

the solid state given by ELLIOTT<sup>12</sup>. With increasing tin content the first coordination spheres of the tin atoms are continuously filled up by tin atoms. At a tin concentration of about 15 to 20 At.-% coordination spheres are formed which mainly consist of tin atoms and are of spherical shape with a diameter of approximately three atomic diameters (9–10 Å). The small angle scattering caused by these particles does not change within the measuring time of two hours. From these considerations it can be concluded that the particles, whose existence was proved by the present work for the first time, form the so called short range segregation regions which extend upon one coordination sphere in the melt.

The constitution diagram of the simple eutectic system Al–Sn (HANSEN and ANDERKO<sup>6</sup>) doesn't show any immiscibility gap in the liquid region, so that the two kinds of atoms ought to be miscible at each concentration. Therefore the melts in the region

above the liquidus until now were regarded to be homogeneous. From § 4.4, however, results that the alloys investigated show a "microheterogeneous" structure at least up to 100 °C above the liquidus. This experimental fact is confirmed by the extremely flat run of the liquidus with its pronounced point of inflection. Furthermore this tendency is expressed in the positive values of the heat of mixing with a maximum of  $\Delta H = 970$  cal/g·atom (WITTIG and KEIL<sup>13</sup>). Also the isotherms of thermodynamic activity of aluminum and tin in molten Al–Sn alloys at 727 °C show a positive deviation from Raoult's law (OELSEN et al.<sup>14</sup>). This fact also shows the strong segregation tendency in Al–Sn melts.

Finally, the paper of BUBLIK and BUNTAR<sup>15</sup> should be mentioned, which indirectly derived from electron diffraction experiments a tendency for segregation into regions enriched with the atoms of one component in Al–Sn melts.

<sup>12</sup> R. P. ELLIOTT, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, McGraw-Hill, New York 1965.

<sup>13</sup> F. E. WITTIG and G. KEIL, Z. Metallkde. **54**, 576 [1964].

<sup>14</sup> W. OELSEN, P. ZÜHLKE, and O. OELSEN, Arch. Eisenhüttenwesen **29**, 799 [1958].

<sup>15</sup> A. J. BUBLIK and A. G. BUNTAR, Fiz. Met. i Metalloved. **6**, 692 [1958].

## Intramolekulare Excimer: Die Kinetik ihrer Bildung und Desaktivierung

WALTER KLÖPFFER und WOLFGANG LIPTAY

Battelle-Institut e. V., Frankfurt (Main) und Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1091–1096 [1970]; eingegangen am 6. Mai 1970)

A set of kinetic equations has been developed which allows to calculate the rate parameters of intramolecular excimer formation, dissociation and of radiative and non-radiative desactivation processes. Experimental data necessary for evaluating the equations are monomer lifetime and relative fluorescence intensities of monomer and excimer fluorescence in solution with and without added quenching substance.

Spectroscopical data of biscarbazolyl propane, diphenyl propane and derivatives are used in order to calculate the rate constants. It is shown that the stronger excimer fluorescence of diphenyl propane, as compared with biscarbazolyl propane, is due to the high rate constant of excimer formation in the former substance.

### 1. Einleitung

Intramolekulare Excimerfluoreszenz wurde erstmals von HIRAYAMA<sup>1</sup> in den Fluoreszenzspektren des 1,3-Diphenylpropane und einiger seiner Derivate mit Sicherheit nachgewiesen. Bereits früher hatten YANARI, BOVEY und LUMRY<sup>2</sup> vermutet, die

anomale Fluoreszenz von Polystyrol könne auf Excimerbildung beruhen. Seither wurde diese Fluoreszenz, die im Gegensatz zur gewöhnlichen Excimerfluoreszenz von der Konzentration der Lösung unabhängig ist, an mehreren monomeren und polymeren Verbindungen beobachtet<sup>3–6</sup>.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Fluo-

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. KLÖPFFER, Battelle-Institut e. V., Hauptabteilung Chemie, D-6000 Frankfurt (Main), Postfach 900 160.

<sup>1</sup> FUMIO HIRAYAMA, J. Chem. Phys. **42**, 3163 [1965].

<sup>2</sup> S. S. YANARI, F. A. BOVEY u. R. LUMRY, Nature London **200**, 242 [1963].

<sup>3</sup> M. T. VALA JR., J. HAEBIG u. S. A. RICE, J. Chem. Phys. **43**, 886 [1965].

<sup>4</sup> J. W. LONGWORTH u. F. A. BOVEY, Biopolymers **4**, 1115 [1966].

<sup>5</sup> J. W. LONGWORTH, Biopolymers **4**, 1131 [1966].



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.

Nr.	Substanz	Lösungs- mittel <sup>a</sup>	$\tau_V$ ns	$\eta_V$	$\eta_L$ (L=Luft)	$\eta_L$ (L=O <sub>2</sub> )	$\left(\frac{I_M}{I_E}\right)_V$	$\left(\frac{I_M}{I_E}\right)_L$ (L=Luft)	$\left(\frac{I_M}{I_E}\right)_L$ (L=O <sub>2</sub> )	$\left(\frac{I_0}{I_E}\right)_V$	$\left(\frac{I_0}{I_E}\right)_L$ (L=Luft)	$\left(\frac{I_0}{I_E}\right)_L$ (L=O <sub>2</sub> )
1	Bis (N-carbazolyl-) propan (BCP)	C	16,1 <sup>b</sup>	0,38 ± 0,04	0,20 ± 0,01		3,73 ± 0,22	7,25 ± 0,87		8,06 ± 0,48	15,4 ± 1,8	
2		M	9,3 <sup>c</sup>	0,22 ± 0,02	0,11 ± 0,01		2,52 ± 0,15	4,80 ± 0,58		6,95 ± 0,42	11,5 ± 1,4	
3		B	10,6 <sup>c</sup>	0,25 ± 0,03	0,15 ± 0,02		5,38 ± 0,32	11,0 ± 1,3		9,35 ± 0,56	17,5 ± 2,1	
4	1,3-Diphenylpropan	C					0,408	0,816	2,04	10,2	10,2	10,2
5	1,3-Diphenyl-2-methylpropan	C					0,469	0,943	2,35	10,0	10,0	10,0
6	1,3-Diphenyl-2-äthylpropan	C	31,0 <sup>d</sup>	0,18 <sup>d</sup>	0,071	0,018	0,330	0,578	1,32	8,47	8,47	8,47
7	1,3-Diphenyl-1-methylpropan	C					0,551	1,28	2,82	10,2	13,6	10,2
8	1,3-Diphenyl-1,1-dimethylpropan	C					0,226	0,452	1,13	11,9	11,9	11,9

$\tau_V$  = Fluoreszenzabklingdauer des Monomermoleküls R'-A ohne Lö-  
scher und ohne Excimerbildung.

$\eta_V$ ,  $\eta_L$  = Quantenausbeute des Monomermoleküls R'-A ohne bzw. mit  
Löcher.

$I_M/I_E$  = Intensitätsverhältnis der Monomer- zur Excimerkomponente der  
Fluoreszenz des Doppelmoleküls A-R-A.

$I_0/I_E$  = Intensitätsverhältnis der Monomerfluoreszenz ohne Excimerbil-  
dung (NIPCA bzw. Äthylbenzol) zur Excimerfluoreszenz des  
Doppelmoleküls.

<sup>a</sup> C = Cyclohexan, M = Methanol, B = Benzol;

<sup>b</sup> Lebensdauer des Carbazols in C nach BERLMAN <sup>10</sup>.

<sup>c</sup> Berechnet aus <sup>b</sup> unter der Annahme, daß  $n_e$  vom Lösungsmittel unabhän-  
gig ist.

<sup>d</sup> Lebensdauer und Quantenausbeute des Äthylbenzols in C nach BERLMAN <sup>10</sup>.

Tab. 1. Meßdaten an Biscarbazolylpropan und Diphenylpropan und Derivaten.

Nr. *	$(n_l)_V \cdot 10^{-8}$ (s <sup>-1</sup> )	$(n_l)_L \cdot 10^{-8}$ (s <sup>-1</sup> )	$n_a \cdot 10^{-8}$ (s <sup>-1</sup> )	$(n_l')_V$ $n_e'$	$(n_l')_L$ $n_e'$	$\frac{n_d}{n_e'}$	$n_e'(a/a') \cdot 10^{-6}$ (s <sup>-1</sup> )	$(n_l')_L(a/a') \cdot 10^{-8}$ (s <sup>-1</sup> )	$n_d(a/a') \cdot 10^{-8}$ (s <sup>-1</sup> )	$\frac{n_a}{n_d(a/a')}$	$(n_l')_V(a/a') \cdot 10^{-8}$	
1	0,38 ± 0,04	0,94 ± 0,19	2,0 ± 1,2	10 ± 2	40 ± 14	20 ± 19	1,9 ± 1,1	0,8 ± 0,5	(0,4)	(5)	0,20 ± 0,1	L=Luft
2	0,84 ± 0,17	1,9 ± 0,4	4,2 ± 2,7	19 ± 3	60 ± 20	25 ± 29	2,6 ± 1,6	1,6 ± 1,1	(0,7)	(6)	0,50 ± 0,3	
3	0,71 ± 0,19	1,3 ± 0,3	1,2 ± 1,2	15 ± 4	43 ± 23	11 ± 29	2,3 ± 2,2	1 ± 1	(0,2)	(5)	0,32 ± 0,3	
4			11	53	130	23	0,63	0,83	0,15	74	0,34	
5			9,1	52	130	21	0,66	0,84	0,14	66	0,34	
6	0,26	0,76	15	44	110	42	0,75	0,83	0,32	48	0,33	
7			9,6	53	170	37	0,41	0,71	0,15	63	0,21	
8			25	64	160	31	0,51	0,82	0,16	150	0,33	
4			14		450	45	0,73	3,2	0,33	43	0,39	L=Sauerstoff
5			11		420	40	0,78	3,3	0,31	37	0,40	
6	0,26	3,2	21		400	72	0,82	3,3	0,59	35	0,36	
7			14		440	77	0,74	3,3	0,57	24	0,39	
8			34		600	69	0,54	3,2	0,37	92	0,35	

Tab. 2. Berechnete Geschwindigkeitskonstanten für Biscarbazolylpropan, Diphenylpropan und Derivate (\* vgl. Tab. 1).

reszenz des Polyvinylcarbazols<sup>6; 7</sup> wurde als monomere Vergleichssubstanz für zwei benachbarte Seitengruppen 1,3-Bis(N-carbazolyl)-propan (BCP) untersucht<sup>8</sup>, wobei in mehreren Lösungsmitteln eine konzentrationsunabhängige Excimerbande festgestellt wurde. Die von Hirayama aufgestellte Regel, daß nur solche Diphenylalkane intramolekulare Excimerfluoreszenz zeigen, in denen die Substituenten durch drei C-Atome voneinander getrennt sind, konnte auch für die Carbazolderivate bestätigt werden, da 1,4-Bis(N-carbazolyl-)butan in verdünnter Lösung keine Excimerfluoreszenz zeigt<sup>8</sup> und die Quantenausbeute seiner Monomerfluoreszenz mit der des N-Isopropylcarbazols (NIPCA) identisch ist. Im BCP hingegen ist die Monomerquantenausbeute gegenüber der Vergleichssubstanz NIPCA wesentlich erniedrigt, da ein Teil der absorbierten Energie zur Excimerbildung verwendet wird, die somit einen wirksamen Desaktivierungsprozeß darstellt. Auch dieser Befund steht in Einklang mit Hirayamas Resultaten.

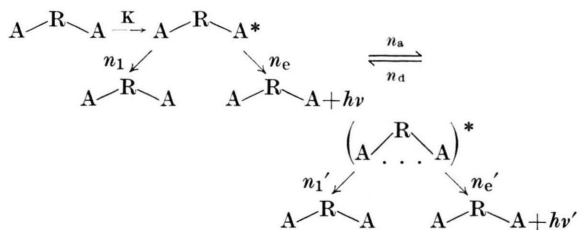
Einen wesentlichen Punkt der spektroskopischen Arbeit über BCP<sup>8</sup> bildete das Studium der Fluoreszenzlöschung durch den Sauerstoff der Luft. Die dabei erzielten Resultate sind mit dem einfachen kinetischen Schema der Excimerfluoreszenz unter Vernachlässigung der Dissoziation („Kinetics I“<sup>4</sup>) nicht zu erklären.

Im folgenden wird eine Kinetik der intramolekularen Excimerfluoreszenz entwickelt, die die Dissoziation der Excimere in angeregte Monomere berücksichtigt und mit deren Hilfe die Lösversuche auswertbar sind. Es wird gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante der Excimerbildung mittels einfacher Fluoreszenzlöschexperimente bestimmt werden kann, wenn die Quantenausbeute und Lebensdauer der Monomerfluoreszenz bekannt ist. Mit einer zusätzlichen Annahme können auch die Geschwindigkeitskonstanten der Excimerdissoziation sowie der strahlenden und der strahlungslosen Excimerdesaktivierung zumindest näherungsweise bestimmt werden.

## 2. Kinetik der intramolekularen Excimer- und Monomerfluoreszenz von Doppelmolekülen

Das Reaktionsschema, das wir im folgenden benutzen, entspricht dem von FÖRSTER und KASPER<sup>9</sup>

für intramolekulare Excimerbildung angegebenen, wobei die Geschwindigkeitskonstante der Assoziation ( $n_a$ ) im intramolekularen Fall naturgemäß 1. Ordnung ist.



A-R-A ist ein zur intramolekularen Excimerbildung fähiges Molekül im Grundzustand, z. B. BCP,

$A-R-A^*$  ist das Molekül mit einer angeregten Gruppe,

$$\left( \begin{array}{c} \diagup \text{R} \diagdown \\ \text{A} \dots \text{A} \end{array} \right)^* \quad \text{das intramolekulare Excimer,}$$

$K$  ist die Geschwindigkeitskonstante der optischen Anregung,

$n_i$  bzw.  $n_i'$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Reaktion  $i$ .

Die kinetischen Reaktionsgleichungen lauten mit  $c_2$ , der Konzentration von  $A-R-A^*$ , und  $c_3$ , der Konzentration von  $\left(\begin{smallmatrix} & R & \\ A & \cdots & A \end{smallmatrix}\right)^*$ :

$$dc_2/dt = K - (n_e + n_l + n_a) c_2 + n_d c_3, \quad (1)$$

$$dc_3/dt = n_a c_2 - (n_e' + n_l' + n_d) c_3. \quad (2)$$

Im stationären Zustand ist

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{dc_3}{dt} = 0. \quad (3)$$

Damit ergibt sich für die stationäre Konzentration an angeregten Monomierzuständen und Excimeren

$$(c_2)_{\text{stat}} = \frac{K(n_e' + n_l' + n_d)}{(n_e' + n_l' + n_d)(n_e + n_l) + (n_e' + n_l') n_a}, \quad (4)$$

$$(c_3)_{\text{stat}} = \frac{K n_a}{(n_e' + n_l' + n_d)(n_e + n_l) + (n_e' + n_l') n_a}. \quad (5)$$

Die Intensität (Photonen/Zeiteinheit) der Monomerfluoreszenz einer Lösung der Moleküle A – R – A ist

$$I_M = (c_2)_{\text{stat}} k n_e. \quad (6)$$

Wird angenommen, daß die Geschwindigkeitskonstanten  $n_e$  und  $n_l$  im Molekül  $A-R-A^*$  die gleichen sind wie die im analogen Einzelmolekül,  $R'-A^*$  (z. B. Isopropylcarbazol), dann ist die Intensität der

<sup>6</sup> W. KLÖPFFER, J. Chem. **50**, 2337 [1969].

<sup>7</sup> W. KLÖPPFER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73**, 864 [1969].

<sup>8</sup> W. KLÖPFFER, Chem. Phys. Letters **4**, 193 [1969].

<sup>9</sup> TH. FÖRSTER U. K. KASPER, Z. Elektrochem. **59**, 976 [1955].

Monomerfluoreszenz einer Lösung von Molekülen  $R' - A$  unter den gleichen Bedingungen (Intensität des Erregerlichts, Geometrie und Einstellung der Meßanordnung, Konzentration und Extinktion) wie in Gl. (6)

$$I_0 = (c_{02})_{\text{stat}} k n_e, \quad (7)$$

wobei  $(c_{02})_{\text{stat}}$  aus Gl. (4) mit  $n_a = 0$  folgt.

Die Intensität der Excimerfluoreszenz der Moleküle  $A - R - A$  wird unter den gleichen Bedingungen wie in Gl. (6) und Gl. (7)

$$I_E = (c_3)_{\text{stat}} k n_e'. \quad (8)$$

Nach den Gln. (4) bis (8) ergeben sich die Intensitätsverhältnisse

$$\frac{I_0}{I_M} = 1 + \frac{(n_e' + n_l') n_a}{(n_e' + n_l' + n_d)(n_e + n_l)}, \quad (9)$$

$$\frac{I_0}{I_E} = \frac{[(n_e' + n_l' + n_d)(n_e + n_l) + (n_e' + n_l') n_a] n_e}{(n_e + n_l) n_e' n_a}, \quad (10)$$

$$\frac{I_M}{I_E} = \frac{(n_e' + n_l + n_d) n_e}{n_e' n_a}. \quad (11)$$

Zur Auswertung dieser Beziehungen stehen folgende Meßergebnisse zur Verfügung:

a) Die Lebensdauer des angeregten Monomermoleküls  $R' - A$  ohne zugesetzten Löscher

$$\tau_V = (n_e + n_l)^{-1}. \quad (12)$$

b) Die Quantenausbeute des Monomermoleküls  $R' - A$  ohne Löscher ( $\eta_V$ ) und mit Löscher ( $\eta_L$ ) (z. B. beim Zusatz von  $O_2$ )

$$\eta_V = \left( \frac{n_e}{n_e + n_l} \right)_V, \quad (13)$$

$$\eta_L = \left( \frac{n_e}{n_e + n_l} \right)_L. \quad (14)$$

c) Die Fluoreszenzintensitätsverhältnisse  $(I_M/I_E)_V$ ,  $(I_0/I_E)_V$  unter Ausschluß von Sauerstoff und  $(I_M/I_E)_L$ ,  $(I_0/I_E)_L$  bei Gegenwart von Sauerstoff.

Im folgenden wird angenommen, daß der zugesetzte Löscher (z. B.  $O_2$ ) nur auf die Geschwindigkeitskonstanten  $n_l$  und  $n_l'$  Einfluß hat.

Die Konstanten der strahlungslosen Desaktivierung werden mit  $(n_l)_V$  und  $(n_l')_V$  gekennzeichnet, wenn es um Systeme ohne zusätzlichen Löscher geht, und mit  $(n_l)_L$  und  $(n_l')_L$  in Systemen mit Löscher. Die natürliche Emissiongeschwindigkeit  $n_e$  des angeregten Monomers ergibt sich aus Quantenausbeute und Lebensdauer:

$$n_e = \eta_V / \tau_V. \quad (15)$$

Die Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Desaktivierung ohne und mit Löscher ist

$$(n_l)_V = (\eta_V^{-1} - 1) n_e, \quad (16)$$

$$(n_l)_L = (\eta_L^{-1} - 1) n_e. \quad (17)$$

Aus den Gln. (10) und (11) erhält man die Verhältnisse der strahlungslosen zur strahlenden Desaktivierung des Excimers bei Ab- und Anwesenheit des Löschers:

$$\frac{(n_l')_V}{n_e'} = \left[ \left( \frac{I_0}{I_E} \right)_V - \left( \frac{I_M}{I_E} \right)_V \right] \frac{1}{\eta_V} - 1, \quad (18)$$

$$\frac{(n_l')_L}{n_e'} = \left[ \left( \frac{I_0}{I_E} \right)_L - \left( \frac{I_M}{I_E} \right)_L \right] \frac{1}{\eta_L} - 1. \quad (19)$$

Nach Gl. (11) sind

$$\left( \frac{I_M}{I_E} \right)_V = \frac{n_e}{n_a} \left[ \frac{n_e' + (n_l')_V}{n_e'} + \frac{n_d}{n_e'} \right], \quad (20)$$

$$\left( \frac{I_M}{I_E} \right)_L = \frac{n_e}{n_a} \left[ \frac{n_e' + (n_l')_L}{n_e'} + \frac{n_d}{n_e'} \right] \quad (21)$$

und somit

$$\frac{n_a}{n_e} = \left( \frac{(n_l')_L}{n_e'} - \frac{(n_l')_V}{n_e'} \right) / \left( \left( \frac{I_M}{I_E} \right)_L - \left( \frac{I_M}{I_E} \right)_V \right). \quad (22)$$

Ferner folgt aus Gl. (20):

$$\frac{n_d}{n_e'} = \left( \frac{I_M}{I_E} \right)_V \frac{n_a}{n_e} - \frac{(n_l')_V}{n_e'} - 1. \quad (23)$$

Aus den oben angegebenen Gleichungen können die Geschwindigkeitskonstanten  $n_e$ ,  $(n_l)_V$ ,  $(n_l)_L$  und  $n_a$  sowie die Verhältnisse  $(n_l')_V/n_e'$ ,  $(n_l')_L/n_e'$  und  $n_d/n_e'$  bestimmt werden.

Zur weiteren Auflösung der Geschwindigkeitskonstanten muß, wenn keine zusätzlichen Meßgrößen vorliegen, eine weitere Annahme eingeführt werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Desaktivierung mit Löscher können wie folgt dargestellt werden:

$$(n_l)_L = (n_l)_V + a, \quad (24)$$

$$(n_l')_L = (n_l')_V + a'. \quad (25)$$

Damit läßt sich  $(n_l')_V \cdot a/a'$  durch bereits bekannte Größen ausdrücken:

$$\frac{(n_l)_L - (n_l)_V}{(n_l')_L - (n_l')_V} \cdot (n_l')_V = \frac{(n_l)_L - (n_l)_V}{[(n_l')_L/(n_l')_V] - 1} = (n_l')_V \frac{a'}{a}$$

Dasselbe gilt für  $n_e'(a/a')$ ,  $(n_l')_L(a/a')$  und  $n_d(a/a')$ :

$$\frac{(n_l')_V (a/a')}{(n_l')_V/n_e'} = n_e' \frac{a}{a'}, \quad (27)$$

$$\frac{(n_l')_L}{n_e'} \cdot n_e' \frac{a}{a'} = (n_l')_L \frac{a}{a'}, \quad (28)$$

$$\frac{n_d}{n_e'} \cdot n_e' \frac{a}{a'} = n_d \frac{a}{a'} \quad (29)$$

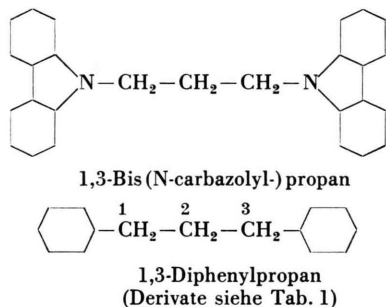
Es kann angenommen werden, daß

$$a = k_L c_L; \quad a' = k_L' c_L; \quad a/a' = k_L/k_L', \quad (30)$$

wobei  $c_L$  die Konzentration des Lösers ist. Diese Annahme wird durch die experimentellen Daten bestätigt (vgl. Abschnitt 3). Ferner kann, besonders bei diffusionsbestimmter Reaktion, angenommen werden, daß die Konstanten  $k_L$  und  $k_L'$  etwa gleich sind, also  $a/a' \approx 1$ .

### 3. Auswertung der experimentellen Ergebnisse

In diesem Abschnitt wird versucht, die Meßwerte an BCP (KLÖPFER<sup>8</sup>) und einigen Diphenylpropan-derivaten (HIRAYAMA<sup>1</sup>) mit Hilfe der im vorangegangenen Kapitel dargelegten Kinetik auszuwerten.



In Tab. 1 sind die experimentellen Werte zusammengefaßt. Die Werte für die Intensitätsverhältnisse der Diphenylpropane sind aus Hirayamas Angaben (Tab. 1 in<sup>1</sup>) umgerechnet, wobei berücksichtigt werden muß, daß die Zahlenwerte über die Löschung durch Luft und reinen Sauerstoff dieser Arbeit nur in abgerundeter Form entnommen werden konnten. Daher konnten bei den Meßdaten und den daraus berechneten Werten von 1,3-Diphenylpropan und dessen Derivaten keine Fehlerangaben in den Tab. 1 und 2 aufgeführt werden.

Bei BCP konnten wegen der relativ schwachen Excimerfluoreszenz Löscherexperimente mit reinem Sauerstoff nicht durchgeführt werden.

Tabelle 2 bringt die Rechenergebnisse, die mit den Meßwerten in Tab. 1 und den Gleichungen in Abschnitt 2 erhalten wurden.

Die Geschwindigkeitskonstante der strahlenden Desaktivierung des Monomers beträgt

$$n_e = (0,24 \pm 0,03) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \quad \text{für Carbazol}$$

$$\text{und } n_e = 0,58 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \quad \text{für Äthylbenzol.}$$

### 4. Diskussion

Die in Abschnitt 2 dargelegte Kinetik erlaubt die Bestimmung bzw. Abschätzung aller Geschwindigkeitskonstanten, die bei Bildung, Dissoziation und Desaktivierung der intramolekularen Excimere von Bedeutung sind, teilweise allerdings nur mit mäßiger Genauigkeit.

Die Geschwindigkeitskonstante  $n_a$  der Excimerbildung liegt bei BCP im Bereich einiger  $10^8 \text{ s}^{-1}$  und übertrifft somit die Geschwindigkeitskonstante  $n_e$  der Emission um das Zehnfache. Da auch die Konstante  $n_i$  der nichtstrahlenden Löschung kleiner als  $n_a$  ist, wird die Excimerbildung zu einem wesentlichen Desaktivierungsprozeß des ersten angeregten Singulettzustandes. Im Falle des BCP in sauerstofffreiem Cyclohexan werden z. B. 75% der monomeren Anregungszustände in Excimere überführt. Dieser Prozeß ist allerdings reversibel, denn die Geschwindigkeitskonstante  $n_d$  der Excimerdissoziation unter Rückbildung des angeregten Monomerezustands ist von vergleichbarer Größenordnung wie  $n_e' + n_i'$ . So werden im obigen Beispiel aus 63% der Excimere angeregte „Monomere“ rückgebildet, die nun wiederum Excimere bilden können usw.

Die Excimerbildungskonstante der Diphenylpropan-derivate in Cyclohexan ist etwa fünf- bis zehnmal größer als die des Biscarbazolylpropan im gleichen Lösungsmittel. Dies ist wohl der größeren Beweglichkeit der relativ zum Carbazolrest kleinen Phenylgruppe zuzuschreiben.

Eine Beeinflussung der Bildungskonstante durch das Lösungsmittel und die hier betrachteten Substituenten kann bei der experimentell erreichbaren Genauigkeit nicht diskutiert werden, sie ist aber keinesfalls sehr groß.

Die Geschwindigkeitskonstanten der strahlenden ( $n_e'$ ) und strahlungslosen ( $n_i'$ ) Desaktivierung sowie der Dissoziation ( $n_d$ ) des Excimers können nur dann genau angegeben werden, wenn der Quotient  $a/a'$  bekannt ist.

Der Wert  $a$  kann nach Gl. (24) aus den Angaben in Tab. 2 berechnet werden. Wenn man mit der aus der Löslichkeit des Sauerstoffs bekannten Löscherkonzentration nach (30) die Löscherkonstante berechnet, erhält man in allen Fällen  $k_L \approx 10^{10} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$ , was auf eine diffusionskontrollierte Löschung schließen läßt<sup>10</sup>. Es ist zu erwarten, daß auch die Lö-

<sup>10</sup> I. B. BERLMAN, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York 1965.



schung der Excimerfluoreszenz diffusionskontrolliert verläuft und daher  $a/a' \approx 1$  ist.

Die Beziehung  $a = k_L c_L$  ist gut erfüllt. Aus den Messungen von Äthylbenzol in Cyclohexan, gesättigt mit reinem Sauerstoff, folgt nach Gl. (24)  $a = 2,90 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ , aus analogen Messungen an Lösungen, gesättigt mit Luft, folgt  $a = 0,50 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ , aus dem ersten Wert und unter Verwendung des Sauerstoffpartialdrucks wäre dagegen  $a = 0,58 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  zu erwarten.

Die Konstante der Excimeremission ist bei BCP etwa  $n_e' = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  und beträgt damit etwa 1/10 der entsprechenden Monomerkonstante; ein ähnliches Verhältnis tritt bei den Emissionskonstanten der Phenylderivate auf.

Über die Abhängigkeit der Konstanten  $n_e'$  und  $n_i'$  vom Lösungsmittel und von den Substituenten kann infolge der Meßfehler keine Aussage gemacht werden; eine größere Abhängigkeit liegt aber nicht vor. Der Vergleich der Diphenylpropanwerte ( $n_e' = 0,5$  bis  $0,8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) mit den von BIRKS<sup>11</sup> und Mitarbeitern bestimmten Werten  $n_e' = 2,1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  für das Excimere des Benzols und  $n_e' = 3,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  für Toluol zeigt, daß die Verbindung von zwei Benzolkernen durch eine Kohlenwasserstoffkette und der Übergang vom inter- zum intramolekularen Excimer

die Emissionshäufigkeit nicht drastisch beeinflussen. HELMAN<sup>12</sup> findet in reinem Benzol (die Birkschen Messungen wurden in Cyclohexanlösung durchgeführt)  $n_e' = 0,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ , was den Diphenylpropan-Werten völlig gleichkommt.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Excimerlöschung durch Sauerstoff sind vom Lösungsmittel und vom Sauerstoffdruck abhängig, jedoch von den verwendeten Excimermolekülen praktisch unabhängig, wie es bei einem diffusionskontrollierten Löschungsprozeß zu erwarten ist.

Die Dissoziationskonstante  $n_d$  kann nur mit sehr großer Ungenauigkeit bestimmt werden und ist bei beiden Chromophoren etwa gleich ( $n_d \approx 0,2$  bis  $0,6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ). Sie ist bei BCP etwa 1/5 und bei den Diphenylderivaten etwa 1/50 der Bildungskonstante  $n_a$ . Die starke Excimerfluoreszenz der Diphenylderivate kommt durch die sehr hohe Bildungswahrscheinlichkeit ( $n_a \gg n_e + n_i$ ), verbunden mit relativ schwacher Dissoziation, zustande.

Die Werte der Dissoziationskonstante der hier betrachteten intramolekularen Excimere liegen rund eine Größenordnung über der des besonders stabilen Pyrenkomplexes ( $n_d = 6,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) in Cyclohexan<sup>13</sup>.

<sup>11</sup> J. B. BIRKS, M. D. LUMB u. I. H. MUNRO, Proc. Roy. Soc. London A **283**, 83 [1965].

<sup>12</sup> W. P. HELMAN, J. Chem. Phys. **51**, 352 [1969].

<sup>13</sup> J. B. BIRKS, M. D. LUMB u. I. H. MUNRO, Proc. Roy. Soc. London A **280**, 289 [1964].