

ZEITAUFGELÖSTE FLUORESCENZSPEKTROSKOPIE
UND
BROWNSCHE MOLEKULARBEWEGUNG

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
SILVIO CANONICA
Dipl. Chem. ETH
geboren am 17. November 1956
von Corticiasca (TI)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. U.P. Wild, Referent
Prof. Dr. M. Quack, Korreferent

1984

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Fluoreszenzlebenszeitapparatur mit Pikosekunden-Laseranregung und zeitkorrelierter Single Photon Counting Detektion wurde ausgebaut. Ein Cavity Dumper wurde in den synchron-gepumpten Farbstofflaser eingebaut. Das Detektionssystem wurde durch Einsatz eines kleinen Photomultiplier mit seitlich gelegter Photokathode so verbessert, dass die typische Halbwertsbreite der Apparaturfunktion 150 ps beträgt. Computerprogramme für die Messung von Fluoreszenzzerfallskurven, ein- und zwei-dimensionalen zeitaufgelösten Spektren und Zerfallskurven der Polarisationsanisotropie wurden entwickelt. Eine maximale Datenerfassungsrate von 40 kHz wurde erreicht. Mit Hilfe eines Referenzkanals konnten bei den Spektren und den Anisotropie-Zerfällen die Verzerrungen, die auf die Schwankungen der Anregungsintensität und auf die Totzeit der Apparatur zurückgeführt werden können, direkt während der Messung korrigiert werden.

Die beschriebene Apparatur wurde zur Untersuchung zweier relevanter Probleme eingesetzt, die im Zusammenhang mit der Brownschen Molekularbewegung stehen. Erstens wurde die Rotationsdepolarisation von spindelförmigen Molekülen in Angriff genommen. p-Terphenyl und p-Quaterphenyl wurden in apolaren Lösungsmittelmischungen bei verschiedenen Viskositäten (η) und Temperaturen (T) untersucht. Die experimentellen Ergebnisse bei tiefen (η/T)-Werten entsprechen mit guter Genauigkeit den theoretischen Werten für den Fall einer "slip"-Hydrodynamik. Bei hohen (η/T)-Werten ist die Rotationsdiffusion schneller als vom "slip"-Modell vorausgesagt, was für eine wichtige Rolle des intramolekularen freien Volumens bei der Molekularbewegung spricht. Anhand theoretischer Betrachtungen und experimenteller Resultate wurde gezeigt, dass die Trägheitseffekte auf die Rotationsdiffusion der untersuchten Moleküle nicht beobachtbar sind.

Zweitens wurde die intramolekulare Fluoreszenzkinetik von 1,1'-Binaphtyl studiert. Quantenchemische Rechnungen und stationäre und zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen in starren Lösungsmittelmatrizen zeigen, dass näherungsweise zwei Hauptkomponenten der Fluoreszenz

unterschieden werden können, deren Lebenszeiten etwa 3 bzw. 60 ns betragen. In flüssigen Lösungsmitteln konnten die kurzlebige Komponente und eine viskositätsabhängige wachsende Komponente, deren Lebenszeit im Subnanosekundenbereich liegt, in der Fluoreszenzzerfallskurve gemessen werden. Die experimentellen Resultate sind mit einem Modell kompatibel, das eine diffusionskontrollierte freie interne Rotation der beiden Naphtylringe gegeneinander in einem begrenzten Bereich des Torsionswinkels impliziert. In diesem Modell würde die langlebige fluoreszierende Komponente durch den beschriebenen Diffusionsvorgang in die kurzlebige zerfallen, von der allein die Fluoreszenz beobachtet werden kann.

ABSTRACT

A fluorescence lifetime apparatus with picosecond laser excitation and time-correlated single photon counting detection was modified. Various improvements were carried out. A cavity dumper was connected to the synchronously pumped dye-laser. The improvement of the time resolution of the detection system was achieved by means of a small side-on type photomultiplier and led to a typical apparatus response function FWHM of 150 ps. Computer programs for the measurement of fluorescence decay curves, one- and two-dimensional time-resolved spectra and polarization anisotropy decay curves were developed. A maximum data acquisition rate of 40 kHz was achieved. By means of a simple device called reference channel the fluctuations of the excitation light intensity and the apparatus dead time could be compensated during the measurement. This correction is important when running spectra and polarization anisotropy measurements.

The described apparatus was used to study two problems that are connected with molecular brownian motion. Firstly the rotation depolarization of spindle-like molecules was taken into consideration. p-Terphenyl and p-quaterphenyl were studied in apolar solvent mixtures at different viscosities (η) and temperatures (T). The experimental results at low (η/T)-values confirm the hypothesis that slip-hydrodynamics controls the rotational diffusion. At higher (η/T)-values the rotational diffusion constants are greater than a slip-hydrodynamic model could account for. This fact suggests that the intermolecular free volume becomes important for the molecular motion. By considering theoretical and experimental results it was excluded, that inertial effects on the rotational diffusion of the molecules under study can be observed on the picosecond time scale.

Secondly the relation between intramolecular motion and fluorescence kinetics of 1,1'-binaphtyl was studied. Quantum chemical calculations and stationary and time-resolved fluorescence measurements in rigid solvent matrices lead to the distinction of two principal fluorescence components, whose lifetimes are approximately 3 and 60 ns. In fluid

solvents only the short-lived component and an additional growing component with subnanosecond lifetime could be observed in the fluorescence decay curve. The values of the growing component lifetime are compatible with a model, that implies a diffusion controlled free internal rotation of the naphthyl groups in a restricted torsion angle interval. Following this model the long-lived component decays after diffusion to the short-lived component, whose fluorescence is observed.