

Die Viskositätsabhängigkeit der Fluoreszenz - Anisotropie und der Lebensdauer von Trans-Stilben*

M. Alicka, R. K. Bauer und A. Kawski

Luminescence Research Group, Institute of Physics, University of Gdańsk, Poland

Institute of Physics, N. Copernicus University, Toruń, Poland

Z. Naturforsch. **35a**, 896–897 (1980);
eingegangen am 14. Mai 1980

Influence of Viscosity upon the Anisotropic Fluorescence and Lifetime of trans-Stilbene

The fluorescence anisotropy r and lifetime τ_F of trans-stilbene in different solvents has been measured and the dielectric relaxation time from Perrin and Debye equations has been determined. The fluorescence lifetime in the viscosity region from 0.321 to 61.92 Nm⁻²s, varies between 30 and 152 ps.

Die mittlere Abklingzeit τ_F des trans-Stilbens in Lösung (Chloroform) wurde von Wilhelmi und Mitarbeitern [1] durch eine Messung der S_1 - S_n -Absorption nach Laserimpuls-Anregung ermittelt. Eine prinzipiell ähnliche Methode wurde auch in nachfolgenden Arbeiten [2, 3] angewandt.

Birch und Birks [4], sowie Sumitani und andere [5] ermittelten die Abklingzeit von trans-Stilben mit Hilfe der Einzelphotonenzählung bzw. mit der Streak-Kamera aus der Fluoreszenzabklingkurve.

Die nach verschiedenen Verfahren ermittelten τ_F -Werte des trans-Stilbens unterscheiden sich sehr stark. In den Arbeiten [5–7] werden dafür verschiedene Ursachen diskutiert. Die unmittelbare τ_F -Messung von Sumitani u. a. [5] ergab für den ersten angeregten Singuletzustand S_1 des trans-Stilbens in 3.2-Methylcyclohexan/iso-hexan bei Zimmertemperatur einen Wert von 108 ps in guter Übereinstimmung mit der τ_F -Konstante aus dem Löschungsexperiment (100 ps [8]).

Wenn die Fluoreszenzabklingzeit τ_F bei Zimmertemperatur klein ist, erwartet man schon in flüssigen Lösungsmitteln kleiner Viskositäten (1×10^{-3} Nm⁻²s), eine wesentliche anisotrope Fluoreszenz [9].

Diese Arbeit bringt experimentelle Daten über die Fluoreszenz-anisotropie (FA) r und Fluoreszenz-abklingzeit τ_F von trans-Stilben in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität.

Die FA wurde mit einer empfindlichen photoelektrischen Meßeinrichtung nach Bauer [10, 11] unter Verwendung eines elasto-optischen Lichtquarzmodulators und eines kompensierenden Quarzplattensatzes [12] gemessen. Die mittleren Abklingzeiten τ_F wurden mit der früher beschriebenen, inzwischen weiter verbesserten Methode [13], gemessen. Die Genauigkeit der Phasenmessung betrug $\pm 0,1^\circ$.

Die r und τ_F Messungen wurden sofort nach Herstellung der Lösungen in völliger Dunkelheit durchgeführt, da trans-Stilben sowie viele substituierten trans-Stilben bei Lagerung, insbesondere in unpolaren Lösungsmitteln, sich leicht in die cis-Form umwandeln und photochemisch weiterreagieren.

Die erhaltenen mittleren r - und τ_F -Werte in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Abhängigkeit von der Viskosität in Tab. 1 zusammengestellt. Auch in diesem Falle wurde festgestellt, daß trans-Stilben die Perrinsche Gleichung [14] im Bereich kleiner Viskositäten η nicht erfüllt, obwohl das Übergangsmoment in der Moleküllängsachse liegt (siehe [15]). Bei größeren Viskositäten behält dagegen die Perrinsche Gleichung ihre Gültigkeit

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

($\theta' = V_{\text{eff}} \eta / kT$, V_{eff} ist das effektive Volumen des Lumineszenzmoleküls (LM)). Aus der linearen Abhängigkeit wurden die Grenz-Fluoreszenz-anisotropie $r_0 = 0,3171$ und das effektive Volumen $V_{\text{eff}} = 135,2 \times 10^{-30}$ m³ bestimmt. Das erhaltene effektive Volumen ist vergleichbar dem Volumen $V_m = 146,2 \times 10^{-30}$ m³, das aus den Halbachsen eines Molekülmodells errechnet wurde. Im allgemeinen ist V_m größer als V_{eff} [16–18], was sich hier bestätigt.

Nach Debye [19] gilt für die dielektrische Relaxationszeit

$$\tau_\epsilon = 3 \eta V / kT. \quad (2)$$

In der Tab. 1 sind für trans-Stilben die (mit $V = V_{\text{eff}}$) erhaltenen τ_ϵ -Werte zusammengestellt. Für Lösungen niedriger Viskosität ($\eta = 0,32 \div 1,42$ m⁻²s) liegen die Werte im Bereich $31 \leq \tau_\epsilon \leq 140$ ps.

* Diese Arbeit ist im Rahmen des Forschungsprojektes M.R.I.5.2 durchgeführt worden.

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

Nr.	Lösungsmittel	a) Viskosität $\eta \times 10^3$ (Nm ⁻² s)	b) τ_F (ps)	c) r	d) p	τ_e (ps)
1	n-Hexan	0,321	30	0,0620	0,0902	31
2	Benzol	0,63	36	0,0905	0,1299	62
3	Äthanol	1,42	29	0,1305	0,1838	140
4	n-Propanol	2,20	42	0,1478	0,2065	217
5	n-Butanol	2,60	49	0,1524	0,2124	257
6	n-Heptanol	4,52	79	0,1797	0,2474	447
7	Äthylen-glykol	17,14	140	0,2644	0,3503	1696
8	1,2-Propantiol	45,88	152	0,2922	0,3825	4542
9	Cyklohexanol	61,92	86	0,3026	0,3943	6130

Tab.1 Meßwerte: a) gemessen bei 296,5 K mit Höppler-Viskosimeter, b) Genauigkeit für $\tau_F \pm 10$ ps. ($\lambda_{er} = 313$ nm), c) gemessen bei 296,5 K; $\lambda_{er} = 320$ nm, d) Polarisationsgrad $p = 3r/(2+r)$.

Weiter ist aus Tab. 1 zu erkennen, daß τ_F in Lösungsmitteln kleiner Viskositäten kürzer als bei größeren Viskositäten ist. Die trans-Form des Stilbens lagert sich in unpolaren Lösungsmitteln (kleine Visko-

sitäten) leicht in die cis-Form um, die nicht fluoresziert [20]. Dagegen wird der Übergang von trans zu cis-Form bei größeren Viskositäten erschwert.

- [1] E. Heumann, W. Triebel u. B. Wilhelmi, Chem. Phys. Letters **32**, 589 (1975).
- [2] E. Heumann, W. Triebel, R. Uhlmann u. B. Wilhelmi, Chem. Phys. Letters **45**, 425 (1977).
- [3] O. Teschke, E. P. Ippen u. E. R. Holtom, Chem. Phys. Letters **52**, 233 (1977).
- [4] D. J. S. Birch u. J. B. Birks, Chem. Phys. Letters **38**, 432 (1976).
- [5] M. Sumitani, N. Nakashima, K. Yoshihara u. S. Nagakura, Chem. Phys. Letters **51**, 183 (1977).
- [6] B. I. Greene, R. M. Hochstrasser u. R. B. Weisman, Chem. Phys. Letters **62**, 427 (1979).
- [7] L. Alder, Dissertation, Humboldt Universität, Berlin 1979.
- [8] J. Saltiel u. E. D. Megarity, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2742 (1972).
- [9] A. Kowski u. M. Alicka, Z. Naturforsch. **34a**, 1371 (1979).
- [10] R. K. Bauer, J. Phys. E, Soc. Instrum. **3**, 965 (1970).
- [11] R. K. Bauer, A. Kowalczyk, A. Balter, H. Cherek u. W. Roguski, Optica Applicata **5**, 43 (1975).
- [12] A. Kowski, Optik **16**, 412 (1959).
- [13] R. K. Bauer u. K. I. Rudik, Acta Phys. Polon. **35**, 259 (1969).
- [14] F. Perrin, J. Phys. Radium **7**, 390 (1926); Ann. Phys. Paris **12**, 169 (1929).
- [15] A. Kowski, J. Kamiński u. J. Kukielski, Z. Naturforsch. **34a**, 702, 1066 (1979).
- [16] E. R. Pantke u. H. Labhart, Chem. Phys. Letters **23**, 476 (1973).
- [17] J. R. Lombardi u. G. A. Dafforn, J. Chem. Phys. **44**, 3882 (1966).
- [18] W. Liptay, H. J. Schumann u. F. Petzke, Chem. Phys. Letters **39**, 427 (1976).
- [19] P. Debye, Polare Molekeln, Verlag Hirzel, Leipzig 1929.
- [20] D. Schulte-Fohlind, H. Blume u. H. Güsten, J. Chem. Phys. **66**, 2486 (1962).