leq \alpha \leq +\alpha_G^{\max}$ einschränkt.

Die automatische Messung der Emissions-Anisotropie hat neben der Einfachheit die weiteren Vorzüge:

a) Verringerung des statistischen Fehlers $1/(N)^{1/2}$, da die Zahl der Messungen N in der Zeiteinheit beliebig gewählt werden kann ($N \approx t/3 T$, t = Meßzeit, T = Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers).

b) Kontinuierliche Messung der FA in Abhängigkeit z. B. von der Temperatur, vom elektrischen Feld, von der Anregungs- und Emissionswellenlänge usw.

c) Das hohe Signal zum Rauschverhältnis ermöglicht die Messung schwach fluoreszierender Verbindungen (kleine Quantenausbeute). Dabei ist die Zeitkonstante T entsprechend zu wählen. Bei der automatischen Registrierung wird die Verstärkung

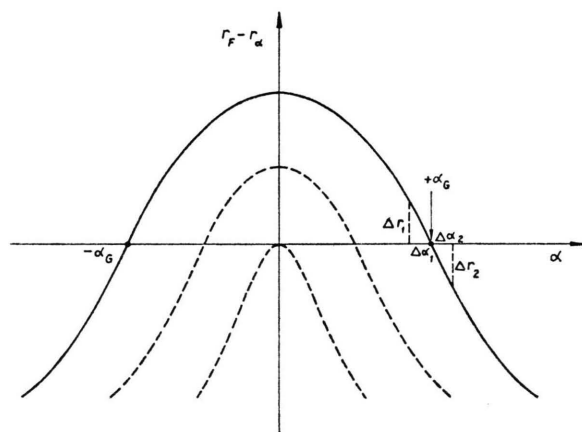


Abb. 2. Die Abweichung der Emissionsanisotropien $r_F - r_\alpha$ als Funktion des Kompensatorwinkels α (Schreiberausschlag). Parameter ist r_F .

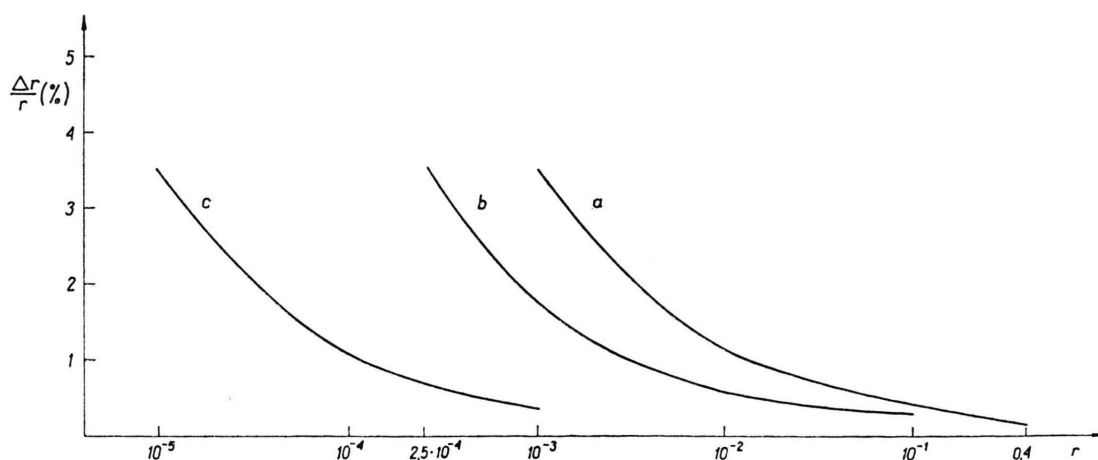


Abb. 3. Abhängigkeit des relativen Fehlers der EA als Funktion von r : a) $K = 5$ Quarzplatten im Bereich $0 < \alpha < 62^\circ 35'$ (ganze Skala des Schreibers); b) $K = 1$ Quarzplatte im Bereich $0 < \alpha < 62^\circ 35'$; c) $K = 1$ Quarzplatte im Bereich $0 < \alpha < 13^\circ$ (5fach gestreckt).

so gewählt, daß die Bewegung des Arago-Kompensators die Form einer gedämpften Schwingung um die Gleichgewichtslage annimmt.

d) Es besteht die Möglichkeit sehr kleine FA, durch Streckung des Registriermaßstabes auf ein maximales Verhältnis 1 : 5, zu messen (siehe Abbildung 3).

Die Meßanordnung wurde mit Hilfe eines He-Ne-Laserstrahls justiert, um die Apparatepolarisation zu eliminieren. Die FA $r=0$ wurde mit der Excimerenfluoreszenz ($\tau_F \approx 500$ ns [7]) des Pyrens in schwach viskosen Lösungsmitteln eingestellt. Der relative Fehler der FA ($\Delta r/r$) für verschiedene Meßbereiche entsprechend verschiedenen Quarzplattenzahlen ist in Abb. 3 dargestellt.

B) Die mittleren Abklingzeiten τ_F wurden mit der Bauerschen Methode [8, 9] gemessen. Die Genauigkeit der Phasenmessung beträgt $\pm 0,1^\circ$.

C) Die Absorptionsmessungen erfolgten an einem Beckman-Modell 25-Spektrophotometer. Die Fluoreszenzspektren wurden mit dem im Hause gebauten Gerät gemessen [10].

3. Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen mittleren FA r und die Abklingzeiten τ_F für p-Terphenyl in verschiedenen Lösungsmitteln, sind in Abhängigkeit von der Viskosität in Tab. 1 zusammengestellt. Die Abklingzeiten waren in allen Lösungsmitteln (außer Chloroform) unabhängig von der Viskosität.

Im Bereich kleiner Viskositäten folgt die FA nicht der Perrin-Gleichung, obwohl das Übergangsmoment in der Molekülhauptachse liegt (siehe [11]). Aus dem linearen Zusammenhang zwischen $1/r$ und $1/\eta$ bei großen Viskositäten wurden die Grenz-FA $r_0 = 0,345$ (Polarisationsgrad $P = 0,441$) und das effektive Volumen $V_{\text{eff}} = 206 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ bestimmt. Der Vergleich der experimentellen Meßergebnisse mit der Gleichung [11, 12]:

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

wobei

$$\theta = (1 - A)\theta'$$

und

$$\theta' = V \eta / k T$$

ist, erlaubt die Bestimmung von A und θ (Abbildung 4). A kennzeichnet die Abweichung der experimentellen FA im Bereich kleiner Viskositäten von der Perrinschen Gerade. $A = 0$ entspricht der Perrin-Gleichung. Mit wachsendem A wird die Linearität bei zunehmend höheren η -Werten erreicht.

Aus dem Vergleich des Experimentes mit der Gl. (2) erhält man für p-Terphenyl $A = 0,007$ und θ -Werte für verschiedene Viskositäten gemäß der Tabelle 1. Vergleicht man zwei Verbindungen, z. B. p-Terphenyl und das früher von uns [12] untersuchte Diphenylstilben (DPS), deren Abklingzeiten in verschiedenen Lösungsmitteln sich kaum unterscheiden (siehe Tab. 1 und [12]), deren größte Molekülausdehnungen aber deutlich verschieden sind

Tab. 1. Meßergebnisse.

Nr.	Lösungsmittel	Viskosität bei 296,5 K $\eta \times 10^3$ ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)	FA ^a r	Polarisation ^b P	τ_F ^c (ns)	θ (ns)
1	n-Hexan	0,32	0,0079	0,0118	1,05	0,016
2	Chloroform	0,54	0,0202	0,0299	0,68	0,028
3	Benzol	0,66	0,0131	0,0195	1,14	0,033
4	Cyklohexan	1,01	0,0173	0,0256	1,06	0,050
5	Dioxan	1,45	0,0217	0,0322	1,19	0,072
6	n-Propanol	2,20	0,0241	0,0357	1,19	0,109
7	n-Butanol	2,60	0,0296	0,0437	1,16	0,129
8	n-Heptanol	4,52	0,0570	0,0830	1,16	0,225
9	Äthylen-glykol	17,15	0,1657	0,2295	1,18	0,854
10	1,2-Propantiol	45,88	0,2259	0,3044	1,25	2,285
11	Cyklohexanol	61,92	0,2164	0,2928	1,11	3,083

^a Gemessen bei 296 K, $\lambda_{\text{er}} = 310 \text{ nm}$. ^b $P = 3r/(2 + r)$. ^c Gemessen bei 293 K, $\lambda_{\text{er}} = 290 \text{ nm}$.

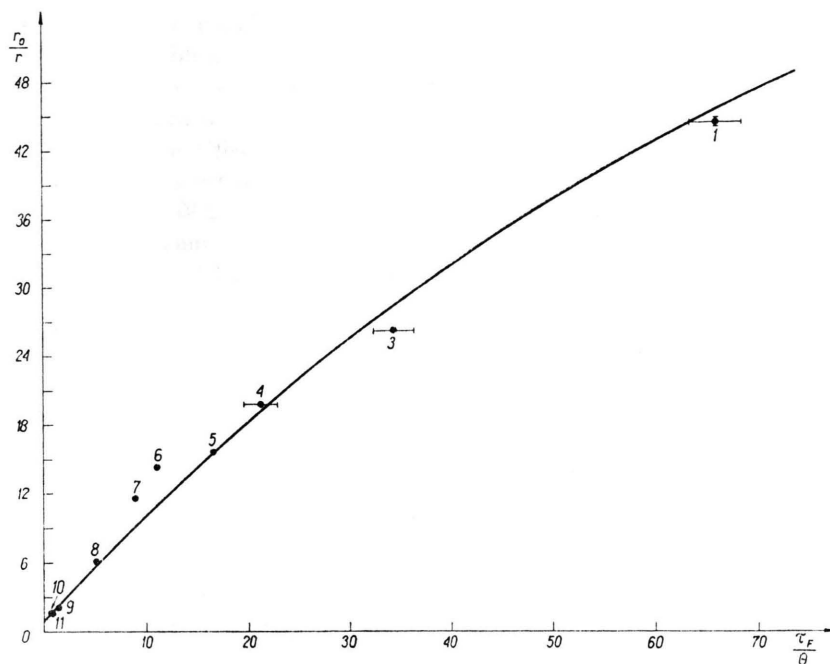


Abb. 4. $1/r$ als Funktion $\tau_F/\theta = cT/\eta$, wobei $c = k\tau_F/(1-A)V$ für p-Terphenyl. Die Bezeichnungen der experimentellen Punkte nach Tabelle 1. Die theoretische Kurve wurde nach Gl. (2) berechnet für $A = 0,007$.

(für p-Terphenyl $a = 13,9 \text{ \AA}$ bzw. DPS $a = 21 \text{ \AA}$), so erwartet und erhält man auch für A verschiedene Größen: $A = 0,007$ für p-Terphenyl und $A = 0,1$ für DPS [12]. Diese Experimente zeigen eindeutig, daß die Nichterfüllung der Perrinschen Gleichung im Bereich kleiner Viskositäten durch die Länge des betrachteten Moleküls (dessen Übergangsmoment in der Moleküllängsachse liegt) verursacht ist.

Die kurze Lebensdauer von p-Terphenyl, sowie anderer p-Oligophenylene [13] in Chloroform, im Vergleich mit anderen nicht Chlor enthaltenen Lö-

sungsmitteln, ist wahrscheinlich durch den sog. äußeren Schweratomeffekt bedingt, der eine Zunahme der S-T-Übergangswahrscheinlichkeit und somit eine Verkürzung der Lebensdauer des S_1 -Zustandes verursacht.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. K. Bauer (Physikalisches Institut der Universität Toruń), der die Durchführung der Abklingzeitmessungen ermöglichte und Herrn K. Juszyński, Feinmechaniker unseres Institutes, für den Bau des mechanischen Teils des Fluoreszenz-Polarimeters.

- [1] A. Schmillen u. R. Legler, Lumineszenz organischer Verbindungen, in Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe II, Bd. 3, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- [2] J. B. Berlman, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Second Edition, Academic Press, New York 1971.
- [3] A. Kawski u. M. Stoń, Z. Naturforsch. **34a**, 708 (1979).
- [4] J. B. Berlman, H. Wirth u. O. Steingraber, J. Phys. Chem. **75**, 318 (1971).
- [5] R. K. Bauer, A. Kowalczyk, A. Balter, H. Cherek u. W. Roguski, Optica Applicata **5**, 43 (1975).
- [6] A. Kawski, Optik **16**, 412 (1959).
- [7] J. B. Birks u. I. H. Munro, The Fluorescence Lifetimes of Aromatic Molecules, Progress in Reaction Kinetics, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1967, p. 239.
- [8] R. K. Bauer u. K. I. Rudik, Acta Phys. Polon. **35a**, 259 (1969).
- [9] M. Alicka, R. K. Bauer u. A. Kawski, Z. Naturforsch. **34a**, 896 (1980).
- [10] A. Kawski, J. Kamiński u. E. Kuteń, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **4**, 609 (1971).
- [11] A. Kawski, J. Kamiński u. J. Kukielski, Z. Naturforsch. **34a**, 702 (1979).
- [12] A. Kawski, J. Kukielski u. J. Kamiński, Z. Naturforsch. **34a**, 1066 (1979).
- [13] in Vorbereitung.