

# BERICHTE DER BUNSEN-GESELLSCHAFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

## AN INTERNATIONAL JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY

Band 83 · Nr. 7 · Juli 1979 · Seiten 653—752

---

### Herausgeber

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e. V.  
Carl Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40/42  
D-6000 Frankfurt 13

Tel. (0611) 7917201-2

---

### Schriftleiter

Konrad Georg Weil  
Techn. Hochschule, Institut für Physikalische  
Chemie, Petersenstraße 20  
D-6100 Darmstadt

Tel. (06151) 162498

Alarich Weiss  
Techn. Hochschule, Institut für Physikalische  
Chemie, Petersenstraße 20  
D-6100 Darmstadt

Tel. (06151) 162607

---

### Redaktion

Redaktion „Berichte der Bunsen-Gesellschaft“  
Institut für Physikalische Chemie, Petersenstr. 20  
D-6100 Darmstadt

Tel. (06151) 162498

---

### Beratergremium

Ernst Ulrich Franck, Karlsruhe  
Klaus Schäfer, Heidelberg  
Hermann Schmalzried, Hannover  
Heinz Georg Wagner, Göttingen  
Albert Weller, Göttingen  
Horst Tobias Witt, Berlin  
Herbert Zimmermann, Freiburg

---

### Verlag



D-6940 Weinheim (Germany)

Postfach 1260/1280

Tel. (06201) 14031, Telex 465516 vchwh d

---

Erscheint monatlich. — Der Bezugspreis für Mitglieder der Deutschen Bunsen-Gesellschaft ist im Mitgliedsbeitrag enthalten. — Bezugspreis für Nichtmitglieder jährlich DM 456,— zuzüglich Versandgebühren, Einzelheft DM 48,—. In diesen Preisen sind 6,5% Mehrwertsteuer enthalten. — Abbestellungen nur bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. — Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

---

**For USA and Canada:** Published monthly by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, West Germany. Annual subscription price: \$ 247.00 including postage. Application to mail at second-class postage rate pending at Jamaica, N. Y. Printed in West Germany. Air-freighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, N. Y. 11003. Subscribers in North America should place their order through Verlag Chemie International, Inc., 175 Fifth Avenue, New York, N. Y. 10010, Tel. 212-473-5340

---

# Bestimmung der Überlappung zwischen UV-Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum

Heinz Langhals

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br.

*Absorptionsspektren, sichtbar und ultraviolett / Emissionsspektren / Fluoreszenz / Lumineszenz*

Ein neues, einfaches Verfahren zur Bestimmung der Überlappung zwischen Elektronen- und Fluoreszenzspektrum wird beschrieben. Mit der hier abgeleiteten Spektrentrennung  $ST$  und der Trennzahl  $TZ$  werden zwei Größen erhalten, die die Überlappung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum beschreiben. Die nach einer Tangentenmethode bestimmten Größen beschreiben für einige Anwendungen die Überlappung besser als der bisher benutzte Stokes-Shift.

A new and simple method for determining overlap of electronic and fluorescence spectra is described. Two quantities, spectrum separation ( $ST$ ) and the separation figure ( $TZ$ ), are derived by a tangent method; for some applications, they offer a better description of overlap of absorption and fluorescence spectra than the commonly used Stokes shift.

Fluoreszenzfarbstoffe haben für viele Bereiche der Chemie und Technik erhebliche Bedeutung. Besonders zu erwähnen sind jüngste Entwicklungen, bei denen Fluoreszenzfarbstoffe Einsatz in Fluoreszenzkollektoren zur Gewinnung von Solarenergie [1] und allgemein zur Energieumwandlung [2] finden. Demgegenüber stehen z. Z. jedoch nur wenige Größen zur Verfügung, die die Eigenschaften dieser Farbstoffe charakterisieren. Für die Anwendung als Laserfarbstoffe, in Scintillatoren und Fluoreszenzkollektoren ist es von besonderer Bedeutung, daß Absorptions- und Fluoreszenzspektrum möglichst gut voneinander getrennt vorliegen. Die Überlappung beider Spektren soll so gering wie möglich sein. Im Zusammenhang mit der Entwicklung von Fluoreszenzfarbstoffen für Solarkollektoren wurde daher ein Verfahren entwickelt, die Überlappung der Spektren quantitativ zu erfassen.

Um Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zu charakterisieren, wird häufig der Stokes-Shift verwendet [3], als Frequenzdifferenz des maximalen Extinktionskoeffizienten und der Fluoreszenzintensität, oder als Frequenzdifferenz der Bandenschwerpunkte. Das spektrale Überlappen wird dabei nur unzureichend beschrieben, weil der Stokes-Shift stark von der Bandenform abhängt, während die Überlappung durch das Überlappungsintegral der Spektren angegeben wird. Da jedoch der Extinktionskoeffizient und die Fluoreszenzintensität verschiedene Dimensionen besitzen, ist ein direkter numerischer Vergleich des Überlappungsintegrals mit z. B. dem Absorptionsspektrum nicht möglich. Es wird ein willkürlicher Faktor benötigt, der das Fluoreszenz- an das Absorptionsspektrum anpaßt.

Diese Schwierigkeiten können mit der Methode, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben ist, leicht umgangen werden.

Es wird davon ausgegangen, daß sowohl das Absorptions- als auch das Fluoreszenzspektrum als Überlagerung von Gaußfunktionen dargestellt werden kann (Abszisse im Energiemaßstab z. B. Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ ), ein üblicher Ansatz bei der Analyse von UV-Spektren [4, 5]. Das in der Literatur [5] beschriebene Verfahren, die Teilbanden der Spektren durch eine Gaußanalyse zu bestimmen, bereitet einige Probleme. So muß z. B. für eine genaue Analyse die Anzahl der Teilbanden bekannt sein. Zum anderen stellt die eigentliche

Analyse einen Multiparameterfit dar mit den bekannten Problemen u. a. von Nebenminima. Das Ergebnis dürfte daher besonders bei schlecht strukturierten Spektren erhebliche Unsicherheiten aufweisen.

## Ergebnisse

Das hier beschriebene, neue Verfahren beseitigt die Schwierigkeiten der bisherigen Analysen und ist zudem sehr leicht auszuführen. Es basiert ebenfalls auf der Annahme, daß die Spektren aus Gaußfunktionen zusammengesetzt sind (diese Annahme dürfte in den meisten Fällen recht gut erfüllt sein). Insbesondere wird dies für die längstwellige Absorptions- und kürzestwellige Fluoreszenzbande gelten. Die langwellige Flanke des Absorptionsspektrums und die kurzwellige Flanke des Fluoreszenzspektrums sind dann in sehr guter Näherung Äste von Gaußfunktionen. Die nächste langwellige bzw. kurzwellige Teilbande ist bei den Ästen bereits so stark abgeklungen, daß sie nicht mehr nennenswert ins Gewicht fällt (exponentielles Abklingen der Bande). Dies wird um so besser gelten, je stärker das Spektrum strukturiert ist, aber auch bei wenig strukturierten Banden werden sich keine allzu großen Abweichungen ergeben. Mit Hilfe der besonderen Eigenschaften der Gauß-Funktion ist es nun möglich, die jeweils letzte Teilbande der Spektren aus den langwelligen bzw. kurzwelligen Ästen zu bestimmen, ohne die übrigen berücksichtigen zu müssen.

Bei der Gaußfunktion  $y = A_0 \cdot \exp[-x^2/(2\sigma^2)]$  nach Abb. 1 liegen die Wendepunkte bei  $\pm\sigma$ , der Schnittpunkt der Wende-

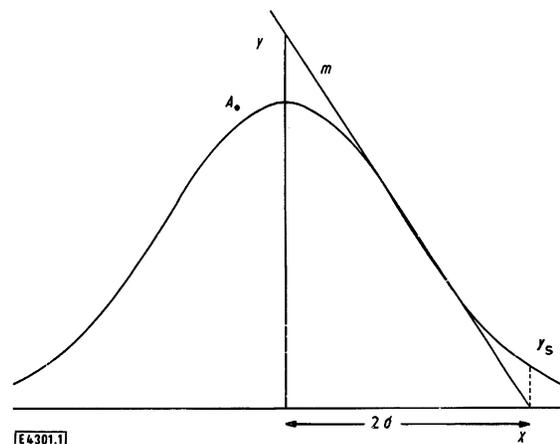


Abb. 1  
Gaußfunktion mit Wendetangente

tangenten mit der  $x$ -Achse bei  $\pm 2\sigma$ . Die Steigung der Wendetangenten beträgt:

$$m = \pm (A_0/\sigma) \exp(-1/2). \quad (1)$$

Der Funktionswert der Gaußfunktion  $y_S$  beim Schnittpunkt der Wendetangenten mit der  $x$ -Achse ist:

$$y_S = A_0 \cdot \exp(-2). \quad (2)$$

Aus Gleichungen (1) und (2) kann die Varianz  $\sigma$  berechnet werden:

$$\sigma = \pm (y_S/m) \exp(1,5). \quad (3)$$

Sie ermöglicht dann, im UV-Spektrum die Lage der längstwelligen Teilbande zu bestimmen. Der Vorgang wird hier am Beispiel der Absorption beschrieben und kann für die Fluoreszenz entsprechend spiegelbildlich vorgenommen werden.

An die langwellige Flanke des Absorptionsspektrums wird die Wendetangente gelegt (schematisch nach Abb. 2). Dies kann visuell, mit einem Spiegellineal oder mit einem Rechner durch zweimaliges Differenzieren erfolgen.

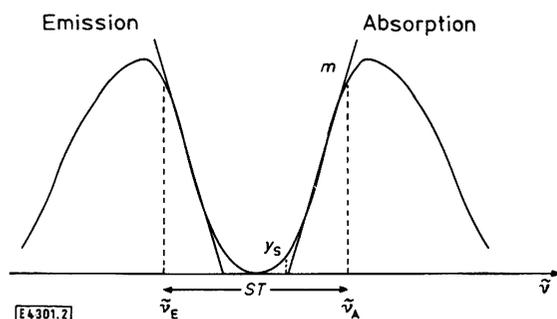


Abb. 2  
Anwendung der Tangentenmethode

Die Steigung  $m$  der Tangenten wird bestimmt und der Extinktionswert  $y_S$  beim Schnittpunkt der Tangenten mit der  $x$ -Achse. Die Varianz  $\sigma$  wird nach Formel (3) berechnet. Das Maximum der längstwelligen Teilbande muß dann  $2\sigma$  vom Schnittpunkt der Wendetangenten mit der Abszisse zu kürzeren Wellenlängen liegen. Analog wird beim Fluoreszenzspektrum vorgegangen – hier die kürzestwellige Teilbande.

Für die Eigenschaften von Fluoreszenzfarbstoffen ist es von Bedeutung, wie weit die beschriebenen Teilbanden von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum entfernt sind. Als Spektrentrennung  $ST$

wird die Wellenzahldifferenz  $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$  der beiden Teilbanden definiert. Sie ist für einige Farbstoffe in Tab. 1 angegeben.

Mit den berechneten Werten  $\sigma$  und  $\tilde{\nu}_{\text{Max}}$  für das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum kann das Überlappungsintegral der letzten Teilbanden beider Spektren berechnet werden – der wesentliche Beitrag der Überlappung. Das Überlappungsintegral wird angesetzt als:

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} A_{0A} \exp[-(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_A)^2/(2\sigma_A^2)] \cdot A_{0F} \exp[-(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_F)^2/(2\sigma_F^2)] d\tilde{\nu}. \quad (4)$$

Mit  $ST = \tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$  folgt daraus:

$$S = A_{0A} A_{0F} \cdot \sqrt{\frac{2\pi\sigma_A^2 \cdot \sigma_F^2}{\sigma_A^2 + \sigma_F^2}} \cdot \exp[-ST^2/(2(\sigma_A^2 + \sigma_F^2))]. \quad (5)$$

Wie aus Gleichung (5) zu ersehen ist, besteht  $S$  aus einer Konstante  $1/\pi$ , einem Amplitudenfaktor  $A_{0F} \cdot A_{0A}$ , der Wurzel aus dem harmonischen Mittel der quadratischen Varianzen von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum und einem Exponentialfaktor  $\exp[-ST^2/(2(\sigma_A^2 + \sigma_F^2))]$ . Es ist zu sehen, daß bei genügend großer Spektrentrennung  $ST$  der Exponentialfaktor den größten Einfluß auf das Überlappungsintegral  $S$  hat. Er kann daher als Maß für  $S$  angesehen werden (die anderen Einflüsse gehen nur linear in  $S$  ein). Um den Einfluß dieses Exponentialfaktors quantitativ zu erfassen, ist es günstig, die Trennzahl  $TZ$  zu definieren.

$$TZ = \exp[ST^2/(2(\sigma_A^2 + \sigma_F^2))]. \quad (6)$$

$TZ$  ist ein gutes Maß für  $S$  und kann als dimensionslose Zahl Werte von 1 bis  $+\infty$  annehmen und wächst mit steigender Spektraler Trennung (sinkendem  $S$ ).

### Diskussion der Ergebnisse

Um zu prüfen, inwieweit die Annahme, daß die abfallenden Flanken der Spektren Äste von Gauß-Funktionen darstellen, bei experimentellen Spektren erfüllt ist, wurde für ein Beispiel  $\ln \varepsilon$  gegen  $(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_A)^2$  in Abb. 1 aufgetragen ( $\tilde{\nu}_A$  ist nach der Tangentenmethode ermittelt worden). Für den Ast einer Gauß-Funktion sollte dabei eine lineare Beziehung resultieren. Nach Abb. 1 ist diese Bedingung sehr gut erfüllt. Die aus der Steigung der Geraden ermittelte Varianz  $\sigma_A$  stimmt innerhalb von 5% mit der Varianz überein, die nach der Tangentenmethode bestimmt wurde (Tab. 1).

Tabelle 1  
Auswertung von UV-Absorptionsspektren und Fluoreszenzspektren nach der Tangentenmethode

Farbstoff <sup>a)</sup>	$\tilde{\nu}_A$ <sup>b)</sup>	$\sigma_A$ <sup>c)</sup>	$\tilde{\nu}_F$ <sup>b)</sup>	$\sigma_F$ <sup>c)</sup>	$ST$ <sup>d)</sup>	$TZ$ <sup>d)</sup>	Lit. <sup>e)</sup>
Rubren	18690	331	18050	461	634	1,9	374
Fluorescein	19610	366	18810	389	803	3,1	410
Octamethylbiphenyl	35950	497	34980	355	969	3,5	184
Acridingelb	21620	594	20310	463	1310	4,6	407
Rhodamin B	18020	399	16840	447	1180	6,9	411
Esculin	28730	1060	25720	760	3010	14,5	328
4-(3,3-Dimethylbutoxy)-p-terphenyl <sup>f)</sup>	33040	1290	29350	559	3690	31,9	227
4-(3,3-Dimethylbutoxy)-p-terphenyl <sup>g)</sup>	33640	1520	29300	632	4340	32,6	226
4-Methoxybiphenyl	36520	1361	31470	677	5050	249	185
Chininbisulfat	28130	1100	22920	1040	5210	385	406
4,4'-Di-isobutoxybiphenyl	35930	1440	30080	709	5850	787	192
Benzidin	33670	1510	25450	1180	8220	10100	193

<sup>a)</sup> Alle Angaben bis auf  $TZ$  in  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>b)</sup> Lage der längstwelligen bzw. kürzestwelligen Teilbanden im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum.

<sup>c)</sup> Die zu <sup>b)</sup> gehörenden Varianzen.

<sup>d)</sup> Siehe Text.

<sup>e)</sup> Seitenzahl nach Lit. [6].

<sup>f)</sup> In Benzol gemessen.

<sup>g)</sup> In Ethanol gemessen.

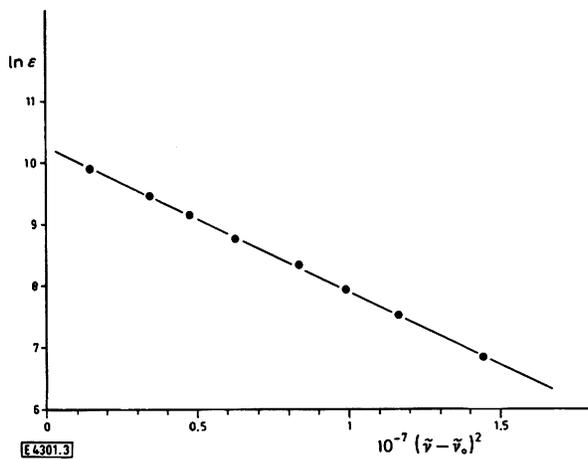


Abb. 3

Lineare Beziehung von  $\ln \epsilon$  gegen  $(\bar{\nu} - \bar{\nu}_A)^2$  von 4-(3,3-Dimethylbutoxy)-p-terphenyl in Ethanol.  $\bar{\nu}_A$  siehe Tab. 1

Tab. 1 gibt die Trennzahl  $TZ$  für eine Reihe von Fluoreszenzfarbstoffen an, die Lit. [6] entnommen sind. Es ist zu sehen, daß der Wert von  $TZ$  mit dem visuellen Eindruck der Spektrenüberlappung parallel verläuft.

Mit den in dieser Arbeit definierten Größen  $ST$  und  $TZ$  ist es möglich, komprimiert wichtige Eigenschaften von Fluoreszenzfarbstoffen zu beschreiben. Außerdem können mit ihnen weitere Effekte w.e z. B. die Solvatation von 4-(3,3-Dimethylbutoxy)-p-terphenyl (Tab. 1) quantitativ untersucht werden.

Ich danke dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. C. Rüdhardt und Herrn Prof. Dr. H. Zimmermann für anregende Diskussionen.

#### Literatur

- [1] A. Goetzberger, Appl. Phys. 16, 399 (1978).
- [2] J. Rochlitz, Chem.-Ztg. 100, 351 (1976).
- [3] H. Staab, Theoretische Organische Chemie; H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley
- [4] J. M. Vandenberg und C. Heinrich, Appl. Spectroscopy 7, 176 (1953).
- [5] T. Kurucsev, J. Chem. Educ. 55, 128 (1978).
- [6] I. B. Berlan, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York 1971.

(Eingegangen am 27. März 1979) E 4301