

OSTERBERG^{2,3} und DYE⁴ durch interferometrische Meßverfahren festgestellt wurde.

In Abb. 3 wurden die maximalen Schwingungsamplituden A_{\max} der beiden Quarzplatten als Funktion der Anregungsspannung aufgetragen. Die Er-

gebnisse einer älteren interferometrischen Messung von OSTERBERG² wurden ebenfalls in Abb. 3 eingetragen. Ein Vergleich der Ergebnisse jener Untersuchungen mit den hier durchgeführten zeigt eine recht gute Übereinstimmung.

Die holographische Schwingungsanalyse bietet gegenüber der Untersuchung mit einer Interferometeranordnung gewisse Vorteile: Während man bei der interferometrischen Messung ebene spiegelnde Flächen untersuchen kann, erlaubt die Holographie die Analyse beliebig geformter und diffus reflektierender Objekte. Zudem kann man mit einer holographischen Aufnahmeanordnung verschiedene schwingende Objekte untersuchen, ohne daß jeweils eine neue optische Justierung erforderlich ist.

Herrn Professor Dr. H. RAETHER danken wir für die Überlassung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Untersuchung.

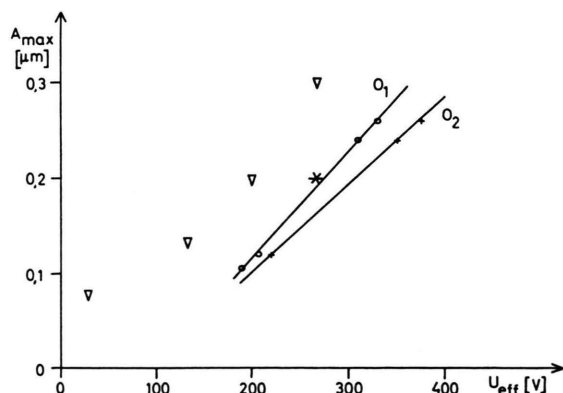


Abb. 3. Abhängigkeit der Schwingungsamplitude A_{\max} von der Anregungsspannung U_{eff} . O_1 , O_2 gemessene Werte nach OSTERBERG²; eigene Messung: * Amplitude von Quarz I, ▽ Amplitude von Quarz II.

² H. OSTERBERG, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. **15**, 892 [1929].

³ H. OSTERBERG, J. Opt. Soc. Am. **22**, 19 [1932].

⁴ W. D. DYE, Proc. Roy. Soc. London A **138**, 1 [1932].

Excimerenbildung in organischen Flüssigkeiten bei Elektronenanregung

D. JONELEIT

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen *

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1809—1820 [1969]; eingegangen am 14. August 1969)

Emission-spectra and decay-times of benzene and some of its derivatives and of α -methylnaphthalene have been measured under electron-excitation. In most cases the spectra show a strong emission of excimers. The results can be interpreted self-consistently with a reaction-scheme used also for uv-excitation. However, this interpretation gives reaction-constants remarkably different from those measured for uv-excitation.

Seit der Untersuchung des Umschlags der Fluoreszenzfarbe von Pyren mit wachsender Konzentration durch FÖRSTER und KASPER¹ und ihrer Deutung als Übergang von der Fluoreszenz der monomeren zu der der dimeren Moleküle haben sich zahlreiche weitere Arbeiten mit diesem Phänomen beschäftigt. Insbesondere haben sich BIRKS und seine Mitarbeiter dieser Frage angenommen, und wir verdanken ihnen eine zusammenfassende Übersicht². Nach den

jetzt vorliegenden Erkenntnissen spielt die Bildung von angeregten Dimeren (auch Excimere genannt) eine wichtige Rolle bei der Fluoreszenz und Energieübertragung in reinen Flüssigkeiten^{3,4}.

Die meisten der bisherigen Messungen wurden bei Anregung mit UV-Licht vorgenommen. HÖFER⁵ und CARTER u. a.⁶ beobachteten bei der Anregung von reinem Benzol mit Elektronen ein Spektrum, das sich in charakteristischer Weise von dem bei

* Auszug aus D 26.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. D. JONELEIT, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 104.

¹ TH. FÖRSTER u. K. KASPER, Z. Elektrochem. **59**, 976 [1955].

² J. B. BIRKS u. L. G. CHRISTOPHOROU, Proc. Roy. Soc. London A **277**, 571 [1964].

³ J. B. BIRKS, J. M. CONTE u. G. WALKER, IEEE Trans. Nucl. Sci. USA **NS-13**, 148 [1966].

⁴ P. K. LUDWIG u. C. D. AMATA, J. Chem. Phys. **49**, 333 [1968].

⁵ G. HÖFER, Dissertation, Gießen 1963.

⁶ J. G. CARTER, L. G. CHRISTOPHOROU u. M.-E. M. ABUZEID, J. Chem. Phys. **47**, 3897 [1967].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

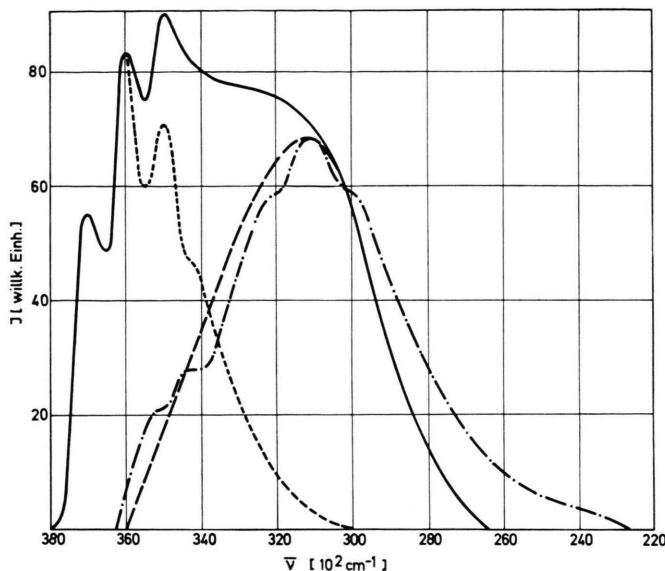


Abb. 1. Emissionsspektrum des Benzols bei UV- und Elektronenanregung. a) — UV-Anregung, $c=11,2$ mol/l, flüssig; nach BIRKS u. a.⁸; b) UV-Anregung, $c=0,11$ mol/l; nach BIRKS u. a.⁸; c) — — — Excimerenspektrum für Benzol, flüssig; Subtraktion von a) und b); d) — · — · Elektronen-anregung, $c=11,2$ mol/l; eigene Messung; in Transmission, Schichtdicke: 3 mm, normiert auf Excimerenmaximum.

UV-Anregung unterscheidet (Abb. 1). CARTER⁶ schreibt es einer Excimerenemission zu.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Excimerenbildung bei Anregung mit Elektronen in weiteren flüssigen organischen Substanzen zu untersuchen.

Reaktionskinetik und Abklingprozeß bei Excimeren

Für die Bildung und Emission von Excimeren bei der Anregung organischer Flüssigkeiten und Lösungen mit UV-Licht hat BIRKS⁷ das Reaktionsschema Tab. 1 benutzt. Es enthält in der ersten Spalte eine kurze Kennzeichnung des Einzelprozesses, in der zweiten Spalte die formale Beschreibung

Prozeß		Häufigkeit
Anregung des ¹ S-Zustandes mit der Strahlungsintensität I	$M + h\nu \rightarrow M^*$	αI
Monomerenfluoreszenz	$M^* \rightarrow M + h\nu_M$	$k_{fM}[M^*]$
Monomerenlöschung	$M^* \rightarrow M$	$k_{iM}[M^*]$
Excimerenbildung	$M^* + M \rightarrow D^*$	$k_1[M][M^*]$
Excimerenemission	$D^* \rightarrow M + M + h\nu_D$	$k_{fD}[D^*]$
Excimerenlöschung	$D^* \rightarrow M + M$	$k_{iD}[D^*]$
Rückbildung zu Monomeren	$D^* \rightarrow M^* + M$	$k_2[D^*]$

Tab. 1. Reaktionsschema bei UV-Anregung.

und in der dritten Spalte die Reaktionshäufigkeit pro Zeiteinheit. Die in [] stehenden Symbole bedeuten jeweils die Konzentrationen.

Zur Vereinfachung der Schreibweise führt man die folgenden neuen Bezeichnungen ein:

$$k_M = k_{fM} + k_{iM}; \quad X = k_M + k_1[M]; \\ k_D = k_{fD} + k_{iD}; \quad Y = k_D + k_2.$$

Dann entspricht dem obigen Reaktionsschema das Differentialgleichungssystem für die verschiedenen Konzentrationen

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -X[M^*] + k_2[D^*] + \alpha I, \quad (1a)$$

$$\frac{d[D^*]}{dt} = -Y[D^*] + k_1[M][M^*]. \quad (1b)$$

Wenn die Anregung durch einen kurzdauernden UV-Lichtblitz erfolgt, ergibt sich für die relative Fluoreszenzintensität der Monomeren und Excimerenfluoreszenz $i_M(t)$, $i_D(t)$ daraus

$$i_M(t) = k_{fM} \frac{\lambda_2 - X}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} + A e^{-\lambda_2 t}); \\ A = (X - \lambda_1) / (\lambda_2 - X), \quad (2a)$$

$$i_D(t) = k_{fD} \frac{k_1[M]}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}), \quad (2b)$$

und für die Gesamtfluoreszenz

$$i_G(t) = \frac{k_{fM}(\lambda_2 - X) + k_{fD} k_1[M]}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} + B e^{-\lambda_2 t}) \quad (2c)$$

⁷ J. B. BIRKS, D. J. DYSON u. I. H. MUNRO, Proc. Roy. Soc. London A **275**, 575 [1963].

⁸ J. B. BIRKS, C. L. BRAGA u. M. D. LUMB, Proc. Roy. Soc. London A **283**, 83 [1965].

mit
$$B = \frac{(X - \lambda_1) - (k_{fD} k_1 [M]) / k_{fM}}{(\lambda_2 - X) + (k_{fD} k_1 [M]) / k_{fM}}$$

und mit den Abklingkonstanten

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \{ (X + Y \pm \sqrt{(Y - X)^2 + 4 k_1 k_1 [M]} \} \quad (3)$$

Abklingzeitmessungen bei Anregung mit kurzzeitigen Blitzen ergibt daher sowohl für die Monomeren- wie für die Dimeren- und die Gesamtfluoreszenz einen Abklingverlauf mit zwei charakteristischen Zeitkonstanten λ_1, λ_2 .

Regt man stationär mit konstanter UV-Intensität an, ergibt sich für das Verhältnis der spektral integrierten Quantenintensität

$$\frac{I_D}{I_M} = \frac{k_{fD} k_1 [M]}{k_{fM} Y} = K [M]. \quad (4)$$

Bei Anregung mit periodisch veränderlicher Intensität — wie sie im Phasenfluorometer verwandt wird — ergibt sich der Zusammenhang zwischen den Abklingkonstanten λ_1, λ_2 und den gemessenen Phasenverschiebungen durch eine Faltung der oben angegebenen Lösungen mit der periodischen Anregungsfunktion. Das Ergebnis kann in folgende Form gebracht werden:

$$\Phi_M = \arctg(\omega/\lambda_1) + \arctg(\omega/\lambda_2) - \arctg(\omega/Y), \quad (5a)$$

$$\Phi_D = \arctg(\omega/\lambda_1) + \arctg(\omega/\lambda_2), \quad (5b)$$

$$\Phi_G = \arctg(\omega/\lambda_1) + \arctg(\omega/\lambda_2) - \arctg \frac{\omega}{Y(1 + I_D/I_M)}, \quad (5c)$$

wobei in (5c) I_D/I_M nach (4) einzusetzen ist. Φ_M, Φ_D, Φ_G bedeuten die Phasenwinkel der Monomeren-, Dimeren- bzw. Gesamtfluoreszenz.

Um die Messungen bei verschiedener Modulationsfrequenz vergleichen zu können, muß man von den Phasenwinkeln Φ_M, Φ_D, Φ_G zu den entsprechenden Größen $\Theta_M = (1/\omega) \operatorname{tg} \Phi_M$ bzw. Θ_D und Θ_G übergehen. Diese lassen sich auf die Form bringen:

$$\Theta_M = (a_1 + b_1 [M]) / (d_1 + c_1 [M]) \quad \text{mit} \quad (6a)$$

$$a_1 = Y^2 + \omega^2; \quad d_1 = k_M (Y^2 + \omega^2); \\ b_1 = k_2 k_1; \quad c_1 = (Y^2 + \omega^2 - k_2 Y) k_1;$$

$$\Theta_D = (a_2 + b_2 [M]) / (d_2 + c_2 [M]) \quad \text{mit} \quad (6b)$$

$$a_2 = Y + k_M; \quad d_2 = Y k_M - \omega^2; \\ b_2 = k_1; \quad c_2 = k_D k_1;$$

$$\Theta_G = (a_3 + b_3 [M] + d_3 [M]^2) / (e_3 + f_3 [M] + g_3 [M]^2) \quad (6c)$$

mit

$$a_3 = Y^2 + \omega^2; \quad b_3 = \{ k_2 + (k_{fD}/k_{fM}) (Y + k_M) \} k_1;$$

$$d_3 = (k_{fD}/k_{fM}) k_1^2; \quad e_3 = (Y^2 + \omega^2) k_M;$$

$$f_3 = \{ Y^2 + \omega^2 - k_2 Y + (k_{fD}/k_{fM}) (Y k_M - \omega^2) \} k_1;$$

$$g_3 = (k_{fD}/k_{fM}) k_D k_1^2.$$

$\Theta_G \rightarrow \Theta_M$ für $[M] \rightarrow 0$ und $\Theta_G \rightarrow \Theta_D$ für $[M] \rightarrow \infty$. Durch Kombination von Messungen der Phasenwinkel $\Theta_M, \Theta_D, \Theta_G$ und relativen Intensitäten der durch Elektronenbeschuss entstehenden Emissionsspektren bei verschiedenen Konzentrationen gelingt eine Bestimmung der wichtigsten Reaktionskonstanten.

Die experimentelle Durchführung

Folgende Flüssigkeiten wurden untersucht: Benzol, Toluol, p-Xylol, Anisol und p-Methylanisol — bei diesen wurde n-Heptan zur Verdünnung verwandt — ferner α -Methylnaphthalin in Dekalin. n-Heptan und Dekalin wurden gewählt, um große Zähigkeitsänderungen durch die Verdünnung zu vermeiden.

Alle Lösungen wurden nach der von CHLECK und ZIEGLER⁹ entwickelten und auch von HÖFER¹⁰ angewandten Ultraschallmethode entgast.

Zur Registrierung der Spektren wurden die Lösungen in einer zur Elektronenkanone hin mit einer 7 μ m Aluminiumfolie abgedeckten Küvette mit Elektronen bestrahlt und von der Gegenseite mit einem registrierenden Leiss-Doppelmonochromator beobachtet. Der in der Abdeckfolie absorbierte Elektronenstrom wurde als Maß für die Anregungsintensität genommen. Die Flüssigkeitsschichtdicke betrug 1, 3 und 10 mm. Aus Gründen geometrischer Veränderungen bei Variation der Schichtdicke können die Spektren nicht ohne weiteres in ihren Intensitäten untereinander verglichen werden. Die 3 mm Küvetten waren temperierbar im Bereich 5 °C bis 50 °C.

Die Elektronenkanone, die auch für die Abklingzeitmessungen benutzt wurde, ist näher bei HÖFER¹⁰ beschrieben. Bei Beschleunigungsspannungen von 60 kV liefert sie hinter der Abdeckfolie der Lösung über eine Fläche von etwa 1 cm² einen Elektronenstrom mit der Dichte von etwa 50 μ A/cm² und einer Energie von etwa 30 keV.

Die Reproduzierbarkeit der Spektren hing von der Stabilität des Elektronenstrahls und vor allem von der Entgasung der Lösungen ab und betrug etwa 5%. Die in den folgenden Abbildungen wiedergegebenen Spektren sind unkorrigierte Registrierkurven. Für die quantitative Auswertung wurden sie mit einer Eichkurve für die spektrale Empfindlichkeitsverteilung (Abb. 2) korrigiert.

⁹ D. J. CHLECK u. C. A. ZIEGLER, Rev. Sci. Instr. **28**, 466 [1957].

¹⁰ G. HÖFER, Diplomarbeit, Gießen 1959.

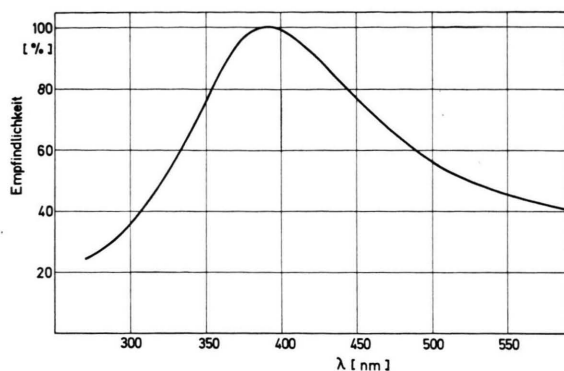


Abb. 2. Quantenempfindlichkeitskurve für die Anordnung Monochromator + SEV.

Das benutzte Phasenfluorometer (Prinzipschaltbild Abb. 3) ist näher unter ¹¹ beschrieben. Auf Grund der bei diesem Gerät installierten drei Modulationsfrequenzen von 3,2, 10 und 30 MHz ergibt sich eine begrenzte Information über die Abklingzeiten aus den Phasen-

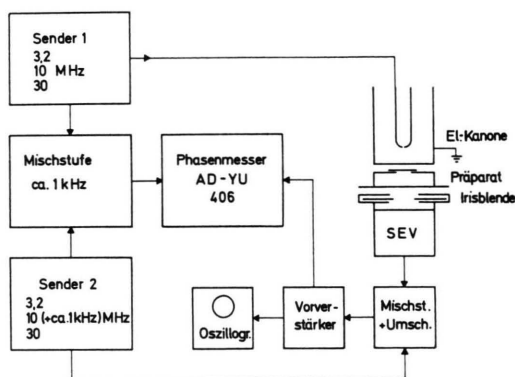


Abb. 3. Blockschaltbild des Phasenfluorometers.

winkeln auch bei mehrstufigen Fluoreszenzprozessen mit nicht einfach exponentiell abklingender Fluoreszenz. Die Phasenverschiebung konnte mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0,4^\circ$ abgelesen werden, sofern nicht durch statistische Schwankungen bei geringen Intensitäten größere Abweichungen entstanden. Als Bezugsphase für alle Messungen wurde die Phase der fluoreszierenden Luftschicht am Küvettenort gewählt, die nach HANLE und JANSEN ¹² sowie KLOSS und WENDEL ¹³ für die vorliegenden Messungen eine praktisch verschwindend kurze Abklingzeit hat. Entsprechend dem für einfach exponentielles Abklingen gültigen Zusammenhang $\Theta = (1/\omega) \tan \Phi$ zwischen Phasenwinkel Φ und Abklingzeit Θ und gemäß den Überlegungen des vorigen Abschnitts wurden alle Phasenwinkel in Θ -

Werte umgerechnet. Die Modulationsfrequenz von 30 MHz wurde bei den Messungen nicht benutzt, da sie bei den vorliegenden Abklingzeiten ungünstig hoch liegt.

Die Meßergebnisse

a) Die Spektren

Die Emissionsspektren der untersuchten Lösungen für verschiedene Konzentrationen bei gleicher Anregungsintensität sind in den Abb. 4–10 ¹⁴ wiedergegeben.

In den Abb. 4–7 ist die Excimerenbildung an der Zunahme des langwelligen Maximums auf Kosten des kurzwelligen Teils des Spektrums mit zunehmender Konzentration unmittelbar zu erkennen. Bemerkenswert ist dabei die Ausbildung eines „isobestischen“ Punktes, d. h. es gibt in einer Reihe von Fällen eine Wellenlänge λ_i , bei der die Fluoreszenzintensität unabhängig von der Konzentration ist. Das bedeutet in Verbindung mit der Annahme eines Reaktionsgleichgewichts



daß die Quantenausbeute der Gesamtfluoreszenz konzentrationsunabhängig ist.

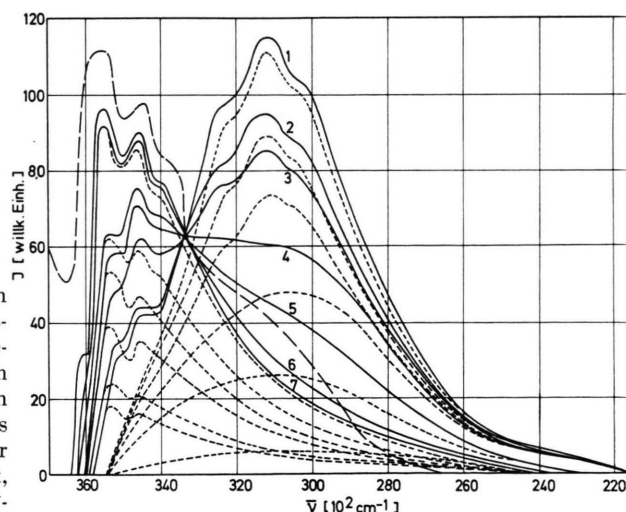


Abb. 4. Benzolspektrum bei Elektronenanregung in Transmission in Abhängigkeit von der Konzentration in n-Heptan; Schichtdicke: 3 mm; unkorrigiert; — — — : Spektrum Benzol flüssig bei UV-Anregung, nach BERLMAN ¹⁴, normiert auf $33\,300\text{ cm}^{-1}$. 1: 11,2 mol/l, flüssig; 2: 9,5 mol/l; 3: 8 mol/l; 4: 6 mol/l; 5: 4 mol/l; 6: 2 mol/l; 7: 1 mol/l.

¹¹ D. JONELEIT, Diplomarbeit, Gießen 1964.

¹² W. HANLE u. H. G. JANZEN, Z. Naturforsch. **9a**, 791 [1954].

¹³ H. G. KLOSS u. U. G. WENDEL, Z. Naturforsch. **16a**, 61 [1961].

¹⁴ J. B. BERLMAN, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York 1965.

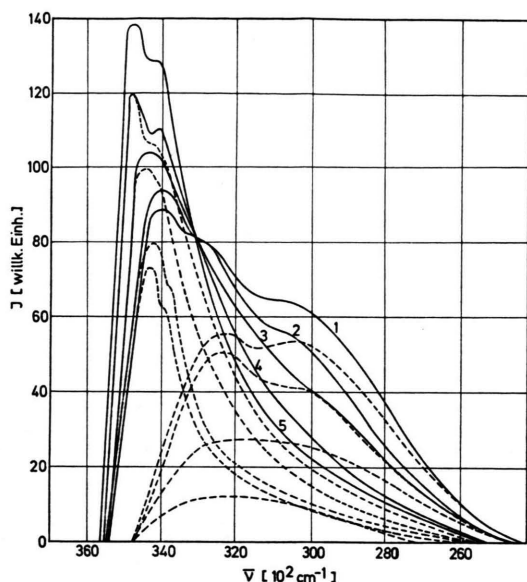


Abb. 5. Toluolspektrum; wie Abb. 4. 1: 9,45 mol/l; 2: 8 mol/l; 3: 6 mol/l; 4: 4 mol/l; 5: 2 mol/l.

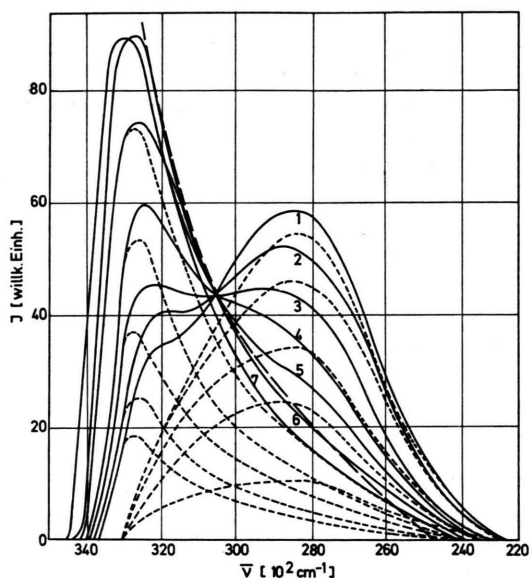


Abb. 6. Anisolspektrum; wie Abb. 4. 1: 9,2 mol/l, flüssig; 2: 8 mol/l; 3: 6 mol/l; 4: 4 mol/l; 5: 2 mol/l; 6: 1 mol/l; 7: 0,5 mol/l.

Da mit einer Selbstabsorption der Fluoreszenz im kurzwelligen monomeren Spektralbereich zu rechnen war, wurde die Schichtdickenabhängigkeit bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Abbildung 11 zeigt eine solche Messung am Anisol als Beispiel. Dabei wurden die Spektren auf die Intensi-

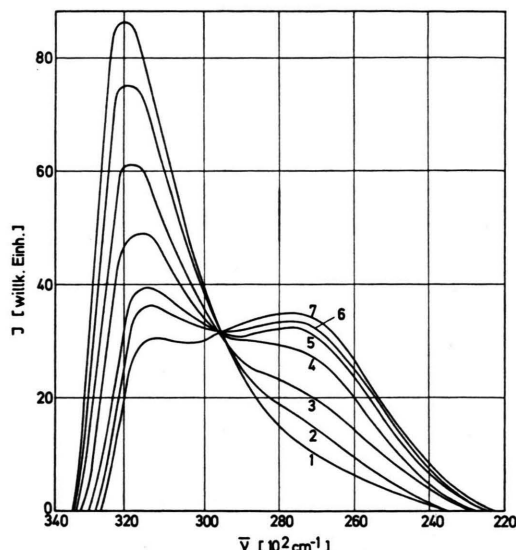


Abb. 7. p-Methylanisolspektrum; wie Abb. 4. 1: 0,3 mol/l; 2: 0,75 mol/l; 3: 1,5 mol/l; 4: 3 mol/l; 5: 5 mol/l; 6: 6,5 mol/l; 7: 7,9 mol/l, flüssig.

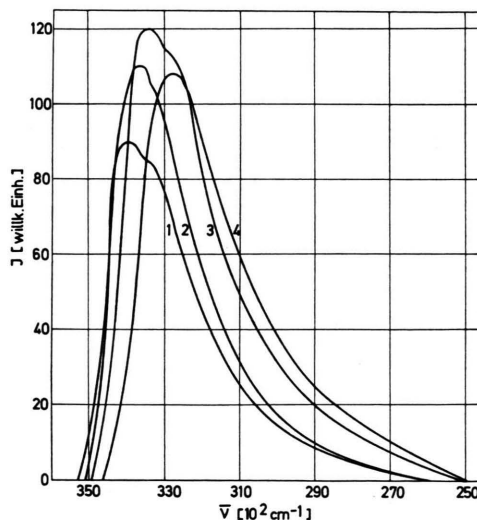


Abb. 8. p-Xylolspektrum; sonst wie Abb. 4. 1: 0,75 mol/l; 2: 1,5 mol/l; 3: 2,5 mol/l; 4: 8,1 mol/l, flüssig.

tät der isosbestischen Wellenlänge normiert, bei der mit einer Selbstabsorption nicht mehr zu rechnen ist.

Das Beispiel zeigt, daß durch Selbstabsorption eine übergroße Dimerenemission vorgetäuscht werden kann. Sicherlich ist die von HÖFER⁵ und CARTER⁶ am Benzol beobachtete, im Vergleich zur UV-Anregung scheinbar viel stärkere Dimerenemission bei Elektronenanregung zum Teil auf die Selbstabsorption zurückzuführen, da beide Autoren Schichtdicken von 10 mm benutzten.

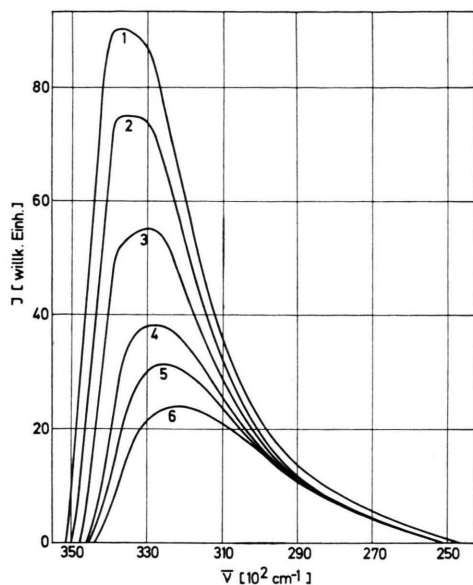


Abb. 9. Mesitylenspektrum; wie Abb. 4. 1: 0,75 mol/l; 2: 1,5 mol/l; 3: 3 mol/l; 4: 4,5 mol/l; 5: 6 mol/l; 6: 7,2 mol/l, flüssig.

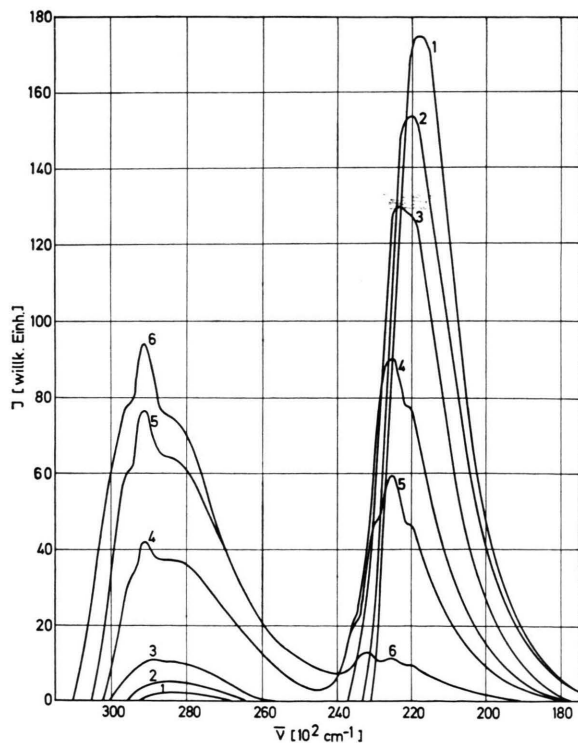


Abb. 10. α -Methylnaphthalinspektrum; wie Abb. 4. Lösungsmittel: Dekalin. 1: 7,6 mol/l, flüssig; 2: 6 mol/l; 3: 3 mol/l; 4: 1 mol/l; 5: 0,5 mol/l; 6: 0,1 mol/l.

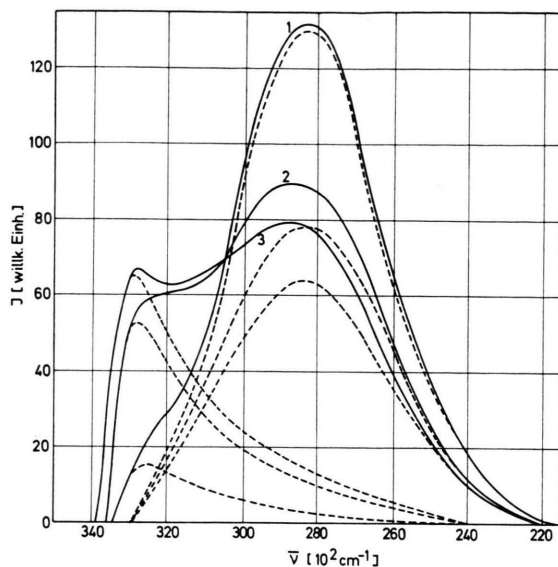


Abb. 11. Anisolspektrum für verschiedene Schichtdicken in Transmission bei Elektronenanregung; unkorrigiert; normiert auf $30\,500\text{ cm}^{-1}$; $c=9,2\text{ mol/l}$, flüssig; 1: 10 mm; 2: 3 mm; 3: 1 mm.

Es wurde nun versucht (siehe die Abb. 4–7), das Gesamtspektrum in die Monomeren- und Dimerenemission zu zerlegen. Dazu wurden folgende — nicht ganz zutreffende — Annahmen gemacht.

a) Das kurzwellige Ende des Excimerenspektrums dehnt sich nicht über das Maximum der Monomerenemission aus.

b) Das Spektrum niedrigster Konzentration ist auch bei der isosbestischen Wellenlänge noch ein reines Monomerenpektrum.

Unter diesen Annahmen ist die Abnahme der Intensität im Monomerenhauptmaximum ein Maß für die Abnahme der Monomerenintensität bei allen Wellenlängen. Man kann daher den Monomerenanteil des Spektrums bei längeren Wellen für jede Konzentration konstruieren. Die Differenz zum registrierten Spektrum gibt dann das Dimerenspektrum. In dieser Weise wurde die Trennung in den Abb. 4–7 und 11 vorgenommen. Planimetrisch wurde daraus (nach spektraler Empfindlichkeitskorrektur) I_D/I_M ermittelt, das proportional zur Konzentration c gehen sollte. Infolge der Selbstabsorption ist statt dessen eine Beziehung

$$I_D/I_M = k c e^{\alpha dc} \quad (7)$$

zu erwarten. Der Exponent α ist aus der Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit zu erhalten. Abbildung 12 zeigt diese Abhängigkeit am Beispiel des Anisol. Durch Extrapolation auf die Schicht-

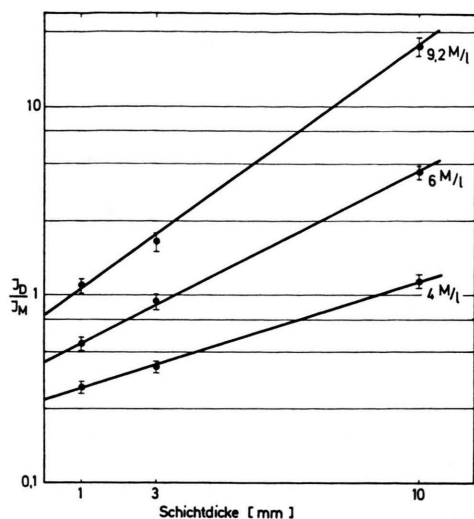


Abb. 12. I_D/I_M für Anisol in Abhängigkeit von der Schichtdicke für die Konzentrationen 4, 6 und 9,2 mol/l.

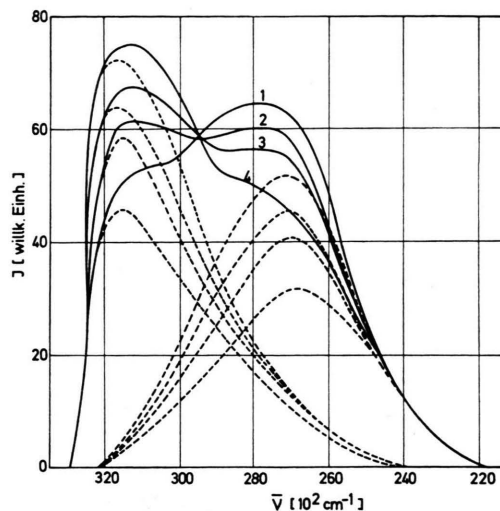


Abb. 14. Spektrum des p-Methylanisol für verschiedene Temperaturen; $c=6$ mol/l; $d=3$ mm; 1: 11 °C; 2: 23,5 °C; 3: 35 °C; 4: 44 °C.

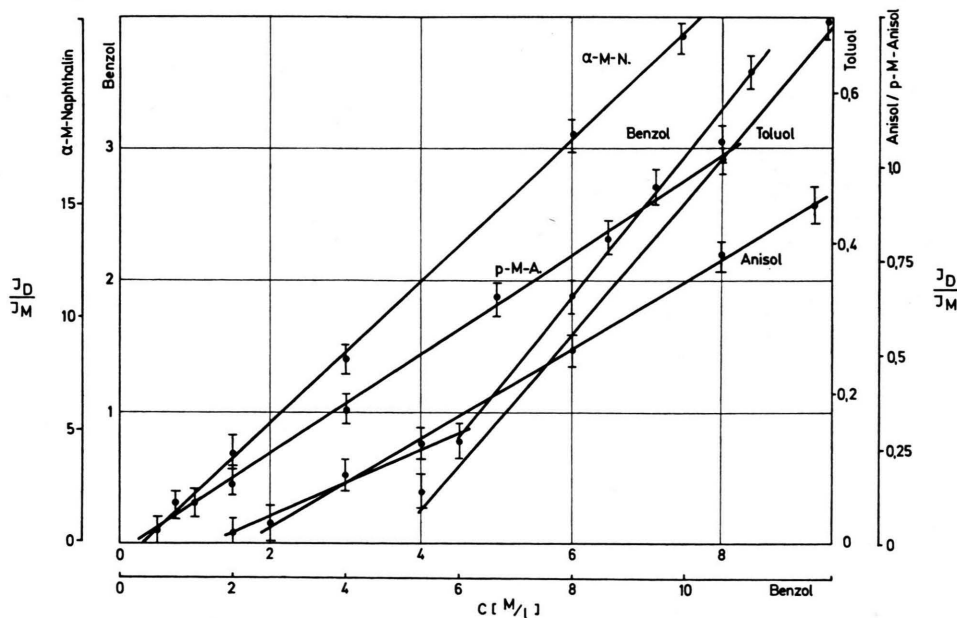


Abb. 13. I_D/I_M in Abhängigkeit von der Konzentration (mol/l) nach Empfindlichkeits- und Schichtdickenkorrektur.

dicke 0 ergibt sich das wahre I_D/I_M . Auf diese Weise korrigierte Werte von I_D/I_M in Abhängigkeit von der Konzentration zeigt die Abb. 13. Aus den Steigungen erhält man die K -Werte (Tab. 2).

Die Temperaturabhängigkeit der Spektren gibt am Beispiel des p-Methylanisol die Abb. 14 wieder. Hieraus erhält man die Temperaturabhängigkeit von

K . Nach BIRKS und Mitarbeitern⁸ sollte unter der Voraussetzung $k_2 \gg k_D$ die Konstante K proportional $\exp(B/kT)$ sein, wobei B die Bindungsenergie der Excimeren ist. Im untersuchten Temperaturbereich ergibt sich tatsächlich eine lineare Abhängigkeit von K und $\log(1/T)$. Die daraus erhaltenen Bindungsenergien sind in Tab. 3 aufgeführt.

	α (l/mol mm)	K (l/mol; bei 20°C)	K (l/mol; and. Autoren)
Benzol	0,014	0,57 (>6 mol/l) 0,12 (<6 mol/l)	0,121 ⁽⁸⁾
Toluol	0,021	0,118	0,055 ⁽⁸⁾
Anisol	0,037	0,12	—
p-Methyl- anisol	0,027	0,133	—
α -Methyl- naphthalin	0,037	3,3	0,8 ⁽¹⁸⁾

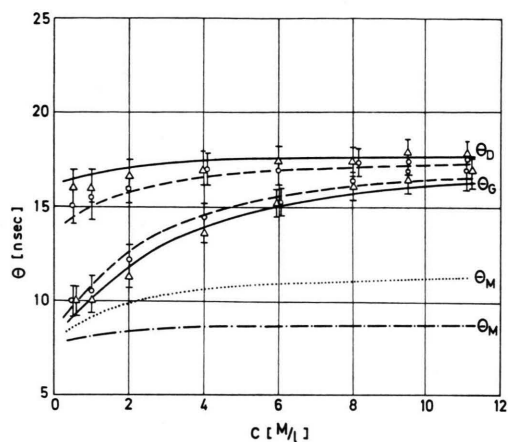
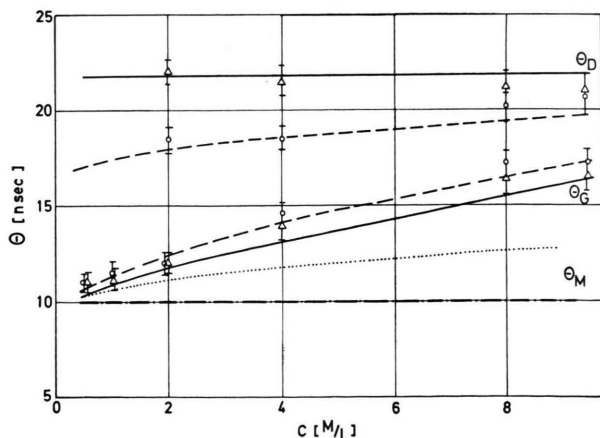
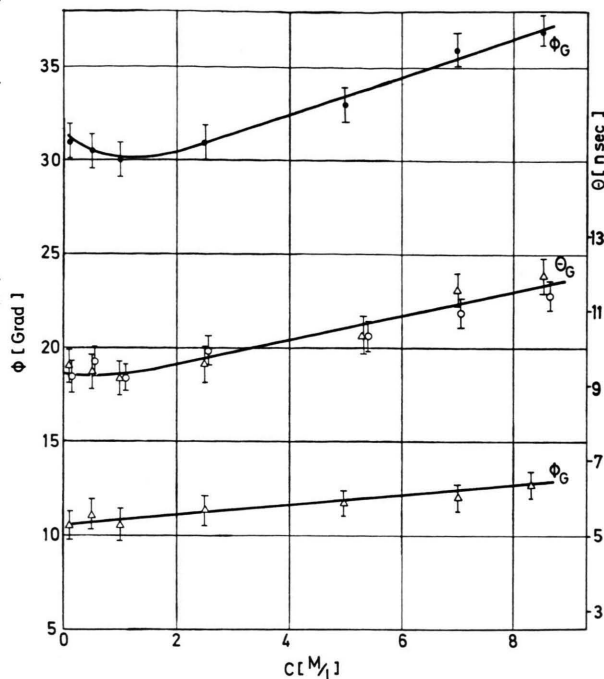
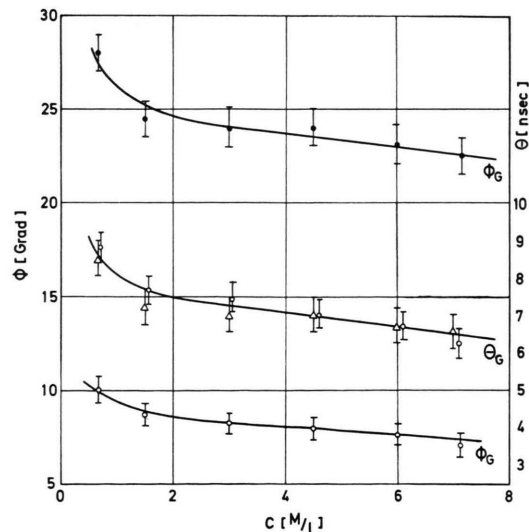
Tab. 2. Zusammenstellung der α -Werte und K -Werte aus den Spektren.Abb. 15. $\Theta = (1/\omega) \operatorname{tg} \Phi$ für Benzol in Abhängigkeit von der Konzentration (mol/l) in n-Heptan; $d=3$ mm; M: Monomerenfluoreszenz; D: Excimerenfluoreszenz; G: Gesamtfluoreszenz; \circ : 3,2 MHz; \triangle : 10 MHz; berechneter Verlauf der Monomerenfluoreszenz bei 3,2 MHz (— · — · —) und 10 MHz (·····).

Abb. 16. Toluol; wie Abb. 15.

b) Die Abklingzeiten

In den Abb. 15–21 ist der Verlauf der aus den Phasenwinkeln Φ_M , Φ_D , Φ_G mit $\Theta = 1/\omega \operatorname{tg} \Theta$ er-

Abb. 17. Phasenwinkel Φ und $\Theta = (1/\omega) \operatorname{tg} \Phi$ für p-Xylol; sonst wie Abb. 15.Abb. 18. Phasenwinkel und $\Theta = (1/\omega) \operatorname{tg} \Phi$ für Mesitylen; sonst wie Abb. 15.

rechneten Größen Θ_M , Θ_D , Θ_G in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergegeben. Es wurde je eine Kurve mit der Frequenz 3,2 und 10 MHz gemessen, wobei die Monomeren- bzw. die Excimerenfluoreszenz teils mit Interferenzfiltern, teils mit Kantenfiltern voneinander abgetrennt wurden. Die Güte der bei jeder Lösung benutzten Filterkombina-

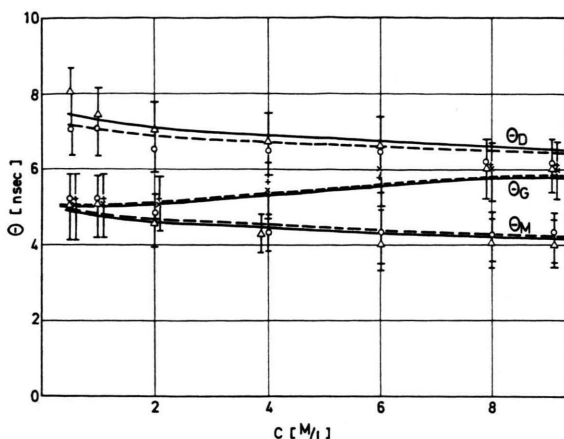


Abb. 19. Anisol; wie Abb. 15.

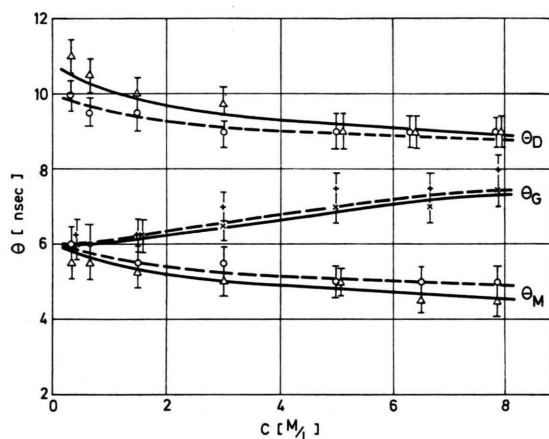
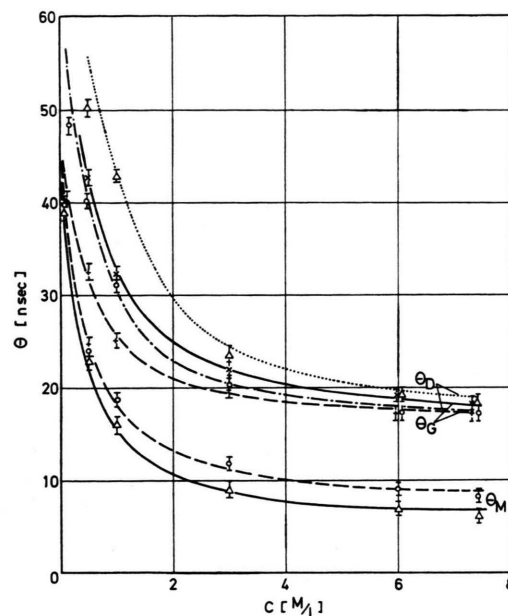


Abb. 20. p-Methylanisole; wie Abb. 15.

Abb. 21. α -Methylnaphthalin; wie Abb. 15;
Lösungsmittel: Dekalin.

tion wurde spektroskopisch überprüft. Bei Benzol und Toluol war eine einwandfreie Abtrennung der Monomerenfluoreszenz nicht möglich. Die in diesen beiden Fällen angedeuteten Θ_M -Kurven beruhen nicht auf gemessenen Werten, sondern entsprechen dem mutmaßlichen Verlauf in Analogie zu den gemessenen Kurven der übrigen Lösungen. Aus diesen Kurven bzw. den äquivalenten Kurven für die Phasenwinkel selbst kann man wie folgt weitere Informationen über die Geschwindigkeitskonstanten gewinnen.

Aus der Phasenwindeldifferenz $\Theta_M - \Theta_D$ ergibt sich $\arctg(\omega/Y)$, d. h. die Summe $k_2 + k_D$. Aus

Θ_M bei $c \rightarrow 0$ die Konstante k_M . Die weitere Auswertung erfolgte unter Zuhilfenahme einer Rechenmaschine. Durch Variation von k_1 , k_2 und k_D wurden die besten, den gemessenen Θ_M , Θ_D Werten angepaßten Kurven bestimmt. Das Verhältnis k_D/k_M erhält man unter Berücksichtigung der Absorption [nach Gl. (7)] aus (4).

Damit sind alle Parameter für die Kurve Θ_G nach (6c) festgelegt. Wie die Abb. 15–21 zeigen, geben die so aus Θ_M und Θ_D ermittelten Θ_G -Kurven die Meßpunkte innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen wieder. Das ist ein starkes Argument für die innere Konsistenz des den Rechnungen zugrunde liegenden Reaktionsmodells. Die so erhaltenen Parameter sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Diskussion

Es gibt eine Reihe von Arbeiten über die Fluoreszenz flüssiger excimerenbildender Substanzen bei UV-Anregung, von denen besonders Benzol und seine Methyl derivative gut untersucht sind^{8, 15–21}. In

¹⁵ T. V. IVANOVA, G. A. MOKEEVA u. B. YA. SVESHNIKOV, Opt. Spectry USSR **12**, 325 [1962].

¹⁶ B. K. SELINGER, Austr. J. Chem. **19**, 825 [1966].

¹⁷ N. MATAGA, M. TOMURA u. J. NISHIMURA, Mol. Phys. **9**, 367 [1965].

¹⁸ J. B. BIRKS u. J. B. ALADEKOMO, Proc. Roy. Soc. London **A 284**, 551 [1965].

¹⁹ P. K. LUDWIG u. C. D. AMATA, J. Chem. Phys. **49**, 326 [1968].

²⁰ J. YGUERABIDE, J. Chem. Phys. **49**, 1018 [1968].

²¹ J. KLEIN, Dissertation, Straßburg 1968.

	k_M 10^8 sec^{-1}	k_D 10^8 sec^{-1}	Y 10^8 sec^{-1}	k_2 10^8 sec^{-1}	k_1 10^8 l/mol sec	k_{TD}/k_{TM}	k_1/k_2 l/mol	B eV
Benzol	1,3	0,55	1,8	1,25	2,0	0,512	1,6	0,142
Toluol	1,0	0,45	1,6	1,15	0,5	0,375	0,44	0,116
Anisol	2,0	1,7	4,5	2,8	0,8	0,675	0,29	0,156
p-Methylanisol	1,65	1,2	2,65	1,4	1,2	0,285	0,85	0,196
α -Methylnaphthalin	0,2	0,65	1,2	0,55	1,0	3,6	1,8	0,055 *
p-Xylol	0,55							
Mesitylen	0,57							

Tab. 3. Zusammenstellung der gemessenen Systemkonstanten. * Durch Dimerenabsorption verfälscht.

	k_M 10^8 sec^{-1}	k_D 10^8 sec^{-2}	k_2 10^{10} sec^{-1}	k_1 10^9 l/mol sec	k_1/k_2 l/mol	k_{TD}/k_{TM}	B eV
Benzol	0,42 (4) 0,313 (5)	0,83 (4) 0,37 (5)	2,2 (4) 50 (6)	5 (4) 10^2 (6)	0,023 (4) 0,18 (6) 0,55 (5)	0,52 (4)	0,22 (4)
Toluol	0,42 (4) 0,26 (5)	0,63 (4) 0,32 (5)	3,1 (4) 10^2 (6)	5 (4) 10^2 (6)	0,016 (4) 0,09 (6) 0,3 (5)	0,33 (4)	0,17 (4)
p-Xylol	0,38 (4) 0,29 (5)	0,72 (4) 0,38 (5)	7,0 (4) 10^2 (6)	5 (4) 10^2 (6)	0,007 (4) 0,2 (5) 0,075 (6)		0,11 (4)
Mesitylen	0,37 (4) 0,25 (5)	0,53 (5)	10^2 (6)	10^2 (6)	0,1 (5) 0,075 (6)		0,12 (4)
α -M.naphthalin	0,13 (3)						0,3 (7)
Anisol	1,2 (1)						
p-M.anisol	0,8 (2) 1,1 (1)						

Tab. 4. Zusammenstellung der Systemkonstanten bei UV-Anregung nach anderen Autoren. Die Zahlen in Klammern geben die Autoren an: (1) =²¹; (2) =²²; (3) =¹⁷; (4) =₃ teilweise nach ¹⁵; (5) =¹¹; (6) =²⁰; (7) =¹⁸.

Tab. 4 sind die daraus gewonnenen Daten von den Substanzen, die auch in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, zusammengestellt.

Sowohl nach den Messungen der übrigen Autoren bei UV-Anregung, wie nach den vorliegenden bei Elektronenstrahlanregung nimmt die Excimerenbildung in der Reihenfolge Benzol, Toluol, p-Xylol, Mesitylen ab. Das drückt sich in den Spektren und im Verhältnis der Reaktionsparameter k_1/k_2 aus. Bei p-Xylol und Mesitylen ist die Excimerenbildung spektroskopisch nicht mehr deutlich erkennbar. Diese beiden Substanzen ließen wir daher bei der Auswertung außer Betracht.

Die von uns aufgenommenen Spektren von Benzol und Toluol bei Elektronenstrahlanregung weichen von den in der Literatur wiedergegebenen Spektren bei UV-Anregung durch eine Strukturierung der Excimerenbande und durch einen längerwelligen Ausläufer ab. Die Ursache ist noch unklar.

Das α -Methylnaphthalin nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als nach eigenen Absorptions-

messungen bei dieser Substanz bei Konzentrationen oberhalb 10^{-2} mol/l eine strukturlose Absorptionsbande im Bereich $30\,500 \text{ cm}^{-1}$ — $25\,500 \text{ cm}^{-1}$ auftritt, die als Dimerenabsorption anzusprechen ist. Sie verfälscht das Dimerenemissionsspektrum durch Eigenabsorption. Für diese Substanz wäre das zur Auswertung benutzte Reaktionsschema zu erweitern, um die Assoziation im Grundzustand zu berücksichtigen. Das ist bei der Auswertung nicht geschehen.

Die vorliegenden Abklingzeitmeßergebnisse mit Elektronenstrahlanregung differieren zu den Messungen mit UV-Anregung insofern, als nicht nur eine, sondern eindeutig zwei Abklingkonstanten beobachtet werden. Ein Vergleich der Tabellen 3 und 4 deckt erhebliche Diskrepanzen in den Geschwindigkeitskonstanten der vorliegenden Messungen und denen anderer Autoren bei UV-Anregung auf, vor allem bei den Konstanten k_1 und k_2 .

Eine Erklärung für diese großen Unterschiede in den Resultaten bei verschiedener Anregungsart läßt sich nach zwei Richtungen hin versuchen.

²² A. WEINREB, J. Chem. Phys. **35**, 91 [1961].

a) Es lassen sich physikalische Gründe dafür anführen, daß der Interpretation wegen des unterschiedlichen Anregungsmechanismus nicht das gleiche kinetische Schema zugrunde gelegt werden darf. Dann wären die vorliegenden Messungen falsch interpretiert.

Läßt sich dieser Einwand auch nicht ohne weiteres völlig entkräften, so spricht die Tatsache, daß eine in sich konsistente Interpretation auf dieser Basis gelingt und zu physikalisch sinnvollen Resultaten führt sehr gegen diesen Einwand. Die von uns erhaltenen erheblich kleineren k_2 -Werte, die die Zerfallgeschwindigkeit der Excimeren in ein angeregtes und ein unangeregtes monomeres Molekül angeben, erscheinen uns in Verbindung mit den angegebenen Bindungsenergien physikalisch viel plausibler als die sehr hohen in Tab. 4 stehenden k_2 -Werte. Nach üblichen Vorstellungen setzt sich das k_2 aus einem Frequenzfaktor s und dem durch die Bindungsenergie B bestimmten Boltzmann-Faktor $\exp(-B/kT)$ zusammen. Bei einer Bindungsenergie der Größenordnung 0,2 eV ist dann bei Zimmertemperatur ein Wert $k_2 = 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ nur erreichbar mit einem unverständlich hohen Frequenzfaktor $s = 10^{16} \text{ sec}^{-1}$, während die hier gemessenen k_2 -Werte einen wesentlich vernünftigeren Frequenzfaktor $s = 10^{12} - 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ ergeben. Auch dies spricht sehr zugunsten der vorliegenden Interpretation.

b) Die übrigen Autoren gehen von einer nicht genügend begründeten Annahme aus, deren Unzulässigkeit das Meßverfahren nicht aufdecken konnte. Bei einem Teil der Autoren wie KLEIN²¹, LUDWIG¹⁹ und YGUERABIDE²⁰ spielt die Beobachtung, daß bei Impulsanregung sowohl für die Monomeren-, wie auch für die Excimeren- und Gesamtfluoreszenz nur ein einfach exponentielles Abklingen mit dem gleichen Wert beobachtet wurde, eine wesentliche Rolle in der Interpretation. Sie folgern daraus, daß in Gl. (3) $\lambda_2 \gg \lambda_1$ ist.

Diese Ungleichung ergibt sich, wenn man annimmt, daß $k_1[M] \gg k_M$ und $k_2 \gg k_D$ ist. Physikalisch bedeutet das, daß sich das Gleichgewicht zwischen Monomeren und Dimeren schnell im Vergleich zur Lebensdauer in den angeregten Zuständen einstellt und eine gemeinsame mittlere Abklingdauer von Monomeren- und Dimerenfluoreszenz beobachtet wird. In die ganzen Messungen geht bei dieser Voraussetzung nur das Verhältnis k_1/k_2 ein. Eine Information über k_1 und k_2 einzeln kann aus den Messungen nicht gewonnen werden.

Hier stützen sich die Autoren dann auf eine theoretisch begründete Annahme über den Wert von k_1 . Die Assoziation von M^* und M zum Excimeren MM^* wird im Bereich kleiner Konzentrationen als diffusionsbestimmte Reaktion betrachtet, für die nach SMOLUCHOWSKI²³ und BOWEN²⁴ k_1 durch

$$k_1 = 8RTp/(3000\eta)$$

errechnet werden kann. η ist die Lösungsmittelviskosität, p eine Reaktionswahrscheinlichkeit, für die ein Wert der Größenordnung 1 angenommen wird. Für Benzol errechnet so z. B. BIRKS⁸ mit $p = 0,5$, $k_1 = 5 \cdot 10^9 \text{ l/mol sec}$. Für unverdünnte Lösungen, in denen jedes M^* von M umgeben ist, macht KLEIN²¹ die Zahl der Zusammenstöße mit Nachbarmolekülen für die Assoziationsgeschwindigkeit verantwortlich und errechnet so Werte der Größenordnung $k_1 \approx 10^{11} \text{ l/mol sec}$. Mit den aus den Messungen erhaltenen Verhältnissen k_1/k_2 in Tab. 4 kommt man dann auf entsprechend große Werte für k_2 .

Für die obigen Annahmen über k_1 spricht scheinbar die Beobachtung nur einer Abklingkonstanten. Gegen die Annahme sprechen die unter a) angeführten Argumente gegen die hohen k_2 -Werte.

Eine kritische Betrachtung der Meßmethode bei Anregung mit UV-Impulsen von 1–2 nsec Dauer führt zu dem Verdacht, daß vielleicht das Auflösungsvermögen nicht ausreicht, um die größere der beiden Konstanten λ_1 , λ_2 zu erfassen, selbst dann nicht, wenn man von den von uns gemessenen viel kleineren Werten für k_1 und k_2 ausgeht. Diese liefern zusammen mit den anderen Konstanten in Tab. 3 für die größere der beiden Zeitkonstanten λ_2 Werte, die bei Konzentrationen $> 1 \text{ mol/l}$ alle über $2,5 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$, teilweise beträchtlich höher liegen; sie nähern sich oder liegen teilweise oberhalb der Zeitkonstanten des anregenden Blitzes. Unter diesen Umständen können sie in den gemessenen Abklingkurven für die Monomeren- oder Gesamtfluoreszenz $i(t)_M$ bzw. $I(t)_G$ nach Gl. (4a), (4c) nur erkannt werden, wenn die Konstanten A , B in Gl. (4a), (4c) der Bedingung $A \gg 1$, $B \gg 1$ genügen. Das ist aber mit den Meßwerten der Tab. 3 nicht der Fall.

Auch im Abklingverlauf der Dimerenfluoreszenz nach Gl. (4b) dürfte die zu erwartende Verschiebung des Maximums gegenüber dem Blitzmaximum, die nach BIRKS⁷ durch

$$t = [\ln(\lambda_2/\lambda_1)]/(\lambda_2 - \lambda_1)$$

²³ M. SMOLUCHOWSKI, Z. Phys. Chem. **92**, 192 [1917].

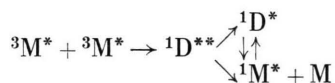
²⁴ E. J. BOWEN, Trans. Faraday Soc. **50**, 97 [1954].

gegeben ist, in den zur Diskussion stehenden Beispielen unterhalb der Meßgrenze liegen.

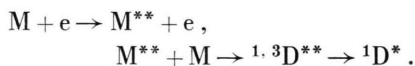
Diese Überlegungen lassen erkennen, daß das Phasenfluorometer in diesem kritischen Gebiet der Anregung mit Lichtimpulsen zur Zeit noch überlegen ist und umfassendere Informationen zu liefern vermag, wie die vorliegenden Messungen zeigen.

Es ist demnach möglich, daß kein wirklicher Widerspruch zwischen den Meßergebnissen bei Lichtimpulsanregung und bei modulierter Elektronenstrahlanregung in dieser Arbeit vorliegt, sondern daß die von den anderen Autoren gegebene Interpretation den nach der hier benutzten Methode erhalten umfassendere Daten nicht Rechnung zu tragen vermag. Andererseits kann natürlich nicht mit Sicherheit von der Möglichkeit der hier gegebenen Interpretation auf die Richtigkeit des ihm zugrunde liegenden Reaktionsschemas geschlossen werden.

Es sind bei Anregung mit Elektronen noch andere Prozesse als die im Reaktionsschema angesetzt zu erwarten, die zu Excimerenbildung führen können. So diskutiert BIRKS²⁵ eine zu verzögerter Fluoreszenz führende Triplett-Triplett-Anihilation über angeregte Dimerenzustände

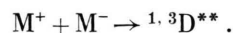


und in einer anderen Arbeit²⁶ die Bildung von Excimeren über höher angeregte Monomierzustände

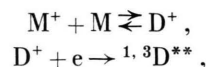


CHANDROSS u. a.²⁷ beobachtete die Bildung von Excimeren aus Ionen bei der Elektrolyse organi-

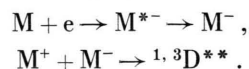
scher Flüssigkeiten



BADGER und BROCKLEHURST²⁸ nehmen die Bildung von Excimeren bei der Rekombination von ionisierten Dimeren mit einem Elektron an nach der Reaktion



und von CARTER u. a.⁶ wurden als Hauptprozesse bei ionisierender Anregung die Reaktionen



postuliert.

In Verbindung mit den bisher angenommenen hohen Werten von k_1 und k_2 , wie sie in Tab. 4 stehen, würde man auch bei Hinzunahme dieser Reaktionen ein gleiches Abklingen von Monomer-, Excimeren- und Gesamtfluoreszenz erwarten entgegen den Messungen in dieser Arbeit. Man wird auf diesem Wege daher die Widersprüche in den Resultaten nicht klären können.

Diese Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Universität Gießen ausgeführt. Dem Institutsleiter, meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. W. HANLE danke ich für sein stets förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. A. SCHMILLEN für seine wertvollen Hinweise und ausdauernde Diskussionsbereitschaft. Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, der ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

²⁵ J. B. BIRKS, J. Chem. Phys. **67**, 2199 [1963].

²⁶ J. B. BIRKS, J. C. CONTE u. G. WALKER, Proc. Phys. Soc. London **92**, 934 [1968].

²⁷ E. A. CHANDROSS, J. W. LONGWORTH u. R. E. VISCO, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3295 [1965].

²⁸ B. BADGER u. B. BROCKLEHURST, Nature **219**, 263 [1968].