

**Fluoreszenzlöschung durch Elektronen-
und
Resonanzenergietransfer in Lösungen**

Dissertation (B)

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
des Wissenschaftlichen Rates der Pädagogischen Hochschule
"Karl Liebknecht" Potsdam

von

Dr. rer. nat. Wolfgang Regenstein
geb. am 27.04.1941 in Ziegelscheune

Gutachter: 1. Prof. Dr. G. Junghänel
2. Prof. Dr. D. Kreysig
3. Prof. Dr. A. Kawski

Tag der Verteidigung: 13.4.1989

Überarbeitete Fassung der Habilitationsschrift aus dem Jahr 1989

Online veröffentlicht auf dem

Publikationsserver der Universität Potsdam:

<https://doi.org/10.25932/publishup-49137>

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-491377>

Inhaltsverzeichnis	Seite
Einleitung	1
I. Der Elektronentransfer	3
1. Die dynamische Löschung	4
1.1 Die Transportphase	4
1.2 Die Wechselwirkungsphase	11
1.3 Anwendungen	15
1.3.1 Der Wechselwirkungsradius	15
1.3.1.1 Molekülradius auf der Grundlage von Strukturmodellen	15
1.3.1.2 Molekülradius auf der Grundlage elektrostatischer Modelle	17
1.3.1.3 Vergleich der nach verschiedenen Methoden bestimmten Radien	22
1.3.2 Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	24
1.3.3 Die Löschung N-alkylsubstituierter Acridiniumtetrafluoroborate durch Naphthalen in Methanol	27
1.4 Literatur	31
2. Die statische Löschung	35
2.1 Die statische Löschung bei Systemen ohne Grundzustandswechselwirkung	38
2.2 Die statische Löschung bei CT-Komplexen	40
2.2.1 Thermodynamik der CT-Komplexe	42
2.2.1.1 Bandenprofilanalyse	42
2.2.1.2 Gleichgewichtskonstantenbestimmung	43
2.2.1.3 Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten	45
2.2.1.4 Spezifische Lösungsmittelleffekte	49
2.2.1.5 Temperaturabhängigkeit	50
2.2.2 Vergleich von Gleichgewichts- und Löschkonstanten	51
2.3 Literatur	54
II. Der Resonanzenergietransfer	59
1. Überblick über die statistische Beschreibung des Resonanzenergietransfer in Lösungen	60
1.1 Das Modell der aktiven Kugeln	60
1.2 Das Schalenmodell	61
1.3 Andere abstandsabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilungen	63
1.4 Ein Modell aus der Treffertheorie	69
2. Literatur	77
Zusammenfassung	81

Anhang

1. Messung der Absorptionsspektren	1
2. Stationäre Messung der Fluoreszenz	2
3. Zeitaufgelöste Messung der Fluoreszenz	4
4. Tieftemperaturküvetten	5
5. Messung der Abhängigkeit der Brechzahl von der Temperatur	7
6. Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur	9
7. Messung des Dampfdruckes	10
8. Substanzherstellung bzw. -reinigung	11
9. Programmpaket "Nichtlineare Ausgleichsrechnung MC 80"	12
10. Programm "ELORMA"	15
11. Literatur	17

Einleitung

Unter Fluoreszenzlöschung versteht man die Verminderung der Fluoreszenzquantenausbeute q durch Zusatz von Fremdstoffen, den Löschern (Fremdlöschung) oder durch Erhöhung der Fluorophorkonzentration (Konzentrationslöschung). Die Energie des angeregten Fluorophors wird dabei auf den Löscher übertragen.

In der Literatur findet man häufig die aus der Theorie der Elektronenübertragung üblichen Begriffe Donator für Fluorophor und Akzeptor für Löscher, obwohl sehr oft gar keine Elektronenreaktionen beteiligt sind. Bei einigen Systemen trifft man sogar den umgekehrten Fall an, dass typische Elektronendonatoren als Löscher und Elektronenakzeptoren als Fluorophore wirken. Deshalb wird in dieser Arbeit die Bezeichnung Donator und Akzeptor nur im Sinne der Elektronentheorie, für die Beschreibung der Fluoreszenzlöschung jedoch die allgemeinen Begriffe Fluorophor und Löscher verwendet. Voraussetzung für einen bestimmten Mechanismus einer Energieübertragung ist die gegenseitige Lage der Energieniveaus von Fluorophor und Löscher. Für die vollständige Beschreibung ist also die Kenntnis der Energieniveauschemata und des Reaktionsschemas mit den dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten notwendig.

Die verschiedenen Mechanismen der Desaktivierung elektronisch angeregter Moleküle sollen im Folgenden kurz charakterisiert und systematisiert werden. Eine erste Unterscheidung ist durch die Einteilung in intra- und intermolekulare Desaktivierung gegeben.

Die Löschung durch intramolekulare Desaktivierung wird durch Lockerung des Interkombinationsverbotes für spinverbotene Übergänge $S_1 \rightarrow T_1$ bzw. $T_1 \rightarrow S_1$ möglich /1/. Das kann durch Einbau von Schweratomen in den Fluorophor (innerer Schweratomeffekt) oder durch schwer-atomhaltige Löscher und Lösungsmittel (äußerer Schweratomeffekt) erreicht werden. Gleiche Effekte bewirken auch paramagnetische Moleküle. Trotz der Untersuchung des Einflusses äußerer Felder, die zum Nachweis schneller Triplets führten /2/ und zahlreicher quantenmechanischer Rechnungen sind die Kenntnisse über die Löschung durch intramolekulare Desaktivierung noch sehr unzureichend.

Bei der intermolekularen Desaktivierung kann man zwischen Elektronen-, Resonanzenergie- und Fotonentransfer unterscheiden.

Von vielen Autoren /3, 4, 5, 6, 7/ wird eine Überlagerung von Elektronen- und Resonanzenergie transfer diskutiert. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Modellen ist nur über den Wechselwirkungsradius möglich. Der für die Elektronenübertragung zwischen Fluorophor und Löscher charakteristische Abstand beträgt dabei bis zu 1,5 nm.

Demgegenüber erfolgt die Energieübertragung durch intermolekulare Resonanz über Entfernungen in der Größenordnung von 10 nm mit der Abstandsfunktion r^{-6} . Notwendige Voraussetzung ist dabei eine Überlappung von Emissionsspektrum des Fluorophors und Absorptionsspektrum des Löschers.

Für den Fotonentransfer gibt es noch keine befriedigende mikrophysikalische Beschreibung. In der Theorie von BIRKS /8/ geht man von der Anregung höherer Singulets durch hochenergetische Strahlung aus, die durch Emission und Reabsorption von Photonen bis zum S_1 -Zustand desaktivieren. Hauptanwendungsgebiet solcher Systeme sind flüssige Szintillatoren, wie sie zum Nachweis von Kernstrahlung benötigt werden.

Eine ähnliche Einteilung in verschiedene Übertragungsmechanismen wurde von TURRO /9/ vorgenommen. Die Einschränkung in der vorliegenden Arbeit besteht darin, dass ausschließlich flüssige Lösungen betrachtet werden, bei denen Hopping-Prozesse ausgeschlossen werden können.

Der Anlass für diese Arbeit wurde vor reichlich 10 Jahren gegeben. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Fotochemie der Sektion Chemie der HUMBOLDT-Universität Berlin, die von Prof. Dr. KREYSIG geleitet wird, sollte das Desaktivierungsverhalten von N-Heteroarenen untersucht werden. Da wir bis dahin ausschließlich Absorptionsspektroskopie

betrieben hatten, mussten von uns sowohl neue Messmethoden als auch die dazugehörigen theoretischen Grundlagen erarbeitet werden. So wurden in verschiedenen Varianten Messplätze für die stationäre Fluoreszenzspektroskopie (z.B. /10/) und ein Messplatz für die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie nach dem Boxcar-Prinzip aufgebaut. Besonders durch die neuen Möglichkeiten, die sich durch die rasche Entwicklung der Mikroelektronik ergeben, bestand von Anfang an die Aufgabe, die Steuerung, Datenerfassung und -auswertung mit Mikrorechnern zu realisieren. Außerdem waren Tieftemperaturkryostaten zu entwickeln, die temperaturabhängige Absorptions- und stationäre sowie zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen bis zu 77 K ermöglichen.

Die Einarbeitung in die theoretischen Grundlagen der Fluoreszenz wird vor allem durch den nach wie vor bestehenden Mangel einer entsprechenden Monografie erschwert. Die vielen in der Literatur oft unmotiviert verwendeten Methoden zur Auswertung von Löschemperimenten waren für uns der Anlass den Versuch einer Systematisierung der Löschemechanismen nach Modellen vorzunehmen. Besonders intensiv haben wir uns mit dem Elektronentransfer beschäftigt. Dabei ergab sich für die Untersuchung der dynamischen Löschung von N-Heteroareniumkationen die günstige Möglichkeit durch Substitution von Alkylresten an den Grundkörper zwar die geometrischen Abmessungen der Moleküle nicht aber ihre energetischen Eigenschaften zu verändern. Da wir früher thermodynamische Untersuchungen an CT-Komplexen durchgeführt haben, war es naheliegend, in den Streit um den Zusammenhang von Löschem- und Gleichgewichtskonstante bei der statischen Löschung durch CT-Wechselwirkung einzugreifen.

Die Überlegungen zum Resonanzenergietransfer wurden durch eine Arbeit angeregt /11/, die mit einer statistischen Theorie die Wechselwirkung von Kernstrahlung mit verschiedenen Materialien beschreibt. Dort wird auch die Vermutung geäußert, dass dieses Modell auf den Resonanzenergietransfer übertragbar ist. Wir wollten außerdem feststellen, ob mit Hilfe dieser statistischen Methode eine einheitliche Beschreibung aller Löschemvorgänge gelingt.

Bei der Wiedergabe der in der Literatur dargestellten Theorien wurden abweichend vom Original verwendete Größen und ihre Symbole vereinheitlicht.

I. Der Elektronentransfer

Elektronentransfer durch statische oder dynamische Löschung erfolgt im Wechselwirkungsabstand r_{ww} , der in der Größenordnung der Summe der Radien von Fluorophor und Löscher liegt. Während sich bei der statischen Löschung Fluorophor und Löscher zum Zeitpunkt der Anregung des Fluorophors im Wechselwirkungsabstand befinden, gelangen bei der dynamischen Löschung angeregter Fluorophor und Löscher erst durch Diffusion zueinander, bevor eine Elektronenübertragung erfolgen kann. Die Beschreibung dieser ersten Phase, die zugleich die notwendige Bedingung für den Elektronentransfer ist, erfolgt ausschließlich im Teilchenmodell. Dabei werden Fluorophor- und Löschermoleküle meist als Kugeln betrachtet.

Hinreichende Voraussetzung für eine Elektronenübertragung ist die Bedingung, dass das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Löschermoleküls bei niedrigerer Energie liegen muß als das höchste einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) des Fluorophormoleküls, d.h. eine Elektronenübertragung ist nur möglich, wenn die freie Enthalpie ΔG_L dabei negativ ist. Als Fluorophor und Löscher können sowohl Kationen, Anionen als auch Neutralmoleküle in verschiedenen Kombinationen, je nach der relativen Lage ihrer Energieniveaus zueinander, auftreten.

Mit Hilfe des Frontorbitalkonzeptes kann man einen Zusammenhang zwischen den Energieniveaus und experimentellen Größen herstellen. Durch Lichtanregung muss die Ionisierungsenergie des Fluorophors aufgebracht werden, dabei wird die Elektronenaffinität des Löschers frei. Da Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität für den Gaszustand definiert sind, müssen sie in Lösungen durch das Oxidationspotential $E(M^+/M)$ bzw. das Reduktionspotential $E(Q/Q^-)$, die als polarografische Halbstufenpotentiale messbar sind, ersetzt werden. Zusätzlich gelten die Voraussetzungen, dass in Lösungen die Enthalpien von Produkten gleich den Energien gesetzt werden können und die Entropieänderungen relativ klein sind.

Da für aromatische Moleküle die Ionisierungsenergie zwischen 7 und 10 eV und die Elektronenaffinität höchstens 2 eV beträgt, sind Elektronentransferreaktionen im Grundzustand in der Regel beträchtlich endotherm.

Bei angeregten Molekülen kann die entsprechende Reaktion dagegen spontan verlaufen.

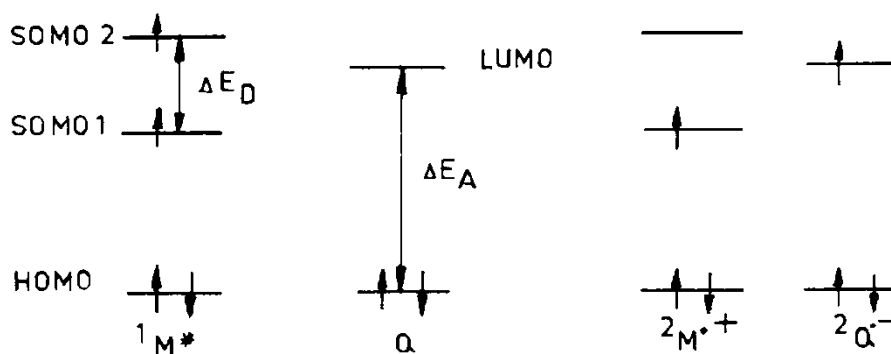


Abb. 1: Energetische Verhältnisse bei der Elektronenübertragung

Dabei ist in polaren Medien die Bildung von Radikationen durch Solvatation besonders begünstigt /12/. Von den beiden möglichen Elektronentransfermechanismen hat die dynamische Fluoreszenzlöschung eine größere Bedeutung als die statische Löschung. Das ist vor allem dadurch begründet, dass man mit Hilfe der dynamischen Fluoreszenzlöschung mehr Informationen über die wechselwirkenden Moleküle erhalten kann. So kann die dynamische

Fluoreszenzlöschung als Modell einer bimolekularen diffusionskontrollierten chemischen Reaktion angesehen werden.

1. Die dynamische Löschung

Bei der dynamischen Löschung trifft das angeregte Molekül $^1M^*$ während seiner Anregungszeit τ^0 auf ein Löschermolekül Q und gibt dabei seine Elektronenanregungsenergie unter Bildung eines Assoziates ab. Im Experiment ist die dynamische Löschung durch ihre Temperaturabhängigkeit und die Proportionalität von Fluoreszenzabklingdauer und Quantenausbeute bei gleichen Löscherkonzentrationen erkennbar.

Von vielen Autoren /1, 13, 14, 15/ wird die dynamische Löschung mit der Gleichung von STERN und VOLMER /16/ für die Zeitabhängigkeit der Teilchenzahldichte der angeregten Fluorophore

$$n_M(t) = n_M(0) \cdot \exp\left\{-\left(\frac{1}{\tau^0} + k_D \cdot c_Q\right) \cdot t\right\} \quad (1)$$

beschrieben, bzw. nach Integration von Gl. (1) für das Verhältnis der Quantenausbeuten

$$\frac{q_0}{q} = 1 + K_{SV} c_Q, \quad (2)$$

mit der STERN-VOLMER-Konstante, $K_{SV} = k_D \cdot \tau^0$, (3)

der Diffusionsgeschwindigkeitskonstante k_D und der Löscherkonzentration c_Q . Die Gl. (2) wurde von STERN und VOLMER für Gase hergeleitet und erfolgreich angewendet. Sie kann unter bestimmten Voraussetzungen auch für die Löschung in Flüssigkeiten verwendet werden. Dabei wird mit Selbstverständlichkeit vorausgesetzt, dass jeder Zusammenstoß zur Löschung führt und außerdem aus der Linearität zwischen dem Fluoreszenzquantenausbeutenverhältnis q_0/q und der Löscherkonzentration auf dynamische Löschung geschlossen werden kann.

Deshalb wird in dieser Arbeit vorgeschlagen, den dynamischen Löschprozess in zwei Phasen einzuteilen, um dadurch den Zusammenhang zwischen geometrischen (Wechselwirkungsradius) und energetischen (Energieniveaus) Eigenschaften stärker zu betonen:

1. *Transportphase*: Sie führt zur Annäherung von Fluorophor und Löscher und zur Bildung des Begegnungsassoziates ($^1M^* \dots Q$).
2. *Wechselwirkungsphase*: Diese beinhaltet die Elektronenübertragung vom angeregten Fluorophor zum Löscher und die anschließende Desaktivierung in den Grundzustand.

Wir verwenden nicht den Begriff "Begegnungskomplex" nach WELLER /17/, sondern den allgemeineren Begriff "Assoziat". Der Begriff "Komplex" soll nur dann gebraucht werden, wenn die Bildung des Assoziates nach dem Massenwirkungsgesetz verläuft. Entsprechend unseres Konzeptes der zwei Löschphasen wird im Folgenden die Vielzahl der in der Literatur verwendeten Modelle danach zusammengestellt und systematisiert.

1.1 Die Transportphase

Diese Phase wird vor allem durch die Diffusion von Fluorophor und Löschermolekülen bestimmt. Allen Modellen liegt das aus der Kontinuitätsgleichung der Masse hergeleitete zweite FICKsche Gesetz für die raumzeitliche Änderung der Konzentration zugrunde. Für verschiedene Ansätze wird diese Kontinuitätsgleichung unter unterschiedlichen

Randbedingungen gelöst. Die erste Anwendung auf die Koagulationskinetik erfolgte durch SMOLUCHOWSKI /18/. Er nahm an, dass in einer Lösung kugelförmige neutrale Teilchen auf Grund der BROWNSchen Molekularbewegung diffundieren. Die ausschließlich betrachtete bimolekulare Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen findet in einer Sphäre mit dem Radius $r_{ww} = r_M + r_Q$ um ein Molekül statt und bricht dann abrupt ab. Außerdem führt jede Begegnung zur Wechselwirkung.

SMOLUCHOWSKI löste die Kontinuitätsgleichung für die orts- und zeitabhängige Teilchenzahldichte der Löschemoleküle $n_Q(r,t)$

$$\frac{\partial n_Q(r,t)}{\partial t} - \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n_Q(r,t)}{\partial r} \right) = 0 \quad (4)$$

und dem relativen Diffusionskoeffizienten $D = D_M + D_Q$ von Fluorophor und Löscher gegeneinander unter den Randbedingungen

$$n_Q(r,0) = n_Q^0, n_Q(\infty,t) = n_Q^0 \text{ und } n_Q(r_{ww},t) = 0.$$

WELLER übertrug die Überlegungen von SMOLUCHOWSKI auf die Fluoreszenzlöschung und erhielt seine Gleichung für verstärkte Anfangslöschung (s.u.).

COLLINS und KIMBALL /19/ erweiterten die Voraussetzungen SMOLUCHOWSKIs, in dem sie eine Wechselwirkung im Abstand zwischen r_{ww} und $r_{ww} + dr$ annahmen und das durch die Geschwindigkeitskonstante X charakterisierten. Sie erhielten mit den Randbedingungen

$$n_Q(r,0) = n_Q^0 \text{ und } n_Q(\infty,t) = n_Q^0 \text{ sowie}$$

$$n_Q(r_{ww},t) = \frac{D}{X} \left(\frac{\partial n_Q(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_{ww}}$$

und Näherungen, die nur im Nanosekundenbereich gültig sind, für die Auswertung zeitaufgelöster Messungen die Gleichung

$$n_M(t) = n_M(0) e^{-at-2b\sqrt{t}} \quad \text{mit} \quad (5)$$

$$a = -\frac{1}{\tau^0} + 4\pi \cdot r'_{ww} \cdot DN_A c_Q \quad (6)$$

$$b = 4\sqrt{\pi D} \cdot r'^2_{ww} \cdot N_A c_Q \quad (7)$$

und nach Integration zur Auswertung stationärer Messungen

$$\frac{q_0}{q} = \frac{1 + 4\pi r'_{ww} DN_A c_Q}{1 - \frac{b}{\sqrt{a}} \sqrt{\pi} \exp\left\{\frac{b^2}{a}\right\} \operatorname{erf}\left\{\frac{b}{\sqrt{a}}\right\}} \quad (8)$$

$$\text{mit } \operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_x^\infty \exp\{-u^2\} du.$$

Diese Gleichung muss vor allem dann angewendet werden, wenn der in Gl. (5) befindliche Term $2b\sqrt{t}$ deutlich beobachtbar ist. Sie hat die gleiche Gestalt, wie die Gleichung von SMOLUCHOWSKI, wenn man

$$r_{ww}' = r \left(\frac{1+D}{X \cdot r} \right)^{-1} \quad (9)$$

setzt.

Während die eine Gruppe von Arbeiten zu Anwendungen der Kontinuitätsgleichung auf die Fluoreszenzlöschung durch Verwendung verschiedener Randbedingungen bei der Lösung charakterisiert werden kann, lässt sich eine zweite Gruppe dadurch kennzeichnen, dass sie unterschiedliche Zusatzterme zu Gl. (4) verwendet.

FLANNERY /20/ benutzt eine Kontinuitätsgleichung der Form

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} + \nabla \vec{J}_i(r,t) = k_3 \cdot n(r,t) \cdot \delta \cdot (\vec{r} - \vec{r}_{ww}) \quad (10)$$

mit $n(r,t)$ = Teilchenzahldichte zum Finden eines Fluorophor-Löcher-Paares,

$$\vec{J}_i(r,t) = D \nabla n(r,t) + \frac{D}{kT} \cdot n(r,t) \cdot \nabla \varphi(r) = \text{Diffusionsstrom,}$$

k_3 = lokale Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die einen Dreierstoß des Fluorophor-Löcher-Paares mit dem Medium berücksichtigt,
 δ = Deltafunktion.

Die linke Seite der Gl. (10) entspricht der homogenen Differentialgleichung, die von WELLER /17/ (s.u.) für den Fall einer allgemeinen aktivierten Löschreaktion verwendet wird. Die Gleichung kann für beliebige sphärische Wechselwirkungen in geschlossener Form durch geeignete Transformation von r gelöst werden. FLANNERY betrachtet die paarweise homogene Rekombination beliebiger chemischer Reaktionen. Für die Fluoreszenzlöschung der angeregten Fluorophore $^1M^*$ mit der Teilchenzahldichte $n_M(t)$ erhielt er

$$\frac{dn_M}{dt} = -(\tau_0^{-1} + k(t) n_Q(t)) n_M(t) \quad \text{bzw.} \quad (11)$$

$$n_M(t) = n_M(0) \cdot \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - \int_0^t k(t) n_Q(t) dt \right\} \quad (12)$$

Je nach den Annahmen für die Geschwindigkeitskonstante $k(t)$ und unter der Voraussetzung, dass die Ausgangsverteilung der Löschermoleküle durch die BOLTZMANN-Verteilung gegeben ist, kann Gl.(12) für die Fluoreszenz beliebiger Systeme angewendet werden. PILLING und RICE /20/ führten in die Kontinuitätsgleichung als Zusatzterm eine zeitabhängige radiale Dichtefunktion $f(r)$ ein:

$$-\frac{\partial n_Q(r,t)}{\partial t} - \frac{D}{r} \frac{\partial^2 n_Q(r,t)}{\partial r^2} - f(r) n_Q(r,t) = 0 \quad (13)$$

Mit dieser Gleichung kann die Überlagerung von Energietransfer durch Dipol-Dipol- bzw. Austauschwechselwirkung mit dem diffusionsbestimmten Elektronentransfer beschrieben werden. Bei vernachlässigbarer Diffusion erhält man aus dieser Gleichung je nach der Dichtefunktion $f(r)$ die entsprechenden Gleichungen für die Zeitabhängigkeit des Energietransfers.

WELLER /17/ verwendete die Kontinuitätsgleichung für aktivierte Löschreaktionen in der Form

$$-\frac{\partial n_Q(r,t)}{\partial t} + \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r^2 \partial n_Q(r,t)}{\partial r} \right) + \frac{r^2 n_Q(r,t)}{kT} \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} = 0 \quad (14)$$

Dabei beinhaltet der zweite Term in der Klammer die elektrostatische Wechselwirkung zweier Punktladungen. Außerdem berücksichtigt WELLER mit der Löschwahrscheinlichkeit $\gamma < 1$, wobei γ definiert ist durch

$$\gamma = \frac{k_L}{k_L + k_{-D}}, \quad (15)$$

dass ein Auseinanderdiffundieren des Assoziates erfolgen kann, bevor es zu einer Elektronenübertragung kommt. Für die Zeitabhängigkeit der Teilchenzahldichte $n_M(t)$ der angeregten Fluorophore erhält WELLER unter den Voraussetzungen

$$n_Q(r,0) = n_Q^0 \exp\left\{ \frac{-\varphi(r)}{kT} \right\} \quad \text{und} \quad n_Q(\infty,t) = n_Q^0$$

die komplizierte unhandliche Gleichung

$$n_M(t) = n_M(0) \exp\left\{ - \left[\left(1 + \gamma k_D \tau_0 c_Q \right) \frac{t}{\tau_0} + 2\gamma^2 k'(\tau_0) c_Q G\left(\frac{\delta t}{\tau_0} \right) \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} \right] \right\} \quad \text{mit} \quad (16)$$

$$G\left(\frac{\delta t}{\tau_0} \right) = 1 - \pi \left[1 - \exp\left\{ \frac{\delta^2 t}{\tau_0} \right\} \operatorname{erfc}\left(\frac{\delta t}{\tau_0} \right) \right] / (2\delta \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}), \quad \text{sowie}$$

$$\delta = B\sqrt{Dt} / ((1-\gamma)r_{ww}) \quad \text{und}$$

$$B^{-1} = r_{ww} \exp\left\{ -\varphi(r_{ww}) / (kT) \right\} \int_{r_{ww}}^{\infty} \exp\left\{ \varphi(r) / (kT) \right\} dr / r^2.$$

Da die Gl. (16) nicht geschlossen integrierbar ist, setzt man in der Funktion $G(\delta t/\tau_0)$ für die Zeit $t = \tau_0$. Dies ist ungefähr der Schwerpunkt der Funktion $n_M(t)$. Nach weiteren Näherungen erhält man

$$n_M(t) = n_M(0) \exp\left\{ - \left[\left(1 + \gamma k_D \tau_0 c_Q \right) \frac{t}{\tau_0} + 8\pi^{1/2} (\gamma r_{ww})^2 N_A c_Q \sqrt{Dt} \right] \right\} \quad (17)$$

bzw. nach Integration über die Zeit für das Verhältnis der Quantenausbeuten die exponentiell-hyperbolische Lösformel

$$\frac{q}{q_0} = \frac{\exp\left\{-4\pi(\gamma r_{ww})^2 \sqrt{D\tau^0 \frac{q}{q_0}} N_A c_Q\right\}}{1 + \gamma k_D \tau^0 c_Q} \quad (18)$$

In der Interpretation von FÖRSTER /22/ ist dabei

$$v_D = 4\pi(\gamma r_{ww})^2 \sqrt{D\tau^0 \frac{q}{q_0}} \quad (19)$$

das Volumen der Kugelschale r_{ww} und der Dicke $(D\tau^0 q/q_0)^{1/2}$, die dem Diffusionsweg während der tatsächlichen Lebensdauer $\tau^0 q/q_0$ entspricht.

Aus Gl. (17) erhält man für die Löschwahrscheinlichkeit $\gamma = 1$ die häufiger verwendete Gleichung

$$n_M(t) = n_M(0) \exp\left\{-\left[(1 + k_D \tau^0 c_Q) \frac{t}{\tau^0} + 2k'(\tau^0) \tau^0 c_Q \sqrt{\frac{t}{\tau^0}}\right]\right\} \quad \text{mit} \quad (20)$$

$$k'(\tau^0) = 4\sqrt{\pi} r_{ww}^2 N_A \sqrt{\frac{D}{\tau^0}}.$$

Der zweite zeitabhängige Term repräsentiert einen Übergangseffekt, der zuerst von FÖRSTER /22/ und dann von WELLER /17/ als verstärkte Anfangslöschung bezeichnet wurde und sich nur für kurze Zeiten, also am Beginn der Reaktion und für hohe Löscherkonzentrationen bemerkbar machen sollte. Er wird durch die schon sehr dicht am Fluorophor benachbarten Löscher-moleküle verursacht, so dass eine prompte Energieübertragung durch statische Löschung erfolgt. Die dadurch gestörte Anfangsverteilung der Löscher wird erst nach einiger Zeit durch die Diffusion ausgeglichen und es stellt sich eine stationäre Verteilung ein. Die der Gl. (18) nach Integration von t zwischen 0 und ∞ entsprechende Gleichung zur Auswertung stationärer Messungen ergibt sich zu

$$\frac{q}{q_0} = \frac{\exp\left\{-4\pi r_{ww}^2 \sqrt{D\tau^0 \frac{q}{q_0}} N_A c_Q\right\}}{1 + k_D \tau^0 c_Q} \quad (21)$$

Da die Transportphase durch die Diffusion bestimmt wird, existieren in der Literatur zahlreiche Modelle für die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante k_D , deren Anwendung aber nicht immer ausreichend motiviert ist.

Im Folgenden sollen die verschiedenen Modelle zusammengestellt und systematisiert werden.

Diffusionsgeschwindigkeitskonstante $k_{D,n}$ neutraler Teilchen:

SMOLUCHOWSKI /18/ leitete die Beziehung

$$k_{D,n}(t) = 4\pi(D_M + D_Q)N_A r_{WW} \left[1 + \frac{r_{WW}}{\sqrt{\pi(D_M + D_Q)t}} \right] \quad (22)$$

ab.

Mit Hilfe der STOKES-EINSTEIN'schen Gleichung für den Diffusionskoeffizienten (s. Gl. (92)) erhält man nach Umformen die Geschwindigkeitskonstante

$$k_{D,n}(t) = 2RTG \frac{1 + r_{WW}(\pi(D_M + D_Q)t)^{-1/2}}{3\eta} \quad (23)$$

mit $G = (r_M + r_Q) \cdot r_{WW} (r_M r_Q)^{-1}$, die bei kleinen Zeiten, die verstärkte Anfangslöschung durch die Löschermoleküle, die sich bereits in der Umgebung von M zum Zeitpunkt der Anregung befinden, berücksichtigt. Für $r_M = r_Q$ und somit $D_M = D_Q$ vereinfacht sich Gl. (23) zu

$$k_{D,n}(t) = 8RT \frac{1 + 2r_M (2\pi D_M t)^{-1/2}}{3\eta}. \quad (24)$$

Für sehr große Zeiten ($t \rightarrow \infty$), zu denen die Löschung beobachtet wird, erhält man den stationären Fall. Es ergibt sich

$$k_{D,n} = \frac{2RTG}{3\eta} \quad (25)$$

Unter der Bedingung, dass $r_M = r_Q$ ergibt sich der häufig verwendete Ausdruck

$$k_{D,n} = \frac{8RT}{3\eta}. \quad (26)$$

Geschwindigkeitskonstante der Diffusion unter Berücksichtigung der Gleitreibung:

OSBORNE und PORTER /23/ sowie WILKINSON /24/ verwenden das Modell von SMOLUCHOWSKI, berücksichtigen jedoch im Diffusionskoeffizienten die mögliche unterschiedliche Größe der Gleitreibung durch den Gleitreibungskoeffizienten β

$$k_{D,n}(\beta) = \frac{2RT r_{WW}}{3\eta} \left(\frac{\beta_M r_M + 3\eta}{r_M (\beta_M r_M + 2\eta)} + \frac{\beta_Q r_Q + 3\eta}{r_Q (\beta_Q r_Q + 2\eta)} \right). \quad (27)$$

Fall 1: $\beta \rightarrow 0$ (die Reibung ist vernachlässigbar klein) führt zu

$$k_{D,n}(\beta) = RT \frac{G}{\eta} \quad \text{und mit } r_M = r_Q \text{ zu} \quad (28)$$

$$k_{D,n}(\beta) = 4 \frac{RT}{\eta}. \quad (29)$$

Fall 2: $\beta \rightarrow \infty$ (starke Gleitreibung) ergibt

$$k_{D,n}(\beta) = 2RT \frac{G}{3\eta} \quad \text{und mit } r_M = r_Q \text{ erhält man}$$

$$k_{D,n}(\beta) = k_{D,n}(t). \quad (30)$$

Die nach Gl. (29) berechneten k_D -Werte stimmen für einige Substanzen gut mit den experimentellen Daten überein. WILKINSON betrachtet in der Herleitung der Bestimmungsgleichung von k_D zunächst auch den zeitabhängigen Term aus Gl. (22), vernachlässigt ihn jedoch für weitere Betrachtungen, da dieser gewöhnlich klein gegenüber 1 ist (für große t -Werte).

Geschwindigkeitskonstante der Diffusion von Ionen:

UMBERGER und LA MER /25/ erweiterten das Modell von SMOLUCHOWSKI auf Ionen. Als Sonderfall für neutrale Moleküle ergibt sich Gl. (23). Ausgehend von den Modellvorstellungen sind drei auf ein Loscherion(-molekül) wirkende Kräfte (Gl. (31)) zu beruckichtigen:

$$\text{- Diffusionskraft} \quad F_D = - \frac{kT}{n_Q} \left(\frac{\partial n_Q}{\partial r} \right)_{t,T}, \quad (31a)$$

$$\text{- Reibungskraft} \quad F_R = -\rho_Q \frac{dr}{dt}, \quad (31b)$$

ρ_Q ist der Reibungskoeffizient eines Loscherions im Lösungsmittel, der sich zu $\rho_Q = 6\pi\eta r_Q$ ergibt.

$$\text{- Elektrostatische Kraft} \quad F_{el} = - \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_{t,T}. \quad (31c)$$

U ist die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Fluorophor- und einem Loscherion, für die die COULOMB-Energie einzusetzen ist:

$$U = \frac{Z_M Z_Q e^2}{4\pi \epsilon r}. \quad (32)$$

Dieses Modell liefert für die Geschwindigkeitskonstante der Diffusion von Ionen gegeneinander

$$k_{D,i} = \frac{2RTG}{3\eta f}, \quad \text{mit} \quad (33)$$

$$f = r_{ww} \int_{r_{ww}}^{\infty} \exp\left\{\frac{U}{kT}\right\} \frac{dr}{r^2}.$$

Ist die Löschwahrscheinlichkeit γ bei einer Begegnung nicht 1, wird die Teilchenzahldichte im Abstand r_{ww} vom Mittelpunkt des Fluorophorions nicht 0. Diese Abweichung vom Modell wird durch den Term $(1 - \alpha)$ korrigiert. α stellt den Anteil der Löscherionen dar, der bei einer Begegnung nicht zu einer Löschung führt. In diesem Fall ist Gl. (33) mit $\gamma(1 - \alpha) = \gamma'$ zu multiplizieren.

Ein anderes Modell der Berücksichtigung der ionischen Wechselwirkung geht auf die Theorie der Elektrolyte zurück. In konzentrierten Lösungen umgibt sich ein betrachtetes Ion mit einer Ionensphäre. Entweder man setzt für U in Gl. (31c), Gl. (32) und Gl. (33) die Wechselwirkungsenergie des betrachteten Ions gegenüber seiner Ionensphäre ein oder verwendet einen anderen Ansatz für die Anregungswahrscheinlichkeit eines Fluorophorions bzw. für die Löschformel. Bei den meistens verwendeten schwach konzentrierten Lösungen führt das Modell von UMBERGER und LA MER zu befriedigenden Ergebnissen.

Da die Modelle für die Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten von gleichen Voraussetzungen abgeleitet sind, konnte von uns in einer früheren Arbeit /26/ gezeigt werden, dass es möglich ist, sie in einer Gleichung zusammenzufassen:

$$k_D(t) = \frac{2RT r_{ww} H}{3\eta f} \left(1 + \frac{2r_{ww}}{\sqrt{\frac{kT t H}{6\eta}}} \right) \quad \text{mit} \quad (34)$$

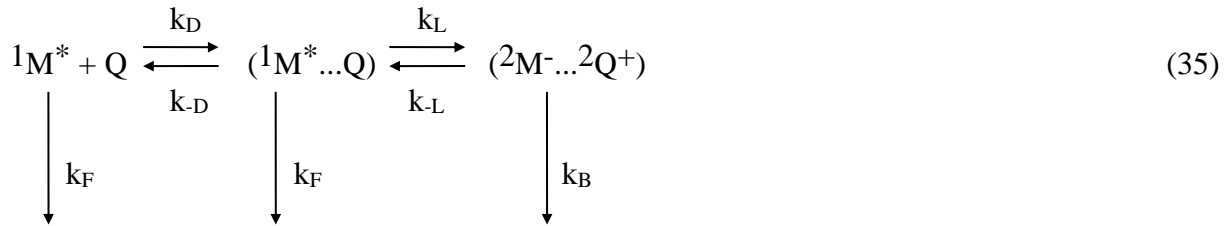
$$H = \frac{\beta_M r_M + 3\eta}{r_M (\beta_M r_M + 2\eta)} + \frac{\beta_Q r_Q + 3\eta}{r_Q (\beta_Q r_Q + 2\eta)}$$

Gl. (34) ist ein Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante der Diffusion, der sowohl die verstärkte Anfangslöschung als auch die elektrostatische Wechselwirkung und die möglicherweise unterschiedliche Gleitreibung berücksichtigt. Alle einzeln diskutierten Beziehungen ergeben sich als Sonderfälle. Insofern ist Gl. (34) als universelle Beziehung für die Geschwindigkeitskonstante der Diffusion zu verstehen. Für die Auswertung stationärer Messungen ist aus oben genanntem Grund der zeitabhängige Term zu vernachlässigen.

1.2 Die Wechselwirkungsphase

Nachdem in der Transportphase gesichert ist, dass es zu einer Begegnung von angeregtem Fluorophor und Löscher kommt, erfolgt eine Wechselwirkung in Form einer Elektronenübertragung jedoch nur dann, wenn auch die energetischen Voraussetzungen dazu erfüllt sind. Die Elektronenübertragung wird durch die Bildung und Desaktivierung des Radikalenpaares bestimmt. Im Gegensatz zur Transportphase gibt es jedoch noch keine vollständigen kinetischen Modelle.

Nach der Theorie von WELLER /27/ verläuft die dynamische Löschreaktion entsprechend des Reaktionsschemas



über die Bildung eines Begegnungsassoziates (${}^1M^* \dots Q$) als Zwischenstufe zur eigentlichen Elektronenübertragung, die in polaren Lösungsmitteln mit der Bildung eines Radikalenpaars, das kurzzeitspektroskopisch nachgewiesen werden kann /28, 29/, verbunden ist. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG_L ergibt sich aus dem Oxidationspotential $E(M^+/M^*)$ des angeregten Fluorophors

$$E\left(\frac{M^+}{M^*}\right) = E\left(\frac{M^+}{M}\right) + \Delta E_{0,0}(M^*), \quad (36)$$

dem Reduktionspotential $E(Q/Q^-)$ des Löschers und der Anregungsenergie $\Delta E_{0,0}(M^*)$ zu

$$\Delta G_L = E\left(\frac{M^+}{M}\right) - E\left(\frac{Q}{Q^-}\right) - \Delta E_{0,0}(M^*) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{ww}}. \quad (37)$$

Die frei werdende COULOMBenergie entsteht bei der Zusammenführung von solvatisierten Ionen auf den Wechselwirkungsabstand r_{ww} im Lösungsmittel mit der Permittivität ϵ .

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_L^\#$ wird von WELLER als monotone Funktion der bei der Elektronenübertragung umzusetzenden freien Enthalpie ΔG_L angenommen:

$$\Delta G_L^\# = \frac{\Delta G_L}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta G_L}{2}\right)^2 + (\Delta G_L^\#(0))^2} \quad \text{mit} \quad (38)$$

$\Delta G_L^\#(0)$ bei $\Delta G_L = 0$.

Diese Annahme hat sich an vielen Systemen als zutreffender als der von MARCUS /30, 31/ hergeleitete Ausdruck

$$\Delta G_L^\# = \Delta G_L^\#(0) \left[1 + \frac{\Delta G_L}{4\Delta G_L^\#(0)} \right]^2 \quad (39)$$

erwiesen.

Aus dem Reaktionsschema Gl. (35) lässt sich mit Hilfe von Abb. 2 die notwendige energetische Bedingung einer negativen freien Enthalpie für die Elektronenübertragung voraussetzen und mit den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten die resultierende Geschwindigkeitskonstante k_q der dynamischen Löschung berechnen:

$$k_q = \frac{k_D}{1 + \frac{k_{-D}}{k_B} \left(\frac{k_{-L}}{k_L} + \frac{k_B}{k_L} \right)} \quad (40)$$

mit k_D = Diffusionsgeschwindigkeitskonstante, k_L = Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung, k_B = Desaktivierungsgeschwindigkeitskonstante des Radikationenpaares in den Grundzustand. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{-D} und k_{-L} bezeichnen jeweils die möglichen Rückreaktionen.

Das kann man in Analogie zu WELLER /17/ auch als

$$k_q = \gamma k_D \quad (41)$$

auffassen, wenn man die Löschwahrscheinlichkeit γ entsprechend definiert:

$$\gamma = \left[1 + \frac{k_{-D}}{k_B} \left(\frac{k_{-L}}{k_L} + \frac{k_B}{k_L} \right) \right]^{-1} \quad (42)$$

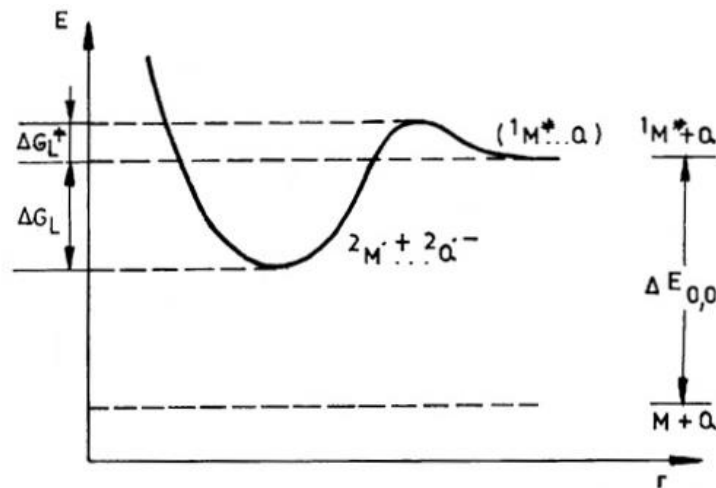


Abb. 2: Potentialkurve der Fluoreszenzlöschung durch Elektronentransfer

REHM und WELLER /27/ setzten für alle Elektronenübergangsprozesse ARRHENIUS-Ausdrücke

$$k = k_0 \exp \left\{ \frac{\Delta G_L^\#}{RT} \right\}, \quad (43)$$

wobei für die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_L^\#$ (38) angenommen wird. Für stark negative ΔG -Werte, wie sie für den Desaktivierungsprozess Radikationenpaar \rightarrow Grundzustand (k_B) vorliegen, geht $\Delta G_L^\#$ gegen 0, so dass nach Gl. (43)

$$k_B = k_0 \text{ gilt, sowie} \quad (44)$$

$$k_L = k_B \exp\left\{\frac{-\Delta G_L^\#}{RT}\right\} \quad \text{und} \quad (45)$$

$$k_{-L} = k_B \exp\left\{\frac{-\Delta G_L^\# - \Delta G_L}{RT}\right\}. \quad (46)$$

Außerdem ist das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückdiffusion gleich dem Begegnungsvolumen

$$v = \frac{k_D}{k_{-D}} = \frac{4\pi N_A r_{ww}^3}{3}, \quad (47)$$

das mit dem experimentell bestimmbareren Begegnungsabstand r_{ww} berechnet werden kann. Setzt man die nach den Gl. (45), (46) und (47) berechneten Geschwindigkeitskonstanten in Gl. (40) ein, so erhält man für die Löschgeschwindigkeitskonstante k_q

$$k_q = \frac{k_D}{1 + \frac{k_D}{vk_B} \left[\exp\left\{\frac{\Delta G_L}{RT}\right\} + \exp\left\{\frac{\Delta G_L^\#}{RT}\right\} \right]}. \quad (48)$$

Der prinzipielle Verlauf der Funktion $\lg(k_q) = f(\Delta G_L)$ ist in Abb. 3 dargestellt und lässt sich für $k_D = \text{const}$ in zwei charakteristische Bereiche einteilen:

1. Für die negativen freien Enthalpiewerte $\Delta G_L < -40$ kJ/mol ergibt sich der Maximalwert der Löschgeschwindigkeitskonstante

$$k_{q,\max} = k_D v \frac{k_B}{k_D + vk_B}. \quad (49)$$

2. Für die positiven freien Enthalpiewerte $\Delta G_L > 20$ kJ/mol wird $\Delta G_L^\# \approx \Delta G_L$ und damit gilt

$$k_q = \frac{vk_B}{2} \exp\left\{\frac{-\Delta G_L}{RT}\right\}. \quad (50)$$

Der Grenzwert $k_{q,\max}$ hängt also von den räumlichen Abmessungen des Fluorophor-Löscher-Paares (v), der Desaktivierungsgeschwindigkeitskonstante des Radikationenpaares (k_B) und der Diffusionsgeschwindigkeitskonstante (k_D) ab.

Wenn also innerhalb einer Löschreihe für verschiedene Fluorophor-Löscher-Systeme nur die Geometrie des Fluorophors (r_M) geändert wird, so sollte sich das bei Konstanthalten der übrigen Parameter (ΔG_L , k_B) bei der Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten k_D und damit bei der Löschgeschwindigkeitskonstanten bemerkbar machen. Über entsprechende Experimente wird im Folgenden berichtet. Hauptschwierigkeit bereitet dabei die Festlegung des Wechselwirkungsabstandes und des Diffusionskoeffizienten.

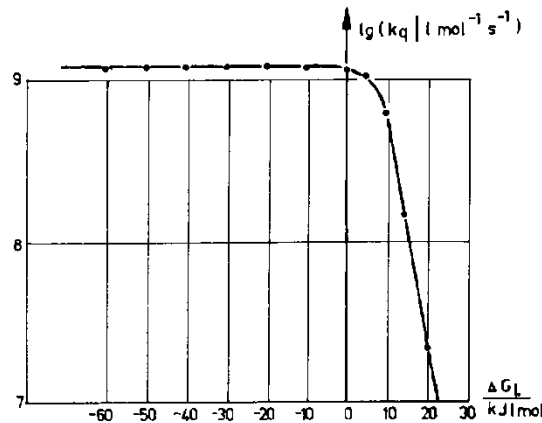


Abb. 3: Abhängigkeit der Löschgeschwindigkeitskonstante k_q von der freien Reaktionsenthalpie ΔG_L des Elektronenüberganges

1.3 Anwendungen

1.3.1 Der Wechselwirkungsradius

Der Wechselwirkungsradius ergibt sich in erster Näherung aus der Summe der Molekülradien von Fluorophor und Löscher. Dabei gibt es aber kein eindeutiges Verfahren zur Bestimmung des Molekülradius. Offensichtlich ist der Molekülradius keine statische Größe, sondern wird durch die Umgebung und die Art der Wechselwirkung bestimmt. Deshalb haben wir im Folgenden versucht, die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Molekülradien zusammenzustellen und sie bezüglich ihrer Verwendbarkeit auf die Fluoreszenzlöschung zu prüfen. Die in der Literatur zitierten Methoden lassen sich in zwei Modellklassen einordnen, in Strukturmodelle und in elektrostatische Modelle. Dabei betrachten einige Arbeiten nicht nur gelöste Moleküle, sondern beziehen das umgebende Lösungsmittel mit ein.

1.3.1.1 Molekülradius auf der Grundlage von Strukturmodellen

Beim Strukturmodell wird die äußere Berandung des Moleküls mit einer Kugel oder Ellipse umschrieben. Die Abmessungen werden dabei meist Molekülmodellen entnommen, wobei die Verwendung von DREIDING-Modellen günstiger ist als die von STUART-BRIEGLEB-Kalottenmodellen, die im Vergleich zu anderen Methoden zu große Werte ergeben. EDWARD /32/ berechnete aus der Beziehung

$$V = \frac{4\pi r_x r_y r_z}{3} \quad (51)$$

mittlere Kugelradien

$$r_K = \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (52)$$

BIRSTOCK u.a. /33/ berechneten den Molekülradius über die Dichte d und die molare Masse M

$$r_d = \left(\frac{3M}{4\pi N_A d} \right)^{1/3} \quad (53)$$

Dabei schlagen SPERNOL und WIRTZ /34/ vor, den Raumerfüllungsfaktor χ , der berücksichtigt, dass die kugelförmigen Moleküle nicht lückenlos aneinanderstoßen, mit $\chi = 0,74$ zu verwenden, und den Radius zu korrigieren

$$r = r_d \chi^{1/3}. \quad (54)$$

AMOS und BURROW /35/ berücksichtigen den Einfluss des Lösungsmittels auf ein gelöstes Molekül. Sie berechnen den Radius des gelösten Moleküls r und des Lösungsmittelmoleküls r_L nach Gl. (53), bilden das Verhältnis $u = r_L/r$ und definieren als Molekülradius

$$a_A = \left[r^3 \frac{(1+u)^4}{\pi u} \right]^{1/3}. \quad (55)$$

Auch LEDGER und SUPPAN /36/ berücksichtigen in ihrem "Schalenmodell" den Einfluss des Lösungsmittels. Sie setzen die Kenntnis des Verlaufes der Lösungsmittelschale $r = r(\theta, \phi)$ voraus, berechnen das Integral

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi \phi r_s^3} = r_s^{-3} \quad (56)$$

im Allgemeinen grafisch und erhalten auf diese Weise den Molekülradius r_s .

Auf ähnliche Weise berechnet HERMANN /37/ die Oberfläche des gelösten Moleküls mit Lösungsmittelschale.

SINANOĞLU /38/ verwendete das Programm von HERMANN ohne die Lösungsmittelschale zu berücksichtigen. Dabei wird jedes Atom des gelösten Moleküls als Kugel mit VAN DER WAALS-Radius betrachtet. Das Molekül wird entsprechend den Atomkoordinaten zusammengesetzt und die Oberfläche S berechnet. Aus

$$a_s = \sqrt{\frac{S}{4\pi}} \quad (57)$$

ergibt sich der Radius. Für langgestreckte Moleküle näherte RENUGOPALAKRISHNAN /39/ die gelösten Moleküle durch rotationssymmetrische Ellipsoide mit den Hauptachsen $2a$, $2b$ und berechnete die Oberfläche

$$S = 2\pi b^2 + \frac{2\pi a^2 b}{e} \text{Arcsin} \frac{e}{a} \quad (58)$$

mit der Exzentrizität $e = (a^2 - b^2)^{1/2}$.

BAYLISS und WILLS-JOHNSON /40/ bestimmten den Molekülradius, indem sie die erste Solvathülle als regelmäßige Polyeder betrachten. Entsprechend dem Verhältnis der Radien des Lösungsmittels r_L und des gelösten Moleküls r erhält man entweder ein Oktaeder, einen Kubus oder ein Ikosaeder. Die Lösungsmittelmoleküle sind für eines der vorgeschlagenen Modelle zu groß, wenn $2r_L$ größer als die Seite eines Polyeders ist und zu klein, wenn die Moleküle der zweiten Hülle das gelöste Molekül anders berühren als die Moleküle der ersten

Schicht. Als Kriterium für die Anwendbarkeit der einzelnen Polyedermodelle wurde gefunden:

$$\begin{aligned} \text{Oktaeder: } & 1,09 r < r_L < 2,41 r, \\ \text{Kubus: } & 1,09 r < r_L < 1,37 r, \\ \text{Ikosaeder: } & 0,47 r < r_L < 1,11 r. \end{aligned} \quad (59)$$

Der Nachteil der geschilderten Methoden besteht darin, dass mit geometrischen Abmessungen die Wechselwirkung von gelöstem Molekül und Lösungsmittel erfasst wird. Vielversprechender erscheinen deshalb Modelle, die elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigen. Wie oben schon gezeigt, wurde von COLLINS und KIMBALL /19/ ein Wechselwirkungsradius r_{ww} für die Fluoreszenzlöschung hergeleitet, der eine geringfügige Abhängigkeit von der Diffusionskonstante zeigt (Gl. (9)). Der Molekülradius wird dazu nach Gl. (51) und (52) berechnet. Über eine von uns vorgeschlagene Bestimmungsmethode mit Hilfe der Fluoreszenzlöschung wird im Abschnitt 1.3.3 berichtet.

Am aussichtsreichsten und einfachsten handhabbar ist die Methode der Atominkremente von BONDI /41/. Er bestimmte mit Hilfe der RÖNTGEN-Beugung Atomabstände, die auf dichteste Packung bei 0 K korrigiert wurden. Zu diesen so ermittelten VAN DER WAALS-Abständen berechnete er Kugelvolumina und setzte sie zu Molekülen zusammen. Daraus berechnete er die Volumenanteile der einzelnen Bindungen, die von EDWARD /32/ als Atominkremente bezeichnet werden. Sie hängen von der Bindungsart und der Verbindungs-kategorie ab und wurden von BONDI /41/ und EDWARD /32/ tabelliert.

1.3.1.2 Molekülradius auf der Grundlage elektrostatischer Modelle

Entsprechend den elektrostatischen Theorien von ONSAGER /42/ und BÖTTCHER /43, 44/ über die Dielektrizitätskonstante der Kontinua wird aus der Konzentrationsabhängigkeit von ϵ eine Vorschrift zur Berechnung des Molekülradius abgeleitet.

Ausgehend von der ONSAGER-Theorie der Polarisation /42/ kugelförmiger Moleküle entwickelte BÖTTCHER /43/ die Gl. (60):

$$F(\epsilon) = 3\epsilon N_A d \frac{1}{\epsilon_0(\epsilon-1)(2\epsilon+1)M} = \alpha^{-1} - \frac{2(\epsilon-1)}{4\pi\epsilon_0 a^3(2\epsilon+1)} \quad (60)$$

Trägt man dabei $F(\epsilon) = f((2(\epsilon-1))/(2\epsilon+1))$ für verschiedene Lösungsmittel in ein Koordinatensystem ein, dann ergibt sich die mittlere Polarisierbarkeit α aus dem Ordinatenabschnitt und der Molekülradius aus dem Anstieg. Zwischen dem aus Gl. (60) ermittelten ONSAGER-Radius und dem aus Strukturdaten entsprechend Gl. (53) ermittelten Strukturradius wurden von BACHŠIEV u.a. /45/ Korrelationen mit Korrelationskoeffizienten von fast 1 für unpolare Lösungsmittel festgestellt. Dabei ist der aus Strukturdaten ermittelte Radius stets größer als der aus elektrostatischen Theorien berechnete.

Eine Methode, die allerdings nur die Bestimmung des Verhältnisses α/r^3 ermöglicht, wurde von SCHUYER /46/ und BACHŠIEV /47/ entwickelt. Bei bekannter Polarisierbarkeit ist auf dieser Grundlage der Radius bestimmbar. Dazu ist es notwendig, die Brechzahl für ein Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Bereich einer Absorptions- bzw. Emissionsbande zu messen und entsprechend der Gleichung

$$(g\epsilon_M)^{-1/2} = \epsilon_M^{0-1/2} - \alpha\epsilon_M^{0-1/2} \frac{2n^2-2}{4\pi\epsilon_0 r^3(2n^2+2)} \quad (61)$$

ist $(g\varepsilon_M)^{-1/2} = f((2n^2 - 2) / (2n^2 + 2))$ aufzutragen mit

$$g = \left[\frac{2n^4 + 1}{6n^2} - \frac{n^2 - 1}{(2n^2 + 1)(r_0^3 \alpha^{-1} 4\pi\varepsilon_0 - 1) + 3} \right] \frac{1}{n}. \quad (62)$$

Aus dem Ordinatenabschnitt erhält man ε_M^0 , den Extinktionskoeffizienten unabhängig vom Lösungsmittel, also im Gaszustand und aus dem Anstieg den Quotienten α/r^3 . Für das Lösungsmittel wird dieses Verhältnis vorher über die Beziehung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon r^3} \quad (63)$$

ermittelt.

Für kondensierte aromatische Moleküle wurden von SCHUYER /48/ die mittleren Polarisierbarkeiten unter der Annahme berechnet, dass die π -Elektronen mit Metallelektronen vergleichbar sind und die Moleküle als Ellipsoide mit den Achsen a und b = c betrachtet werden können. Es wurden Korrelationen zwischen den Refraktionen und den "aromatischen Flächen" gefunden. Unter der Annahme, dass a gleich dem Abstand der CH-Bindung ist und die aromatischen Ringe durch einen Kreis mit dem Radius b beschrieben werden können, ergibt sich für die Fläche

$$F = \pi b^2. \quad (64)$$

Der nach dieser Methode bestimmte Radius b wurde von KAWSKI /49/ als Molekülradius verwendet.

LIPPERT /50/ setzte die Energie, die zur Bildung eines kugelförmigen Hohlraumes in dessen Zentrum sich ein Punktdipol befindet erforderlich ist, gleich der Energie eines ellipsoiden Hohlraumes mit Punktdipol. Er stellt fest, dass der auf diese Weise berechnete Radius für langgestreckte Moleküle zu klein ist. Da bisher nur für den Dipol mit endlicher Länge im Kugelhohlraum eine Herleitung der Wechselwirkungsenergie existiert, nicht aber für den ellipsoiden Hohlraum, macht er eine Abschätzung und findet die Beziehung:

$a \approx 0,8 b$, für a = Kugelradius und b = große Molekülhalbachse.

Von BILOT und KAWSKI /51/ wurden auf der Grundlage des ONSAGER-Flüssigkeitsmodells (Molekül mit sphärischem Volumen und Punktdipol im Zentrum, isotrope Polarisierbarkeit von gelöstem Molekül und Lösungsmittel) die Energieterme unter Verwendung der Störungsrechnung 2. Ordnung berechnet. Für die Wellenzahldifferenz der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima erhält er

$$\overline{\nu}_A - \overline{\nu}_F = m_1 f\left(\varepsilon, n, \frac{\alpha}{a^3}\right) + const. \quad (65)$$

Für die Fluoreszenzverschiebung ergibt sich

$$-\bar{\nu}_F - m_1 \frac{f\left(\varepsilon, n, \frac{\alpha}{a^3}\right)}{2} = m_2 \frac{f\left(\varepsilon, n, \frac{\alpha}{a^3}\right)}{2 + g\left(n, \frac{\alpha}{a^3}\right)} + const \quad \text{mit} \quad (66)$$

$$m_1 = 2(\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g) \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 h c a^3} \quad (67)$$

$$g\left(n, \frac{\alpha}{a^3}\right) = \frac{\left(\frac{n^2-1}{2n^2+1}\right) \left(1 - \frac{\alpha}{4\pi \varepsilon_0 a^3} \cdot \frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)}{\left(1 - \frac{2\alpha}{4\pi \varepsilon_0 a^3} \cdot \frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)^2} \quad (68)$$

$$f\left(\varepsilon, n, \frac{\alpha}{a^3}\right) = \frac{(\varepsilon-1) \frac{1}{2\varepsilon+1} - (n^2-1) \frac{1}{2n^2+1}}{\left(1 - \frac{2\alpha}{4\pi \varepsilon_0 a^3} \cdot \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right) \left(1 - \frac{2\alpha}{4\pi \varepsilon_0 a^3} \cdot \frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)^2} \quad (69)$$

$$m_2 = 2(\mu_e^2 - \mu_g^2) \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 h c a^3} \cdot \quad (70)$$

Für den Fall, dass die Dipolmomente von Grund- und Anregungszustand parallel sind, erhält man für das Dipolmoment im angeregten Zustand

$$\mu_e = \frac{\mu_g (m_1 + m_2)}{m_2 - m_1} \quad (71)$$

Die m_1 und m_2 werden aus den Verschiebungen der Absorptions- und Fluoreszenzbanden (KAWSKI /52/ u. /53/) bestimmt. Damit kann der Radius aus Gl. (70) ermittelt werden.

Eine zweite Methode schlägt KAWSKI /54/ auf der Grundlage der GORODYSKIJ-BACHSIEV-Theorie /55/ vor. Dabei werden statistische mit elektrostatischen Theorien verknüpft. Die Absorptionsverschiebung gelöster Moleküle ergibt sich in Lösungsmittelgemischen unpolarer (I) und polarer (II) Lösungsmittel zu

$$\ln\left(\frac{1}{\bar{\nu}_A^{rel}} - 1\right) = \ln\left(\frac{1}{x} - 1\right) + 1 \frac{\langle \mu_{II} \rangle^2}{a_{II}^3} \beta_{II} - 1 \frac{\langle \mu_I \rangle^2}{a_I^3} \beta_I - \frac{\mu_g^2 (\beta_{II} - \beta_I)}{a^3} \quad \text{mit} \quad (72)$$

$\beta_{I,II} = (\varepsilon_{I,II} - 1)(\varepsilon_{I,II} + 2)^{-1} / (kT)$, der relativen Absorptionsverschiebung

$$\Delta \bar{\nu}_A^{rel} = (\bar{\nu}_A^I - \bar{\nu}_A) \frac{1}{(\bar{\nu}_A^I - \bar{\nu}_A^{II})} \quad (73)$$

- x = Molenbruch des polaren Lösungsmittels,
- $\langle \mu_{I,II} \rangle$ = über die Solvathüllen gemittelte Dipolmomente,
- $a_{I,II}$ = Radien der Lösungsmittelkomponenten,
- 1 = empirischer Parameter, der oft gleich 1 gesetzt wird.

In dieser Arbeit wird der Gedanke von LIPPERT /50/ aufgegriffen in den Grenzen des elektrostatischen Modells ein Molekül als ellipsoiden Körper (unpolare Moleküle) bzw. ellipsoiden Hohlraum mit Punktdipol (polare Moleküle), das sich im Dielektrikum der Permittivität befindet, für verschiedene Fälle zu betrachten.

Für die Festlegung der Abmessungen des Ellipsoids werden DREIDING-Modelle des entsprechenden Moleküls zugrunde gelegt. Durch Gleichsetzen der Energie des rotationssymmetrischen Ellipsoids mit der Energie einer Kugel und Auflösen nach dem Kugelradius wird der Radius erhalten.

Radius unpolarer Moleküle

Modell: Ellipsoider Hohlraum im Dielektrikum

Für die Energie des Ellipsoids in b-Richtung (größte Achse) gilt

$$W_{E,b} = -4\pi\epsilon_0 abc \bar{E}^2 \frac{1}{[6(\epsilon + (1-\epsilon)A_b)]} \quad \text{mit} \quad (74)$$

A_b entsprechend

$$A_b = \frac{abc}{2} \int_0^\infty (s+b^2)^{-3/2} (s+a^2)^{-1/2} (s+c^2)^{-1/2} ds . \quad (75)$$

Für rotationssymmetrische Ellipsoide mit $a = c$ und $a/b = p < 1$ kann man das Integral durch

$$A_b = \frac{1}{1-p^2} - p(1-p^2)^{-3/2} \text{Arccos } p \quad (76)$$

nähern.

Die Energie der Kugel beträgt

$$W_K = -4\pi\epsilon_0 \frac{1}{2(\epsilon+1)} a^3 \bar{E}^2 . \quad (77)$$

Gleichsetzen der Energien und Auflösen nach dem Kugelradius liefert

$$a = \left[abc 2(\epsilon+1) \frac{1}{6(\epsilon+(1-\epsilon)A_b)} \right]^{1/3} , \quad (78)$$

bzw. unter Beachtung von $a = c$ und $a/b = p$

$$a = \left[b^3 p^2 2(\epsilon+1) \frac{1}{6(\epsilon+(1-\epsilon)A_b)} \right]^{1/3} . \quad (79)$$

**Modell: Ellipsoider Körper mit Permittivität ε_i im Dielektrikum ε b-Achse
in Feldrichtung \vec{E}**

Für die Energie des ellipsoiden Körpers in b-Richtung gilt

$$W_{E,b} = -4\pi\varepsilon_0 abc(\varepsilon_i - 1)\vec{E}^2 \frac{1}{6(\varepsilon + (\varepsilon_i - \varepsilon)A_b)} . \quad (80)$$

Die Permittivität ε_i des Körpers hängt von den Hauptpolarisierbarkeiten α_k und den Abmessungen a, b und c ab:

$$\varepsilon_i = \frac{abc + 3(1 - A_b)\alpha_b}{abc - 3\alpha_b A_b} . \quad (81)$$

Die entsprechende Kugel hat die Energie

$$W_K = -4\pi\varepsilon_0 \varepsilon \frac{1}{2\varepsilon + \varepsilon_i} a^3 \vec{E}^2 \quad (82)$$

und damit ergibt sich für den Radius

$$a = \left[abc(\varepsilon_i - 1)\varepsilon(2\varepsilon + \varepsilon_i) \frac{1}{6(\varepsilon + (\varepsilon_i - \varepsilon)A_b)\varepsilon} \right]^{1/3} . \quad (83)$$

Radius polarer Moleküle

Modell: Nichtpolarisierbarer Punktdipol im ellipsoiden Hohlraum

Für die Energie des ellipsoiden Hohlraumes mit Punktdipol in Richtung des Feldes im Zentrum gilt

$$W_{E,b} = -3(1 - A_b)\mu^2 A_b (\varepsilon - 1) \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 2p^2 b^3 (1 - A_b) \varepsilon + A_b} . \quad (84)$$

Die Energie der entsprechenden Kugel mit zentralem Punktdipol ist

$$W_K = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \mu^2 a^{-3} (\varepsilon - 1) \frac{1}{2\varepsilon + 1} . \quad (85)$$

Für den Radius ergibt sich damit

$$a = \left[\frac{(2p^2 b^3 (1 - A_b) \varepsilon + A_b)}{3(1 - A_b) A_b (2\varepsilon + 1)} \right]^{1/3} . \quad (86)$$

Modell: Polarisierbarer Punktdipol im ellipsoiden Hohlraum

Von SCHOLTE /56, 57/, BÖTTCHER /43/ und WADA /58/ wurde die Energie eines polarisierbaren Punktdipols im ellipsoiden Hohlraum mit

$$W_E = -\sum_{k=1}^3 f_k \mu_k^2 \frac{1}{2(1-f_k \alpha_k)} \quad (87)$$

angegeben.

Dabei ist μ_k die Komponente des Dipolmomentes des gelösten Moleküls in Richtung einer Hauptachse des Ellipsoids, α_k ist die Polarisierbarkeit in dieser Richtung und f_k ist der Reaktionsfeldfaktor des Ellipsoids. Für die Kugel vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$W_K = -f\mu^2 \frac{1}{2(1-f\alpha)} \quad (88)$$

mit dem Reaktionsfeldfaktor

$$f = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} a^{-3} \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1}. \quad (89)$$

Der Reaktionsfeldfaktor f_k des Ellipsoids berechnet sich zu

$$f_k = 3A_k(1-A_k)(\varepsilon-1) \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 abc (\varepsilon + (1-\varepsilon)A_k)}. \quad (90)$$

Für $a = b = c$ und $A_k = 1/3$ folgt der Reaktionsfeldfaktor f (Gl. (89)). Der Radius für den Spezialfall **Punktdipol in b-Richtung** $\mu = \mu_b$ ergibt sich dann

$$a = \left[f' \frac{1 - f_{\mu,b} \alpha_b}{f_{\mu,b} + \alpha} \right]^{1/3} \quad \text{mit} \quad (91)$$

$$f' = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1}.$$

1.3.1.3 Vergleich der nach verschiedenen Methoden bestimmten Radien

Um die im vorhergehenden Abschnitt zusammengefassten Methoden zur Bestimmung des Molekülradius anwenden zu können, sind verschiedene Randbedingungen zu beachten. Eine entscheidende Rolle spielt die Form der Moleküle. Viele der dargestellten Gleichungen setzen Kugel- oder Ellipsoidform voraus, die aber nur in seltenen Fällen angenommen werden kann. Für die häufig verwendete Gl. (53) ist die Kenntnis der Dichte notwendig. Die Anwendung der von KAWSKI empfohlenen Methode der Spektralverschiebungen setzt Messungen der Absorption und Fluoreszenz in verschiedenen Lösungsmitteln voraus. Schwierigkeiten treten dabei häufig durch Löslichkeitsbeschränkungen auf. Universell verwendbar ist deshalb nur die Methode der Atominkremente nach BONDI. Entsprechend der einzelnen Bindungen wird das Molekül baukastenartig zusammengesetzt.

Die in dieser Arbeit untersuchten N-alkylsubstituierten Acridiniumionen (Abb.4) haben durch den Alkylrest eine Form, die durch Zusammensetzen von zwei Ellipsoiden (Acridin und Substituent) wiedergegeben werden kann. Abbildungen der Moleküle im Kalotten- und DREIDING-Modell, Strukturformeln sowie die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind in der Dissertation von GEBERT /59/ zusammengestellt. In Tabelle 1 sind die aus DREIDING-Modellen ermittelten Abmessungen der entsprechenden Ellipsoide aufgeführt.

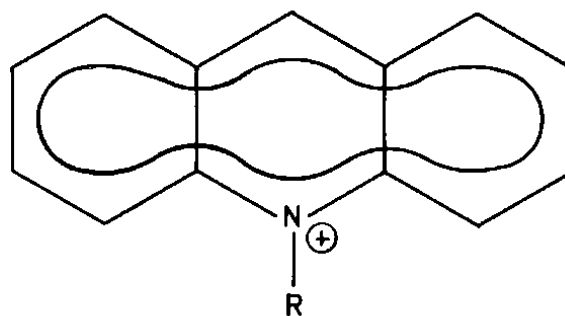


Abb. 4: Acridinium-Grundkörper, Substitution des Alkylrestes bei R

Tabelle 1: Abmessungen der Halbachsen der Ellipsoide von Substituenten und Molekülen

Verbindung	a/nm	b/nm	c/nm
1 Methan	0,45	0,45	0,45
2 Ethan	0,64	0,45	0,45
3 Butan	0,77	0,59	0,77
4 Pentan	1,09	0,45	0,45
5 Heptan	1,41	0,45	0,45
6 Octan	1,57	0,45	0,45
7 Nonan	1,73	0,45	0,45
Acridin	0,57	0,36	0,18
Naphthalen	0,45	0,36	0,18

Bei der Berechnung des Gesamtvolumens aus den beiden Ellipsoiden wurde das Kugelvolumen mit $r = 0.1$ nm eines Wasserstoffatoms an der Substitutionsstelle abgezogen. In Tabelle 2 sind die nach verschiedenen Methoden berechneten Molekülradien der N-alkylsubstituierten Acridiniumionen zusammengestellt.

Tabelle 2: Nach verschiedenen Methoden berechnete Molekülradien in nm

Verbindung	Nach Gl. (52)	Größter Halbmesser	Atominkremente
1 Methyl-a.	0,50	0,56	0,35
2 Ethyl-a.	0,54	0,56	0,36
3 tert.-Butyl-a.	0,72	0,57	0,38
4 2-Pentyl-a.	0,63	0,69	0,39
5 Heptyl-a.	0,68	0,82	0,41
6 Octyl-a.	0,70	0,86	0,41
7 Nonyl-a.	0,72	0,96	0,42
Naphthalen	0,31	0,44	0,31

In der ersten Spalte ist der über das Ellipsoidvolumen berechnete Radius, in der zweiten Spalte der Radius in Richtung der größten Ausdehnung des Moleküls und in der dritten Spalte der mit Hilfe der Atominkremente bestimmte Radius dargestellt.

Die dazu benötigten Atominkremente nach EDWARD /32/ sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen war eine Dichtebestimmung nicht möglich, so dass eine Berechnung des Molekülradius nach Gl. (53) nicht erfolgen konnte. Durch die komplizierte Form sind die von uns abgeleiteten und erfolgreich auf Aromaten angewendeten elektrostatischen Gleichungen nicht anwendbar.

Tabelle 3: Einige Atominkremente

Atom	Inkrement / 10^3 nm^3
I - C - I	5,6
\C=	8,1
H - (C _{Alken})	5,7
H - (C _{Aromat})	5,3
\N=	8,6

1.3.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Ein grundlegendes Problem sowohl bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten als auch des Wechselwirkungsradius ist die Schwierigkeit, einen Zusammenhang zwischen makroskopisch messbaren Größen und Stoffeigenschaften im molekularen Bereich herzustellen.

Am häufigsten wird die STOKES-EINSTEIN-Gleichung

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (92)$$

für die Diffusion kleiner kugelförmiger Moleküle in homogenen Medien der Viskosität η verwendet. Dabei sind die Gültigkeitsgrenzen für die betrachteten Molekülgrößen insbesondere im Verhältnis zu den Lösungsmittelmolekülen unklar. Schon von STOKES wurde Gl. (92) deshalb präzisiert und der Einfluss der Gleitreibung durch die Beziehung

$$D = \frac{kT}{n\pi\eta r} \quad (93)$$

mit $4 < n < 6$ berücksichtigt (Gl. (27) bis (30)). Die beiden Grenzfälle bedeuten dabei vernachlässigbare bzw. unendlich große Reibung, wobei die Anwendung für einen konkreten Fall unklar ist, da der Reibungskoeffizient nicht ohne weiteres bestimmt werden kann.

Von PERRIN /60/ wurde der Diffusionskoeffizient für Ellipsoide mit den Hauptträgheitsachsen a, b und c berechnet:

$$D = \frac{kT}{2\pi\eta} \int_0^\infty \left((a^2 + s)(b^2 + s)(c^2 + s) \right)^{-1/2} ds . \quad (94)$$

Für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten D_E/D des Ellipsoids und einer entsprechenden Kugel mit dem Radius

$$r = ah^{2/3}, \quad (95)$$

wobei $h = b/a$ das Verhältnis der großen Halbachsen ist, erhielt er für den Fall $h < 1$

$$\frac{D_E}{D} = h^{2/3} (1-h^2)^{-1/2} \ln\left(1 + \frac{\sqrt{1-h^2}}{h}\right) \text{ und für } h > 1 \quad (96)$$

$$\frac{D_E}{D} = h^{2/3} (h^2 - 1)^{-1/2} \sqrt{h^2 - 1} \arctan \sqrt{h^2 - 1}. \quad (97)$$

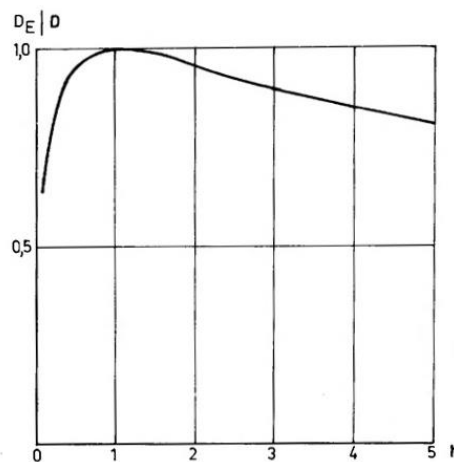


Abb. 5: Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von Ellipsoid und Kugel als Funktion des Hauptachsenverhältnisses h

In Abb. 5 ist die Abhängigkeit des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten D_E/D vom Hauptachsenverhältnis h dargestellt.

TYRRELL u.a. /61/ entwickelten und verwendeten verschiedene Messverfahren auf der Grundlage von Gl. (93) und erarbeiteten umfangreiche Datensammlungen.

SPERNOL und WIRTZ /34/ stellten bei ihren Diffusionsmessungen Abweichungen vom STOKESschen Reibungskoeffizienten ρ_T Gl. (31b) fest, die ihrer Meinung nach durch die Struktur der Flüssigkeit und durch zusätzliche Bewegungen verursacht werden können und nichts mit dem viskosen Prozess zu tun haben. Beide Einflüsse werden von ihnen durch einen Mikroreibungsfaktor f für die Translation und die Rotation berücksichtigt. Zunächst bestimmen sie die Mikroreibungsfaktoren empirisch aus gemessenen D -, η - und T -Werten und berechnen die Molekülradien für Gelöstes r und Lösungsmittel r_L aus den Dichten (Gl. (53)). So liegen die für die Translation bestimmten Mikroreibungsfaktoren f_T im Bereich $0,3 < f_T < 1$. Eine theoretische Herleitung ohne Berücksichtigung selbständiger Platzwechsel des Gelösten führt auf die Beziehung

$$f_T = \left[\frac{1,5r_L}{r} + \frac{1+r_L}{r} \right]^{-1}, \quad (98)$$

und damit zu der Gleichung

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r f_T}, \quad (99)$$

die relativ gut mit dem Experiment übereinstimmt.

Um den Unterschied zwischen Diffusionskonstanten, die aus Lösversuchen und denen die aus Diffusionsexperimenten bestimmt wurden zu erklären, haben NEMZEK und WARE /62/ Computersimulationsrechnungen von FEHDER u.a. /63, 64, 65, 66/ zur Interpretation herangezogen. Bei diesen Rechnungen wurden auch korrelierte Diffusionsbewegungen simuliert. Ebene Moleküle (z.B. Aromaten) können in Gruppen diffundieren. Es ergeben sich größere Diffusionskonstanten als bei einzelnen Molekülen. Demgegenüber ist der Diffusionskoeffizient für zwei sich bis auf ein bis drei Molekülschichtdicken nähernde ebene Moleküle bis zu 40 % geringer als der makroskopisch gemessene.

Die eleganteste Methode zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten wurde von HEUMANN /67/ angewandt. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit der WELLERSchen Theorie bestimmte er für die Excimerenbildung von Pyren in verschiedenen Lösungsmitteln die in Gl. (20) unter der Voraussetzung $\gamma = 1$ auftretenden Geschwindigkeitskonstanten k_D und $k'(\tau^0)$ mit der Teststrahlmethode im Pikosekundenbereich und berechnete damit die Diffusionskonstante

$$D^3 = \frac{k_D^4}{128\pi^3 N_A^2 k'(\tau^0)^2}. \quad (100)$$

In der folgenden Tabelle sind für die wichtigsten in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen die nach den Gleichungen (92) und (99) berechneten Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten zusammengestellt.

Tabelle 4: Diffusionskonstanten der N-alkylsubstituierten Acridiniumionen (Fluorophor) und Naphthalen (Löscher) in Methanol ($\eta = 0.58 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$, $T=298 \text{ K}$)

Molekül	r/nm	f_T	$10^{10} \text{ D/m}^2\text{s}^{-1}$ Gl.(92)	$10^{10} \text{ D/m}^2\text{s}^{-1}$ Gl.(99)
1 Methyl-a.	0,50	0,772	7,445	9,644
2 Ethyl-a.	0,54	0,701	6,815	8,615
3 tert.-Butyl-a.	0,72	0,844	5,111	6,056
4 2-Pentyl-a.	0,63	0,820	5,874	7,163
5 Heptyl-a.	0,68	0,834	5,442	6,525
6 Octyl-a.	0,70	0,839	5,271	6,283
7 Nonyl-a.	0,72	0,844	5,118	6,064
Naphthalen	0,31	0,650	11,935	18,362

Für die Berechnung der Diffusionskonstanten von Tabelle 4 wurde der in Richtung der größten Ausdehnung des Moleküls gemessene Radius verwendet. Der Mikroréibungsfaktor wurde mit einem Molekülradius von 0,19 nm berechnet.

1.3.3 Die Löschung N-alkylsubstituierter Acridiniumtetrafluoroborate durch Naphthalen

Von BENDIG /68/ konnte gezeigt werden, dass die Löschung der Fluoreszenz des N-Methyl-Acridiniums durch Naphthalen diffusionskontrolliert verläuft und durch den von REHM und WELLER /27/ dargestellten Mechanismus der Elektronenübertragung beschreibbar ist. In dieser Arbeit wird untersucht, ob das auch für weitere N-alkylsubstituierte Acridiniumionen gilt, die sich nur durch die geometrischen Abmessungen und damit durch die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante unterscheiden. Aufgrund der stark negativen Enthalpie wird bei den vorliegenden Messungen der Maximalwert der Löschgeschwindigkeitskonstante k_q bestimmt (Gl. (49)). Da sich die untersuchten Derivate des Acridiniums energetisch stark ähneln, ihre geometrische Gestalt sich nur durch den Substituenten unterscheidet, dieser jedoch auf den Grundkörper des Ions und seine spektroskopischen Eigenschaften kaum einen Einfluss hat (vgl. r_M , τ^0 , ΔG_L in Tab. 5), kann man aus den Messwerten den Substituenteneinfluss auf die Diffusion erkennen.

Die Fluoreszenzmessungen erfolgten bei $(298,0 \pm 0,5)$ K für Fluorophorkonzentrationen von 10^{-4} mol/l und Löscherkonzentrationen im Bereich von 2,5 bis $20 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Bei einer Anregungswellenlänge von 420 nm. Der Fehler der Löschgeschwindigkeitskonstanten wurde mit 5 % ermittelt. Weitere experimentelle Einzelheiten über die Apparaturen und Substanzen sind im Anhang angeführt.

Aus einem Vergleich der experimentell ermittelten Löschgeschwindigkeitskonstanten mit den nach Gl. (34) bzw. deren Spezialfällen berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Diffusion ist ersichtlich, dass diese Modelle nicht ausreichen, die Abstufung in den k_q -Werten zu erklären. Auf der Grundlage, dass die energetischen Verhältnisse nahezu unabhängig vom Substituenten sind ist anzunehmen, dass die Substituenten lediglich die Diffusion behindern, jedoch den Wechselwirkungsradius r_{ww} und die Desaktivierung des Radikalenpaares, die durch den Rücktransfer des Elektrons bestimmt wird, nicht beeinflussen. Unter diesen Annahmen muss die Gegenüberstellung von $1/k_q$ und $1/k_D$ ausgehend von Gl. (49) in Form von Gl. (101)

$$\frac{1}{k_q} = \frac{1}{v k_B} + \frac{1}{k_D} \quad (101)$$

eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt $(v k_B)^{-1}$ und dem Anstieg 1 ergeben (Abb.7). Aus dem Anstieg kann der zu verwendende Wechselwirkungsradius bestimmt werden, der über den Ordinatenabschnitt mit Gl. (101) die Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung des Radikalenpaares k_B liefert.

Für einen zunächst willkürlich angenommenen Wechselwirkungsradius r_{ww}' liefert die Darstellung $k_q^{-1} = f(k_D^{-1})$ mit der sich daraus ergebenden Geschwindigkeitskonstante k_D' , den Anstieg m' .

Der wahre Wechselwirkungsradius ergibt sich dann aus der Beziehung

$$r_{ww} = \frac{r_{ww}'}{m'} \quad (102)$$

Der Ordinatenabschnitt bleibt durch diese Transformation unberührt.

Setzt man unter diesen Voraussetzungen den Wechselwirkungsradius für die Löschung der Fluoreszenz der N-alkylsubstituierten Acridiniumtetrafluoroborate durch Naphthalen gleich der Summe der großen Halbmesser des Grundkörpers der Fluorophore und des Löschers

$r_{\text{WW}} = (5.6 + 4.4) \cdot 10^{-10} \text{ m} = 10 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ und berechnet damit die Geschwindigkeitskonstanten der Diffusion k_D , so ergibt sich ein Anstieg $m = 1.04$. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann dieses Ergebnis als Bestätigung für den verwendeten Wechselwirkungsradius angesehen werden. Damit ergibt sich das Begegnungsvolumen zu $v = 2.45 \text{ l/mol}$.

Aus dem Ordinatenabschnitt $vk_B = 1.38 \cdot 10^{-11} \text{ mol s/l}$ erhält man für die Desaktivierungsgeschwindigkeitskonstante des Radikationenpaares $k_B = 3 \cdot 10^{-11} \text{ s}$. REHM und WELLER /27/ sowie BENDIG /68/ erhielten k_B -Werte in der gleichen Größenordnung.

Tabelle 5: Gemessene und berechnete Größen N-substituierter Acridiniumderivate /69/ in Methanol, $T = 298 \text{ K}$

Molekül	r_M nm	τ^0 ns	ΔG_L kJ/mol	K_{SV} l/mol	k_q $10^9 / \text{mol s}$	k_D $10^9 / \text{mol s}$
1 Methyl-a.	0,56	31,7	- 69,5	500	15,8	18,5
2 Ethyl-a.	0,56	32,0	- 66,6	472	14,8	18,5
3 tert.-Butyl-a.	0,57	33,5	- 65,2	462	13,8	18,2
4 2-Pentyl-a.	0,69	32,8	- 68,0	426	13,1	16,9
5 Heptyl-a.	0,82	31,0	- 70,7	389	12,6	15,8
6 Octyl-a.	0,86	30,9	- 71,9	395	12,8	15,6
7 Nonyl-a.	0,96	32,5	- 70,1	393	12,1	15,0

Zur Überprüfung der aus den stationären Messungen erzielten Ergebnisse der Fluoreszenzlöschung von N-Ethylacridiniumtetrafluorborat durch Naphthalen im Lösungsmittelgemisch Ethanol-Methanol 4:1 werden zwei Löschkurven mit Gleichung (1) von STERN und VOLMER /16/ für die Zeitabhängigkeit der Teilchenzahldichte der angeregten Fluorophore modelliert.

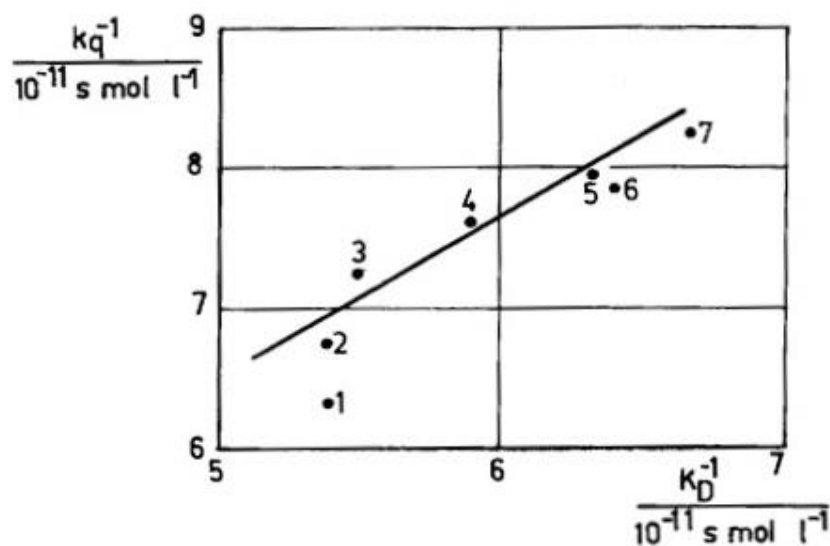


Abb. 6: Abhängigkeit der reziproken Löscheschwindigkeitskonstante k_q von der reziproken Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten k_D

Dazu werden zuerst die gemessenen Löschkurven in Anregungssignal des Blitzes und Antwortsignal der Probe mit Hilfe des Programms "LIF" /70/ entfaltet und die Abklingzeiten für die Löscherkonzentrationen

$c_{Q1} = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ von $\tau_1 = 6.3 \text{ ns}$ und für
 $c_{Q2} = 3.75 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ von $\tau_2 = 2.7 \text{ ns}$ ermittelt.

Die Viskosität der Ethanol-Methanol-Mischung wird entsprechend den Untersuchungen von SCHUBERTH /71/ über die Logarithmen der kinematischen Viskositäten $\nu = \eta / \rho$ und den Molenbrüchen x_j

$$\ln \nu = x_1 \ln \nu_{01} + x_2 \ln \nu_{02} \quad (103)$$

berechnet.

Die Anpassung der Parameter r_{ww} und D erfolgt durch nichtlineare Regressionsrechnung mit einem Programm, das von OPFERMANN /72/ für den Mikrorechner MC 80 programmiert wurde und im Anhang kurz beschrieben ist. Für die in Abb. 7 dargestellten experimentellen Kurven erhält man für die entfaltenen Antwortsignalkurven eine gute Anpassung mit den Parametern $r_{ww} = 1.6 \text{ nm}$ und $D = 8.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, die übereinstimmend auch aus stationären Messungen ermittelt wurden.

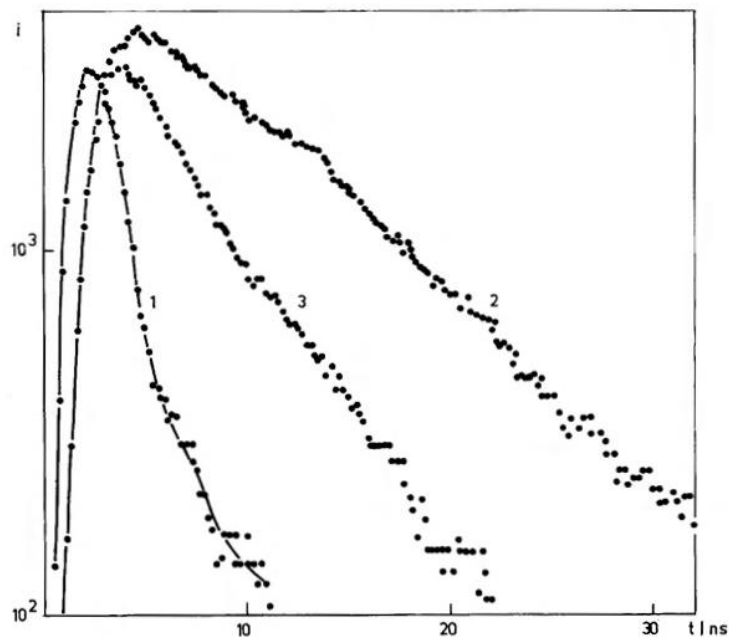


Abb. 7: Löschung von N-Ethylacridiniumtetrafluoroborat durch Naphthalen in Ethanol-Methanol 4:1; $T = 298 \text{ K}$.

1 - Anregungssignal, 2 - $c_{Q1} = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, 3 - $c_{Q2} = 3.75 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Die Ergebnisse von stationären und zeitaufgelösten Messungen zeigen, dass der WELLER-Mechanismus der Fluoreszenzlöschung durch Elektronenübergang geeignet ist, die Löschung der Fluoreszenz von Acridiniumderivaten durch Naphthalen zu beschreiben. Die Löschung durch Halogenidionen wurde von uns ebenfalls auf der Grundlage dieses Modells diskutiert /73/.

Es zeigte sich, dass es zweckmäßig ist, für den Wechselwirkungsradius die Summe der großen Halbmesser der Grundkörper von Fluorophor und Löscher anzusetzen. Die Ergebnisse stützen die Annahme, dass die Substituenten keinen Einfluss auf die eigentliche Löschung haben, sondern nur durch sterische Hinderung die Diffusionsgeschwindigkeit herabsetzen.

1.4 Literatur

- /1/ Becker, H. G. O. (Hrsg.): Einführung in die Photochemie
2. bearb. Aufl., VEB Dt. Verl. der
Wissenschaften, Berlin, 1983
- /2/ Schulten, R., Staerk, H., Weller, A.,
Werner, H. - J. u. B. Nickel: Z. Phys. Chemie N. F. 101 (1976), 371
- /3/ Hauser, U., Klein, U. K. A.
u. U. Gösele: Z. Phys. Chemie N. F. 101 (1976), 255
- /4/ Voltz, R., Laustriat, G. u. A. Coche: J. Chim. Phys. 63 (1966), 1253
- /5/ Gösele, U.: Spectrosc. letters 11 (1978), 445
- /6/ Yokota, M. u. O. Tanimoto: J. Phys. Soc. Japan 22 (1967), 779
- /7/ Gösele, U., Hauser, M.,
Klein, U. K. A. u. R. Frey: Chem. Phys. Letters 34 (1975), 519
- /8/ Birks, J. B.: Phys. Rev. 94 (1954), 1567
- /9/ Turro, N. J.: Pure & Appl. Chem. 49 (1977), 405
- /10/ Regenstein, W. u. D. Förster: Wiss. Z. Päd. Hochschule "Karl Liebknecht"
Potsdam, 23 (1979), 71
- /11/ Melcher, H.: Transmission und Absorption
VEB Dt. Verl. der Wissenschaften,
Berlin, 1970
- /12/ Leonhardt, H. u. A. Weller: Ber. Bunsenges. Phys. Chemie 67 (1963), 791
- /13/ Birks, J. B.: Photophysics of Aromatic Molecules
Wiley-Interscience, London-New York,
1970
- /14/ Birks, J. B. (ed.): Organic Molecular Photophysics II
John Wiley & Sons, New York, 1975
- /15/ Galanin, M. D. u. Z. A. Čížikova: Opt. & Spekr. 1 (1956), 175
- /16/ Stern, O. u. M. Volmer: Phys. Z. 20 (1919), 183
- /17/ Weller, A.: Z. Phys. Chemie N. F. 13 (1957), 335
- /18/ Smoluchowski, M.: Z. Phys. Chemie 92 (1918), 129
- /19/ Collins, F. C. u. G. E. Kimball: J. Colloid Sci. 4 (1949), 425

- /20/ Flannery, M. R.: Phys. Rev. 25A (1976), 792
- /21/ Pilling, M. J. u. S. A. Rice: J. Chem. Soc. Faraday Transactions II 72 (1976), 792
- /22/ Förster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen
Van den Hoeck & Ruprecht,
Göttingen, 1951
- /23/ Osborne, A. D. u. G. Porter: Proc. Royal Soc. A 284 (1965), 9
- /24/ Wilkinson, F.: in: Guilbault, G. G. (ed.):
Fluorescence
Marcel Dekker, New York, 1967, S. 1
- /25/ Umberger, J. Q. u. V. K. La Mer: J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945), 1099
- /26/ Gebert, H., Regenstein, W.
u. G. Junghähnel: Wiss. Z. Päd. Hochsch. "Karl Lieb-
knecht" Potsdam, 24 (1980), 133
- /27/ Rehm, D. u. A. Weller: Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chemie
73 (1969), 834
- /28/ Leonhardt, H. u. A. Weller: in: Kallmann, H. u. G. M. Spruch (ed.):
Luminescence of Organic and Inorganic
Materials
Wiley, New York - London, 1962, S. 74
- /29/ Leonhardt, H. u. A. Weller: Z. Phys. Chemie N. F. 29 (1961), 277
- /30/ Marcus, R. A.: Discuss. Faraday Soc. 29 (1960), 21
- /31/ Marcus, R. A.: Ann. Rev. Phys. Chem. 15 (1964), 155
- /32/ Edward, J. T.: J. Chem. Educ. 47 (1970), 261
- /33/ Birnstock, F., Hofmann, H.-J.
u. H. - J. Köhler: Theor. Chim. Acta (Berlin) 42 (1976), 311
- /34/ Spornol, A. u. K. Wirtz: Z. Naturf. 8A (1953), 522
- /35/ Amos, A. T. u. B. L. Burrows: Adv. Quantum Chem. 7 (1973), 311
- /36/ Ledger, M. B. u. P. Suppan: Spectrochimica Acta 23A (1967), 641
- /37/ Hermann, R. B.: J. Phys. Chem. 76 (1972), 2754
- /38/ Sinanoğlu, O.: in: Pullman, B. (ed.):
Molecular Associations in Biology
Academic Press, New York, 1968, 427

- /39/ Renugopalakrishnan, V.,
Nir, S. u. R. Rein: in Pullman, B.: (ed.):
Environmental Effects on Molecular
Structure and Properties
Reidel, Dordrecht (Holland), 1976, S. 109
- /40/ Bayliss, N. S. u. G. Wills-Johnson: Spectrochimica Acta 24A (1968), 563
- /41/ Bondi, A.: J. Phys. Chem. 68 (1964), 441
- /42/ Onsager, L.: J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936), 1486
- /43/ Böttcher, C. J. F.: Theory of Electric Polarization
Elsevier, Amsterdam, 1952
- /44/ Böttcher, C. J. F.: Theory of Electric Polarization
Elsevier, Amsterdam, 1973
- /45/ Gorodyskij, V. A.,
Kardašina, L. E. u. N. G. Bachšiev: Z. Fiz. Chim. 49 (1975), 1089
- /46/ Schuyer, J.: Rec. Trav. Chim. 72 (1953), 933
- /47/ Bachšiev, N. G.: Opt. & Spektr. 5 (1958), 646
- /48/ Schuyer, J., Blom, L.
u. D. W. van Krevelen: Trans. Faraday Soc. 49 (1953), 1391
- /49/ Kawski, A., Janić, I. u. J. Sepiol: Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math.
Astron. Physik 20 (1972), 897
- /50/ Lippert, E.: Z. Elektrochem. 61 (1957), 962
- /51/ Bilot, L. u. A. Kawski: Z. Naturf. 17a (1962), 621
- /52/ Bilot, L. u. A. Kawski: Acta Phys. Polon. 22 (1962), 289
- /53/ Kawski, A.: Acta Phys. Polon. 24 (1966), 507
- /54/ Kawski, A., Gryczynski, I.,
Jung, Ch. u. K. -H. Heckner: Z. Naturf. 32a (1977), 420
- /55/ Gorodyskij, V. A. u. N. G. Bachšiev: Opt. & Spektr. 31 (1971), 218
- /56/ Scholte, T.: J. Chem. Phys. 21 (1953), 2087
- /57/ Scholte, T.: Die elektrische Polarisierung von Flüssigkeiten
Diss. (A), Univ. Leiden (Holland), 1950
- /58/ Wada, A.: J. Chem. Phys. 22 (1954), 198

- /59/ Gebert, H.:
Fluoreszenzlöschung durch diffusions-
kontrollierte Prozesse
Diss. (A), Päd. Hochsch. "Karl Liebknecht"
Potsdam, 1980
- /60/ Perrin, F.:
J. Phys. Radium 7 (1936), 1
- /61/ Mitchell, M. u. J. J. V. Tyrrell:
Trans. Faraday Soc. II 68 (1972), 385
- /62/ Nemzek, T. L. u. W. R. Ware:
J. Chem. Phys. 62 (1975), 477
- /63/ Fehder, P. L.:
J. Chem. Phys. 52 (1970), 791
- /64/ Fehder, P. L., Emeis, C. A.
u. R. P. Futrelle:
J. Chem. Phys. 54 (1971), 4921
- /65/ Fehder, P. L.:
J. Chem. Phys. 50 (1969), 2617
- /66/ Emeis, C. A. u. P. L. Fehder:
J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970), 2246
- /67/ Heumann, E.:
Z. Naturf. 36a (1981), 1323
- /68/ Bendig, J., Geppert, B.,
Helm, S. u. D. Kreysig:
Teor. Eksp. Chim. 14 (1978), 629
- /69/ Gebert, H., Regenstern, W.,
Bendig, J. u. D. Kreysig:
Z. Phys. Chemie Leipzig, 263 (1982), 65
- /70/ Schütz, R.:
Programm "LIF"
Sektion Chemie TH "Carl Schorlemmer"
Leuna Merseburg, 1986
- /71/ Schuberth, H.:
Z. Phys. Chemie Leipzig, 268 (1987), 647
- /72/ Opfermann, J.:
Programmpaket "Nichtlineare Ausgleichs-
rechnung (MC 80)"
Sektion Chemie FSU Jena, 1984
- /73/ Bendig, J., Gebert, H.,
Kreysig, D. u. W. Regenstern:
J. Prakt. Chemie 321 (1979), 420

2. Die statische Löschung

Der Begriff der statischen Löschung tritt in der Literatur nicht sehr häufig auf und wird außerdem sehr unterschiedlich verwendet. Oft wird er als Gegensatz zur dynamischen Löschung verstanden, unabhängig vom Löschmechanismus, und beispielsweise nicht einmal zwischen Elektronentransfer und Resonanzenergie- oder Austauschwechselwirkungsenergieübertragung unterschieden. Es gibt aber auch Arbeiten, die das Vorhandensein statischer Löschung anzweifeln und in denen mit erweiterten dynamischen Löschmodellen experimentelle Ergebnisse gedeutet werden.

Die erste Arbeit zur statischen Löschung geht auf PERRIN /1/ zurück. Dabei wird angenommen, dass Fluorophor und Löscher in einer Lösung statistisch verteilt sind. Ein Löschermolekül, das sich im Wechselwirkungsvolumen rund um ein fluoreszierendes Molekül befindet, übernimmt die Energie im Zeitbereich von Nanosekunden prompt, während es außerhalb des Volumens keinen Einfluss hat. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich im molaren Wechselwirkungsvolumen v kein Löscher befindet, berechnet sich an der Stelle null nach der POISSON-Verteilung

$$W(0) = \exp\{-vc_Q\} \quad \text{bzw.} \quad (1)$$

$$\frac{q_0}{q} = \exp\{vc_Q\} \quad (2)$$

oder in erster Näherung für kleine Löscherkonzentrationen

$$\frac{q_0}{q} \approx 1 + vc_Q. \quad (3)$$

FRANK und VAVILOV /2/ verwenden zwar nicht den Begriff der statischen Löschung, ihr Modell der Wirkungssphäre beinhaltet jedoch, dass alle Löschermoleküle innerhalb der Wirkungssphäre um den Fluorophor prompte Löschung hervorrufen, wie das charakteristisch für die statische Löschung ist.

BOWEN und METCALF /3/ erklären Abweichungen der STERN-VOLMER-Darstellung von der Linearität durch statische Löschung. Sie setzen die statische Löschkonstante gleich der Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung. Dabei erhalten sie unter der Voraussetzung einer Gleichverteilung von Fluorophor und Löscher zu große Wechselwirkungsabstände, die sie durch Abweichungen von dieser Verteilung erklären.

Auch von FÖRSTER /4/ wird die statische Löschung durch die Gleichheit von Lösch- und Gleichgewichtskonstante eingeführt und von der dynamischen Löschung durch die entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit abgegrenzt. Er bemerkt aber, dass diese Unterscheidung nicht eindeutig ist, da ja dynamische und statische Löschung gleichzeitig vorkommen können.

Die Überlagerung von dynamischer und statischer Löschung beschreibt WELLER /5/ mit seiner exponentiell-hyperbolischen Löschformel, ohne aber selbst entsprechende Experimente dazu durchzuführen.

Beispiele für die Überlagerung von dynamischer und statischer Löschung werden in der Monografie von LAKOWICZ /6/ angegeben. Die Auswertung von stationären Messungen erfolgt dabei mit der Gleichung

$$\frac{q_0}{q} = (1 + K_{sv}c_Q) (1 + K_{stat}c_Q). \quad (4)$$

Für die statische Löschung wird in dieser Gleichung die erste Näherung der PERRINSchen Beziehung verwendet, unter der Berücksichtigung, dass das molare Wechselwirkungsvolumen gleich der Löschkonstante ist. Für eine sichere Unterscheidung der beiden Löscharten aufgrund unterschiedlicher Temperatur- und Viskositätsabhängigkeit werden außerdem noch zeitaufgelöste Messungen herangezogen.

BAIRD und ESCOTT /7/ erklären ihre Ergebnisse als Alternative zum statischen Löschmodell mit einer Theorie von FELDERHOF und DEUTCH /8, 9/ für diffusionskontrollierte Reaktionen. FELDERHOF und DEUTCH betrachten eine willkürliche Verteilung von Löschern durch die die Fluorophormoleküle diffundieren. Da die Löscher deutlich größer als die Fluorophore angenommen werden, bewegen sie sich kaum. Schwerpunkt ihrer Diskussion ist der Einfluss der konzentrationsabhängigen Geschwindigkeitskonstante $k(r)$ in der Gleichung

$$\frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} = \nabla [D(\rho) \nabla \langle n \rangle] - k(\rho) \rho \langle n \rangle \quad \text{mit} \quad (5)$$

$\langle n \rangle$ = mittlere Teilchenzahldichte der angeregten Fluorophore,

ρ = Teilchenzahldichte der Löscher mit Radius r ,

$D(\rho)$ = effektiver Diffusionskoeffizient.

BAIRD und ESCOTT berechnen aus dieser Gleichung die stationäre Lösung

$$\frac{q_0}{q} \approx 1 + 4\pi D r'_{ww} \tau^0 N_A c_Q + 4\pi D r'_{ww} \tau^0 \sqrt{4\pi r'_{ww}{}^3 N_A} c_Q^{3/2} + \dots \quad (6)$$

mit r_{ww} , nach Kap. 1, Gl. (9).

Durch Regressionsrechnung werden die Koeffizienten von c_Q und $c_Q^{3/2}$ angepasst und für bekannte Lebensdauern τ^0 der Wechselwirkungsradius r'_{ww} und der Diffusionskoeffizient D der bewegten Teilchen berechnet.

PEAK u.a. /10/ führen Abweichungen von der Linearität in der STERN-VOLMER-Darstellung bei hohen Konzentrationen auf konzentrationsabhängige Geschwindigkeitskonstanten zurück. Da sie sowohl bei den eigenen Messungen als auch in der zitierten Literatur nach ihrer Meinung unzureichende Beweise für das Auftreten von statischer Löschung im Sinne von Grundzustandskomplexbildung finden, diskutieren sie Lösungen der erweiterten SMOLUCHOWSKI-Gleichung

$$\frac{\partial c'(r,t)}{\partial t} = \frac{D \partial^2 c'(r,t)}{\partial r^2} + \left[\frac{\partial c'(r,t)}{\partial t} \right]_{\text{react}} \quad (7)$$

Der Term $\partial c'(r,t) / (\partial t)_{\text{react}}$ beschreibt alle im Abstand r befindlichen miteinander reagierenden Paare. Durch Einführung der mittleren Teilchenzahldichten ρ_M , ρ^* und ρ_Q mit $\rho_Q = c_Q N_A$ für die Molekülsorten M , M^* und Q sowie für die im Abstand r_{ww} gebildete Zahl der Assoziat $Vc'(r_{ww})$ formulieren sie die Randbedingungen

$$1. \quad c'(r \rightarrow \infty) \rightarrow \rho^*, \rho_Q \quad (8)$$

sowie für die Kinetik der Assoziatbildung im stationären Fall

$$2. \quad V\varphi_E(r_{ww}) - \left(\frac{1}{\tau^0} + k_B'\right)Vc'(r_{ww}) + 4\pi r_{ww}^2 D \partial c'(r_{ww}) / \partial r = 0 \quad (9)$$

Die drei Terme beinhalten die Anregung der Assoziat, die sich bereits im Wechselwirkungsabstand befinden, charakterisiert durch φ_E , die Desaktivierung der angeregten Fluorophore ohne Löscherbeeinflussung und die Konzentrationsänderung der Assoziat infolge Diffusion. Gl. (7) unterscheidet sich von den anderen SMOLUCHOWSKI-Gleichungen auch durch die Definition der Konzentration. Während in Gl. (7) die Konzentration der Assoziat $c'(r_{ww})$ betrachtet wird, berücksichtigen die anderen Gleichungen nur die Löscherkonzentrationen.

Die Assoziatkonzentration wird mit Hilfe der Paarkorrelationsfunktion $h(r)$ mit

$$h(r) = A \exp(-\beta r) / r \text{ definiert} \quad (10)$$

$$c'(r) = \rho_* \rho_Q [1 - h(r)]. \quad (11)$$

Als Lösung für den Zusatzterm in Gl. (7) ergibt sich in der Näherung von WAITE /11/

$$\left[\frac{\partial c'(r,t)}{\partial t} \right]_{react} = \varphi_E(r) - \frac{c'(r)}{\tau^0} - \left[\frac{k_B' V c'(r_{ww})}{\rho_*} \right] c'(r) \quad (12)$$

die Gleichung zur Auswertung stationärer Messungen

$$\frac{q_0}{q} = \frac{1 + K_{sv} \phi c_Q}{1 - V \phi c_Q} + \frac{\alpha^2 K_{sv}^2 \phi^2 c_Q^2 + 2\alpha K_{sv} \phi c_Q S}{2(1 - V \phi c_Q)^2} \text{ mit} \quad (13)$$

$$K_{sv} = 4\pi D r_{ww} N_A \tau^0,$$

$$\phi = \gamma(1 + (1 - \gamma)\beta r_{ww} / (1 + \tau^{0-1} k_D'^{-1})),$$

$$S = \left[(1 + K_{sv} \phi c_Q)(1 - v \phi c_Q) + \gamma^2 K_{sv}^2 \phi^2 c_Q^2 / 4 \right]^{1/2},$$

$$\alpha = (3k_B' / k_D)^{1/2},$$

$$\gamma = k_B' / (k_B' + 1 / \tau^0 + k_D),$$

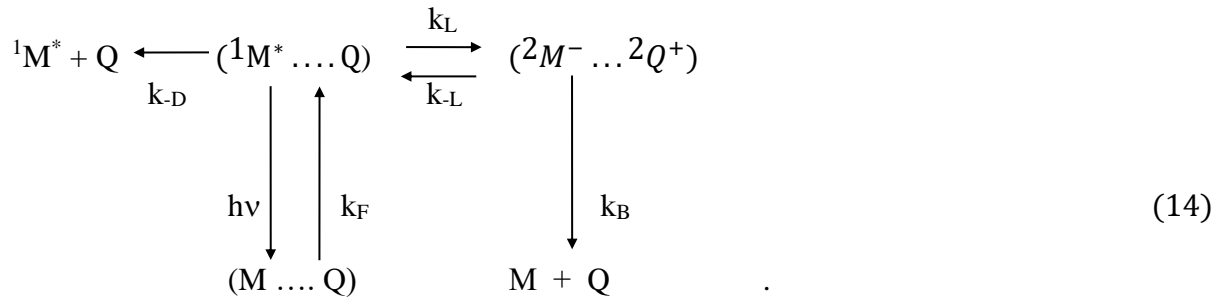
$$v = 4\pi r_{ww}^3 N_A / 3 = V N_A \text{ (molares Wechselwirkungsvolumen)}$$

$$k_D = 3D / r_{ww}^2 \text{ und } \beta r_{ww} = \left[3\tau^{0-1} / k_D (q_0 / q) \right]^{1/2}.$$

Setzt man voraus, dass $D = D_M + D_Q$, $r_{ww} = r_M + r_Q$ und τ^0 bekannt sind, dann ist die Löschengeschwindigkeitskonstante k_B' der einzig freie Parameter, der mit nichtlinearen Ausgleichsrechnungen bestimmt werden kann.

Nach der in dieser Arbeit verwendeten Definition entfällt bei der statischen Löschung die Transportphase, da Fluorophor und Löscher sich bereits im Wechselwirkungsabstand befinden und ein Assoziat bilden, das nicht notwendigerweise im Grundzustand zum Komplex wechselwirken muss. Bei der Anregung des Fluorophors wird die Anregungsenergie so schnell zum Löscher übertragen, dass diese Wechselwirkung im Nanosekundenbereich nicht beobachtbar ist. Lediglich die Zahl der angeregten Fluorophore wird durch die Löschung verringert. Die messbare Fluoreszenzabklingzeit ist gleich der natürlichen Fluoreszenz-

lebensdauer der Fluorophore, unabhängig von der Temperatur und der Löscherkonzentration. Damit ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



Erweitert man die Vorstellungen von PERRIN durch Einführen der Löschwahrscheinlichkeit γ , dann bedeutet der Term $\gamma[1-W(0)]$, dass nicht bei allen Assoziaten die Fluoreszenz gelöscht wird. Für das Verhältnis der Quantenausbeuten bei statischer Löschung unter der Voraussetzung einer Gleichverteilung von Fluorophor und Löscher erhält man dann

$$\frac{q_0}{q} = \frac{1}{1 - \gamma(1 - W(0))} \quad (15)$$

$$= \frac{1}{1 - \gamma + \gamma \exp(-vc_Q)} \quad (16)$$

bzw. nach Reihenentwicklung in 2. Näherung

$$\frac{q_0}{q} \approx 1 + \gamma vc_Q + (2\gamma^2 - \gamma) \frac{v^2 c_Q^2}{2} \quad (17)$$

Die Löschwahrscheinlichkeit γ hat dann die gleiche Bedeutung wie in Kap. 1, Gl. (42), da bis auf die Transportphase beide Reaktionsschemata mit den dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten übereinstimmen.

Bei dieser Auffassung von statischer Löschung wird der innere Zusammenhang von dynamischer und statischer Löschung deutlich. Im Folgenden soll das Modell der statischen Löschung auf zwei verschiedene Arten von Fluorophor-Löscher-Kombinationen angewendet werden:

Die erste Anwendung beinhaltet Fluorophor-Löscher-Systeme aus Ionen und neutralen Molekülen ohne Grundzustandswechselwirkung, bei denen die dynamische Löschung geklärt ist.

Die zweite Anwendung erfolgt mit CT-Systemen, die schon im Grundzustand wechselwirken. Zum Vergleich von Gleichgewichts- und Löschkonstante werden sorgfältige thermodynamische Untersuchungen durchgeführt. Zur sicheren Unterscheidung von dynamischer und statischer Löschung dienen Tieftemperaturmessungen, bei denen die Diffusion eingefroren werden kann.

2.1 Die statische Löschung bei Systemen ohne Grundzustandswechselwirkung

Als Beispiel für den Löschemechanismus solcher Systeme haben wir die Löschung der Fluoreszenz von N-Methyl- und N-Ethylacridinium (BF_4) mit Naphthalen im Ethanol-Methanol-Gemisch 4:1 in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur untersucht

/12/. Für diese Systeme war die dynamische Löschung, wie im vorhergehenden Abschnitt dargestellt, geklärt. Für N-Methylacridinium (BF_4) ergab sich bei einer Temperatur von $T = 298$ K eine STERN-VOLMER-Konstante von $K_{SV} = 280$ l/mol. Wir haben die in Abb. 8 für die Löschung von N-Methylacridinium dargestellten Ergebnisse der stationären und zeitaufgelösten Messungen nach der WELLERschen Theorie ausgewertet. Mit einer Lebensdauer von $\tau^0 \approx 30$ ns, einer Löschkonzentration $c_0 < 0,1$ mol/l und einem Wechselwirkungsradius $r_{WW} \approx 1,0$ nm ist das vorliegende System geradezu prädestiniert, die WELLERsche Theorie zu testen. Jedoch können weder die stationären noch die zeitaufgelösten Messungen im Nanosekundenbereich mit den WELLERschen Gleichungen erklärt werden. Das bestätigen auch Simulationsrechnungen, die bei der zeitabhängigen Gleichung nur zu unmerklichen Unterschieden zwischen der WELLERschen Gleichung (Kap. 1, Gl. (17)) und der STERN-VOLMER-Gleichung (Kap. 1, Gl. (1)) führen.

Einzige, dem Autor bekannte erfolgreiche Anwendung der WELLERschen Theorie der verstärkten Anfangslöschung ist die von HEUMANN /13/ untersuchte Excimerenbildung von Pyren in n-Heptan, Cyclohexan und Ethanol mit Hilfe der Teststrahlmethode. Dabei ergab sich, daß der Abbau der Monomerenfluoreszenz in allen Lösungsmitteln im Bereich von etwa 100 ps abläuft. Nach dieser Zeit haben sich stationäre Verhältnisse eingestellt.

Anfangslöschung nach WELLER erfolgt also im Pikosekundenbereich. Nur dort ist die Anwendung von Gl. (17), Kap. 1 sinnvoll. Deshalb haben wir unsere Messungen nach Gl. (4) ausgewertet. Da die dynamische Löschung durch die vorhergehenden Untersuchungen geklärt war, konnten die in Abb. 8 dargestellten Kurven durch Anpassung mit Hilfe des nichtlinearen Regressionsprogramms /14/ widergespiegelt werden. Daraus ergibt sich für die statische Löschung von N-Methylacridiniumtetrafluorborat durch Naphthalen eine Löschkonstante von $K_{stat} = (5,0 \pm 0,5)$ l/mol, die dem molaren Wechselwirkungsvolumen entspricht. Diesen Wert erhält man auch aus den stationären Messungen am Erstarrungspunkt der Lösung, bei dem die dynamische Löschung eingefroren ist. Aus der statischen Löschkonstante ergibt sich ein Wechselwirkungsradius von $r_{ww} = 1,3$ nm.

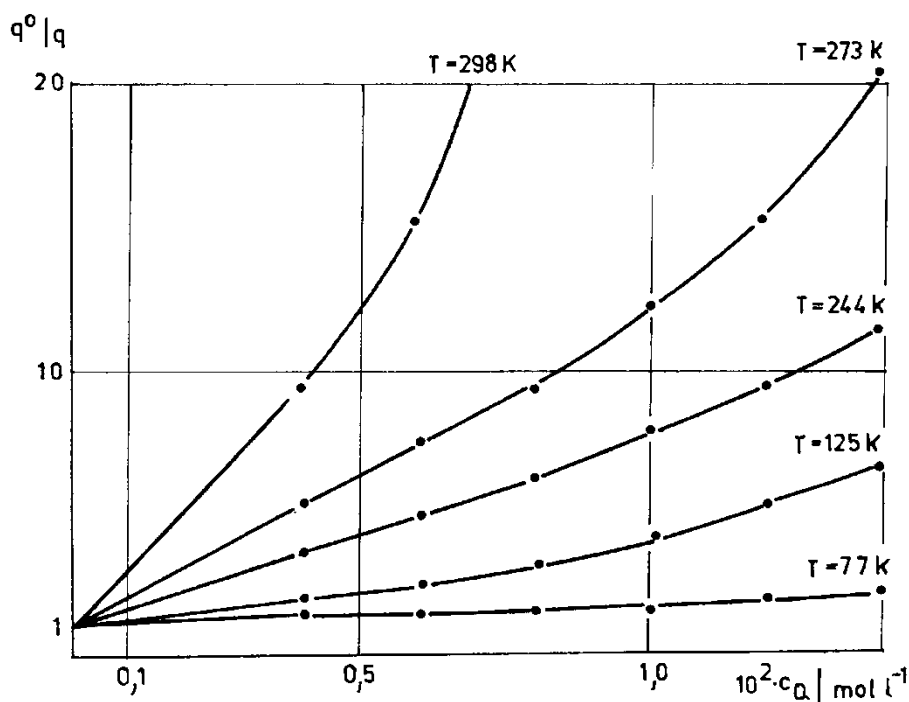


Abb. 8: Löschung von N-Methylacridinium (BF_4) durch Naphthalen in Ethanol-Methanol 4:1

Die Auswertung der dynamischen Löschung unter der Voraussetzung eines rein diffusionskontrollierten Mechanismus und vernachlässigbarer Gleitreibung entsprechend den Gl. (3) und (28) des 1. Kapitels liefert die Gleichung

$$r_{ww} = \eta K_{sv} r_M r_Q \left(\tau^0 RT (r_M + r_Q) \right)^{-1} \quad (18)$$

die mit den Werten $\eta = 0,96 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$, $K_{sv} = 280 \text{ l/mol}$, $r_M = 0,56 \text{ nm}$, $r_Q = 0,44 \text{ nm}$, $\tau^0 = 31,7 \text{ ns}$ und $T = 298 \text{ K}$ einen Wechselwirkungsradius von $1,0 \text{ nm}$ ergibt. Ähnliche Werte für den Wechselwirkungsradius erhält man auch für die Löschung von N-Ethyl-acridinium-tetrafluoroborat durch Naphthalen.

Die gute Übereinstimmung der aus der dynamischen und der statischen Löschung ermittelten Wechselwirkungsradien rechtfertigt das verwendete Modell. Die Überlagerung beider Löschertypen lässt sich in erster Näherung mit Gl. (4) beschreiben. Bei sehr großen Löscherkonzentrationen ist die Verwendung von Gl. (16) für den statischen Anteil mit $\gamma = 1$ in der Form

$$\frac{q_0}{q} = \exp(K_{stat} c_Q) \quad (19)$$

günstiger.

Die Kombination von stationären und zeitaufgelösten Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglicht eine sichere Trennung von dynamischer und statischer Löschung.

2.2 Die statische Löschung bei CT-Komplexen

CT-Komplexe entstehen im Allgemeinen im Grundzustand durch Wechselwirkung von Donator und Akzeptor. Ihre Bildung ist abhängig vom Ionisierungspotential des Donators, von der Elektronenaffinität des Akzeptors, von der Umgebung (Lösungsmittel), der Ausgangskonzentration sowie der Temperatur und kann mit dem Massenwirkungsgesetz beschrieben werden.

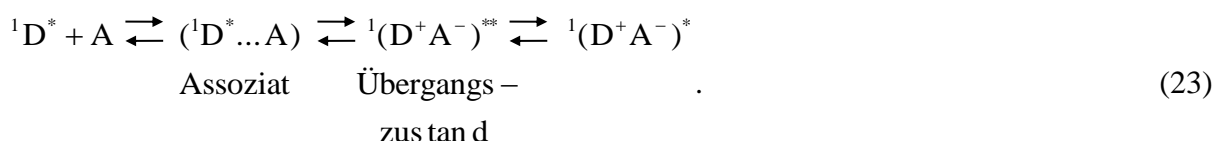
Die optische Anregung der CT-Komplexe unter Bildung eines schwingungsrelaxierten Gleichgewichtszustandes im ersten Singulettzustand ${}^1(D^+A^-)^*$ erfolgt am häufigsten entweder über den Donator nach



oder direkt durch Anregung des Grundzustandskomplexes



Dabei erfolgt die nach Gl. (22) beschriebene Bildung des angeregten Komplexes über die Zwischenstufen Assoziat und nichtrelaxierter Übergangszustand:



Die Bildung des angeregten CT-Zustandes ist also mit einer Löschung der Donatorfluoreszenz verbunden. Die Bildung des Assoziates erfolgt bevorzugt diffusionskontrolliert, wenn die Energiedifferenz zwischen Assoziat und ¹CT-Zustand größer als 20 kJ/mol ist.

Bei Raumtemperatur erhält man keine CT-Lumineszenz, da eine strahlungslose Desaktivierung durch ionische Dissoziation des EDA-Komplexes eintritt. Bei tiefen Temperaturen ist jedoch in glasig erstarrenden Lösungsmittelgemischen eine CT-Fluoreszenz zu beobachten. Diese kann sowohl durch Einstrahlen in die CT-Bande nach Gl. (22) als auch durch Anregung des Donators im Assoziat erfolgen. Phosphoreszenzen des Donators bzw. des Komplexes sowie der Triplettzustände konnten mit der EPR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden.

Da die CT-Komplexe bei Zimmertemperatur keine Fluoreszenz zeigen, sondern strahlungslos desaktivieren, konzentrieren sich die Untersuchungen auf die Energieübertragung der Anregungsenergie des Donators zum Akzeptor (Löschung) und die Bildung des fluoreszenzfähigen CT-Zustandes.

Es gibt nur sehr wenige Arbeiten, die sich mit der Fluoreszenzlöschung durch CT-Wechselwirkung beschäftigen. Die meisten Autoren betrachten CT-Komplexe im angeregten Zustand mit instabilem Grundzustand. Der Nachweis dieser Exciplexe gelingt mit der Blitzlichtspektroskopie, eine quantitative Beschreibung ist jedoch schwierig /15, 16, 17, 18/.

Noch geringer ist die Zahl der Arbeiten, die einen Zusammenhang zwischen der spektroskopisch bestimmten Gleichgewichtskonstante und der statischen Löschkonstante herstellen.

MATAGA /19/ verwendete die WELLER-Gleichung (Kap. 1, Gl. (18)) zur Bestimmung der Löschkonstante und erhielt im Vergleich zur Gleichgewichtskonstante sehr große Werte. Er erklärte die starke Fluoreszenzlöschung durch einen dynamischen Prozess im angeregten Zustand.

SENNIKOV /20/ bemerkt, dass er in der Literatur keinen Beleg für die Gleichheit von statischer Lösch- und Gleichgewichtskonstante gefunden hat. Er beobachtete bei der Löschung der Naphthalenderivate durch TCNE eine lineare Korrelation zwischen $\ln K_{sv}$ und der Wellenzahl der CT-Bande ν_{CT} . Außerdem fand er eine lineare Korrelation zwischen der freien Komplexbildungsenthalpie ΔG_{CT} und ν_{CT} . Da auch $\ln K_{stat}$ mit ΔG_{CT} linear korreliert, schloss er auf einen linearen Zusammenhang zwischen statischer Lösch- und Gleichgewichtskonstante. Allerdings bestimmte er die Gleichgewichtskonstante nur im Bereich der Zimmertemperatur, die Löschkonstante aber bei 77 K. Wegen der linearen Korrelation zwischen K_{stat} und K schloss er auf deren Gleichheit.

KUZMIN /21/ fand für einige CT-Systeme, dass die statische Löschkonstante angenähert gleich der Summe von Gleichgewichtskonstante und der aus der WELLER-Gleichung bestimmbaren Löschkonstante ist. Er beobachtete außerdem bei 77 K doppelt-exponentielles Fluoreszenzabklingen und schloss auf die Bildung zweier Komplexe, für die er aber keine weiteren Belege angibt.

NEMZEK und WARE /22/ erklärten die Löschung verschiedener Aromaten mit Tetrabrommethan durch CT-Grundzustandswechselwirkung und berücksichtigten 1:1- und 2:1-Komplexbildung. Sie setzten die Gleichgewichts- gleich den Löschkonstanten, die durch Anpassung an die Löschkurven bestimmt wurden. Die dabei erhaltenen Konstanten für den 2:1-Komplex sind allerdings unwahrscheinlich groß. Gleichgewichtskonstanten aus Absorptions-

messungen wurden nicht bestimmt. Außerdem ist zu vermuten, dass bei der Löschung mit Tetrabrommethan vor allem der äußere Schweratomeffekt einen großen Beitrag liefert.

Die insgesamt unbefriedigende Situation war für uns der Anlass durch sorgfältige thermodynamische Untersuchungen verlässliche Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen, die eine Diskussion des Zusammenhangs von Lösch- und Gleichgewichtskonstante ermöglichen.

2.2.1 Thermodynamik der CT-Komplexe

CT-Komplexe sind spektroskopisch an einer neuen Bande, die zusätzlich zur Donator- und Akzeptorabsorption auftritt, zu erkennen. Die Entstehung dieser Bande aufgrund der CT-Wechselwirkung kann mit der quantenmechanischen Theorie von MULLIKEN /23/ auf der Grundlage einer intermolekularen Mesomerie beschrieben werden. Unter der Voraussetzung der Additivität der Extinktionen und der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes kann man diese optische Absorption zur Bestimmung thermodynamischer Größen verwenden. Schwierigkeiten bereitet dabei das gleichzeitige Auftreten von Komplexen verschiedener Stöchiometrie, die Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen sowie spezifische Lösungsmittelleffekte.

Unter der Annahme, dass sich nur spezifische Lösungsmittelleffekte und Komplexe verschiedener Stöchiometrie im Bandenprofil bemerkbar machen, Aktivitätskoeffizienten jedoch nicht, wurde von uns die Bandenprofilanalyse zur Unterscheidung der einzelnen Einflüsse herangezogen. In einer früheren Arbeit haben wir diesbezüglich festgestellt, dass bei der Gleichgewichtskonstantenbestimmung bei einer Wellenlänge (meist im Maximum der Absorption) die Einflüsse von Komplexen unterschiedlicher Stöchiometrie bzw. von Aktivitätskoeffizienten nicht zu unterscheiden sind /24/.

2.2.1.1 Bandenprofilanalyse von CT-Komplexen

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Verfahren der Bandenanalyse ist in den Dissertationen von GESSNER /25/ und ECKERSBERG /26/ zu finden.

Die relativ breiten und unstrukturierten Banden der CT-Komplexe lassen sich durch eine von uns früher gefundene empirische Profilfunktion

$$\varepsilon(\bar{\nu}) = a(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^b \exp \{-c(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)\} \quad (24)$$

mit

a, b, c = Funktionsparameter,

$\bar{\nu}_0$ = Wellenzahl des Bandenfußpunktes und

$\varepsilon(\bar{\nu})$ = Extinktionskoeffizient

beschreiben, die sowohl auf Einfach- als auch auf Doppelbanden erfolgreich angewendet wurde /27/. Bei konzentrationsabhängigen Untersuchungen deuten Abweichungen vom Bandenprofil auf das Auftreten von Komplexen höherer Stöchiometrie hin. Die Differenz zwischen der Profilfunktion bei kleinen Konzentrationen und dem Profil bei höheren Konzentrationen wird einem Komplex anderer Stöchiometrie zugeordnet.

Günstiger als das von uns früher verwendete Anpassungsverfahren KORR 2 /28/ erwies sich das nach der MARQUARDT-LEVENBERG-Methode /29, 30/ arbeitende nichtlineare

Regressionsverfahren von OPFERMANN /14/. Damit konnten die bei Doppelbanden auftretenden 8 Parameter mit großer Genauigkeit bestimmt werden.

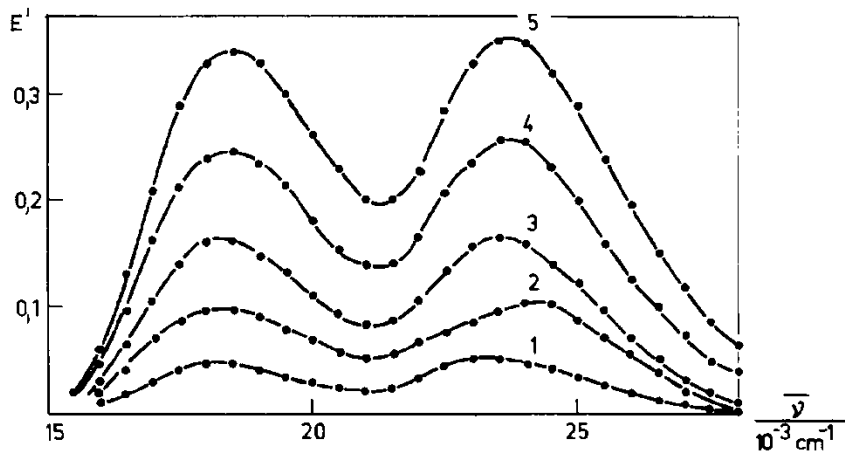


Abb. 9: Absorptionsspektren von Naphthalen-TCNE-in Tetrachlormethan, $T = 293 \text{ K}$

Akzeptorkonzentration	$c_A = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
Donatorkonzentrationen	1 $c_{D1} = 0,043 \text{ mol/l}$, 2 $c_{D2} = 0,086 \text{ mol/l}$, 3 $c_{D3} = 0,17 \text{ mol/l}$, 4 $c_{D4} = 0,34 \text{ mol/l}$, 5 $c_{D5} = 0,68 \text{ mol/l}$

2.2.1.2 Gleichgewichtskonstantenbestimmung

Bei der Bildung von CT-Komplexen gilt das allgemeine Reaktionsschema



Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes erhält man bei Vernachlässigung von Aktivitätskoeffizienten die Gleichgewichtskonstante

$$K = c_i (c_D^q c_A^p)^{-1} \quad (26)$$

mit

c_i = Komplexkonzentration der Stöchiometrie q, p,
 c_D, c_A = Donator- bzw. Akzeptorkonzentration im Gleichgewicht.

Mit den Ausgangskonzentrationen $c_D^o = c_D + qc_i$ und $c_A^o = c_A + pc_i$ erhält man für den häufigsten Fall der 1:1-Komplexbildung die Gleichgewichtskonzentration des Komplexes

$$c_1 = P \pm \left[(P^2 - 4K_1^2 c_D^o c_A^o) \right]^{1/2} \dots (2K_1)^{-1} \quad \text{mit} \quad (27)$$

$$P = K_1 c_A^o + K_1 c_D^o + 1. \quad (28)$$

Unter der Voraussetzung der Additivität der Extinktionen E_1 , bzw. unter Verwendung der optischen Dichten $E' = E/d$, mit der Schichtdicke d der Küvette ergibt sich für die optische Dichte

$$E' = \varepsilon_D c_D + \varepsilon_A c_A + \varepsilon_1 c_1. \quad (29)$$

Für den Fall, dass die Eigenabsorption der Komponenten im Bereich der Komplexabsorption vernachlässigbar ist, erhält man durch Einsetzen von Gl. (27) in Gl. (29) einen Zusammenhang zwischen optischer Dichte und den Ausgangskonzentrationen der Komponenten.

Wegen der begrenzten Löslichkeit des Akzeptors wird der Donator im Überschuss verwendet. Dadurch ergeben sich Näherungsgleichungen, die eine einfache grafische Bestimmung der beiden unbekanntenen Größen Gleichgewichtskonstante und Extinktionskoeffizient ε_1 im Maximum der optischen Dichte ermöglichen, da dort am genauesten gemessen werden kann.

Am bekanntesten ist die Näherungsgleichung von SCOTT /31/

$$\frac{c_D^0 c_A^0}{E'} = \frac{c_D^0}{\varepsilon_1} + (\varepsilon_1 K_1)^{-1}. \quad (30)$$

Varianten dieser Gleichung, die eine lineare Auswertung zur Bestimmung von K_1 und ε_1 benutzen, wurden von BENESI und HILDEBRAND /32/, SCATCHARD /33/ und FOSTER /34/ für konstante Akzeptorausgangskonzentrationen hergeleitet. Die Vorteile der einzelnen Methoden sind in der Literatur ausführlich dargestellt /35, 36/.

Der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante und Komponentenausgangskonzentration bezüglich der Genauigkeit der Bestimmung von K' wurde von PERSON /37/ diskutiert und von GESSNER /25/ auf den Komplex Naphthalen-TCNE in Tetrachlorkohlenstoff sowie von ECKERSBERG /26/ auf den Komplex Benzen-TCNE in Tetrachlorkohlenstoff angewendet.

Bei hohen Donatorkonzentrationen können neben 1:1- auch 2:1-(termolekulare) Komplexe auftreten. Damit ergeben sich nach CARTER /38/ die gekoppelten Gleichgewichte



mit den Gleichgewichtskonstanten

$$K_1 = c_1(c_D^0 - c_1 - 2c_2)^{-1}(c_A^0 - c_1 - c_2)^{-1} \quad (33)$$

$$K_2 = c_2(c_D^0 - c_1 - 2c_2)^{-1}(c_1)^{-1} \quad (34)$$

bzw. den Komplexkonzentrationen

$$c_1 = R \pm \sqrt{R^2 - 4K_1^2(c_A^0 c_D^0 - 2c_A^0 c_2 - c_D^0 c_2 + 2c_2^2)} \frac{1}{2K_1} \quad (35)$$

$$c_2 = K_2(c_D^0 c_1 - c_1^2) \frac{1}{2K_2 c_1 + 1} \quad (36)$$

$$R = K_1 c_A^0 + K_1 c_D^0 - 3K_1 c_2 + 1. \quad (37)$$

Berücksichtigt man zu den Näherungen, die zu der Gl. (30) führen noch den Fall, dass $c_2 \ll c_A^0$ ist, dann erhält man die zu Gl. (30) entsprechende SCOTT-Funktion für termolekulare Komplexbildung

$$\frac{c_A^0 c_D^0}{E'} = \frac{(K_1 + 2K_1 K_2 c_D^0 + K_2) c_D^0 + 1}{\varepsilon_1 K_1 \left(1 + c_D^0 K_2 \left(1 + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) \right)}. \quad (38)$$

Günstiger als die verschiedenen Näherungsverfahren, die noch dazu nur eine Wellenlänge des Spektrums zur Auswertung verwenden, erwiesen sich Methoden, die erst durch die moderne Rechentechnik möglich und bei denen die Informationen des gesamten Spektrums an ausgewählten Stützstellen für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten verwendet werden. Dazu schreibt man das BEERsche Gesetz in Matrixform

$$A = C E. \quad (39)$$

Absorbieren im betrachteten Spektralbereich o. B. d. A. z.B. der Akzeptor, der DA- und der D_2A -Komplex und hat man die Spektren von m Mischungen bei l Wellenlängen auszuwerten, dann erhält man

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \dots a_{1l} \\ \cdot & \cdot \quad \cdot \\ \cdot & \cdot \quad \cdot \\ \cdot & \cdot \quad \cdot \\ \cdot & \cdot \quad \cdot \\ \cdot & \cdot \quad \cdot \\ a_{m1} & a_{m2} \dots a_{ml} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{1A} & c_{11} & c_{12} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{mA} & c_{m1} & c_{m2} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_{A1} \dots \varepsilon_{Al} \\ \varepsilon_{11} \dots \varepsilon_{l1} \\ \varepsilon_{21} \dots \varepsilon_{2l} \end{pmatrix} \quad (40)$$

Die Konzentrationsmatrix enthält als nichtlineare Parameter die unbekanntenen Gleichgewichtskonstanten. Für die Auswertung der Matrixgleichung gibt es in der Literatur zahlreiche Methoden /39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47/.

In dieser Arbeit wird das Programm "ELORMA" /43/ verwendet. Eine kurze Programmbeschreibung befindet sich im Anhang.

2.2.1.3 Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten

Die nach Gl. (40) bestimmten Gleichgewichtskonstanten gelten unter der Voraussetzung idealer Lösungen. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Akzeptors wird jedoch oft mit Donatorüberschuß gearbeitet. Bei den relativ großen Donatorkonzentrationen sind die Lösungen nicht mehr als ideal zu betrachten. Statt der Konzentrationen in Gl. (40) sind die Aktivitäten

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (41)$$

einzusetzen. Die Aktivitätskoeffizienten gehen dabei bei kleinen Konzentrationen gegen 1, während sie sonst größer oder kleiner als 1 sein können. Für die 1:1- und die 2:1-Komplexbildung ergeben sich dann die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten

$$K_1^{th} = c_1 \gamma_1 \frac{1}{c_D c_A \gamma_D \gamma_A} = K_1 \Gamma_1, \quad (42)$$

$$K_2^{th} = c_2 \gamma_2 \frac{1}{c_D c_1 \gamma_D \gamma_1} = K_2 \Gamma_2, \quad (43)$$

Die Γ_i berücksichtigen den Einfluss der Aktivitätskoeffizienten und ermöglichen eine Korrektur der üblicherweise bestimmten Gleichgewichtskonstanten. Dabei können die Aktivitätskoeffizienten nach von der Gleichgewichtskonstantenbestimmung unabhängigen Methoden erhalten werden.

Von den in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie /48, 49, 50, 51/ dargestellten Verfahren erwies sich für unsere Untersuchungen nur die Methode der Dampfdruckerniedrigung als geeignet. Für binäre flüssige Lösungen, bei denen der gelöste Stoff keinen messbaren Dampfdruck hat, kann man die Aktivität des Lösungsmittels aus der Dampfdruckerniedrigung nach dem 1. RAOULTschen Gesetz

$$a_s = \frac{p}{p_{os}} \quad (44)$$

durch Dampfdruckmessungen bei verschiedenen Konzentrationen des Gelösten berechnen. Dabei ist die Kenntnis des Dampfdruckes p_{os} des reinen Lösungsmittels bei der Messtemperatur Voraussetzung. Mit Hilfe der GIBBS-DUHEM'schen Gleichung kann man mit den so bestimmten Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von den Molenbrüchen des Gelösten x_i und des Lösungsmittels x_s den Aktivitätskoeffizienten des Gelösten durch numerische Integration der Gleichung

$$\lg a_i = - \int_{x_i'}^{x_i} \frac{x_s}{x_i} d \lg a_s + \lg a_i \quad (45)$$

berechnen, indem man x_s/x_i über $-\lg a_s$ aufträgt.

Dabei bedeutet a_i' die Aktivität für den niedrigst gemessenen Molenbruch x_i' . Bezeichnet man das Integral mit A, so erhält man nach Umformung

$$\lg(\gamma_i / \gamma_i') = A - \lg x_i + \lg x_i' \quad (46)$$

Unter der Voraussetzung, dass für $x_i' = 0$ $\gamma_i' = 1$ ist, kann γ_i bestimmt werden. Dazu wird der Quotient in Gleichung (46) für konstantes x_i und variables x_i' berechnet, d.h. die Integration für verschiedene untere Integrationsgrenzen durchgeführt, und dann über x_i' aufgetragen. Durch Extrapolation erhält man den Quotienten und damit den unbekanntem Aktivitätskoeffizienten /51/.

Als schwieriger erweist sich die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten γ_i binärer Systeme mit zwei flüchtigen Komponenten, bei denen sich der Gesamtdampfdruck aus den Partialdrücken der Komponenten ergibt und die Dampfphase keine ideale Mischung ist. Eine ausführliche Darstellung zur Berechnung des Partialdruckes mit den Methoden der kontinuierlichen Thermodynamik ist in der Monografie von HILDEBRAND und SCOTT /52/ zu finden. Umfangreiche Datensammlungen sind in der Dissertation von KRAETSCH /53/ berechnet und zusammengestellt worden.

Immer zahlreicher erscheinen Arbeiten, die mit den Mitteln der Statistik flüssige Mischungen auf der Grundlage eines Gittermodells beschreiben. Am bekanntesten sind die UNIQUAC-, UNIFAC- und NRTL-Gleichungen zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten aus Molekülsegmenten und Anpassungsparametern, die sowohl empirisch als auch durch Angleichung an Messgrößen erhalten werden /54, 55, 56/.

Seit den siebziger Jahren werden zur Bestimmung von Aktivitätskonstanten binärer Systeme auch Lichtstreuungsmessungen, wie sie in der Polymerphysik üblich sind, mit der Differential-Refraktometrie gekoppelt /57, 58/.

Aus dem unter einem Winkel von 90° gemessenen Streulicht wird für die unpolarisierte Strahlungsleistung 0 und der Brechzahl durch Bezug auf die entsprechenden Größen für Benzen das RAYLEIGH-Verhältnis

$$R = \frac{R_B \phi}{\phi_B} \cdot \left(\frac{n}{n_B} \right)^2 \quad (47)$$

bestimmt, wenn für R_B der Wert $R_B = 16,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ genommen wird.

Aus Messungen mit polarisiertem Licht erhält man den Depolarisationsfaktor

$$\rho = \frac{\phi_H}{\phi_V} \quad (48)$$

des gestreuten Lichtes. Das einfallende Licht ist dabei horizontal bzw. vertikal polarisiert. Mit dem Differentialrefraktometer wird die Brechzahlabhängigkeit vom Volumenbruch der Mischung bestimmt. Der Zusammenhang zwischen Lichtstreuung und thermodynamischen Größen wird über die Theorie der Dichte- und Konzentrationsfluktuationen nach KERKER /59/ hergestellt. Danach berechnen sich die Aktivitätskoeffizienten aus den RAYLEIGH-Verhältnissen der idealen Mischung R_{id} und den Konzentrationsfluktuationen R_c nach

$$\ln \gamma_1 = \int_0^{x_2} dx_2 / x_1 \left(1 - \frac{R_{id}}{R_c} \right) \quad \text{bzw.} \quad (49a)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{x_1} dx_1 / x_2 \left(1 - \frac{R_{id}}{R_c} \right). \quad (49b)$$

Eine ausführliche Beschreibung der Theorie ist bei FERNÁNDEZ-PIEROLA /60/, entsprechende Anwendungen sind z.B. bei MASEGOSA /61/ zu finden. Besonders geeignet sind binäre Systeme mit geringem Dampfdruck, großen Exzess-Enthalpien und verschiedenen Brechzahlen.

Wir haben für die Messung des Dampfdruckes ein KNAUER-Dampfdruckkosmometer verwendet. Die Beschreibung der Funktionsweise befindet sich im Anhang. Die Schwierigkeit

bei der Auswertung von CT-Komplexen besteht darin, dass nicht nur Zwei- sondern Vier- bis Sechsstoffsysteme vorliegen, je nachdem ob 2:1-Komplexe gebildet und Lösungsmittelgemische verwendet werden. Es zeigte sich jedoch, dass die Dampfdruckerniedrigungen der Lösungen bei den in dieser Arbeit untersuchten CT-Komplexen im Rahmen der begrenzten Löslichkeiten der Komplexkomponenten vernachlässigbar gering sind. Lediglich das System Naphthalen-Methylcyclohexan bildet eine Ausnahme (s. Tabelle 7).

Das nicht allein die begrenzte Löslichkeit für geringe Dampfdruckunterschiede ausschlaggebend sein kann, ist am Beispiel des Systems Benzen-Tetrachlormethan (s. Tabelle 6) sehr gut zu sehen. Trotz unbegrenzter Löslichkeit ergeben sich im gesamten Konzentrationsbereich Aktivitätskoeffizienten von ungefähr 1. Messbare Dampfdruckunterschiede rühren hauptsächlich vom Donator her. Der Einfluss der anderen Komponenten (Akzeptor, Komplexe) ist vernachlässigbar.

Die Gleichgewichtskonstante der 1:1-Komplexbildung wird somit in Übereinstimmung mit MARTIRE /62/, HANNA und ROSE /63/ und LANE /64/ durch den Aktivitätskoeffizienten des Donators bestimmt

$$K_1^{th} = K_1 / \gamma_D. \quad (50)$$

In Tabelle 6 sind die für den Komplex Benzen-TCNE in Tetrachlormethan gemessenen Dampfdrücke und die daraus berechneten Aktivitätskoeffizienten zusammengestellt. Der Dampfdruck des binären Systems Benzen-Tetrachlormethan wird dabei nach der Theorie von BARKER /65/ durch die Gleichung

$$p \approx x_1 p_1^0 \exp\left\{(1-x_1)^2(A+Bx_1+Cx_1^2)\right\} + (1-x_1)p_2^0 \exp\left\{x_1^2\left[(A-B/2)+(B-2C/3)x_1+Cx_1^2\right]\right\} \quad (51)$$

für bekannte Dampfdrücke der reinen Komponenten p_1^0 und p_2^0 und Anpassung der unbekanntenen Koeffizienten A, B, C mit Hilfe des nichtlinearen Regressionsprogramms /14/ beschrieben. Daraus berechnen sich die Aktivitätskoeffizienten

$$\ln \gamma_1 \approx (1-x_1^2)(A+Bx_1+Cx_1^2+\dots), \quad (52)$$

$$\ln \gamma_2 \approx x_1^2\left[(A-B/2)+(B-2C/3)x_1+(C-3D/4)x_1^2+\dots\right] \quad (53)$$

Für die Anpassung wurden aus der Literatur /66/ die Dampfdrücke für Benzen $p_1^0 = 10,25$ kPa und Tetrachlormethan $p_2^0 = 12,37$ kPa bei $T = 298$ K entnommen.

Die Koeffizienten wurden durch nichtlinearen Ausgleich zu $A = 0,213$, $B = -0,324$ und $C = -0,049$ berechnet.

Die auf der Grundlage des Gittermodells hergeleiteten UNIQUAC-, UNIFAC- und NRTL-Gleichungen ergaben große Abweichungen zu den experimentellen Werten. Deshalb wurden alle Messungen mit der Gleichung von BARKER (Gl. (51)) ausgewertet.

Die in der Tabelle 7 zusammengestellten Dampfdruckmessungen für das System Naphthalen in Methylcyclohexan mit der nichtflüchtigen Komplexkomponente wurden mit Hilfe des RAOULTschen Gesetzes Gl. (44) und der GIBBS-DUHEMschen Gleichung Gl. (45) berechnet.

Tabelle 6: Dampfdrücke und nach Gl. (52) und (53) berechnete Aktivitätskoeffizienten für Benzen in Tetrachlormethan bei T = 298 K

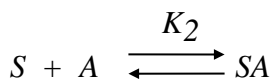
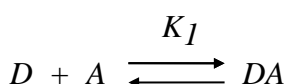
$x_i = x_D$	$c_D / (\text{mol/l})$	p / kPa	$\gamma_2 = \gamma_S$	$\gamma_1 = \gamma_D$
0,1	1,1	12,210	1,0	1,1
0,2	2,25	12,103	1,0	1,1
0,3	3,5	11,890	1,0	1,1
0,4	4,9	11,743	1,0	1,07
0,5	6,5	11,623	1,01	1,06
0,6	8,1	11,477	1,03	1,04
0,7	10,0	11,290	1,06	1,03
0,8	2,3	11,170	1,1	1,01
0,9	14,7	10,517	1,16	1,0

Tabelle 7: Dampfdrücke und nach Gl. (44) und (46) berechnete Aktivitätskoeffizienten für Naphthalen in Methylcyclohexan bei T = 298 K

$x_i = x_D$	$c_D / (\text{mol/l})$	p / kPa	$\gamma_2 = \gamma_S$	$\gamma_1 = \gamma_D$
0,006	0,05	6,248	1,00	2,15
0,013	0,10	6,228	1,00	3,24
0,026	0,20	6,186	1,01	4,61
0,039	0,30	6,142	1,02	5,37
0,052	0,40	6,091	1,02	6,00
0,065	0,50	6,043	1,03	6,66

2.2.1.4 Spezifische Lösungsmittelleffekte

Bei CT-Komplexen in Lösungsmitteln, die ein mit dem Donator vergleichbares Ionisationspotential aufweisen, kann die Existenz konkurrierender Gleichgewichte gemäß



angenommen werden. Diese Konkurrenz zwischen Donator und Lösungsmittel ist von vielen Autoren an unterschiedlichen Systemen gefunden worden /67, 68, 69/.

In einer früheren Arbeit /70/ haben wir zur Bestätigung den Komplex Naphthalen-TCNE im Lösungsmittelgemisch Benzen-Tetrachlormethan untersucht und dabei die Komplexe Naphthalen-TCNE und Benzen-TCNE in Tetrachlormethan einzeln und im Gemisch gemessen und bei gleichzeitig vorliegenden Komplexen die Beziehung

$$\left(\frac{K_1}{K_S} \right) \left(\frac{c_D^0}{c_S^0} \right) = \frac{c_1}{c_3} \quad (54)$$

gefunden.

Die Gleichgewichtskonstantenbestimmung erfolgt für K_1 und K_S unter der Voraussetzung, dass nur 1:1-Komplexbildung stattfindet, nach den Gleichungen

$$K_1 = c_1(c_D^0 - c_1)^{-1}(c_A^0 - c_1 - c_3)^{-1}, \quad (55)$$

$$K_S = c_3(c_S^0 - c_3)^{-1}(c_A^0 - c_3 - c_1)^{-1}, \quad (56)$$

bzw. für die Gleichgewichtskonzentrationen:

$$c_1 = Q \pm \left[Q^2 - 4K_1^2 c_D^0 (c_A^0 - c_3) \right]^{1/2} (2K_1)^{-1}, \quad \text{mit} \quad (57)$$

$$Q = K_1 c_D^0 + K_1 c_A^0 - K_1 c_3 + 1 \quad \text{und}$$

$$c_3 = T \pm \sqrt{T^2 - 4K_S^2 c_S^0 (c_A^0 - c_1)} (2K_S)^{-1} \quad \text{mit} \quad (58)$$

$$T = K_S c_A^0 + K_S c_S^0 + K_S c_1 + 1.$$

Unter der Voraussetzung der Additivität der Extinktionen kann nach dem im Anhang beschriebenen Programm /43/ die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten erfolgen.

2.2.1.5 Temperaturabhängigkeit

Aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Komplexspektren und der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur können gleichzeitig die Komplexbildungsenthalpie ΔH und die -entropie ΔS bestimmt werden

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (59)$$

Dabei sind die Messungen in Richtung tiefer Temperaturen wegen des Vergleichs von Löslich- und Gleichgewichtskonstante besonders interessant. Allerdings ist dabei zu beachten, dass sich Brechzahl, Dichte und stöchiometrische Zusammensetzung der Komplexe ändern.

Da die Brechzahlunterschiede zwischen Komplexlösung und Lösungsmittel gering sind, konnten sie durch Verwendung einer Tieftemperaturzweistrahlabsorptionsküvette, deren Beschreibung sich im Anhang befindet, eliminiert werden.

Die Änderung der Dichte und damit der Konzentration wurde nach der im Anhang dargestellten Gleichung (A.2) korrigiert. Am Beispiel des Komplexes Benzen-Tetracyanoethylen (TCNE) in 3-Methylpentan ist die unterschiedliche Abhängigkeit der beiden Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 im betrachteten Temperaturbereich in Abbildung 10 dargestellt.

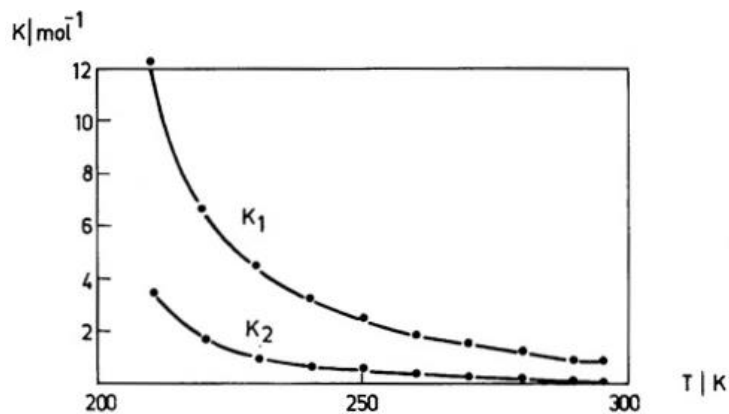


Abb. 10: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für Benzen-TCNE in 3-Methylpentan

2.2.2 Vergleich von Gleichgewichts- und Löslichkeitskonstanten

Die Schwierigkeit des Vergleiches von thermodynamischer Gleichgewichts- und statischer Löslichkeitskonstante besteht vor allem darin, dass für die optimale Bestimmung der einzelnen Konstanten unterschiedliche Anforderungen an die Ausgangskonzentrationen der Komplexkomponenten gestellt werden.

Für eine optimale Ermittlung der Gleichgewichtskonstante sind hohe Donorkonzentrationen notwendig. Als günstig erweisen sich Konzentrationen in der Größenordnung von 10^{-1} mol/l. Bei diesen Konzentrationen bilden sich Komplexe höherer Stöchiometrie, der Einfluss von Aktivitätskoeffizienten ist wahrscheinlich und muss in jedem Fall kontrolliert werden. Allerdings ist nur in wenigen Lösungsmitteln eine so große Löslichkeit für den Donator gegeben. Besonders günstig in dieser Beziehung ist das System Benzen in Tetrachlormethan aufgrund der unbegrenzten Löslichkeit beider Komponenten ineinander. Aber auch für alle in Tabelle 8 angeführten Systeme sind die Löslichkeitsbedingungen für den Donator erfüllt.

Im Gegensatz dazu sind die Anforderungen an die Löslichkeit des Akzeptors geringer. Für die meisten Komplexe reichen Konzentrationen in der Größenordnung von 10^{-3} mol/l aus. Die Komplexe aus den aromatischen Donatoren Benzen, Naphthalen, Anthracen und Pyren mit den Akzeptoren TCNE und Chloranil sind für thermodynamische Untersuchungen besonders geeignet. Die Gleichgewichtskonstante kann mit hoher Zuverlässigkeit bestimmt werden.

Zusätzlich zu den Forderungen nach guter Löslichkeit ist noch die Stabilität der CT-Komplexe im Lösungsmittel zu beachten. So sind CT-Komplexe in Alkoholen nur wenige Minuten stabil, die Gleichgewichtskonstante ist außerdem sehr klein. Deshalb ist für das System Anthracen-Chloranil im Ethanol-Methanol-Gemisch 4:1 die Gleichgewichtskonstante mit großen Fehlern behaftet.

Gegensätzliche Anforderungen an die Komplexkomponentenkonzentrationen werden bei der Bestimmung der statischen Löslichkeitskonstante gestellt. Während die Fluorophorkonzentration (Donator) nicht größer als 10^{-4} mol/l sein darf, sind Löscherkonzentrationen (Akzeptor) in der Größenordnung von 10^{-2} mol/l Voraussetzung für eine optimale Beurteilung des statischen Löslichkeitsanteils. Das ist aber nur für sehr wenige Akzeptorlösungen gegeben.

Für die in Tabelle 8 angeführten Löscher ist das für TCNE in Dichlormethan und Chloranil im Ethanol-Methanol-Gemisch 4:1 einigermaßen erfüllt.

Außer den Löslichkeitsanforderungen sind noch die spektralen Eigenschaften der Fluorophore bezüglich hoher Fluoreszenzquantenausbeute und günstiger Anregungsenergie zu beachten. Die in Tabelle 8 aufgelisteten Fluorophore erfüllen diese Bedingungen sehr gut. Aufgrund ihrer großen Fluoreszenzlebensdauer sind sie auch für die zeitabhängige Messung des dynamischen Anteils sehr geeignet. Für Benzen sind die Fluoreszenzquantenausbeute und die Lage der Anregungsenergie im ultravioletten Spektralbereich so ungünstig, dass Löschexperimente nicht möglich waren.

Beim Vergleich von Gleichgewichts- und Löschkonstante ist zu beachten, dass ihre Bestimmung in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen erfolgt. Das bedeutet, dass für die Beurteilung nur die Gleichgewichtskonstante K_1 herangezogen wird, die auch im Bereich niedriger Konzentrationen gilt.

In Tabelle 8 sind die unter den genannten Beschränkungen erzielten Ergebnisse zusammengestellt. Die ermittelten Molekülabmessungen r_M und r_Q von Fluorophor und Löscher wurden, mit der in dieser Arbeit hergeleiteten Gleichung (79) in Kapitel 1.3.1.2, unter Berücksichtigung des umgebenden Lösungsmittels berechnet.

Bei der Diskussion ist zu beachten, dass die Gleichgewichtskonstanten mit größerer Genauigkeit durch die Möglichkeit der Extrapolation aus höheren Konzentrationsbereichen bestimmt werden können. Ein Fehler von $< 10\%$ ist erreichbar. Erheblich größere Schwierigkeiten bereitet wegen der niedrigen Konzentrationen die Bestimmung der Löschkonstante bei CT-Systemen. Eine Genauigkeit von höchstens 20% ist möglich.

Trotz dieser Einschränkungen lassen sich aus den in der Tabelle 8 exemplarisch dargestellten Beispielen die folgenden Erkenntnisse gewinnen:

- Die statischen Löschkonstanten sind in allen Fällen größer als die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten.
- Die in der Literatur aufgestellten Vermutungen eines linearen Zusammenhangs von K und K_{stat} von SENNIKOV /20/ und der Gültigkeit der Beziehung $K_{stat} = K + K_{sv}$ von KUZMIN /21/ können durch die von uns durchgeführten Experimente nicht bestätigt werden.
- Der aus der statischen Löschkonstante berechnete Wechselwirkungsradius ist übereinstimmend mit den Ergebnissen von MATAGA /19/ in allen Fällen größer als der Kontaktabstand zwischen Donator und Akzeptor im Begegnungsassoziat.
- Eine mögliche Erklärung könnte die auch von LEONHARDT /15/ und anderen geäußerte Vermutung sein, dass die Elektronenübertragung über ein zwischen Donator und Akzeptor befindliches Lösungsmittelmolekül ablaufen könnte.
- Die Diskrepanz zwischen Gleichgewichts- und Löschkonstante ist auch dadurch erklärbar, dass zwar alle im Kontaktabstand liegenden Donator-Akzeptor-Paare zur Löschung beitragen aber nicht gleichzeitig CT-Absorption aufweisen.

Tabelle 8: Thermodynamische Gleichgewichts- und statische Löschkonstante einiger CT-Komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln

Donator	Akzeptor	Lösungsmittel	r_M nm	r_Q nm	T K	K l mol⁻¹	K_{stat} l mol⁻¹
Naphthalen	TCNE	Dichlormethan	0,24	0,19	298	11,7	180
		Methylcyclohexan	0,20	0,20	298	3,5	2400
Anthracen	Chloranil	Ethanol-Methanol 4:1	0,14	0,21	298	<1,0	310
Pyren	TCNE	Dichlormethan	0,23	0,19	298	2,8	35

Zur weiteren Klärung müssten deshalb noch Untersuchungen zur statischen Löschung bei CT-Systemen in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels und zur Abhängigkeit der Löschkonstante von der Temperatur bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden.

2.3 Literatur

- /1/ Perrin, F.: C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. 178 (1924), 1978
- /2/ Frank, I. M. u. S. I. Vavilov: Z. Physik 69 (1931), 100
- /3/ Bowen, E. J. u. W. S. Metcalf: Proc. Royal Soc. A 206 (1951), 437
- /4/ Förster, T.: Fluoreszenz organischer Verbindungen
Van den Hoeck & Ruprecht,
Göttingen, 1951
- /5/ Weller, A.: Prog. Reaction Kin. 1 (1961), 187
- /6/ Lakowicz, J. R.: Principles of Fluorescence Spectroscopy
Plenum Press, New York,
London, 1983
- /7/ Baird, J. K. u. S. P. Escott: J. Chem. Phys. 74 (1981), 6993
- /8/ Felderhof, B. U. u. J. M. Deutch: J. Chem. Phys. 64 (1976), 4551
- /9/ Deutch, J. M., Felderhof, B. U.
u. M. J. Saxton: J. Chem. Phys. 64 (1976), 4559
- /10/ Peak, D., Werner, T. C.,
Dennin (Jr.), R. M. u. J. K. Baird: J. Chem. Phys. 79 (1983), 3328
- /11/ Waite, T. R.: Phys. Rev. 107 (1957), 463
- /12/ Gebert, H. u. W. Regenstein: Posterbeitrag auf dem Symposium
"Informationsaufzeichnung und Photochemie",
Merseburg, 20.3. - 22.3.1984
- /13/ Heumann, E.: Z. Naturf. 36a (1981), 1323
- /14/ Opfermann, J.: Programmpaket "Nichtlineare Ausgleichsrech-
nung (MC 80)", Sektion Chemie FSU Jena,
1984
- /15/ Leonhardt, H. u. A. Weller: Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chemie 67 (1963),
791
- /16/ Okada, T., Oohari, H.
u. N. Mataga: Bull. Chem. Soc. Japan 43 (1970), 2750
- /17/ Ware, W. R. u. H. P. Richter: J. Chem. Phys. 48 (1968), 1595
- /18/ Masuhara, H., Saito, T., Maede, Y.
u. N. Mataga: J. Mol. Struct. 47 (1978), 243

- /19/ Mataga, N. u. T. Kubota: Molecular Interactions and Electronic Spectra
Marcel Dekker, Inc., New York, 1970
- /20/ Sennikov, P. G., Kuznecov, V. A.
u. A. N. Egoročkin: Adv. Mol. Interaction Proc. 20(1981), 89
- /21/ Kuzmin, M. G. u. N. A. Sadovskii: in: Teubner Texte zur Physik Bd. 4
BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft
Leipzig, 1985, S. 105
SOS-84, Proc. 3. Symposium "Optische
Spektroskopie",
Reinhardsbrunn 26. 9. - 28. 9. 1984
- /22/ Nemzek, T. L. u. W. R. Ware: J. Chem. Phys. 62 (1975), 477
- /23/ Mulliken, R. S.: J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952), 811
- /24/ Regenstein, W. u. H. - J. Geßner: Z. Phys. Chemie (Leipzig) 263 (1982), 387
- /25/ Geßner, H. - J.: Thermodynamik der CT-Komplexe in binären
Lösungsmittelgemischen
Diss. (A), Päd. Hochschule "Karl Liebknecht"
Potsdam, 1980
- /26/ Eckersberg, U.: Tieftemperaturthermodynamik von CT-
Komplexen
Diss. (A), Päd. Hochschule "Karl Liebknecht"
Potsdam, 1983
- /27/ Junghähnel, G. u. W. Regenstein: Z. Chemie 13 (1973), 306
- /28/ Geßner, H. - J., Regenstein, W.
u. W. Richter: Exp. Technik Physik 30 (1982), 135
- /29/ Marquardt, D. W.: J. Soc. Ind. Appl. Math. 11 (1963), 431
- /30/ Levenberg, K.: Quart. Appl. Math. 2 (1944), 164
- /31/ Scott, R. L.: Rec. Trav. Chim. 78 (1956), 787
- 32/ Benesi, H. A. u. J. H. Hildebrand: J. Amer. Chem. Soc. 71 (1949), 2703
- /33/ Scatchard, G.: Ann. N. Y. Acad. Sci. 51 (1949), 660
- /34/ Foster, R., Hammick, L. E.
u. A. A. Wardley: J. Chem. Soc. (1953), 3817
- /35/ Briegleb, G.: Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe
Springer Verlag, Berlin, Göttingen,
Heidelberg, 1961

- /36/ Person, W. B.:
in: Yarwood, J. (ed.):
Spectroscopy and Structure of Molecular
Complexes, Plenum Press, London, New
York, 1973
- /37/ Person, W. B.:
J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965), 167
- /38/ Carter, S.:
J. Chem. Soc. (A) (1968), 404
- /39/ Kankare, J. J.:
Anal. Chem. 42 (1970), 1322
- /40/ Lingane, P. J. u. Z. Z. Hugus, Jr.:
Inorg. Chem. 9 (1970), 757
- /41/ Maier, T. O. u. R. S. Drago:
Inorg. Chem. 11 (1972), 1861
- /42/ Alcock, R. M., Hartley, F. R.
u. D. E. Rogers:
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1978), 115
- /43/ Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C. J.
u. A. D. Zuberbühler:
Talanta 27 (1980), 1037
- /44/ s.o.
Talanta 32 (1985), 95
- /45/ s.o.
Talanta 32 (1985), 257
- /46/ s.o.
Talanta 32 (1985), 1133
- /47/ s.o.
Talanta 33 (1986), 943
- /48/ Schwabe, K.:
Physikalische Chemie
Akademie Verlag, Berlin, 1986
- /49/ Wagner, W.:
Chemische Thermodynamik
Akademie Verlag, Berlin, Pergamon Press,
Oxford, F. Vieweg & Sohn GmbH,
Braunschweig, 1968
- /50/ Brdička, R.:
Grundlagen der physikalischen Chemie,
12. Aufl.
VEB Dt. Verl. d. Wiss., Berlin, 1974
- /51/ Kretschmer, E.:
Physikalische Chemie - Grundkurs,
Chemie für Lehrer, Bd. 6, 2. bearb. Ausgabe,
VEB Dt. Verl. d. Wiss., Berlin, 1976
- /52/ Hildebrand, J. H. u. R. L. Scott:
Regular Solutions Prentice - Hall, Englewood
Cliffs, N. J., 1962

- /53/ Kraetsch, H.:
Numerische Untersuchungen über thermodynamische Zusatzfunktionen binärer Nichtelektrolytmischungen
Diss. (A), Martin-Luther-Universität
Halle/Wittenberg, 1967
- /54/ Renon, H. u. J. M. Prausnitz:
AIChE-J. 14 (1964), 127
- /55/ Fredenslund, A., Gmehling, J.
u. P. Rasmussen:
Vapour-Liquid Equilibria using UNIFAC-A
Group Contribution Method
Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam,
New York, 1977
- /56/ Wilson, G. M.:
J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964), 127
- /57/ Schmidt, R. L. u. H. L. Clever:
J. Phys. Chem. 72 (1968), 1529
- /58/ Myers, R. S. u. H. L. Clever:
J. Chem. Thermodyn. 2 (1970), 53
- /59/ Kerker, M.:
The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiations
Academic Press, New York, 1969
- /60/ Fernández-Piérola, I.
u. A. Horta:
J. Chim. Phys. 77 (1980), 271
- /61/ Masegosa, R. M., Prolongo, M. G.,
Hernández-Fuentes, I. u. A. Horta:
Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chemie 88 (1984),
103
- /62/ Martire, D. E.:
Analyt. Chem. 46 (1974), 1712
- /63/ Hanna, M. W. u. D. G. Rose:
J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972), 2601
- /64/ Lane, E. H., Christian, S. D.
u. J. D. Childs:
J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974), 38
- /65/ Barker, J. A.:
Austral. J. Chem. 6 (1953), 207
- /66/ Autorenkollektiv:
Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden,
Teil 7: Stoffwerte
VEB Dt. Verl. für Grundstoffindustrie,
Leipzig, 1981
- /67/ Corkill, J. M., Foster, R.
u. D. L. Hammick:
J. Chem. Soc. (1955), 1202
- /68/ Bhowmik, B. B.:
Spectrochimica Acta 27A (1971), 321
- /69/ Merrifield, R. E. u. W. D. Phillips:
J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958), 2778

/70/ Geßner, H. - J. u. W. Regenstein:

Z. Phys. Chemie (Leipzig) 263 (1982), 1131

/71/ Regenstein, W. u. H. Gebert:

Posterbeitrag auf dem 5. Symposium
"Optische Spektroskopie",
Eisenach, 26. 9. - 28. 9. 1988

II. Der Resonanzenergietransfer

Die Bezeichnung für die in diesem Abschnitt dargestellte strahlungslose Desaktivierung ist in der Literatur nicht einheitlich. So findet man die Begriffe long-range-Energietransfer, FÖRSTER-Transfer, Dipol-Dipol-Wechselwirkungstransfer oder auch Resonanzenergietransfer.

Auf die Möglichkeit Energie vom angeregten Fluorophor zum Löscher durch elektromagnetische Multipolwechselwirkung zu übertragen, wurde zuerst von J. PERRIN 1924 /1/ hingewiesen. Durch F. PERRIN erfolgte 1932 /2/ dann eine quantenmechanische Beschreibung, die von FÖRSTER /3/, GALANIN /4/ und DEXTER /5/ weiterentwickelt wurde. Von einigen Autoren /6, 7, 8, 9, 10/ wurden zusätzlich auch Energieübertragungen zwischen Molekülen der gleichen Art (Energimigration) berücksichtigt. Trotz vieler Erweiterungen und Modifikationen ist die Theorie von FÖRSTER nach wie vor die am meisten verwendete Theorie für die Energieübertragung in Lösungen geringer Konzentrationen.

FÖRSTER /11/ berechnete die Löschwahrscheinlichkeit für die Übertragung der Anregungsenergie des Fluorophors zu homogen verteilten Löschern im Abstand r zu

$$p = \frac{1}{\tau_o} \left(\frac{r'}{r} \right)^6 \quad (1)$$

wobei der Fluorophor im kritischen Abstand r' mit der natürlichen Lebensdauer τ^0 desaktiviert. Für die zeitabhängige Teilchenzahldichte der angeregten Fluorophore erhält man

$$n_M = n_M(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau^o} - 2x \sqrt{\frac{t}{\tau^o}}\right) \quad (2)$$

mit dem Verhältnis der Löscherkonzentrationen $x = c_Q/c_Q'$. Für das Verhältnis der Quantenausbeuten ergibt sich

$$\frac{q}{q_o} = 1 - \sqrt{\pi} x \exp(x^2) (1 - \operatorname{erfc}(x)). \quad (3)$$

Die kritische Konzentration c_Q' hängt vom kritischen Radius entsprechend der Beziehung

$$c_Q' = \frac{3}{4\pi N_A r'^3} \quad (4)$$

ab. Mit Hilfe des mittleren Orientierungsfaktors $\langle \chi^2 \rangle$ der willkürlich verteilten Übergangsmomente, der für isotrope Verteilung den Wert $2/3$ hat, der Brechzahl n , der Fluoreszenzquantenausbeute q_0 der ungelöschten Fluorophore und des Überlappungsintegrals $I(\bar{\nu})$ berechnet sich der kritische Radius nach der Zahlenwertgleichung

$$r' = (q \ln 10 \langle \chi^2 \rangle q_0 I(\bar{\nu})) (128 \pi^5 n^4 N_A)^{-1} \quad (5)$$

der in der Größenordnung von 10 nm liegt. Der Zusammenhang zwischen der quantenmechanischen Rechnung und experimentellen Größen wird über das Überlappungsintegral von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum

$$I(\bar{\nu}) = \int_0^{\infty} \varepsilon_Q(\bar{\nu}) f(\bar{\nu}) \bar{\nu}^{-4} d\bar{\nu} \quad (6)$$

hergestellt. Dabei ist $f(\bar{\nu})$ das über die Bedingung

$$f(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int_0^{\infty} F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}} \quad (7)$$

normierte Fluoreszenzspektrum des Fluorophors und $\varepsilon_Q(\bar{\nu})$ der molare dekadische Extinktionskoeffizient des Lösers, der in der Einheit cm^2/mol gemessen werden muss. Diese so definierte Zahlenwertgleichung ist ein Schwachpunkt der FÖRSTERschen Theorie. FÖRSTER betrachtete absorbierte und emittierte Quanten und ging in der ersten Ableitung von der Spiegelsymmetrie des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums aus. Zwar lässt sich der Extinktionskoeffizient experimentell relativ leicht bestimmen, das Fluoreszenzspektrum wird jedoch meist in relativen willkürlichen Einheiten angegeben, so dass nicht vergleichbare Größen vorliegen. Außerdem ist die Bestimmung des Überlappungsintegrals ziemlich aufwendig. In einigen Arbeiten /12, 13, 14, 15, 16, 17/ in denen zeitabhängige Messungen vorliegen, wird die Bestimmung des Überlappungsintegrals durch Anpassung des Parameters x in Gl. (3) umgangen. Eine andere Ableitung der FÖRSTERschen Gleichung wurde von EISENTHAL und SIEGEL /18/ vorgenommen.

Der Vorteil von statistischen Beschreibungen des Resonanzenergietransfers besteht darin, dass sie ohne die Verwendung des Überlappungsintegrals auskommen. Deshalb soll im Folgenden ein Überblick über die statistischen Methoden für den Resonanzenergietransfer in Lösungen und der Versuch einer Systematisierung gegeben werden. Am Ende wird eine neue Variante hinzugefügt.

1. Überblick über die statistische Beschreibung des Resonanzenergietransfers in Lösungen

1.1 Das Modell der "aktiven Kugeln"

JABŁOŃSKI unternahm 1958 /19/ den Versuch mit einer statistischen Theorie die Fluoreszenzlöschung zu beschreiben, ohne zunächst einen bestimmten Löschemechanismus zu betrachten. Jedes fluoreszierende Molekül bildet ein Lumineszenzzentrum, das mit einer "aktiven Kugel" umgeben ist, in der sich die Löschermoleküle befinden, die alle die gleiche Löschwahrscheinlichkeit haben. Die Diffusion der Löscher sowie eine Abhängigkeit der Löschwahrscheinlichkeit von Abstand und Orientierung wird vernachlässigt. Jedes Lumineszenzzentrum kann eine unterschiedliche Anzahl von Löschern enthalten. Insgesamt verteilen sich die Löscher auf die einzelnen Zentren nach einer POISSON-Verteilung. Jedes Lumineszenzzentrum mit k Löschern hat eine Teilfluoreszenzquantenausbeute q_k mit

$$\frac{q_k}{q_0} = \frac{1}{1+k}, \quad (8)$$

so dass die mittlere Quantenausbeute q sich aus der Summe der Produkte der Löschwahrscheinlichkeiten p_k und der Teilquantenausbeuten entsprechend

$$q = \sum_{k=0}^{\infty} p_k q_k \quad (9)$$

ergibt. Aus den Gleichungen (8) und (9) folgt die einfache Formel

$$\frac{q}{q_0} = \exp(-\nu) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\nu^k}{(1+k)!} = \frac{1 - \exp(-\nu)}{\nu}, \quad (10)$$

in der die mittlere Löscherzahl $\nu = n_0 v$ mit n_0 Teilchen pro Volumeneinheit und v Volumen der aktiven Kugel, die einzige Variable ist. Durch Anpassung des Parameters ν konnten Messergebnisse zum Resonanzenergietransfer sehr gut widerspiegelt werden /20/.

Noch besser war die Übereinstimmung im Schalenmodell, das ebenfalls von JABŁOŃSKI /21/ zuerst entwickelt und wenige Jahre später besonders von BOJARSKI /22/ und KAWSKI /23/ in verschiedenen Varianten weiterentwickelt wurde.

1.2 Das Schalenmodell

Nach JABŁOŃSKI /19/ ist jedes fluoreszierende Molekül in z verschiedene monomolekulare Lösungsmittelmolekülschalen eingebettet. Das Volumen v_l der l -ten Schale beinhaltet k_l Löscher. Die Löscher verteilen sich über die einzelnen Schalen der verschiedenen Fluorophore nach der SMOLUCHOWSKI-Verteilung (Produkte von POISSON-Funktionen)

$$P(k_1 \dots k_z) = \prod_{l=1}^z \exp(-\nu_l) \frac{\nu_l^{k_l}}{k_l!} \quad (11)$$

mit $\nu_l =$ mittlere Zahl der Löscher im Volumen v_l . BOJARSKI /22/ erweiterte dieses Modell durch Annahme einer abstandsabhängigen Löschwahrscheinlichkeit, wie sie in der FÖRSTERschen Theorie vorkommt (Gl. (1)). Außerdem haben bei ihm die konzentrischen Schalen alle gleiches Volumen, so dass sich die Schalendicke bei jeder weiter außen liegenden Schale verringert. Alle Löscher der gleichen Schale haben also gleiche Löschwahrscheinlichkeit. Das Volumen der ersten Schale wird so gewählt, dass es dem Volumen einer aktiven Kugel entspricht. Damit ergibt sich für das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten

$$\frac{q}{q_0} = \exp(-z\nu) \sum_{k_1=0}^{\infty} \dots \sum_{k_z=0}^{\infty} \prod_{l=1}^z \frac{\nu^{k_l}}{k_l!} \frac{1}{1 + \sum_{l=1}^z \frac{k_l}{l^2}} \quad (12)$$

mit $l = 1 \dots z$ und $k_l = 0 \dots \infty$. In der Praxis hat sich dabei $z \leq 3$ als ausreichend erwiesen. Dieses Modell hat BOJARSKI /24/ durch Einbeziehung des Orientierungsfaktors und eines kleineren Löschervolumens weiterentwickelt

$$\frac{q}{q_0} = \sum_{k_1 \dots k_z} \frac{\exp\left\{\sum_{l=1}^z (k_l \ln v - \ln k_l!) - v z\right\}}{1 + 10 \langle \chi^2 \rangle \sum_{l=1}^z \frac{k_l}{l^2}}. \quad (13)$$

Unter der Voraussetzung, dass das Verhältnis δ des Radius der aktiven Kugel zur Dicke der einzelnen Schichten konstant ist, berechnete KAWSKI /25, 26, 27/ das Volumen der einzelnen Schalen nach der Gleichung

$$A_l = (1 + (l-1)\delta)^3 - (1 + (l-2)\delta)^3 \quad (14)$$

und erhielt

$$\frac{q}{q_0} = \sum_{k_1 \dots k_z} \frac{\exp\left\{\sum_{l=1}^z (k_l \ln(A_l v_l) - \ln k_l!) - \sum_{l=1}^z A_l v_l\right\}}{1 + \langle \chi^2 \rangle \sum_{l=1}^z k_l (1 + (l-1)\delta)^{-6}}. \quad (15)$$

Anpassungsparameter sind z , δ und v_1 . Zwischen dem FÖRSTER-Radius und dem aus der Teilchenzahl v_1 berechneten Radius r wurde für einige Fluorophor-Löcher-Systeme mit $z = 10$ und $\delta = 0,1$ gute Übereinstimmung gefunden. Gleichung (15) wurde dahingehend erweitert, dass nicht nur die Übertragung der Energie vom Fluorophor zum Löcher sondern auch umgekehrt berücksichtigt wurde.

ORE /28/ behandelt das Schalenmodell in anderer Version. Er betrachtete die Wechselwirkung zwischen angeregtem Fluorophor und nächstem, zweitnächstem usw. bis i -befindlichen Löcher, für die er je nach Entfernung Teilquantenausbeuten $q_i(n)$ in n -ter Näherung definierte, die sich zur Gesamtquantenausbeute aufaddieren

$$q(n) = \sum_{i=1}^n q_i(n). \quad (16)$$

Die FÖRSTERsche Löschwahrscheinlichkeit setzte er in der Form

$$p_i = \tau_0^{-1} \left(\frac{v_0}{v_i} \right)^2 \quad (17)$$

mit $v_i = 4\pi r^3/3$ und $v_0 = 4\pi r^3/3$ an. Für die Berechnung der Quantenausbeute schlug er eine Mittelung über alle Löschwahrscheinlichkeiten nach der Vorschrift

$$q(n) = \left\langle \frac{\sum_{i=1}^n p_i}{\tau_0^{-1} + \sum_{i=1}^n p_i} \right\rangle = x^2 \left\langle \frac{\sum_{i=1}^n x_i^{-2}}{1 + x^2 \sum_{i=1}^n x_i^{-2}} \right\rangle \quad (18)$$

vor, mit den Konzentrationsverhältnissen $x = c_Q / c_Q^0 = c_Q v_0$ und $x_i = c_Q v_i$. Für die Verteilung der Löscher, die sich in Kugelschalen mit den Radien $r_1 \dots r_n$ mit den Dicken $dr_1 \dots dr_n$ um den angeregten Fluorophor befinden, wurde die POISSON-Statistik angenommen. Die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Anordnung ist dann

$$\exp(-x_1) dx_1 \exp(-(x_2 - x_1)) dx_2 \dots \exp(-(x_n - x_{n-1})) dx_n = \exp(-x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n. \quad (19)$$

Diesen Ausdruck in Gl. (18) eingesetzt ergibt für die Fluoreszenzquantenausbeute in n-ter Näherung

$$q(n) = x^2 \int \frac{\sum_{i=1}^n x_i^{-2}}{1 + x^2 \sum_{i=1}^n x_i^{-2}} \exp(-x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad \text{mit} \quad (20)$$

$$0 \leq x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n < \infty.$$

Entsprechend erhält man $q_i(n)$, wenn man die Summation im Zähler des Integranden ausführt.

1.3 Andere abstandsabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Von SAMSON /29/ wurde der Versuch unternommen eine allgemeine statistische Theorie der Fluoreszenzlöschung aufzustellen. Dazu setzte er für die Zeitabhängigkeit der angeregten Fluorophore den Ausdruck

$$n_M(t) = n_M(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau^0}\right) \prod_{i=1}^{n_Q} \exp\left\{-\int_{V-v} f(\hat{r}_i) dV_i \int_0^t w(r_i, \hat{r}_i, \hat{t}) dt\right\}. \quad (21)$$

Dabei ist $f(\hat{r}_i)$ die Löschwahrscheinlichkeit für ein Löscher-molekül, das sich im Abstand \hat{r} vom Fluorophor befindet, $w(r_i, \hat{r}_i, \hat{t})$ ist die Wahrscheinlichkeit das Löscher-molekül bei \hat{r} anzutreffen, wenn es sich zum Zeitpunkt $t = 0$ im Abstand r befand, n_Q ist die Zahl der Löscher-moleküle im Volumen $V-v$, wobei v das Volumen der angeregten Moleküle ist. Als Radius wird dazu die Summe der kinetischen Radien der stoßenden Moleküle genommen. Nimmt man für die Wahrscheinlichkeit des Findens des ersten Löscher-moleküls im Volumenelement dV_1 beim Abstand r_1 , des zweiten Moleküls in dV_2 bei r_2 usw. an, so ergibt sich

$$\varphi(r_1 \dots r_{n_Q}) = \frac{dV_1 dV_2 \dots dV_n}{(V-v)^{n_Q}}. \quad (22)$$

Einsetzen in Gl. (21) und Integration über alle dV_i ergibt unter Beachtung, dass w nicht von der Nummer der Teilchen abhängt und $V \rightarrow \infty$, für die mittlere Zahl der angeregten Fluorophore

$$\langle n_M(t) \rangle = n_M(0) \exp\left\{\frac{-t}{\tau^0} - c_Q H(t)\right\} \quad (23)$$

$$H(t) = \int_{\infty-v} \left[1 - \exp \left\{ - \int_{\infty-v} f(\hat{r}) d\hat{v} \int_0^t w(r, \hat{r}, \hat{t}) d\hat{t} \right\} \right] dV \quad (24)$$

und der Löscherkonzentration $c_Q = n_Q/(V-v)$. Wenn $H(t)$ bekannt ist, lässt sich $\langle n_M(t) \rangle$ und damit q/q_0 und τ/τ^0 nach

$$\frac{q}{q_0} = \frac{\int_0^{\infty} \exp \left\{ \frac{-t}{\tau^0} - c_Q H(t) \right\} dt}{\int_0^{\infty} \exp \left\{ \frac{-t}{\tau^0} \right\} dt} \quad \text{und} \quad (25)$$

$$\frac{\tau}{\tau^0} = \frac{\int_0^{\infty} \exp \left\{ \frac{-t}{\tau^0} - c_Q H(t) \right\} t dt}{\int_0^{\infty} \exp \left\{ \frac{-t}{\tau^0} \cdot c_Q H(t) \right\} dt} \quad (26)$$

berechnen.

In der Funktion $H(t)$ wird die Wahrscheinlichkeit $w(r, \hat{r}, \hat{t})$ durch die Diffusion bestimmt, während $f(\hat{r})$ die Art der Löschung beschreibt.

Bei vernachlässigbarer Diffusion wird

$$H(t) = \int_{\infty-v} (1 - \exp(-f(r)t)) dV \quad (27)$$

und mit $f(r) = (1/\tau^0) (r'/r)^6$ und $v = 4\pi r^3/3$

$$H(t) = \frac{4\pi r'^3}{3} \sqrt{\frac{t}{\tau^0}} \left[\sqrt{\pi} \operatorname{erfc} \left\{ \left(\frac{r'}{r} \right)^3 \sqrt{\frac{t}{\tau^0}} \right\} - \left(\frac{r'}{r} \right)^3 \sqrt{\frac{\tau^0}{t}} \left(1 - \exp \left\{ - \left(\frac{r'}{r} \right)^6 \frac{t}{\tau^0} \right\} \right) \right] \quad (28)$$

Für $(r'/r)^6 = \infty$ wird

$$H(t) = 4\pi r'^3 \sqrt{\frac{\pi t}{\tau^0}} \quad (29)$$

in Gl. (25) eingesetzt und liefert die entsprechende Gleichung von FÖRSTER.

STEINBERG und KATCHALSKI /30/ behandelten in einer viel zitierten Arbeit die Kinetik diffusionskontrollierter chemischer Reaktionen und berechneten die Fluoreszenzlöschung als Spezialfall. Sie betrachteten ein System aus m homogen verteilten Fluorophoren M , die jeweils von n Löschern $Q_1 \dots Q_n$ umgeben sind. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwischen einem angeregten Fluorophor und einem seiner Löschermoleküle Q_i im Zeitabschnitt 0 bis t keine Wechselwirkung stattfindet, sei

$$O(r_1 \dots r_n, t) = \prod_{i=1}^n o(r_i, t), \quad (30)$$

bzw. dass eine Wechselwirkung eintritt, entsprechend $P = 1 - O$. Jedes Molekül wechselwirkt nur einmal. Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül M bei $t = 0$ mit einer bestimmten Löscher-molekülumgebung im Gesamtvolumen V anzutreffen, z.B. Q_1 im Abstand r_1 bis $r_1 + dr_1$ usw. ist

$$\phi(r_1 \dots r_n) dr_1 \dots dr_n = \prod_{i=1}^n \frac{4\pi r_i^2}{V} dr_i. \quad (31)$$

Wenn die Wahrscheinlichkeit, dass jedes der m Moleküle M im Zeitintervall 0 bis t nicht mit einem der Q_i wechselwirkt $O(r_1 \dots r_n, t)$ ist, dann reagieren von der Gesamtzahl $m \phi dr_1 \dots dr_n$ der Moleküle M gerade

$$m \phi O dr_1 \dots dr_n = m \prod_{i=1}^n \frac{4\pi r_i^2}{V} dr_i \prod_{i=1}^n o(r_i, t) = m \prod_{i=1}^n \frac{4\pi r_i^2}{V} o(r_i, t) dr_i. \quad (32)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ können die einzelnen Moleküle M in Untergruppen, je nach der Anzahl der sie umgebenden Löscher, eingeteilt werden. Die Gesamtzahl $m(t)$ der zum Zeitpunkt t angeregten Fluorophore ist durch n Integrationen

$$m(t) = m \int_a^{r_g} \dots \int_a^{r_g} \prod_{i=1}^n \frac{4\pi r_i^2}{V_i} o(r_i, t) dr_i \quad (33)$$

zu berechnen. Die Integrationsgrenzen sind durch den Molekülradius a von M und das Volumen mit $V = 4\pi r_g^3/3$ gegeben. Da der Integrand ein Produkt von Termen darstellt, von denen jeder eine Funktion einer Variablen ist, ergibt sich nach Umformung

$$m(t) = m \prod_{i=1}^n \int_a^{r_g} \frac{4\pi r_i^2}{V_i} o(r_i, t) dr_i = m \left[\int_a^{r_g} \frac{4\pi r^2}{V} o(r, t) dr \right]^n = m [J(t)]^n. \quad (34)$$

Für $t = 0$ ist $J(t) = 1$ und $m(t) = m$. Setzt man $1 - J(t) = \varepsilon$ und betrachtet Gl. (34) für $\varepsilon \ll 1$, so erhält man

$$m(t) = m(1 - \varepsilon)^n \approx m \exp(-\varepsilon n). \quad (35)$$

Die Gleichung von FÖRSTER ergibt sich, wenn man für die Wahrscheinlichkeit den Ausdruck

$$o(t) = \exp \left\{ - \left(\frac{r'}{r} \right)^6 \frac{t}{\tau^o} \right\} \quad (36)$$

annimmt.

WRIGHT /31/ beschrieb die Energieübertragung vom angeregten Fluorophor zum Löscher, die durch den Abstand r voneinander getrennt sind, durch die abstandsabhängige Geschwindigkeitskonstante

$$k(r) = \frac{1}{\tau^o} + \frac{c}{f(r)}. \quad (37)$$

Der Term $c/f(r)$ drückt dabei die radiale Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit aus, ohne eine Winkelabhängigkeit zu berücksichtigen. Sind n_Q Löscher im Volumen V um den Fluorophor verteilt, so ist eine vielfach exponentielle Zeitabhängigkeit der Fluoreszenz durch die unterschiedlichen Beiträge der bei verschiedenen Abständen miteinander wechselwirkenden Paare zu beobachten. Beschreibt man die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Abstände mit der Funktion $w(r)$, so ergibt sich für die mittlere Zeitabhängigkeit der Fluorophore

$$n_M(t) = n_M(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau^o}\right) \lim_{\substack{n_Q \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty}} \left[\int_V \exp\left(\frac{-tc}{f(r)}\right) w(r) dV \right]^n \quad (38)$$

mit den Grenzen $n_Q/V = c_Q$.

Diese Gleichung kann für verschiedene Löscherverteilungen ausgewertet werden. Unter der Annahme elektrischer Multipolwechselwirkung der Ordnung s ergibt sich mit cr^{-s} die Gleichung von INOKUTI und HIRAYAMA /17/

$$n_M(t) = n_M(0) \exp\left\{ \frac{-t}{\tau^o} - 4\pi c_Q \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \frac{(ct)^{3/s}}{3} \right\} \quad (39)$$

mit der vollständigen Gammafunktion $\Gamma(x)$.

Grenzfälle sind das PERRIN-Modell mit der Bedingung, dass kein Energieaustausch erfolgt, wenn der Abstand größer als der Wechselwirkungsabstand r' ist und das STERN-VOLMER-Modell, dass keine radiale Abhängigkeit berücksichtigt. Damit ergeben sich die Gleichungen von PERRIN

$$n_M(t) = n_M(0) \exp\left\{ \frac{-t}{\tau^o} - \frac{4\pi r'^3 c_Q}{3} \right\} \quad \text{und} \quad (40)$$

STERN-VOLMER

$$n_M(t) = n_M(0) \exp\left\{ \frac{-t}{\tau^o} - \frac{c_Q t}{c_Q' \tau^o} \right\}. \quad (41)$$

Die Halbwertskonzentration c_Q' ist mit der STERN-VOLMER-Konstanten durch die Beziehung

$$c_Q' = \frac{1}{K_{SV}} \quad (42)$$

miteinander verknüpft.

ALLINGER und BLUMEN /32/ berechneten das Abklinggesetz angeregter Fluorophore, die von sich bewegenden Löschern und gegenüber der Löschung inerten Molekülen umgeben sind. Mit der orts- und zeitabhängigen Löschwahrscheinlichkeit $p(\vec{r}(t))$ eines Löschers bei der Position \vec{r} zur Zeit t ergibt sich für den mit der Wahrscheinlichkeit 1 zur Zeit $t = 0$ angeregten Fluorophor eine Zeitabhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeit

$$\rho(t) = \exp \left\{ - \int_0^t p(\vec{r}(t')) dt' \right\}. \quad (43)$$

Das Zeitintegral hängt vom Weg $\vec{r}(0, t)$ des Löschers während der Zeit 0 bis t ab. Deshalb kann man auch $\rho(t) \equiv \rho(\vec{r}(0, t))$ schreiben. Von den insgesamt N Molekülen, die den Fluorophor umgeben, sind eine Teilmenge K Löscher, die mit $p(\vec{r}_i)$ mit den Fluorophoren wechselwirken. Damit erhält man das Abklinggesetz für die angeregten Fluorophore in der Form

$$\frac{dF_K(t)}{dt} = - \left\{ \sum_{j \in K} p(\vec{r}_j(t)) \right\} F_K(t) \quad (44)$$

bzw. die Lösung

$$F_K(t) = \exp \left\{ - \int_0^t \sum_{j \in K} p(\vec{r}_j(t')) dt' \right\} = \prod_{j \in K} \rho(\vec{r}_j(0, t)), \quad (45)$$

ein Produkt der Abklingfunktion der einzelnen Löscher. Eine Mittelung ergibt sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Verteilungen der N Moleküle in der Umgebung der Fluorophore, von denen Teilmengen K Löscher sind, durch die Binomialverteilung $w(K)$. Damit lautet das Abklinggesetz

$$\sum_K (w(K) F_K(t)) = \sum_K (w(K) \prod_{j \in K} \rho(\vec{r}_j(0, t))) = \prod_{j=1}^N ((1-w) + w \rho(\vec{r}_j(0, t))) = F(w, t), \quad (46)$$

bzw. unter Verwendung von Gl.(43) und Umformen

$$F(w, t) = \prod_{i=1}^N \left(1 - w \left(1 - \exp \left\{ - \int_0^t w(\vec{r}_i(t')) dt' \right\} \right) \right). \quad (47)$$

Dieser Ausdruck ist Ausgangspunkt für die Berechnung der verschiedenen Wechselwirkungen. Für den Spezialfall, dass der Löscher im Festkörper eingebettet, \vec{r}_i also nicht zeitabhängig ist, ergibt sich

$$F_{fest}(w, t) = \prod_{i=1}^N [1 - w(1 - \exp(-tp(\vec{r}_i)))] \quad (48)$$

Durch Einsetzen von

$$p(\bar{r}) = \left(\frac{\bar{r}'}{\bar{r}}\right)^s \frac{1}{\tau^0} \quad (49)$$

mit $s = 6$ erhält man nach mehrmaligem Umformen die Gleichung von FÖRSTER, bzw. für $s = 8$ und 10 die DEXTER-Gleichung.

KASCHKE und VOGLER /33, 34/ haben bei Messungen im Pikosekundenbereich bis zu 60 ps, je nach Fluorophor-Löcher-Kombination, Abweichungen von der FÖRSTER-Theorie festgestellt. Für kleine Löcherkonzentrationen wurde ein unerwartet schneller und effektiver Energietransfer gefunden, während für hohe Konzentrationen die Ergebnisse mit denen von FÖRSTER übereinstimmen. Sie erklärten diese Abweichungen, indem sie statt der homogenen eine Rechteckverteilung der Löcher um die Fluorophore annahmen und erhielten die komplizierte Abklingfunktion für die angeregten Fluorophore

$$n_M(t) = n_M(0) \exp\left(\frac{t}{\tau^0}\right) \exp\left\{-4\pi^{3/2} r'^3 \frac{b\sqrt{t}}{3} \left(1 + \frac{(a-b)Q(x_2(t))}{b} - \frac{aQ(x_1(t))}{b}\right)\right\} \quad (50)$$

$$\text{mit } Q(x_i(t)) = 1 - \operatorname{erfc}\{x_i(t)\} + \left(1 - \frac{\exp(x_i^2(t))}{\sqrt{\pi} x_i(t)}\right)$$

$$\text{und } x_i(t) = \left(\frac{r'}{r_i}\right)^3 \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau^0}} \quad \text{für } i = 1, 2.$$

Im Bereich der Radien r_1 und r_2 hat die Löcherkonzentration den Wert a , während sie sonst der Volumenkonzentration b für homogene Verteilung entspricht. Für $r_1 \rightarrow 0$ und $a \rightarrow b$ erhält man die Gleichung von FÖRSTER. Die Q -Funktionen beschreiben bei δ -förmiger Anregung das schnelle Anwachsen der Zahl der angeregten Fluorophore bei Gültigkeit der Ungleichung $x_i(t) \ll 1$.

Wenn die Zeit im Bereich der Fluoreszenzlebensdauer liegt, kann die Zeitabhängigkeit der Funktion $Q(x_i(t))$ vernachlässigt werden. Somit ergibt sich für $x_1(t) \geq 5$ $Q(x_2) \approx 0,1$ und für $r_1 < r_2$ ist $Q(x_1) = 0$. Das Zeitverhalten im Pikosekundenbereich lässt sich durch Anpassung der Parameter r_1 , r_2 und a richtig widerspiegeln, wobei die Abhängigkeit vom Radius r_1 für $r_1 < 1$ nm vernachlässigbar ist.

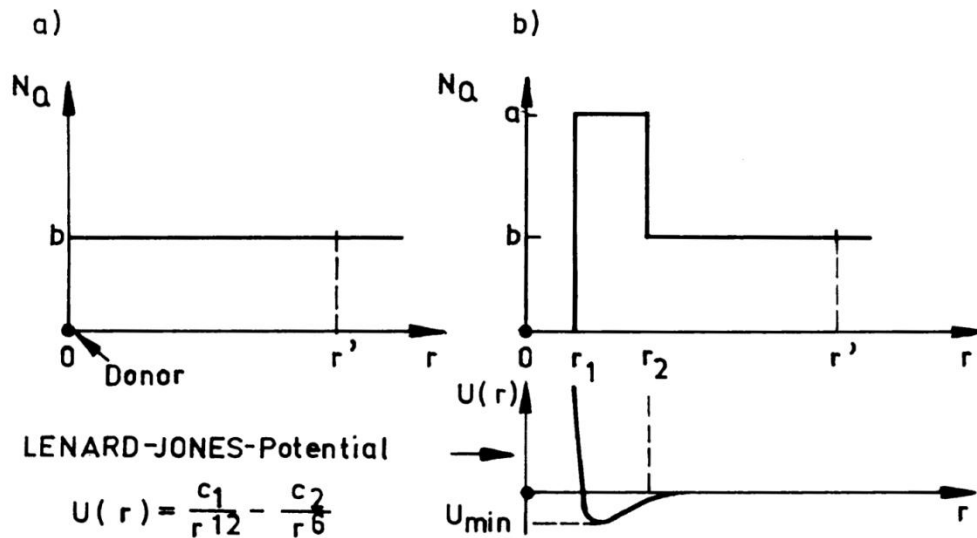


Abb. 11: Räumliche Verteilung der Löscher um einen angeregten Fluorophor a) homogene Verteilung (FÖRSTER-Modell) b) inhomogene Verteilung und dazu angenommenes Wechselwirkungspotential /34/

1.4 Modell aus der Treffertheorie

Ein in der Kernphysik verwendetes statistisches Modell, das die Wechselwirkung von Kernstrahlung mit belebter Materie beschreibt und zuerst von BLAU und ALTENBURGER /35/ als Treffertheorie in die Dosimetrie eingeführt wurde, eignet sich auch zur Beschreibung der Fluoreszenzlöschung durch Resonanzenergietransfer.

Die Treffertheorie ist die älteste und anschaulichste Theorie zur Erklärung von Dosis-Effekt-Kurven, die oft auch als Überlebenskurven bezeichnet werden. Dabei wurden zum ersten Mal quantenphysikalische Überlegungen auf biologische Probleme angewendet und von folgenden Voraussetzungen ausgegangen/36/:

- Ionisierende Strahlung überträgt ihre Energie in diskreten Quanten an das biologische Material.
- Die Treffer erfolgen nach einer POISSON-Verteilung.
- Der Testeffekt tritt ein, wenn mindestens k Treffer innerhalb eines formalen Trefferbereiches erfolgt sind.

Der Trefferbereich v charakterisiert die Abmessungen einer empfindlichen Struktur des bestrahlten Objektes. Die mittlere Trefferzahl $\langle z \rangle$ berechnet sich mit der treffertheoretischen Dosis D (Trefferanzahl pro Volumeneinheit) nach der Beziehung

$$\langle z \rangle = v D. \quad (51)$$

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von k Treffern ergibt sich nach der POISSON-Verteilung in der Form

$$P(k) = \langle z \rangle^k \frac{\exp(-\langle z \rangle)}{k!}. \quad (52)$$

Das Grundproblem der Trefferbereichstheorie besteht darin, aus experimentellen Untersuchungen das Volumen des Trefferbereichs zu ermitteln /37/.

Eine Erweiterung der Treffertheorie auf Transmissionsprobleme ionisierender Strahlung wurde von MELCHER /38/ vorgenommen und dabei die Vermutung geäußert, dass auch die Fluoreszenzlöschung durch Resonanzenergietransfer mit dieser Theorie beschrieben werden kann.

Deshalb wird in dieser Arbeit vorgeschlagen, ähnlich wie bei JABŁOŃSKI /19/ zu verfahren und Löschtzentren mit einer der Konzentration entsprechenden mittleren Löscherzahl ν zu betrachten, über die aber anders summiert wird.

Die Wahrscheinlichkeit $P_i(k)$ für das Vorhandensein eines Löschtzentrums mit k Löschern bei einer mittleren Löscherzahl ν beträgt

$$P_i(k) = \nu^k \frac{\exp(-\nu)}{k!}. \quad (53)$$

Eine Beschreibung der Löschung des Fluorophor-Löscher-Systems erhält man durch Summation über alle k Klassen von Löschtzentren mit $k = 0, 1, 2, 3 \dots$ Löschern:

$$P(k) = \frac{q}{q_0} = \exp(-\nu) \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\nu^k}{k!} \quad (54)$$

Der Wechselwirkungsparameter n gibt die höchste Zahl der Löscher der verschiedenen Löschtzentren an.

Eine Erweiterung dieser Gleichung auf nichtganzzahlige n wurde von DESSAUER /39/ angegeben und führt mit Hilfe der vollständigen Gammafunktion

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} \exp(-\nu) \nu^{n-1} d\nu \quad (55)$$

und der unvollständigen Gammafunktion

$$\Gamma(\nu; n) = \int_0^{\nu} \exp(-t) t^{n-1} dt \quad (56)$$

auf die leichter zu handhabende Beziehung

$$P(n) = \frac{q}{q_0} = 1 - \frac{\Gamma(\nu; n)}{\Gamma(n)}, \quad (57)$$

die von PAGUROVA /40/ als I^* bezeichnet und tabelliert worden ist.

Während bei JABŁOŃSKI über alle Löschtzentren summiert wird, erfolgt in dieser Arbeit eine Summation über alle Klassen von Löschtzentren.

Zur Beschreibung der experimentellen Löschkurven $q/q_0 = f(c_0)$ mit Gl. (57) rechnet man die Löscherkonzentrationen c_0 in die Löscherzahl pro Volumeneinheit n_0 um und bestimmt danach die unbekanntenen Größen maximale Löscherzahl n der Löschtzentren und Löschtvolumen ν .

Dazu wurden drei verschiedene Verfahren untersucht:

- Grafische Methode.
- Iterative Anpassung mit Rechner.
- LAPLACE-Transformation.

Eine ausführliche Beschreibung der grafischen Methode ist in der Monografie von MELCHER /38/ zu finden, eine Anwendung auf die Fluoreszenzlöschung wurde von uns in /41/ demonstriert. Bei der grafischen Methode werden aus der experimentellen Löschkurve die Halbwertslöschkonzentration n_Q^{1H} und die Konzentration n_Q^T , die sich aus dem Schnittpunkt der Tangente des Halbwertslöschpunktes mit der Konzentrationsachse bei vollständiger Löschung ergibt, bestimmt (Abb. 12). Damit kann man nach der Gleichung

$$n' \approx \frac{\pi}{2} \left(\frac{n_Q^{1H}}{n_Q^{1H} - n_Q^T} \right)^2 \quad (58)$$

den genäherten Wechselwirkungsparameter n' berechnen. Diese Gleichung erhält man aus dem GAUßschen Integral

$$G\left(\frac{v-n'}{\sqrt{2n'}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi n'}} \int_0^{v-n'} \exp\left(-\frac{v-n'}{2n'}\right) dv \quad (59)$$

das für große n als Näherung der I^* -Funktion nach der Gleichung

$$I^*(v,n) \approx 1/2 \left[\frac{1 - G\left(\frac{v-n'}{\sqrt{2n'}}\right)}{\sqrt{2n'}} \right] \quad (60)$$

verwendet werden kann.

Für den Resonanzenergietransfer wurde von uns mit der grafischen Methode festgestellt, dass n' im Bereich $0,3 \leq n' \leq 0,85$ liegt. Deshalb muss der nach Gl. (58) berechnete genäherte Wechselwirkungsparameter n' mit dem Korrekturwert n_k' korrigiert werden (s. Tabelle 9).

Damit kann das Löschvolumen v nach der Beziehung

$$v = \frac{n' - n_k'}{n_Q^{1H}} \quad (61)$$

bestimmt und mit Gl. (62) der Wechselwirkungsabstand

$$r^* = \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (62)$$

berechnet werden.

Beim Vergleich mit den Ergebnissen von FÖRSTER ist zu beachten, dass er mit der Begründung einer statistischen Verteilung der Moleküle in der Klammer noch den Faktor $2/\pi^{1/2}$

hinzugefügt hat. Die so berechneten Radien sind dadurch um den Faktor 1,04 größer als die nach Gl. (62) berechneten.

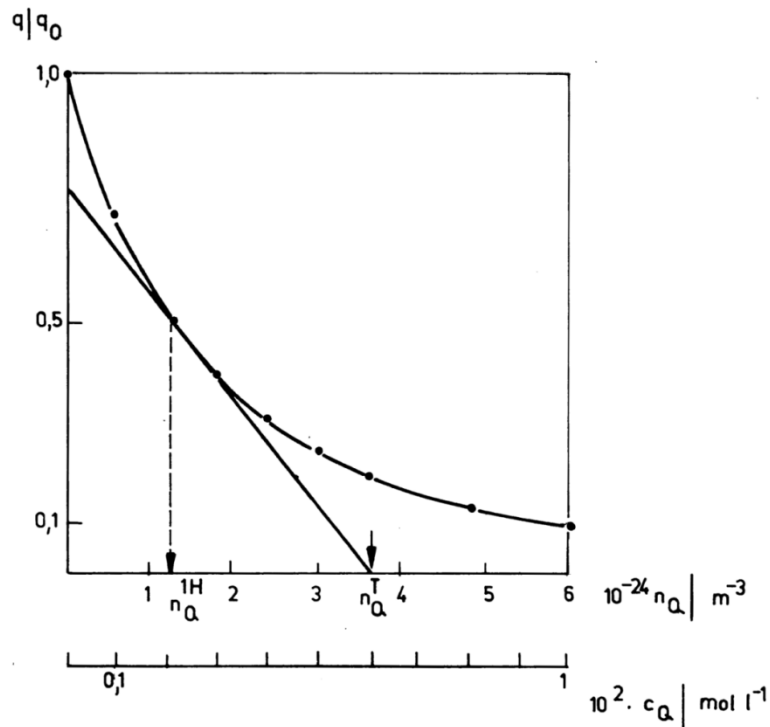


Abb. 12: Grafische Bestimmung von n_Q^{1H} und n_Q^T bei der Löschung von Trypaflavin durch Rhodamin 6G in Methanol /41/

Für die in Abb. 12 dargestellte Löschung von Trypaflavin durch Rhodamin 6G in Methanol erhält man mit der grafischen Methode die Löscherkonzentrationen $n_Q^{1H} = 1,26 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ und $n_Q^T = 3,6 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

Mit Gl. (58) berechnet sich der genäherte Wechselwirkungsparameter $n' = 0,455$ und aus Tab. 9 entnimmt man den Korrekturwert $n_k' = 0,27$. Für das Löschvolumen erhält man nach Gl. (61) $v = 146 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ und einen Wechselwirkungsabstand $r^* = 3,3 \text{ nm}$.

Tabelle 9: $n_k' = f(n')$

n'	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55
n_k'	0,230	0,240	0, 55	0,270	0,275	0,285
n'	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
n_k'	0,290	0,295	0,295	0,300	0,300	0,305

Von FÖRSTER wird der Abstand mit $r' = 4,3 \text{ nm}$ angegeben. Schwierigkeiten bei der grafischen Auswertung bereitet die eindeutige Konstruktion der Tangente zur Bestimmung von n_Q^T .

Dadurch wird der Parameter n' nicht immer hinreichend genau festgelegt. Deshalb wird in dieser Arbeit das grafische Verfahren nur benutzt, um Richtwerte für die Parameter n und v zu erhalten. Diese Startwerte optimiert man dann mit Hilfe des HOOKE-JEEVES-Verfahrens /43/. Dabei werden die neuen Parameter in einem direkten ableitungsfreien Verfahren in den

Koordinatenhauptrichtungen untersucht. Die Berechnung der I*-Funktion erfolgt durch eine Reihenentwicklung nach der Gleichung

$$I^*(\nu, n) \approx 1 - \exp(-\nu) \frac{\nu^n}{\Gamma(n+1)} \left(1 + \sum_{k=1}^{\infty} \nu^k / ((n+1) \dots (n+k)) \right) \quad (63)$$

mit dem Programm "REGEN 3" /44/ auf dem Computer BESM 6, der ein Standardprogramm für die vollständige Gammafunktion $\Gamma(n)$ enthält. Aus der in Abb. 12 dargestellten Löschkurve wurden mit Optimierungsrechnungen die genaueren Werte $\nu = 378 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$, $n = 0,816$ ermittelt und der Wechselwirkungsabstand $r^* = 4,5 \text{ nm}$ berechnet.

Tabelle 10: Vergleich der nach verschiedenen Methoden bestimmten Radien

Literatur	n	ν/nm^3	r^*/nm	r/nm
FÖRSTER /42/ Gl. (3)	0,783	723	5,6	$r' = 6,5$
JABŁOŃSKI/19/ Gl. (11)	0,736	357	4,4	$r' = 5,6$ $r_0 = 7,4$
KAWSKI /26/ Gl. (15)	0,994	441	4,7	$r' = 5,6$ $r_k = 5,6$
BOJARSKI /45/ Gl. (64)	0,79	589	5,2	$r' = 6,0$
INOKUTI /17/ Gl. (65)	0,975	1,6	0,72	$r' = 1,3$

Dabei wurden folgende Fluorophor-Löschersysteme untersucht:

- FÖRSTER /42/: M: Na-Fluorescein; Q: Phloxin in Wasser-Glycerol
- JABŁOŃSKI /19/: M: Trypaflavin; Q: Rhodamin B in Methanol
- KAWSKI /26/: M: Fluorescein; Q: Rhodamin B in Glycerol
- BOJARSKI /45/: M: Acriflavin; Q: Rhodamin B in Methanol
- INOKUTI /17/: Phosphoreszenzlöschung von Benzophenon durch 1-Bromnaphthalen in Ethanol-Ether bei 77 K

Die Anpassung der I*-Funktion an die in der Tabelle 10 zusammengestellten Beispiele liefert im allgemeinen erst Abweichungen in der 3. Stelle nach dem Komma, die bei einer grafischen Darstellung nicht von Bedeutung sind. Bei der Diskussion der Größe der verschiedenen Radien ist zu beachten, dass die angeführten Arbeiten sich in zwei Gruppen einteilen lassen.

Die eine Gruppe (JABŁOŃSKI, KAWSKI) definiert einen neuen Wechselwirkungsradius r_1 , der in Bezug zum FÖRSTERradius r' gesetzt wird. JABŁOŃSKI gibt sogar eine feste Beziehung zwischen seinem Radius r_1 und dem FÖRSTERradius r' in der Form $r_1 = 1,327 r'$ an.

Bei der anderen Gruppe wird die FÖRSTERSche Theorie unter Beibehaltung des Radius r' erweitert. So berücksichtigt BOJARSKI /45/ in einem Mehrstufenprozeß eine Wanderung der Anregungsenergie über mehrere Fluorophore bis zum Löscher für verschiedene Konzentrationsverhältnisse y von Fluorophor und Löscher mit der Gleichung

$$\frac{q}{q_0} = \frac{1 - \sqrt{\pi} x \exp(x^2) [1 - \operatorname{erfc}(x)]}{1 - \frac{y}{y+1} \sqrt{\pi} x \exp(x^2) [1 - \operatorname{erfc}(x)]}. \quad (64)$$

Für das in der Tabelle 10 angeführte Beispiel erhält er eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment für $y = 0,16$. Komplizierter ist das Anpassen des Parameters in der zeitabhängigen Gleichung von INOKUTI /17/

$$n_M(t) = n_M(0) \exp\left\{-\frac{t}{\tau^0} - \gamma^{-3} \cdot \frac{c}{c_0} \cdot g(\exp(\gamma) \cdot \frac{t}{\tau^0})\right\} \quad \text{mit} \quad (65)$$

$$g(z) = 6z \sum_{m=0}^{\infty} (-z)^m (m+1)^{-4} / m!, \quad \text{und} \quad z = \exp(\gamma) \frac{t}{\tau^0},$$

der Messungen von ERMOLAEV /46/ damit beschrieben hat.
Der von uns berechnete Radius r^* ist etwas kleiner als der FÖRSTERradius.

Bei der Suche nach möglichst einfachen Methoden zur Bestimmung der Parameter v und n wurden die Eigenschaften der LAPLACE-Transformation der I^* -Funktion untersucht. Dazu musste die I^* -Funktion in der Form

$$I^*(v, n) = 1 - \frac{\Gamma(v, n)}{\Gamma(n)} = 1 - I(v, n) \quad (66)$$

geschrieben werden, da nur für die $I(v, n)$ -Funktion eine LAPLACE-Transformierte λ exakt hergeleitet werden kann. Unter Anwendung der zwei Transformationsbeziehungen /47/

$$\lambda \left\{ t^{n-1} \frac{\exp(-at)}{\Gamma(n)} \right\} = (s+a)^{-n} \quad (67)$$

und

$$\lambda \left\{ \int_0^t F(\tau) d\tau \right\} = s^{-1} f(s) \quad (68)$$

erhält man die LAPLACE-Transformierte der I -Funktion

$$\lambda \{I(v, n)\} = (s(s+1)^n)^{-1}. \quad (69)$$

Für diese Potenzfunktion ergeben sich aber keine einfachen Bestimmungsmethoden für v und n , da s eine komplexe Zahl ist.

In den Abb. 13 und 14 sind die mittels eines Kleinrechners K 1003 numerisch berechneten LAPLACE-Transformierten der I - und I^* -Funktion dargestellt. Das Programm wurde früher von uns gleichzeitig zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer durch Entfaltung der gemessenen Abklingkurven verwendet /48/. Bemerkenswert ist das unterschiedliche Verhalten der LAPLACE-Transformierten der beiden Funktionen im negativen Bereich der

reellen Achse. Bei der LAPLACE-Transformierten der I-Funktion erfolgt in diesem Bereich durch Schleifenbildung eine Umkehr der Reihenfolge der Kurven in Abhängigkeit des Parameters n . Die LAPLACE-Transformation einer FÖRSTER-Kurve entspricht etwa der Kurve $\tilde{\lambda}\{I^*(\nu;0,8)\}$ in Abb. 14.

Auch aus den numerisch berechneten LAPLACE-Transformierten I*-Funktionen haben wir keine Bestimmungsmethode für die Parameter ν und n ableiten können, so dass die oben beschriebene Kombination von grafischer Methode zur Bestimmung von Startparametern und anschließender rechnerischer Optimierung sich am effektivsten erwiesen hat.

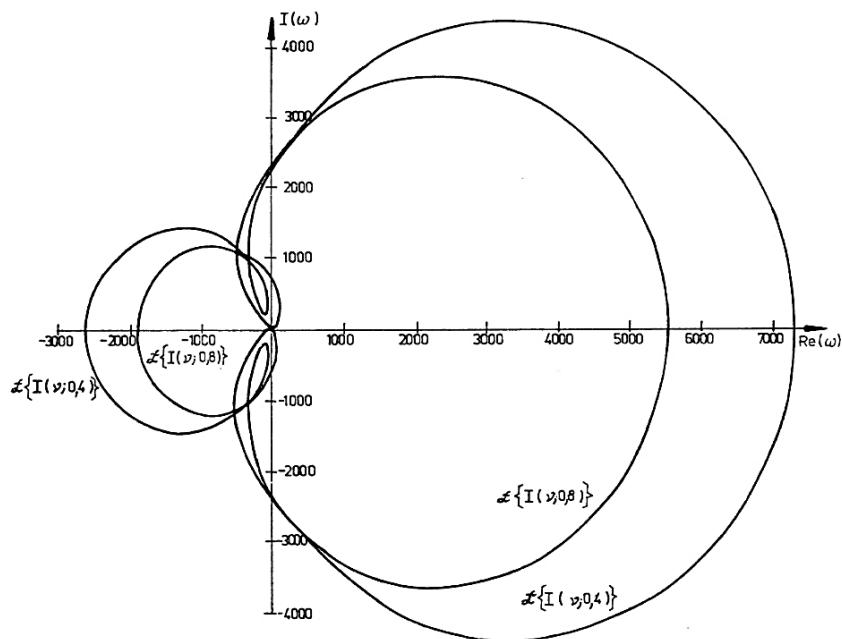


Abb. 13: LAPLACE-Transformierte der I-Funktion für $n = 0,4$ und $0,8$.

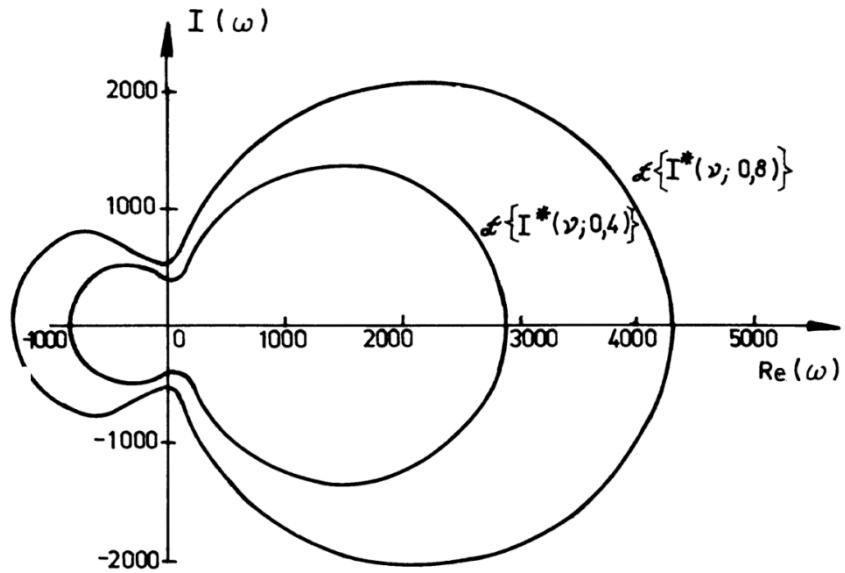


Abb. 14: LAPLACE-Transformierte der I^ -Funktion für $n = 0,4$ und $=0,8$.*

2. Literatur

- /1/ Perrin, J.:
2me Conseil de Chimie Solvay 1924
Gauthier-Villars, Paris 1925, S. 322
- /2/ Perrin, F.:
Ann. Phys. (Paris) 17 (1932), 283
- /3/ Förster, F.:
Ann. Phys. (Leipzig) 2 (1948), 55
- /4/ Galanin, M. D.:
Z. Eksp. Teoret. Fiz. 28 (1955), 485
- /5/ Dexter, D. L.:
J. Chem. Phys. 21 (1953), 836
- /6/ Jabłoński, A.:
Acta Phys. Polon. 14 (1955), 295
- /7/ Bojarski, C. u.
J. Domsta:
Acta Phys. Hung. 30 (1971), 145
- /8/ Kuśba, J.:
J. Luminescence 27 (1982), 191
- /9/ Wagner, J., Bendig, J. u.
D. Kreysig:
Z. Phys. Chemie (Leipzig) 265 (1984), 81
- /10/ Bendig, J., Wagner, J.,
Kreysig, D. u. M. von Löwis of Menar:
Z. Phys. Chemie (Leipzig) 264 (1983), 1213
- /11/ Förster, T.:
Z. Naturf. 4a (1949), 321
- /12/ Kaschke, M.:
Chem. Phys. 102 (1986), 229
- /13/ Schubert, M. u.
B. Wilhelmi:
Festkörperprobleme 25 (1985), 309
- /14/ Schubert, M. u.
K. Vogler:
Ann. Phys. (Leipzig) 37 (1980), 312
- /15/ Wilhelmi, B.:
Chem. Phys. 66 (1982), 351
- /16/ Bauer, R. K.
u. R. Twardowski:
Z. Naturf. 37a (1982), 351
- /17/ Inokuti, M.
u. F. Hirayama:
J. Chem. Phys. 43 (1965), 1978
- /18/ Eisenthal, K. B.
u. A. S. Siegel:
J. Chem. Phys. 41 (1964), 652
- /19/ Jabłoński, A.:
Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci.
Math. Astr. Phys. 6 (1958), 663

- /20/ Bowen, E. J.
u. B. Brocklehurst:
Trans. Faraday Soc. 49 (1953), 1131
- /21/ Jabłoński, A.:
Acta Phys. Polon. 13 (1954), 175
- /22/ Bojarski, C.:
Acta Phys. Polon. 19 (1960), 631
- /23/ Kawski, A.:
Photochem. & Photobiol. 38 (1983), 487
- /24/ Bojarski, C.:
Acta Phys. Polon. 30 (1966), 169
- /25/ Kawski, A.
u. E. Kuteń:
Acta Phys. Polon. 33 (1968), 331
- /26/ Kawski, A.,
Kamiński, J.
u. E. Kuteń:
J. Phys. B: Atom Mol. Phys. 4 (1971), 609
- /27/ Kawski, A.
u. J. Kamiński:
Z. Naturf. 29a (1974), 452
- /28/ Ore, A.:
J. Chem. Phys. 33 (1960), 31
- /29/ Samson, A. M.:
Opt. & Spekt. 13 (1962), 511
- /30/ Steinberg, I. Z.
u. E. Katchalski:
J. Chem. Phys. 48 (1968), 2404
- /31/ Wrigth, J. C.:
in Fong, F. K. (ed.):
Topics in Applied Physics Vol. 15
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-
New York, 1976
Radiationless Processes in Molecules
and Condensed Phases, S. 239
- /32/ Allinger, K.
u. A. Blumen:
J. Chem. Phys. 72 (1980), 4608
- /33/ Kaschke, M.,
Schubert, M.
u. K. Vogler:
in: Teubner
Texte zur Physik, Bd. 10
BSB B. G. Teubner Verlagsgesell-
schaft Leipzig, 1986, S. 251
Proc. IV. Int. Symp. Ultrafast Phen. Spectr.
Reinhardsbrunn, 23. - 26. 10. 1985

- /34/ Kaschke, M.
u. K. Vogler:
in: Teubner
Texte zur Physik, Bd. 10
BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft
Leipzig, 1986, S. 256
Proc. IV. Int. Symp. Ultrafast Phen. Spectr.
Reinhardtsbrunn, 23. - 26. 10. 1985
- /35/ Blau, M.
u. K. Altenburger:
Z. Physik 12 (1923), 315
- /36/ Dertinger, H.
u. H. Jung:
Molekulare Strahlenbiologie
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-
New York, 1969
- /37/ Thümmel, H.-W.:
Durchgang von Elektronen- und Beta-
strahlung durch Materieschichten
Akademie Verlag, Berlin, 1974
- /38/ Melcher, H.:
Transmission und Absorption
VEB Dt. Verlag der Wissenschaften,
Berlin, 1970
- /39/ Dessauer, F.:
Quantenbiologie
Springer Verlag, Berlin, 1954
- /40/ Pagurova, V. I.:
Tablicy nepolnoj Gamma-Funkcii
Vyčislit. Centr. AN SSSR,
Moskva, 1963
- /41/ Regenstern, W.:
in: Mitteilungsblatt
Chem. Ges. DDR, Beiheft 67, S. 249
Proc. 2. Symp. Opt. Spektr. Potsdam,
20. - 22. 5. 1982
- /42/ Förster, T.:
Z. Elektrochemie 53 (1949), 93
- /43/ Hooke, R.
u. T. A. Jeeves:
J. ACM 8 (1961), 212
- /44/ Schachtzabel, H.:
Programm "REGEN 3"
Rechenstelle, Päd. Hochschule
"Karl Liebknecht", Potsdam, 1983
- /45/ Bojarski, C., Burak, F.,
Grabowska, E.
u. L. Kaczynska:
Z. Naturf. 28a (1973), 1697
- /46/ Ermolaev, V. L.:
Opt. & Spektr. 6 (1959), 642

/47/ Doetsch, G.:

Anleitung zum praktischen Gebrauch
der LAPLACE-Transformation
R. Oldenburg, München, 1956

/48/ Wilda, J.:

Aufbau einer Apparatur zur Untersu-
chung des Fluoreszenzabklingverhal-
tens und Untersuchungen zum Umge-
bungseinfluß auf das Fluoreszenzab-
klingen
Diss. (A), Päd. Hochschule "Karl Liebknecht"
Potsdam, 1982

Zusammenfassung

1. Intermolekulare Desaktivierung eines angeregten Fluorophormoleküls durch ein Löscher-molekül kann je nach Konzentration, Temperatur und gegenseitiger Lage der oberen Energieniveaus durch Elektronen-, Resonanzenergie- und Fotonentransfer erfolgen. Eine vollständige Beschreibung ist nur nach Kenntnis der Energieniveauschemata und der Reaktionsgleichungen mit den dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten möglich.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf den Elektronen- und Resonanzenergietransfer in Lösungen, bei denen Hopping-Prozesse ausgeschlossen werden können.

Die Untersuchungen zur Desaktivierung der N-Heteroarene gaben den Anstoß zur Auseinandersetzung mit den verschiedenen Beschreibungen der **Elektronenübertragung**, die durch dynamische und statische Fluoreszenzlöschung erfolgen kann.

2. Um den Zusammenhang zwischen geometrischen (Wechselwirkungsabstand) und energetischen (Energieniveaus) Eigenschaften hervorzuheben wird vorgeschlagen, den **dynamischen Löschprozess** in zwei Phasen einzuteilen:

Transportphase:	Annäherung von Fluorophor und Löscher unter Bildung eines Begegnungsassoziates
Wechselwirkungsphase:	Elektronenübertragung vom angeregten Fluorophor mit anschließender Desaktivierung in den Grundzustand

3. Die **Transportphase** wird durch die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante charakterisiert. Es kann gezeigt werden, dass die verschiedenen Fälle, Diffusion neutraler oder geladener Teilchen mit und ohne Berücksichtigung der Reibung, mit und ohne Einbeziehung verstärkter Anfangslöschung, sich zu einer Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante der Diffusion zusammenfassen lassen.

4. Zur Beschreibung der Wechselwirkungsphase hat sich für die N-Heteroarene die Theorie von REHM und WELLER als zutreffend erwiesen.

5. Die Auswertung experimenteller Löschdaten erfolgt unter der Annahme kugelförmiger Moleküle. Die Kenntnis der mittleren Molekülradien und der Diffusionskonstanten ist Voraussetzung für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Diffusion. Die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Bestimmung von mittleren Molekülradien lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- Verfahren, mit denen allein aus der Geometrie der Moleküle ein Molekülradius ermittelt werden kann.
- Berechnung des Molekülradius aufgrund elektrostatischer Modelle.

Zu den bestehenden Methoden wird in dieser Arbeit im Rahmen des elektrostatischen Modells für ellipsoidförmige Moleküle eine Vorschrift angegeben, mit der durch Gleichsetzen der Energien von kugel- und ellipsoidförmigen Teilchen ein Molekülradius berechnet werden kann, der den Einfluss der Umgebung berücksichtigt.

6. Aus den Ergebnissen der Fluoreszenzlöschung der N-Heteroarene durch Naphthalen ergibt sich sowohl aus den stationären als auch den zeitaufgelösten Messungen, dass die

Substituenten zwar durch sterische Hinderung die Diffusionsgeschwindigkeit herabsetzen, die eigentliche Löschung aber vor allem durch den Grundkörper des Moleküls bestimmt wird.

7. Der Begriff der **statischen Löschung** ist in der Literatur nicht sehr häufig zu finden und wird außerdem sehr unterschiedlich verwendet. Oft wird er als Gegensatz zur dynamischen Löschung, unabhängig vom Löschemechanismus verstanden. Beispielsweise wird nicht einmal zwischen Elektronentransfer und Resonanzenergietransfer unterschieden.

Es gibt aber auch Arbeiten, die das Vorhandensein statischer Löschung anzweifeln und in denen mit erweiterten dynamischen Löschemodellen experimentelle Ergebnisse gedeutet werden. In der vorliegenden Arbeit wird die statische Löschung, die nur bei hohen Löscherkonzentrationen beobachtbar ist, an zwei unterschiedlichen Arten von Fluorophor-Löscher-Systemen untersucht. Unterscheidungsmerkmal ist dabei das Auftreten von Grundzustandswechselwirkung.

8. Das System N-Heteroarene-Naphthalen zeigt keine Grundzustandswechselwirkung, das dynamische Löscherverhalten wurde aufgeklärt. Es ist wegen der relativ langen Lebensdauer der Fluoreszenz von etwa 30 ns und der guten Löslichkeit des Naphthalens ausgezeichnet zur Untersuchung der statischen Löschung geeignet.

Das Modell der statischen Löschung wird dadurch gerechtfertigt, dass der aus der STERN-VOLMER-Konstante der dynamischen Löschung ermittelte Wechselwirkungsradius gleich dem aus der statischen Löscherkonstante ist. Außerdem werden zur Trennung von dynamischer und statischer Löschung Tieftemperatur- und zeitaufgelöste Messungen herangezogen. Während bei tiefen Temperaturen wegen der eingefrorenen Diffusion nur der statische Löscheranteil gemessen werden kann, erhält man aus zeitaufgelösten Messungen im Nanosekundenbereich nur die dynamische Löschung. Desaktivierung durch statische Löschung erfolgt im Pikosekundenbereich.

Durch Kombination von stationären und zeitaufgelösten Messungen ist eine sichere Unterscheidung von dynamischer und statischer Löschung möglich.

9. Zeitaufgelöste Messungen der Fluoreszenzlöscherung der N-Heteroarene eignen sich zur Testung der WELLERSchen Theorie der verstärkten Anfangslöscherung aufgrund der günstigen Werte von Fluoreszenzlebensdauer, Löscherkonzentration und Wechselwirkungsradius. Jedoch ergibt sich im Nanosekundenbereich nur eine geringfügige Abweichung von der entsprechenden STERN-VOLMER-Gleichung, die in der Streuung der Messwerte untergeht.

10. Eine andere Möglichkeit, das Modell der statischen Löschung zu prüfen, ergibt sich durch die Untersuchung von Fluorophor-Löscher-Systemen, in denen im Grundzustand eine CT-Wechselwirkung auftritt.

In dieser Arbeit wird die Löschung der Donatorfluoreszenz durch den Akzeptor unter Bildung eines angeregten CT-Komplexes, der bei Zimmertemperatur strahlungslos desaktiviert, untersucht.

11. Da es in der Literatur widersprüchliche Diskussionen zum Zusammenhang zwischen thermodynamischer Gleichgewichtskonstante und statischer Löscherkonstante gibt, wurden alle Faktoren, die Einfluss auf die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante haben, betrachtet.

Es wurden berücksichtigt:

- Aktivitätskoeffizienten,
- gleichzeitige Bildung von Komplexen unterschiedlicher Stöchiometrie,
- spezifische Lösungsmittelleffekte,
- Einfluss der Temperatur.

12. Unter der Annahme, dass sich bis auf die Aktivitätskoeffizienten alle anderen Einflüsse auch im Bandenprofil bemerkbar machen, wurde die Bandenprofilanalyse zur Kontrolle herangezogen. Dazu wurde eine früher gefundene Profildfunktion durch nichtlineare Regression an die gemessenen Spektren angepasst.

13. Die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten erfolgte über Dampfdruckmessungen. Es zeigte sich, dass es aufgrund der vorliegenden Konzentrationsverhältnisse ausreichend ist, die Dampfdruckerniedrigung der Donatorlösung zu messen. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Komplexen wird nur für die Donatorlösung Naphthalen in Methylcyclohexan ein starker Einfluss der Aktivitätskoeffizienten festgestellt.

14. Bei der Absorptionsspektroskopie von Komplexen in Abhängigkeit von der Temperatur in Richtung tiefer Temperaturen beobachtet man eine Veränderung des Verhältnisses von Komplexen verschiedener Stöchiometrie und eine Vervielfachung der Gleichgewichtskonstanten.

Bei Verwendung einer Tieftemperatur-Zweistrahlabsorptionsküvette lässt sich der Einfluss der Brechzahl eliminieren. Die Änderung der Dichte und damit der Konzentration wird durch Korrekturen berücksichtigt.

15. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten erfolgt unter Ausnutzung der Informationen aller Spektren einer Versuchsserie an ausgewählten Stützstellen. Diese Matrix von Messwerten wird mit einer Modellfunktion, die als lineare Parameter die Extinktionskoeffizienten und als nichtlineare Parameter die Gleichgewichtskonstanten enthält, durch nichtlineare Regression angepasst.

16. Die Schwierigkeit des Vergleichs von thermodynamischer Gleichgewichts- und statischer Löschkonstante bei CT-Komplexen besteht darin, dass für die optimale Bestimmung der einzelnen Konstanten unterschiedliche Anforderungen an die Ausgangskonzentrationen der Komplexkomponenten gestellt werden. Während große Donatorkonzentrationen für die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten erforderlich sind, benötigt man bei der Messung der statischen Löschkonstante hohe Akzeptorkonzentrationen.

In der Arbeit sind Systeme ausgewählt, die einen Kompromiss zwischen beiden Forderungen ermöglichen. Aus den Untersuchungen ergibt sich in allen Fällen, dass die statische Löschkonstante größer als die thermodynamische Gleichgewichtskonstante ist. Der aus der statischen Löschkonstante berechnete Wechselwirkungsabstand ist in allen Fällen größer als der Kontaktabstand zwischen Donator und Akzeptor im Begegnungssoziat. Möglicherweise erfolgt die Elektronenübertragung über ein sich zwischen Donator und Akzeptor befindendem Lösungsmittelmolekül.

Dazu sind weitere Untersuchungen der statischen Löschkonstante in Abhängigkeit von der Polarität und von der Temperatur notwendig.

17. Im letzten Teil der Arbeit, der sich mit dem Resonanzenergie transfer beschäftigt, wird nach einem Überblick über statistische Beschreibungen, die ohne das in der FÖRSTERschen Theorie benötigte Überlappungsintegral von Fluoreszenz und Absorption zur Bestimmung des Wechselwirkungsradius auskommen, ein Modell aus der Treffertheorie vorgestellt.

Dazu wird vorgeschlagen, ähnlich wie bei JABŁOŃSKI zu verfahren und Löschtentren mit einer der Konzentration entsprechenden mittleren Löscherzahl zu betrachten. Die Summation erfolgt in Abänderung des JABŁOŃSKIschen Vorgehens nicht über diese Zentren, sondern über Klassen von Löschtentren.

Es werden verschiedene Methoden dargestellt, die eine Anpassung experimenteller Löschkurven an die Theorie ermöglichen.

Für verschiedene Beispiele aus der Literatur werden die angepassten Parameter angegeben und die erhaltenen Wechselwirkungsabstände verglichen.

18. Die absorptionsspektroskopischen, stationären und zeitaufgelösten fluoreszenzspektroskopischen Messungen erfolgten mikrorechnergesteuert mit dem MC 80, der als universelles Messwerterfassungs- und- auswertesystem verwendet wurde.

Für die Tieftemperaturuntersuchungen wurden verschiedene Küvetten entwickelt.

Zur Korrektur des Brechzahleinflusses bei Tieftemperaturfluoreszenzspektren wurde mit einem MICHELSON-Interferometer die Temperaturabhängigkeit der Brechzahl gemessen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Die Arbeit wurde an keiner anderen Universität oder Hochschule eingereicht.

Potsdam, 17. 11. 1988

W. Regenstein

Meinem Wissenschaftsbereichsleiter, Prof. Dr. habil. G. Junghänel, gebührt Dank, dass er mir ermöglichte, diese Arbeit anfertigen zu können.

Herrn Prof. Dr. habil. D. Kreysig von der HUMBOLDT-Universität Berlin, bin ich für zahlreiche Anregungen und wohlwollendes Interesse, Dozent Dr. sc. J. Bendig für die Bereitstellung der Substanzen, sehr dankbar.

Mein Dank gilt Prof. Dr. habil. A. Kawski von der Universität Gdansk für wertvolle Hinweise und die Gewährung von mehreren Arbeitsaufenthalten.

Dr. Schachtzabel danke ich für Programmierungsarbeiten und numerische Rechnungen.

Mein Dank gilt den Kollegen der Werkstatt unter Leitung von Obermeister S. Kranepuhl, ohne deren ideenreiche und sorgfältige Arbeit die vorliegenden Experimente nicht möglich gewesen wären.

Ich danke Dipl.-Lehrer Th. Kley für die selbstlose und phantasievolle Unterstützung bei der Anfertigung elektronischer Geräte.

Mein Dank gilt dem Leiter des Wissenschaftlich-methodischen Zentrums Rechentechnik, Herrn Prof. Dr. K. Wedel und seinen Mitarbeitern für die Unterstützung bei der Anschaffung und Inbetriebnahme des Mikrorechners MC 80.

Mein besonderer Dank gilt meinem ehemaligen Forschungsstudenten und jetzigen Kollegen Dr. H. Gebert für seine Treue und seine Hilfe durch zahlreiche Messungen und Diskussionen.

Innigen Dank schulde ich meiner Frau, die mir Mut gemacht, viel Entbehrungen auf sich genommen hat und mir bei der technischen Fertigstellung eine unersetzliche Hilfe war.

Anhang

1. Messung der Absorptionsspektren

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit dem Spektrometer USP2 (ZWG-Berlin-Adlershof) aufgenommen, das nur eine analoge Registrierung ermöglicht. Deshalb wurde zur Erhöhung der Genauigkeit durch eine rechnergestützte Auswertung ein Mikrorechner MC 80 (VEB Elektronik Gera) angekoppelt, der als universelles Steuer-, Messwerterfassungs- und verarbeitungssystem arbeitet.

Dazu wurde eine AD-1520-Karte in den Mikrorechner zusätzlich eingefügt, die unter Verwendung des Schaltkreises C 571 D eine Analog-Digital-Wandlung von maximal 16 Messstellen im Spannungsbereich von $0\text{ V} < U < 10\text{ V}$ im Multiplexbetrieb ermöglicht.

Außerdem wurde über eine Busverlängerung der im Rechner befindliche programmierbare Parallel-Ein-/Ausgabe-Schaltkreis UB 855 D über zusätzliche Steckverbindungen von außen angeschlossen. Dadurch kann er zur Steuerung von zwei Schrittmotoren IPS 5 (VEB Carl Zeiß Jena) verwendet werden.

Zum Betrieb des mikrorechnergesteuerten Absorptionsspektrometers werden ein Schrittmotor und je ein Messkanal für das Absorptionssignal und die Temperatur benötigt. Dazu wurde der kontinuierliche Vortrieb des Spektrometers unterbrochen und durch einen Schrittmotor mit Zahnrad ersetzt. Da bei unserer Anordnung keine digitale Anzeige der wahren Position des Schrittmotors erfolgt, muss vor Beginn der Messung das Spektrometer per Hand auf die Anfangswellenzahl eingestellt werden.

Nach Eingabe der Schrittweite und der Gesamtschrittzahl kann die Messung gestartet werden. Für den von uns verwendeten Zahnkranz ergibt sich für 192 Schritte ein Wellenzahlvortrieb von 100 cm^{-1} . Damit ist bei eingegebener Anfangswellenzahl eine sofortige Zuordnung von Schrittzahl und Wellenzahl, entsprechende aktuelle Werte werden auf dem Bildschirm angezeigt, möglich. Zur Registrierung des Absorptionssignals wurde die Spannung vom Geberpotentiometer des Transmissionsschreibers abgegriffen und einem Messkanal des AD-Wandlers zugeführt.

Durch mehrmalige Messung bei jeder Wellenzahl und Aufsummieren ist eine erste Glättung möglich. Danach werden die Messwerte zunächst auf den Arbeitsspeicher des Mikrorechners abgelegt und können nach Beendigung der Messung auf einer Kassette archiviert werden. Bevor eine Weiterverarbeitung zur Bandenanalyse oder Gleichgewichtskonstantenbestimmung erfolgt, kann mit Hilfe eines regredierenden Spline-Verfahrens eine weitere Glättung und Interpolation für beliebige Stützstellen mit dem Programm "REGSPLINE" /1/ vorgenommen werden.

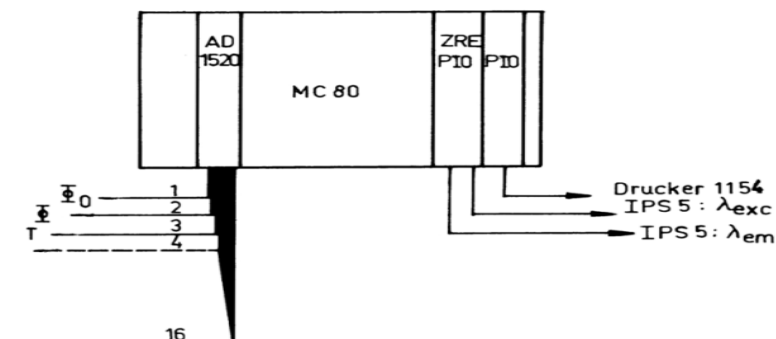


Abb. 15: MC 80 als universelles Steuer-, Messwerterfassungs- und -verarbeitungssystem

2. Stationäre Messung der Fluoreszenz

Der von uns aufgebaute Fluoreszenzmessplatz verwendet als Anregungslichtquelle eine sowohl vertikal als auch horizontal justierbare Xenonlampe XBO 101, die über einen Vorwiderstand (10Ω) von einem Stellgleichrichter SG 350 versorgt und mit einem Strom von 6 A betrieben wird. Mit einem Kondensator wird der Brennpunkt der Lampe auf den Eintrittsspalt des Anregungsmonochromators SPM 1 abgebildet. Hinter dem Austrittsspalt des Monochromators wird mit einer um 45° zur optischen Achse geneigten Quarzplatte ein geringer Teil des Anregungslichtes auf einen mit einer Lochblende (\varnothing 1mm) abgedeckten Fotosekundärelektronenvervielfacher (FSEV) vom Typ M 10 FQS 19, der das Anregungslicht kontrolliert, gespiegelt. Mit einer Sammellinse wird das Licht am Austrittsspalt auf die Mitte der Küvette, die sich im Probenraum im Abstand von 80 mm vor dem Eintrittsspalt des Emissionsmonochromators SPM 2 befindet, fokussiert. Probenraum und Monochromator SPM 2 sind lichtdicht miteinander verbunden. Das Emissionslicht wird am Austrittsspalt mit dem FSEV 12FVC 51, der mit einer Arbeitsspannung von 1000 V betrieben wird, registriert.

Der Vortrieb des Anregungs- und Emissionsmonochromators erfolgt mit Schrittmotoren, die vom Mikrorechner MC 80 gesteuert werden. Wegen des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen der Wellenlängenanzeige des Monochromators SPM 2 und der Schrittzahl wurde die Eichkurve Wellenlänge = f(Schrittzahl) aufgenommen. Nach von Hand eingegebener Anfangswellenlänge, Schrittweite und Gesamtschrittzahl kann die Messung begonnen werden. Durch sofortige Umrechnung mit Hilfe der Eichkurve werden die aktuellen Werte von Wellenlänge, Anregungs- und Messsignal auf dem Bildschirm angezeigt und abgespeichert.

Im Dialogbetrieb mit dem Rechner lassen sich die einzelnen Betriebsarten:

- Übernahme, Anzeige und Abspeicherung der Messwerte
- Glätten der Messwerte
- Korrektur der Anregungs- und Emissionsspektren
- Berechnung der Quantenausbeute
- Auswertung der Löschkurven
- Ausdrucken

je nach Bedarf anwählen.

Durch Quotientenbildung der Messsignale Φ/Φ_0 von Emissionsstrahlung Φ (Anregungs- oder Emissionsspektrum) und Anregungsstrahlung Φ_0 , die unmittelbar nacheinander innerhalb der Auflösungszeit des AD-Wandlers von $t = 30 \mu\text{s}$ gemessen werden, lassen sich Schwankungen der Lichtquelle eliminieren.

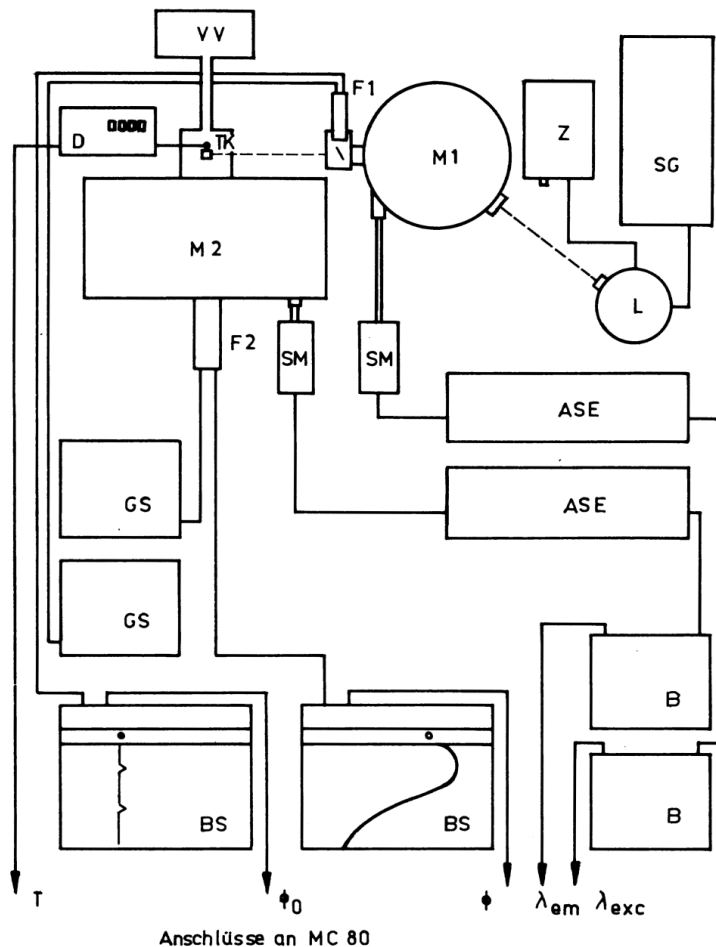


Abb. 16: Schema des Messplatzes der stationären Fluoreszenzspektroskopie

SG Stellgleichrichter, Z Zündgerät, L Lichtquelle, M1, M2 Anregungs- bzw. Emissionsmonochromator, F1 FSEV M10 FQS19, VV Vorvakuumpumpe, TK Tieftemperaturküvette mit Messfühler, D Digitalthermometer, F2 FSEV M12 FVC51, SM Schrittmotor, ASE Ansteuerelektronik, B Bedienpult, GS Gleichspannungsregler, BS Schreiber

Ein Glätten der Messwerte kann durch mehrmaliges Messen an den einzelnen Stützstellen des Spektrums und Aufsummieren oder mit dem Programm "REGSPLINE" /1/ erfolgen. Die Korrektur der Anregungsspektren wird nach der in-line-Methode mit einer Dreiecksküvette und Rhodamin B in Ethylenglycol (3 g/l) als Quantenwandler /2/ durchgeführt.

Die Emissionsspektren werden am besten nach der Methode von PARKER /3/ unter Verwendung eines Reflexionsstandards (aufgerauchtes MgO), der sich in der Küvettenhalterung befindet, korrigiert.

Zur Messung der Korrekturfunktion werden Anregungs- und Emissionsmonochromator synchron gesteuert und die Konstanz des Anregungslichtes Φ_0 kontrolliert.

Gleichzeitig mit der digitalen Speicherung erfolgt eine analoge Aufzeichnung mit dem Schreiber K 201 (VEB Carl Zeiss Jena), der außerdem als Verstärker und Impedanzwandler zwischen FSEV und AD-Wandler dient.

Über eine zusätzlich in den Rechner eingefügte PIO-Karte ist durch Anschluss des Druckers 1154 (VEB Robotron Dresden) nach Beendigung der Messung eine Protokollierung möglich.

3. Zeitaufgelöste Messung der Fluoreszenz

Für die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie wurde ein nach dem Boxcar-Prinzip des LIF 200 (ZWG Berlin-Adlershof) gebauter Messplatz, der über das Interface IF 880 mit dem Mikrorechner MC 80 gekoppelt ist und sowohl eine Steuerung als auch Datenauswertung im Menübetrieb ermöglicht, verwendet.

Das Licht des Stickstofflasers IGT 50 wird zur Erzeugung der Triggersignale des Boxcarintegrators über einen Strahlteiler auf den optoelektronischen Impulswandler OEI 102 gelenkt. Mit einem zweiten Strahlteiler wird Licht auf den Fotoelement-Empfänger PEE 103 reflektiert, der ein Referenzsignal zur Korrektur von Lichtschwankungen erzeugt. Außerdem befinden sich im Anregungsteil des optischen Systems zwei verstellbare Graukeile zur Schwächung des Anregungslichtes, jeweils vor der Küvette und dem Referenzlichtempfänger, um eine Überbelastung der Signaleingänge am Boxcarintegrator BCI 280 zu vermeiden. Das emittierte Fluoreszenzlicht kann wahlweise durch Filter oder einen Monochromator selektiv mit einem Empfänger gemessen werden. Für die Messung kurzer Zeiten $\tau > 0,5$ ns und kleiner Strahlungsleistungen hat sich der sowjetische FSEV 14 ELU-FK als besonders geeignet erwiesen. Die Messwerte können sowohl analog mit einem xy-Schreiber angezeigt, als auch digital an den Mikrorechner, entweder sofort oder nach Beendigung der Messung über das Interface, übergeben werden. Mit Hilfe einer Menütechnik können die übernommenen Werte entweder gleich verarbeitet oder auf Magnetband zwecks späterer Auswertung gespeichert werden.

Zur Auswertung einer Fluoreszenzabklingkurve müssen Nulllinie, Anregungsblitz und Antwortsignal unter gleichen Bedingungen aufgenommen werden. Nach der Nulllinienkorrektur, Normierung der Anregungskurve auf 1 und Korrektur der Anfangszeit erfolgt die Entfaltung des Antwortsignals. Nach der Bestimmung von Startparametern wird mit Hilfe eines GAUß-NEWTON-Verfahrens die Anpassung der Kurvenparameter solange vorgenommen, bis entweder eine vorgewählte Zahl von Zyklen, oder aber ein festgelegter Wert der Parameterschrittweite unterschritten wird.

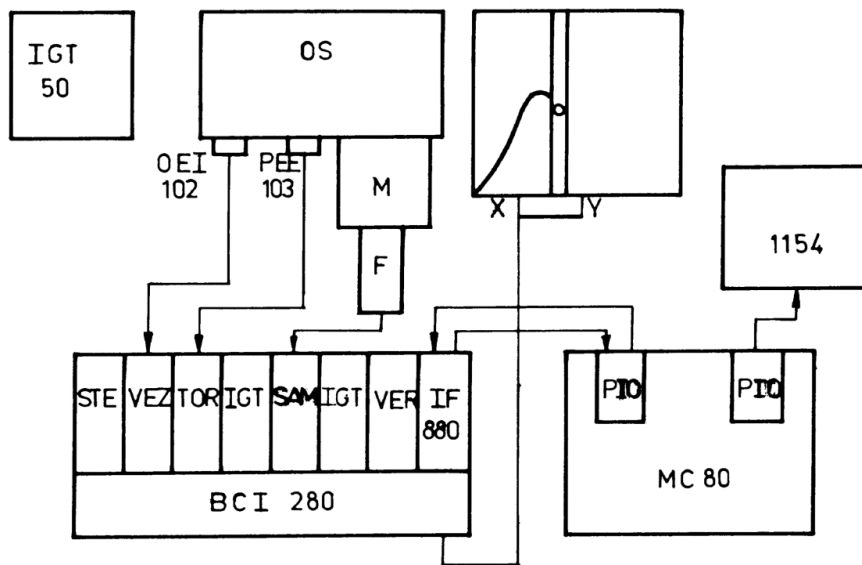


Abb. 17: Schema des Messplatzes der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie

4. Tieftemperaturküvetten

Um die Genauigkeit bei der Auswertung von Tieftemperaturspektren bei der Absorptionsspektroskopie zu erhöhen, wurde von dem überall verwendeten Prinzip der Einstrahl tieftemperaturkryostaten abgegangen und eine Zweistrahlabsorptionsküvette mit Kryostat entwickelt, bei der das Lösungsmittel im Vergleichsstrahlengang und die zu untersuchende Probe auf gleicher Temperatur gehalten werden können. Der Zweistrahltemperaturkryostat besteht im Wesentlichen aus drei Baugruppen, die den Abmessungen des Probenraumes des Spektrometers USP 2 angepasst sind:

1. Vakuummantelgefäß, das durch Anschluss an eine Vakuumapparatur evakuiert werden kann.
2. Temperierbehälter, der den Wärmekontakt zwischen Kühlmittel und Absorptionsküvette herstellt.
3. Zweistrahlabsorptionsküvette.

Grundlage des Kryostaten ist ein von uns früher entwickeltes Prinzip, das in /5/ ausführlich beschrieben ist. Die Zweistrahlabsorptionsküvette besteht aus einer Grundplatte, an die beidseitig zylindrische Probenkammern angelötet wurden. Das Innere der Probenkammern ist mit Teflon ausgelegt und mit auswechselbaren Quarzfenstern abgedichtet. In die Grundplatte sind Durchgangslöcher gebohrt, die zur Aufnahme eines Heizdrahtes (Heizleistung = 30 W) dienen. Die Temperatur wird mittels einer Diode SAY 12, die an der Probenkammer befestigt ist und einem eigens dafür entwickelten Digitalthermometer gemessen. Das Messprinzip beruht auf der Stabilisierung des Diodenstromes von 10 μA und der Messung der in Abhängigkeit von der Temperatur sich ändernden Spannung, die in Kelvin geeicht und direkt an den AD-Wandler des Mikrorechners MC 80 gegeben, über den Bildschirm angezeigt und abgespeichert werden kann. Das hier dargestellte Messprinzip wurde auch bei der Konstruktion eines Eigenbaukryostaten für Fluoreszenzmessungen benutzt. Außerdem wurde

für die Tieftemperaturfluoreszenzmessungen der regelbare Stickstoffkryostat NKT 201 des ZWG Berlin-Adlershof, der nach dem gegengeheizten Verdampfungsprinzip arbeitet, verwendet. Er besteht aus einem äußeren Gehäuse, das den Rezipienten bildet und das Isolationsvakuum enthält. Am Deckel des Rezipienten ist der Probenschacht, ein Vakuumventil, Einfüll- und Auslassöffnung für den Stickstoffbehälter sowie das Abdampfventil des Wärmeaustauschers befestigt. Der Probenraum ist von außen zugänglich. Die Küvettenaufnahme, die eine übliche UV-Fluoreszenzküvette enthält, wird mittels Hilfswerkzeug in den Probenschacht eingeführt und ist über eine gefettete Kegelpassung mit dem Wärmeaustauscher in gutem Wärmekontakt. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Messfühler Pt 50 am Wärmeaustauscher, an dem auch eine kupferkaschierte Folie als Heizer befestigt ist. Die Anzeige der Temperatur, ihre Vorwahl und die Regelung der Heizleistung werden von einem Steuergerät übernommen.

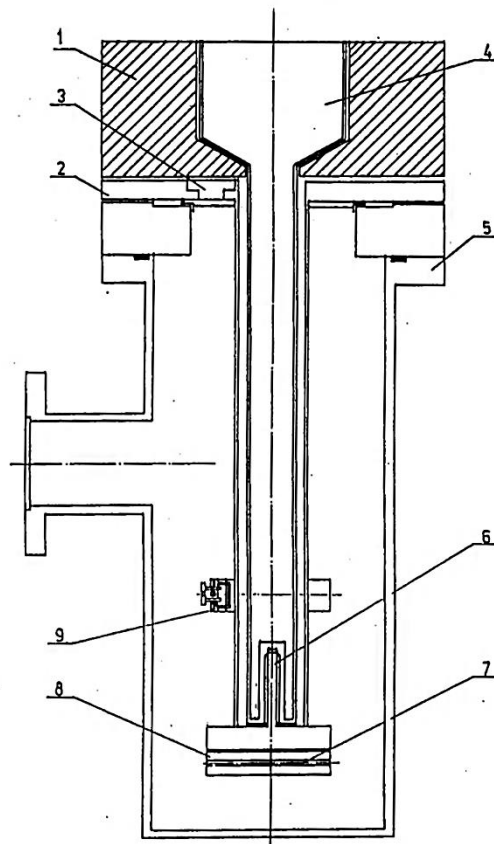


Abb. 18: Tieftemperaturmesszelle

1 Schaumstoffisolierung, 2 Kühleinsatz, 3 Durchführung für Heizung und Diodenanschluß, 4 Einfülltrichter für Stickstoff, 5 Vakuumbehälter, 6 Neusilberbolzen, 7 Heizung, 8 Grundplatte der Küvette, 9 Anschluß von Heizung und Temperaturmessdiode

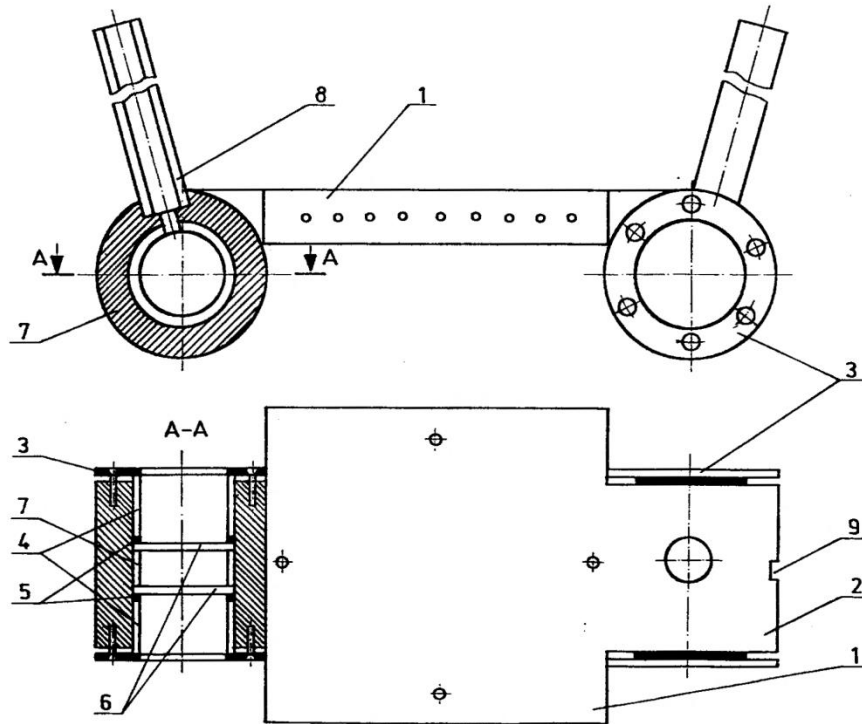


Abb. 19: Zweistrahlabsorptionsküvette

1 Grundplatte, 2 Probenkammer, 3 Andruckring, 4 Distanzringe, 5 Dichtungsringe, 6 Quarzfenster, 7 Teflonring, 8 Einfüllstutzen, 9 Diodenhalterung

5. Die Messung der Abhängigkeit der Brechzahl von der Temperatur

Da bei der Auswertung von Fluoreszenzexperimenten die Brechzahl eingeht, in der Literatur aber keine Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Brechzahl im uns interessierenden Temperaturbereich von Zimmer- bis Stickstofftemperatur gefunden wurden, haben wir mit Hilfe eines MICHELSON-Interferometers entsprechende Messungen durchgeführt.

Dazu wird das Licht eines He-Ne-Lasers HND 25 mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei zueinander senkrechte Teilstrahlen zerlegt. Diese Teilstrahlen werden von zwei ebenen Spiegeln, die horizontal und vertikal justiert werden können, reflektiert und treffen im Strahlteiler wieder aufeinander. Es entstehen je nach Gangunterschied Interferenzen, die mit einer Zerstreungslinse aufgeweitet und auf einem Schirm sichtbar gemacht werden können. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird in dem einen Teilstrahlengang (günstig ist der, in Verlängerung des Lasers befindliche) zwischen Strahlteiler und Spiegel die Tieftemperaturküvette stationiert.

Die optischen Bauteile des Interferometers wurden mit Magnetfüßen auf einer Stahlplatte angeordnet, die auf einer Betonplatte befestigt ist. Zur Dämpfung der Übertragung von Schwingungen des Fußbodens auf das Interferometer wurde die Platte in einem Sandkasten gelagert.

Jede Temperaturveränderung verursacht eine Brechzahländerung, die sich im Gangunterschied der interferierenden Wellen bemerkbar macht und zu einem Auswandern der Interferenzstreifen führt. Dieses Wandern wird von einem Fototransistor SP 20 als Strom unterschiedlicher Größe registriert. Dieser kann mit einem Messverstärker MV 40 gemessen und durch einen angekoppelten Schreiber K 201 aufgezeichnet werden. Mit Hilfe eines

Markengebers können gleichzeitig Marken für bestimmte Temperaturen (günstig alle 5 K) gesetzt werden, so dass eine eindeutige Zuordnung zwischen Temperatur und ausgewanderten Interferenzstreifen möglich ist.

Die Berechnung der Brechzahl für eine bestimmte Temperatur erfolgt nach der Gleichung

$$n_2 = n_1 + \frac{a \cdot \lambda_0}{l} \quad (\text{A1})$$

mit n_1 = Brechzahl bei der Ausgangstemperatur,

a = Anzahl der ausgewanderten Interferenzstreifen zwischen Ausgangs- und Endtemperatur,

λ_0 = Messwellenlänge 632,8 nm,

l = Küvettenlänge.

Die absolute Bestimmung der Brechzahl bei der Ausgangstemperatur erfolgt mit einem PULFRICH-Refraktometer PR 2.

Für alle untersuchten Systeme wurde eine lineare Abhängigkeit der Brechzahl von der Temperatur festgestellt. Der Anstieg dn/dT liegt dabei im Bereich von $-3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ bis $-6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. In Tabelle 11 sind neben den Temperaturkoeffizienten auch die sich daraus ergebenden Brechzahlunterschiede zwischen 293 K und 77 K zusammengestellt.

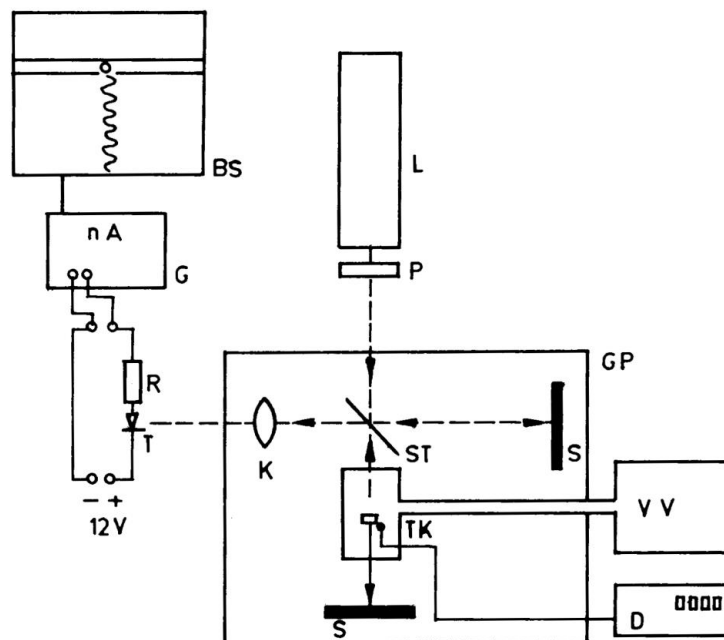


Abb. 20: *Schema des MICHELSON-Interferometers*

L Laser, P Polarisator, ST Strahlteiler, S Spiegel, VV Vorvakuumpumpe, TK Tief-temperaturküvette mit Messfühler, D Digitalthermometer, K Kondensator, T Foto-transistor, R=820 Ω , G Gleichspannungsverstärker, BS Schreiber, GP Grundplatte

Tabelle 11: Temperaturkoeffizienten und Brechzahldifferenzen Δn im Bereich 293 K bis 77 K

$\frac{c}{\text{mol/l}}$	3-Methyl- pentan (3-MP)	10-2 Naphtha- len in 3-MP	10-1 Naphtha- len in 3-MP	10-3 Anthra- cen in 3-MP	Ethanol (E)	10-3 Anthra- cen in E
$\frac{dn/dT}{10^{-4} \text{ K}^{-1}}$	-4,5	-5,2	-5,0	-4,8	-3,7	-3,5
Δn	-0,097	-0,112	-0,108	-0,108	-0,08	-0,076

Daraus ergibt sich, dass für die Auswertung von Löschesperimenten Brechzahlunterschiede in der zweiten Stelle nach dem Komma auftreten, die bei Nichtberücksichtigung zu relativen Fehlern von 4 % führen.

6. Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur

Die Volumenkontraktion beim Abkühlen des Lösungsmittels und die damit verbundene Dichteänderung wirkt sich wie eine Erhöhung der Konzentration der gelösten Substanz aus, die bei der Auswertung der Messung berücksichtigt werden muss. Da es in der Literatur keine vollständige und einheitliche Darstellung über die Volumenänderung im Temperaturbereich bis 77 K gibt, wurden die verschiedenen Darstellungen in eine einheitliche Form umgerechnet und können mit der Gleichung

$$V = V_{293K} \left[1 + \alpha(T - 293K) + \beta (T - 293K)^2 \right] \quad (\text{A2})$$

beschrieben werden, wobei V die spezifischen Volumina sind. In Tabelle 12 sind die Koeffizienten α und β für wichtige Lösungsmittelgemische zusammengestellt.

Diese für Absorptionsmessungen notwendige Korrektur erwies sich jedoch bei den Fluoreszenzmessungen als unzureichend. Offenbar ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur der Geometriefaktor viel stärker. Deshalb wurde für verschiedene Konzentrationen eines Standards hoher Fluoreszenzquantenausbeute das Fluoreszenzspektrum in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen und der Korrekturfaktor G experimentell bestimmt.

Tabelle 12: Volumenausdehnungskoeffizienten für ausgewählte Tieftemperaturlösungsmittel

Lösungsmittel	$\alpha \cdot 10^3 / \text{K}^{-1}$	$\beta \cdot 10^6 / \text{K}^{-2}$
Ethanol	1,058	0,69
Methanol	1,233	1,11
Ethanol-Methanol 4:1	1,125	1,11
3-Methylpentan	1,350	1,39
Methylcyclohexan	1,179	1,60

Tabelle 13: Korrekturfaktor G für Ethanol-Methanol 4:1; bestimmt mit Anthracen

T / K	280	260	240	220	200	180
G	1,1	1,2	1,25	1,35	1,4	1,45
T / K	160	140	120	100	80	
G	1,55	1,65	1,8	1,9	2,1	

7. Messung des Dampfdruckes

Der Dampfdruck wird mit einem KNAUER-Dampfdruckkosmometer gemessen. Es besteht aus einem Universal-Temperaturmessgerät und der Messzelle, die von einem Thermostaten umgeben ist. Die Messzelle ist ein Aluminiumblock, in dem sich ein Becherglas mit dem zu messenden Lösungsmittel befindet. Durch Fenster ist der Innenraum einsehbar. Der Deckel dient gleichzeitig als Halterung für zwei Thermistoren und zwei Spritzen, mit denen Lösung und Lösungsmittel auf die Thermistoren getropft werden.

Zu Beginn der Messung werden beide Thermistoren mit dem Lösungsmittel benetzt und das Temperaturmessgerät auf 0 abgeglichen.

Dann wird auf einen der Thermistoren ein Tropfen Lösung gegeben. Aufgrund des verschiedenen Dampfdruckes von Lösungsmittel und Lösung und damit der unterschiedlichen Abkühlung, stellt sich nach einer bestimmten Zeit (etwa 3,5 min) eine konstante Temperaturdifferenz in dem Lösungsmitteldampf enthaltenden Raum ein. Die Lösung hat einen geringeren Dampfdruck. Deshalb muss so viel Lösungsmittel verdampfen, bis die Kondensationswärme den Lösungstropfen soweit erwärmt hat, dass dieser ebenfalls den Dampfdruck des Lösungsmittels angenommen hat. Die Temperaturdifferenz wird in Skalenteilen gemessen und durch Anpassung an bekannte Dampfdrücke geeicht.

8. Substanzerstellung bzw. -reinigung

Alkylacridinium-Tetrafluoroborat:	5 g Acridin wurden mit der dreifachen Objektmenge des entsprechenden Alkyljodids /6/ in 100 ml p-Xylen drei Stunden am Rückfluss gekocht. Der nach Abkühlen erhaltene rote Feststoff von N-Alkylacridiniumjodid wurde mit kaltem p-Xylen gewaschen und getrocknet. Die jeweils gesättigten wässrigen Lösungen der Iodide wurden mit gesättigter Natriumtetrafluoroboratlösung bis zur vollständigen Fällung versetzt. Der gelbe Niederschlag von N-Alkylacridiniumtetrafluoroborat wurde aus Ethanol/i-Propanol mehrmals umkristallisiert.
Naphthalen:	Naphthalen vom VEB Laborchemie Apolda wurde umkristallisiert und bei 363 K vakuumsublimiert.
Tetracyanoethylen (TCNE):	TCNE der Firma CHEMAPOL Prag wurde bei ca. 353 K vakuumsublimiert und im Exsikkator lichtdicht gelagert.
Anthracen:	VEB Berlin-Chemie, Berlin-Adlershof
Chloranil:	VEB Laborchemie Apolda
Pyren:	Fluka AG; Chemische Fabrik Buchs (Schweiz) Alle drei Substanzen wurden ohne weitere Behandlung verwendet.
Benzen:	Um Thiophen aus Benzen zu entfernen, wurde 1 l Benzen mit 80 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und das Gemisch etwa 30 min bei Zimmertemperatur gerührt. Die dunkel gefärbte Säureschicht wurde abgetrennt und der Prozess so oft wiederholt, bis die Säure nur noch schwach gefärbt war. Das Benzen wurde dann sorgfältig abgetrennt. Eine Trocknung erfolgte durch azeotrope Destillation, bei der die ersten 10 % des Destillats verworfen wurden.
Methanol:	Methanol wurde mit Iod versetzt (auf 2 l Methanol ca. 2 g Iod) und 24 h stehengelassen. Danach wurde über eine 1,5 m-Kolonne abdestilliert, das Destillat mit Zinkstaub versetzt und wiederum abdestilliert. Zur Entfernung des Wassers setzt man zu 1 l Methanol 5 g Magnesiumspäne hinzu, kocht zwei bis drei Stunden am Rückfluss und destilliert erneut ab /7/.
Ethanol:	Reinigung und Trocknung wie Methanol
3-Methylpentan:	Fluka AG, Chemische Fabrik Buchs (Schweiz)
Methylcyclohexan:	Fluka AG, Chemische Fabrik Buchs (Schweiz) Beide Substanzen wurden mehrmals über Phosphorpentoxid gekocht und abdestilliert.

9. Programmpaket "Nichtlineare Ausgleichsrechnung MC 80"

Das Programmpaket "Nichtlineare Ausgleichsrechnung MC 80" ist von OPFERMANN /8/ für den Mikrorechner MC 80 in der Sprache MC 80-BASIC verfasst. Es ermöglicht das Anpassen von Messdaten durch nichtlineare Modellfunktionen $\hat{\mathbf{Y}}_i = \hat{\mathbf{Y}}_i(a_j, x_{1i}, x_{2i}, x_{3i})$ nach dem Prinzip der minimalen Summe der Abweichungsquadrate

$$g(a^k) = \sum_{i=0}^{NW+NB+1} w_i \left(\mathbf{Y}_i - \hat{\mathbf{Y}}_i(a^k) \right)^2 \quad (\text{A3})$$

mit NW = Anzahl der Wertepaare, NB = Anzahl der Nebenbedingungen und dem Wichtungsfaktor w_i , in einem ableitungsfreien, regularisierten GAUß-NEWTON-Verfahren, das auf LEVENBERG /9/ und MARQUARDT /10/ zurückgeht. Dabei können maximal 31 Parameter a_j , für die auch Nebenbedingungen existieren können, angepasst werden. Nach der k -ten Iteration ergibt sich der neue Parameter nach der Gleichung

$$a^{k+1} = a^k - (1-t_k) \cdot h^k + t_k \cdot f^k \quad (\text{A4})$$

Dabei ist t_k der Schrittlängenparameter. Der Vektor h^k wird nach einem modifizierten CHOLESKY-Verfahren durch Lösen der Gleichung für den genäherten Gradientenvektor δg^k

$$\mathbf{C}_k \cdot h^k = \delta g^k \quad (\text{A5})$$

gewonnen.

Mit der Diagonalmatrix $\mathbf{D}_k = \text{diag}((c_k)_{0,0} \dots (c_k)_{NP-1,NP-1})$ ergibt sich aus der Gleichung

$$\mathbf{D}_k \cdot f^k = 0,3 \cdot \delta g^k \quad (\text{A6})$$

der Vektor f^k mit

$$\mathbf{C}_k = \mathbf{B}_k + v_k \cdot \mathbf{M}_k, \quad (\text{A7})$$

NP ist die Anzahl der Parameter.

Dabei ist

$$\mathbf{B}_k = \left(\delta \hat{\mathbf{Y}}_k \right)^T \cdot \left(w \cdot \delta \hat{\mathbf{Y}}_k \right) \quad (\text{A8})$$

das Produkt der transponierten, angenäherten JACOBI-Matrix $(\delta \hat{\mathbf{Y}}_k)^T$ und der gewichteten genäherten JACOBI-Matrix $(w \cdot \delta \hat{\mathbf{Y}}_k)$. Die Diagonalmatrix \mathbf{M}_k , die mit dem Regularisierungsparameter v_k multipliziert wird

$$\mathbf{M}_k = \text{diag}(b_k \dots b_k) \quad (\text{A9})$$

erhält man unter der Bedingung

$$b_k = \max\{(b_k)_{0,0} \dots (b_k)_{NP-1,NP-1}\}. \quad (\text{A10})$$

Die Näherung der JACOBI-Matrix $\mathbf{Y}'(a^k)$ bildet man über den vorderen Differenzenquotienten

$$\left(\delta \hat{\mathbf{Y}}_k\right) \cdot e^j = \frac{\hat{\mathbf{Y}}(a^k + d_j^k \cdot e^j) - \hat{\mathbf{Y}}(a^k)}{d_j^k} \quad (\text{A11})$$

für $j = 0 \dots NP-1$, mit der Diskretisierungsschrittweite d_j^k .

Der Gradientenvektor $g'(a^k)$ an der Stelle a^k wird analog genähert

$$\delta g^k = \left(w \cdot \delta \hat{\mathbf{Y}}_k\right)^T \cdot \left(Y_i - \hat{\mathbf{Y}}_i\right)(a^k). \quad (\text{A12})$$

Am Beginn der Rechnung wird der Regularisierungsparameter $v_k = 5 \cdot 10^{-3}$ gesetzt und nach erfolgreicher Iteration, die über $g(a_k)$ beurteilt wird, um den Faktor 1/9 reduziert. Bei nicht erfolgreicher Iteration wird v_k um den Faktor

$$7 + 10^{-6} \cdot \frac{g(a^k) - g(a^*)}{g(a^k)} \quad (\text{A13})$$

vergrößert. Dabei ist a^* der Parametervektor mit der bisher kleinsten Summe der Abweichungsquadrate. In einem Suchalgorithmus wird der Schrittlängenparameter t^k so bestimmt, dass $g(a^k)$ minimal wird. Durch Parabelapproximation über die letzten drei Werte von t_k wird der jeweils optimale Wert von t_k ermittelt.

Die Diskretisierungsschrittweite d_j^k kann entweder frei gewählt oder wie im Programm vorgesehen zu Beginn der Rechnung gleich

$$d_j^0 = 0,03 \cdot \left((a_j^0) + 10^{-4}\right) \quad (\text{A14})$$

gesetzt werden. Nach mehreren Rechnungen nimmt die Diskretisierungsschrittweite d_j^k bis auf den Wert

$$d_j^k \geq \frac{x}{3} \left(|a_j^k| + 10^{-18}\right) \quad (\text{A15})$$

bei vorgewählter relativer Genauigkeitsschranke x ab. Erhält man für wachsende Parameter $|a_j^k|$ die Bedingung

$$d_j^k < \frac{x}{8} (|a_j^k| + 10^{-18}), \quad (\text{A16})$$

so wird d_j^k gleich diesem Wert gesetzt.

Wenn eine der folgenden drei Bedingungen erfüllt ist, bricht das Iterationsverfahren ab:

- $g(a^k)$ unterschreitet vorgewählten Wert,
- alle Elemente des Parametervektors a^k ändern sich weniger als 1/8 der gewählten relativen Genauigkeit,
- vorgewählter Wert der Iterationszyklenzahl wird unterschritten.

Die Standardfehler $S(a_j)$ der Elemente des Parametervektors werden nach

$$S(a_j) = \sqrt{\frac{g(a)_{\min} \cdot b_{jj}^{-1}}{NW - NP + NB}} \quad (\text{A17})$$

beurteilt. Dabei ist b_{jj}^{-1} das j-te Hauptdiagonalelement der Inversen der nichtregularisierten Matrix \mathbf{B}_k .

10. Programm "ELORMA"

Das Programm ELORMA /11/ wurde für Tischrechner mit einem Speicher von 48 kByte in der Sprache BASIC für verschiedene analytische Anwendungsfälle geschrieben. Die vorgestellte Variante zur Gleichgewichtskonstantenbestimmung kann auch für die Auswertung kinetischer Messungen verwendet werden. Nach Eingabe der Mess- und Startwerte für die nichtlinearen Parameter (Gleichgewichtskonstanten K_j) berechnet der Rechner durch nichtlineare Regression die kleinste Summe der Abweichungsquadrate. Dazu wird zuerst mit Hilfe der Modellgleichungen (Gl. (35) und (36), Kapitel 2.2.1.2) die Konzentrationsmatrix C unter Verwendung eines Algorithmus von GRIBAUDO /12/ aufgestellt.

Da diese Gleichungen über die Komplexkonzentrationen miteinander verknüpft sind, lassen sie sich durch Iteration lösen. Die Rechnung beginnt mit Startwerten für K_1 und K_2 , Nullsetzen von c_2 und Lösen der Gleichung für c_1 unter Verwendung der negativen Wurzel. Danach berechnet man c_2 und mit diesem Wert ein neues c_1 . Die Rechnungen werden solange fortgesetzt, bis sich vernachlässigbare Differenzen zwischen aufeinanderfolgenden c_1 und c_2 ergeben. Dann wird geprüft, ob sinnvolle Werte durch die Forderung erhalten wurden, dass die Komplexkonzentrationen größer gleich null sein müssen und ihre Summe die Ausgangskonzentration des Akzeptors nicht überschreiten darf. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, wird die Iteration mit der positiven Wurzel wiederholt, bis sich sinnvolle Werte ergeben, mit denen man die Konzentrationsmatrix aufstellen kann.

Danach wird die Konzentrationsmatrix durch Zerlegen in eine orthogonale Matrix Φ und eine obere Dreiecksmatrix R orthogonalisiert

$$C = \Phi \cdot R . \quad (A18)$$

Die Modellfunktion F berechnet sich nach der Gleichung

$$F = \Phi \cdot \Phi^T \cdot A , \quad (A19)$$

mit der transponierten Matrix Φ^T und der Matrix A der Messwerte.
Mit dem Differenzenvektor r

$$\vec{r} = A - F \quad (A20)$$

berechnet sich die Summe der Abweichungsquadrate SQ

$$SQ = \vec{r}^T \cdot \vec{r} . \quad (A21)$$

Für jeden Rechenzyklus wird an dieser Stelle verglichen, ob die neue Summe der Abweichungsquadrate kleiner, gleich oder größer der alten Summe ist. Bei Gleichheit wird die Rechnung abgebrochen, die Parameter bestimmt und ausgegeben.

Bei Verkleinerung wird der neue Verschiebungsvektor Δk der nichtlinearen Parameter mit einer reduzierten JACOBI-Matrix J_r ermittelt, die spaltenweise numerisch berechnet wird

$$\Delta k = (J_r^T \cdot J_r)^{-1} \cdot J_r^T \cdot \vec{r} . \quad (A22)$$

Anschließend bildet man die neue Summe der Abweichungsquadrate. Bei Divergenz der neu berechneten Summe erfolgt die Berechnung der reduzierten JACOBI-Matrix nach MARQUARDT /10/ über

$$\mathbf{J}_r^T \cdot \mathbf{J}_r = \mathbf{J}_r^T \cdot \mathbf{J}_r + \lambda \mathbf{I} \quad (\text{A23})$$

durch Hinzufügen einer Diagonalmatrix variabler Größe mit dem empirischen Parameter λ , der zuerst gleich 5 gesetzt und dann bei jedem Zyklus verkleinert wird. \mathbf{I} ist die Einheitsmatrix.

11. Literatur

- /1/ Ebert, K. u. H. Ederer: Computeranwendungen in der Chemie
VCH Verlagsgesellschaft m.b.H.,
2. Aufl., Weinheim, 1985
- /2/ Melhuish, W. H.: J. Opt. Soc. Amer. 52 (1962), 1256
- /3/ Parker, C. A.: Photoluminescence of Solutions
Elsevier Publishing Company,
Amsterdam, 1968
- /4/ Eckersberg, U.,
Regenstein, W.
u. G. Junghähnel: in: Mitteilungsblatt Chem. Ges. DDR,
Beiheft 67, S. 254
Proc. 2. Symp. Opt. Spektr.
Potsdam, 20. - 22. 5. 1982
- /5/ Regenstein, W.: Exp. Technik Physik 19 (1971), 303
- /6/ Autorenkollektiv: Organikum
6. Aufl., VEB Dt. Verl. der Wiss.,
Berlin, 1968
- /7/ Riddeck, J. A.
u. W. A. Burger: in: Techniques of Chemistry
Weissberger, A. (ed.):
Vol. 2: Organic solvents
3. Aufl., Wiley-Interscience,
New York, 1970
- /8/ Opfermann, J.: Programmpaket "Nichtlineare Aus-
gleichsrechnung (MC 80)",
Friedrich-Schiller-Universität Jena,
1984
- /9/ Levenberg, K.: Quart. Appl. Math. 2 (1944), 164
- /10/ Marquardt, D. W.: J. Soc. Ind. Appl. Math. 11 (1963), 431
- /11/ Gampp, H.,
Maeder, M.,
Meyer, C. J.
u. A. D. Zuberbühler: Talanta 27 (1980), 1037
- /12/ Gribaudo, M. L.,
Knorr, F. J.
u. J. L. McHale: Spectrochimica Acta 41A (1985), 419