

Anhang

Nach Gl.(9) ist die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit dafür, daß von einem angeregten Donormolekül elektronische Energie auf ein im Abstand r befindliches Akzeptormolekül übertragen wird, durch den Ausdruck gegeben:

$$(9) \quad k_{DA} = \frac{1}{\tau_F} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6$$

Wenn Diffusion keine Rolle spielt (s.Gl.(21)), ist die experimentell bestimmbare Geschwindigkeitskonstante der Energieübertragung der Mittelwert von k_{DA} , der von der Struktur des Systems abhängt. Für homogene Systeme wurde dieser Mittelwert erstmalig von Förster berechnet [6]. Für Systeme der in dieser Arbeit betrachteten Art, in denen kugelförmige Mizellen vorliegen, sind dagegen die folgenden Situationen charakteristisch:

a) Das Donormolekül D befindet sich im hydrophoben Inneren einer Mizelle vom

Radius r_m und das Akzeptormolekül A im Abstand $(r_m + \delta)$ von der Mizellmitte, wobei δ die Dicke des starren Teils der elektrischen Doppelschicht bezeichnet, Abb.9. Der Abstand r zwischen Donor und Akzeptor läßt sich dann ausdrücken durch

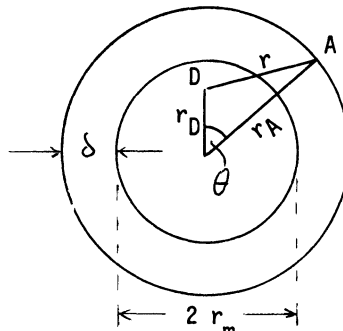


Abb. 9

$$r = \sqrt{r_A^2 + r_D^2 - 2 r_A r_D \cos \theta}$$

wobei $r_A = r_m + \delta$. Wenn alle Winkel θ gleich wahrscheinlich sind, erhält man für den Mittelwert

$$\left\langle \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \right\rangle = \frac{3 R_0^6}{2 r_m^3} \int_0^{r_m} dr_D r_D^2 \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{(r_A^2 + r_D^2 - 2 r_A r_D \cos \theta)^3}$$

Substituiert man

$$r_A^2 + r_D^2 - 2 r_A r_D \cos \theta = x; \quad dx = 2 r_A r_D \sin \theta d\theta$$

so erhält man

$$\left\langle \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \right\rangle = \frac{R_0^6}{\delta^3 (2 r_m + \delta)^3}$$

Für $R_0 = 5,6 \text{ nm}$ und $\delta \approx 0,3 \text{ nm}$ ergibt sich daher: $\left\langle \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \right\rangle \approx 9400$

b) Donor- und Akzeptormolekül befinden sich im Abstand $(r_m + \delta)$ von der Mizellmitte, Abb. 10. Dann ist

$$r = (r_m + \delta) \sqrt{2(1 - \cos \theta)}$$

und

$$\left\langle \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \right\rangle = 8 \left(\frac{R_0}{2(r_m + \delta)} \right)^6 \cdot \left\langle \frac{1}{(1 - \cos \theta)^3} \right\rangle$$

Bei der Integration ist zu beachten, daß θ nicht kleiner als ein minimaler Winkelabstand θ_m sein kann, der sich aus dem Platzbedarf der D- und A-Moleküle ergibt.

Bei z Tensidionen, die sich zu einer Mizelle vom Radius $(r_m + \delta)$ zusammenlagern, steht dem einzelnen Ion im Mittel

der Platz $4\pi(r_m + \delta)^2/z$ an der Mizelloberfläche zur Verfügung, der sich ausdrücken läßt durch

$$\pi \left[(r_m + \delta) \cdot \frac{\theta_m}{2} \right]^2 \approx \frac{4\pi(r_m + \delta)^2}{z}$$

d.h. $\theta_m = 4/\sqrt{z}$ und

$$\left\langle \frac{1}{(1 - \cos \theta)^3} \right\rangle = \frac{1}{1 + \cos \theta_m} \int_{\theta_m}^{\pi} \frac{\sin \theta d\theta}{(1 - \cos \theta)^3} = \frac{4 - x_m^2}{8 x_m^2 (2 - x_m)}$$

wobei $x_m = 1 - \cos \theta_m$ gesetzt wurde. Man erhält daher

$$\left\langle \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \right\rangle = \left(\frac{R_0}{2(r_m + \delta)} \right)^6 \cdot \frac{3 - \cos \theta_m}{(1 - \cos \theta_m)^2} \approx 500$$

wobei $r_m = 2,3 \text{ nm}$, $\delta = 0,3 \text{ nm}$, $z = 80$ und $R_0 = 6 \text{ nm}$ verwendet wurden.

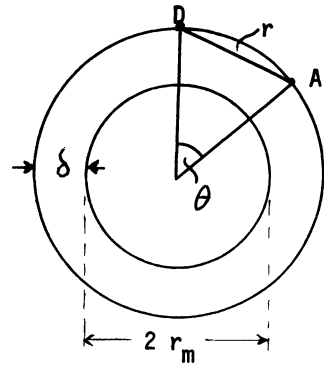


Abb. 10

Literatur

- (1) auszugsweise vorgetragen in der 76.Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, s.Ber.Bunsenges.Physik. Chemie 81, 1114 (1977), und bei der IX.International Conference on Photochemistry, s. J.Photochem. 9, 307 (1978)
- (2) University of Cambridge, Dept.of Physical Chemistry (Editor) "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", Extended Abstracts of the 2nd International Conference, August 1978
- (3) D.L.Dexter J.Chem.Phys. 21, 836 (1953)
- (4) J.B.Birks "Photophysics of Aromatic Molecules", Kap.11, Wiley-Interscience, London 1970
- (5) H.Kallmann, F.London Z.phys.Chem.(B) 2, 207 (1928)
- (6) T.Förster Z.Naturforsch. 4a, 321 (1949)
- (7) U.Gösele, M.Hauser, U.K.A.Klein Z.phys.Chem.Neue Folge 99, 81 (1976)
- (8) K.H.Drexhage, M.M.Zwick, H.Kuhn Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 67, 62 (1963)
- (9) B.K.Selinger, A.R.Watkins Chem.Phys.Letters 56, 99 (1978)
- (10) A.Henglein, T.Proske, W.Schnecke Ber.Bunsenges.Phys.Chem.82,956 (1978)
- (11) W.Schnecke, M.Grätzel, A.Henglein Ber.Bunsenges.Phys.Chem.81,821 (1977)
- (12) J.K.Thomas, F.Grieser, M.Wong Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 82, 937 (1978)
- (13) U.Klein "Intramicellare Kinetik der Excimerenbildung des Pyrens in wässriger Natriumdodecylsulfat-Lösung", Dr.-Arbeit, Univ.Stuttgart 1974
- (14) J.Stauff "Kolloidchemie", Springer, Berlin 1960
- (15) H.Sonntag "Lehrbuch der Kolloidwissenschaft", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977
- (16) G.S.Hartley "Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts", Hermann, Paris 1936
- (17) P.Mukerjee Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 82, 931 (1978)
- (18) J.N.Israelachvili, D.J.Mitchell, B.W.Ninham J.Chem.Soc.Faraday Trans. II 72, 1525 (1976)
- (19) J.E.Leibner, J.Jacobus J.Phys.Chem. 81, 130 (1977)
- (20) K.G.Götz, K.Heckmann Z.phys.Chem.Neue Folge 20, 42 (1959)
- (21) N.A.Mazer, M.C.Carey, G.B.Benedek in K.L.Mittal (Editor) "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", Vol.1, S.359, Plenum, New York 1977
- (22) J.Lang, C.Tondre, R.Zana, R.Bauer, H.Hoffmann, W.Ulbricht J.Phys.Chem. 79, 276 (1975)
- (23) S.K.Chan, U.Herrmann, W.Ostner, M.Kahlweit Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 81, 60 (1977)
- (24) E.A.G.Aniansson Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 82, 981 (1978)
- (25) H.Hoffmann Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 82, 988 (1978)
- (26) P.Debye, E.W.Anacker J.Phys.Chem. 55, 644 (1951)
- (27) J.C.Eriksson, G.Gillberg Acta Chem.Scand. 20, 2019 (1966)
- (28) P.Mukerjee, J.R.Cardinal J.Phys.Chem. 82, 1620 (1978)
- (29) P.Mukerjee, K.Banerjee J.Phys.Chem. 68, 3567 (1964)
- (30) T.Förster Ann.Physik (6) 2, 55 (1948)

- (31) A.Weller Z.phys.Chem.Neu Folge 13, 335 (1957)
- (32) U.K.A.Klein, R.Frey, M.Hauser, U.Gösele Chem.Phys.Letters 41,139 (1976)
- (33) I.B.Berlman "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules", Academic Press, New York 1965
- (34) F.Booth J.Chem.Phys. 19, 391 (1951)
- (35) J.Frahm, S.Diekmann J.Coll.Interface Science (eingereicht); s.auch Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 82, 1013 (1978)
- (36) N.Roessler J.Chem.Educ. (eingereicht)

FORSCHUNGSBERICHTE des Landes Nordrhein-Westfalen

*Herausgegeben
vom Minister für Wissenschaft und Forschung*

Die „Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen“ sind in
zwölf Fachgruppen gegliedert:

Geisteswissenschaften
Wirtschafts- und Sozialwissenschaften
Mathematik / Informatik
Physik / Chemie / Biologie
Medizin
Umwelt / Verkehr
Bau / Steine / Erden
Bergbau / Energie
Elektrotechnik / Optik
Maschinenbau / Verfahrenstechnik
Hüttenwesen / Werkstoffkunde
Textilforschung

Die Neuerscheinungen in einer Fachgruppe können im Abonnement
zum ermäßigten Serienpreis bezogen werden. Sie verpflichten sich
durch das Abonnement einer Fachgruppe nicht zur Abnahme einer
bestimmten Anzahl Neuerscheinungen, da Sie jeweils unter
Einhaltung einer Frist von 4 Wochen kündigen können.



WESTDEUTSCHER VERLAG
5090 Leverkusen 3 · Postfach 300 620

FORSCHUNGSBERICHTE des Landes Nordrhein-Westfalen

*Herausgegeben
vom Minister für Wissenschaft und Forschung*

Die „Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen“ sind in
zwölf Fachgruppen gegliedert:

Geisteswissenschaften
Wirtschafts- und Sozialwissenschaften
Mathematik / Informatik
Physik / Chemie / Biologie
Medizin
Umwelt / Verkehr
Bau / Steine / Erden
Bergbau / Energie
Elektrotechnik / Optik
Maschinenbau / Verfahrenstechnik
Hüttenwesen / Werkstoffkunde
Textilforschung



WESTDEUTSCHER VERLAG

5090 Leverkusen 3 · Postfach 300620