

Spektroskopische Untersuchung von Hetero-Excimeren mit heterozyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Elektronakzeptoren

DIETER REHM

Max-Planck-Institut für Spektroskopie, Göttingen

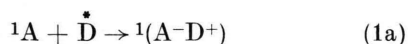
(Z. Naturforsch. 25 a, 1442—1447 [1970]; eingegangen am 10. Juli 1970)

Heterocyclic aromatic hydrocarbons form hetero-excimers with electron donors. The correlation which exists between the energy corresponding to the complex emission maximum and the redox-potentials of acceptors and donors shows that charge-transfer interaction is predominant in these hetero-excimers.

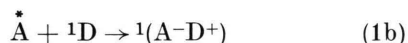
For some complexes the thermodynamic parameters of complex formation as well as the dipole moments in the excited state are reported.

Einleitung

Bekanntlich (siehe ^{1,2} und dort angegebene Literatur) führen Ladungsübertragungsreaktionen im ersten angeregten Singulettzustand zwischen Elektronendonoren (D) und -akzeptoren (A) in Lösungsmitteln geringer Polarität nach



oder



zur Bildung fluoreszenzfähiger Elektron-Donor-Akzeptor-(EDA)-Komplexe (Hetero-Excimere). Da sie im Grundzustand instabil sind², können ihre Eigenschaften nur durch fluoreszenzspektroskopische Methoden bestimmt werden. So ergibt sich das Dipolmoment von Hetero-Excimeren aus der Lösungsmittelabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums^{2,3}. Intensitäts- zusammen mit Lebensdauernmessungen ermöglichen die Bestimmung thermodynamischer Größen der Komplexbildung im angeregten Zustand, wie Bildungsenthalpie und -entropie⁴. Für aromatische Kohlenwasserstoffe als Akzeptoren oder Donoren wurde ein direkter Zusammenhang zwischen der dem Maximum der Komplexfluoreszenz entsprechender Energie, $h\nu_c^{\max}$, und den Redoxpotentialen von A und D gefunden. Die Messungen zeigen, daß es sich bei diesen Hetero-Excimeren um Zustände mit nahezu reiner Charge-Transfer Wechselwirkung handelt. Nur in besonderen Fällen führt eine Exciton-Wechselwir-

kung zu einer zusätzlichen Stabilisierung der angeregten Komplexzustände¹.

In dieser Mitteilung wird über Bildung und Eigenschaften von Hetero-Excimeren mit heterozyklischen Kohlenwasserstoffen als Elektronenakzeptoren und Dialkylamino- bzw. Methoxyderivaten des Benzols als Donoren berichtet.

Experimentelles

Akzeptoren: Es wurden heterocyclische Kohlenwasserstoffe in der reinsten im Handel erhältlichen Form eingesetzt.

Donoren: Dialkylamino- und Methoxyderivate des Benzols, siehe ^{1, 5}.

Lösungsmittel: Hexan wurde über eine Säule (Aluminiumoxid und Kieselgel) chromatographiert. Die Lösungen wurden durch Spülen mit nachgereinigtem Stickstoff sauerstofffrei gemacht.

Fluoreszenzspektren: Die Messung der Fluoreszenzspektren erfolgte mit einem schnellregistrierenden Spektralphotometer, dessen Prinzip in Abb. 1 wiedergegeben ist. Die Anregung der Probe in einer Suprasilküvette a)* erfolgt durch das Licht

1. einer Quecksilberlampe (Osram HQA 125 W, der Glaskolben wurde durch einen Quarzzyylinder ersetzt oder Osram HBO 200 W/2), die mit einem Gleichstromnetzgerät (c, Lichtstromstabilisierung c') betrieben wird. Geeignete Filter (d) ermöglichen eine Auswahl der Anregungslinie.

2. einer Xenonlampe (Osram XBO 450 W), die mit einem Gleichstromnetzgerät (k) in Verbindung mit einer Lichtstromregelung (1) betrieben wird⁶. Die Anregungswellen-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. WEBER, Max-Planck-Institut für Spektroskopie, D-3400 Göttingen, Bunsenstraße 10.

¹ H. BEENS u. A. WELLER, Acta Phys. Polon. **34**, 593 [1968]; D. REHM u. A. WELLER, Z. phys. Chem. NF **69**, 183 [1970].

² A. WELLER, Nobel-Symposium 5, Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics (S. Claesson ed.), Almqvist & Wiksell, Stockholm 1967, 413; Pure Appl. Chem. **16**, 115 [1968].

³ H. BEENS, H. KNIBBE u. A. WELLER, J. Chem. Phys. **47**, 1183 [1967].

⁴ H. KNIBBE, D. REHM u. A. WELLER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **73**, 839 [1969].



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.

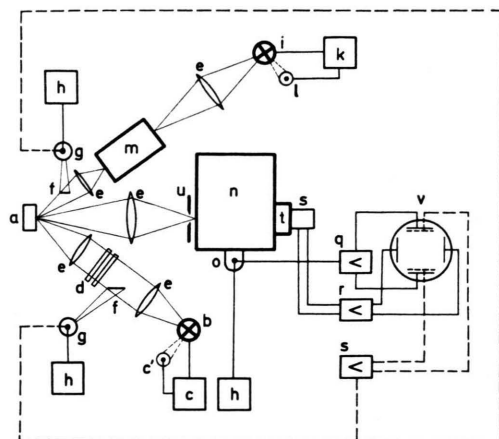


Abb. 1. Schnellregistrierendes Fluoreszenzspektralphotometer (Erläuterung siehe Text).

länge kann durch einen Monochromator (m, Bausch und Lomb, High Intensity) variiert werden.

In beiden Fällen kann während einer Messung die Intensität des Anregungslichtes kontrolliert werden. Hierzu wird ein kleiner Teil des Anregungslichtes über Strahlenteiler (f) auf Sekundärelektronenvervielfacher (g, Netzgeräte h) gelenkt, die mit dem zweiten vertikalen Kanal (p) eines Tektronix 502 A Oszillographen (v) verbunden sind.

Das Anregungslicht wird mit Linsen (e) unter einem Winkel von etwa 30° zur Normalen auf die Frontseite der Küvette (a) fokussiert. Über eine weitere Linse wird das Lumineszenzlicht auf den Eintrittsspalt eines Monochromators mit Quarzprisma (n, Leiss) abgebildet.

Die Lumineszenzintensität wird mit Hilfe von Sekundärelektronenvervielfachern der Typen RCA 1P28, 1P21, 7102 oder HTV R136 auf dem ersten vertikalen Kanal (q) des Oszillographen (v) gemessen. Der Drehwinkel des Prismas bestimmt die vom Monochromator durchgelassene Wellenlänge. Ein angekoppeltes Potentiometer (s) erzeugt eine diesem Drehwinkel proportionale Spannung, die zur Steuerung des horizontalen Ablenkungssystems (r) des Oszillographen benutzt wird. Ein automatisch umschaltender Synchronmotor (t) erlaubt ein rasches Durchlaufen (3–5 Sekunden pro Spektrum) eines vorgegebenen Wellenlängenintervalls in beiden Richtungen. Eine Basislinie kann durch Schließen eines Verschlusses (u) erzeugt werden. Die Kalibrierung erfolgt durch Vermessen der Quecksilberlinien bei kleinen Monochromatorspalten. Die Spektren werden photographisch ausgewertet.

Bei etwas langsamerer Registriergeschwindigkeit (ca. 5–8 Sekunden) ist es möglich, auch strukturierte Spektren mit einem x, y -Schreiber, z.B. Hewlett Packard 7001 A, aufzuzeichnen. In diesem Falle ist bei kleinen Signalen die Vorschaltung eines Impedanzwandlers zur Anpassung notwendig. Über eine Kontaktscheibe auf der Prismenachse

zusammen mit einer Markierungsvorrichtung am Schreiber ist eine direkte Eichung der Spektren möglich.

Die spektralen Empfindlichkeiten der Apparatur bei Verwendung der verschiedenen SEV-Typen wurden mit einer Wolframbandlampe (Osram) bestimmt, wobei die spektrale Verteilung des Lichtes dieser Lampe⁷ zugrunde gelegt wurde.

Die hier beschriebene Apparatur erlaubt bei Verwendung von geeigneten Cryostaten, Dewars, Öfen und Küvetten die Registrierung von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren im Temperaturbereich 4–600 °K sowie in der Gasphase. Die schnelle Registrierung ermöglicht es, den Aufwand für die Temperaturkonstanz der Probe während einer Messung gering zu halten.

Fluoreszenzlöschung: Diese Messung erfolgte mit einer bereits früher⁵ beschriebenen Apparatur.

Fluoreszenzlebensdauern: Fluoreszenzlebensdauern wurden mit einem repetierenden Nanosekundenblitz (TRW) in Verbindung mit einem Samplingoszillographen gemessen.

Meßergebnisse und Diskussion

1. Fluoreszenzspektren

Charakteristisch für im angeregten Zustand gebildete EDA-Komplexe (Hetero-Excimere) sind unstrukturierte Banden in den Fluoreszenzspektren von Lösungen, die einen Elektronakzeptor und einen -donor zugleich enthalten. In Abb. 2 sind Spektren von 3.4-Benzacridin als Akzeptor mit verschiedenen Donoren in *n*-Hexan wiedergegeben. Während die strukturierte Akzeptorfluoreszenz bei 25000 cm^{-1} unverändert bleibt, verschiebt sich die unstrukturierte Komplexfluoreszenz mit zunehmender Donorstärke, d.h. abnehmendem Oxidationspotential des Donors, $E(D/D^+)$, nach längeren Wellen (vgl. Tab. 1). Ein entsprechendes Verhalten findet man auch für andere heterocyclische Kohlenwasserstoffe als Akzeptoren. Die den Maxima der Komplexfluoreszenzen entsprechenden $h\nu_c^{\text{max}}$ -Werte sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Für aromatische Kohlenwasserstoffe wurde gezeigt¹, daß ein linearer Zusammenhang zwischen den $h\nu_c^{\text{max}}$ -Werten und den Oxidationspotentialen der Donoren, $E(D/D^+)$, bzw. den Reduktionspotentialen der Akzeptoren, $E(A^-/A)$, von der Form

$$h\nu_c^{\text{max}} = E(D/D^+) - E(A^-/A) - 0,15 \pm 0,10\text{ eV} \quad (2)$$

dann besteht, wenn es sich bei den Komplexen um Energiezustände mit praktisch reiner Charge-

⁵ D. REHM u. A. WELLER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **73**, 834 [1969].

⁶ B. WALLMANN, A. HAASE u. H. STAERK, Elektronik Nr. 8 [1969].

⁷ J. C. DE VOS, Dissertation, Amsterdam 1953.

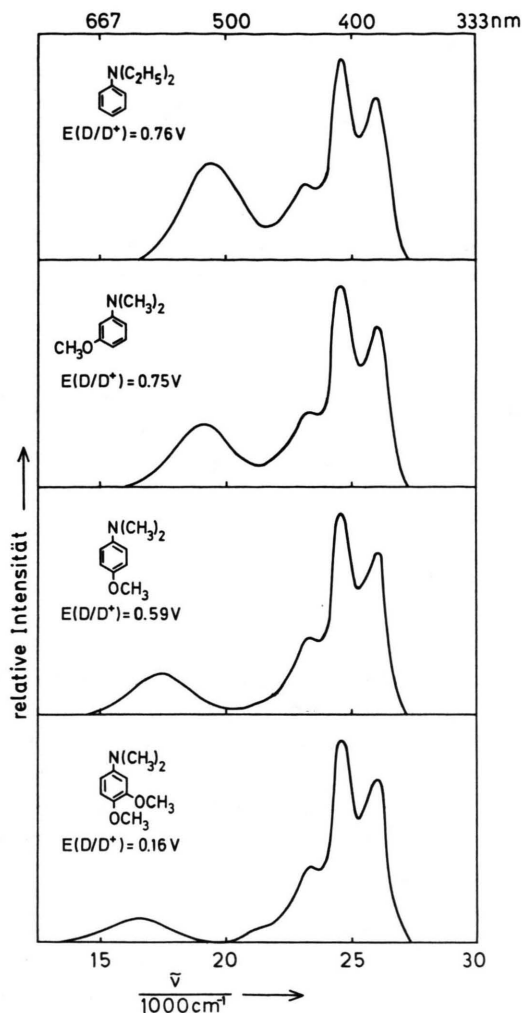


Abb. 2. Fluoreszenzspektren v. 3,4-Benzacridin (1×10^{-4} M) in *n*-Hexan mit verschiedenen Donoren ($c_D = 0,05$ M).

Donor	$E(D/D^+)$ (V)	$h\nu_c^{\max}$ (eV)
Tetramethyl-p-phenylendiamin	0,16	1,88
3,4-Dimethoxydimethylanilin	0,46	2,06
Tri-p-anisylamin	0,52	2,16
2,4-Dimethoxydimethylanilin	0,52	2,08
p-Methoxydimethylanilin	0,59	2,16
Di-p-tolylmethylamin	0,60	2,20
Tri-p-tolylamin	0,75	2,43
m-Methoxydimethylanilin	0,75	2,36
Diäthylanilin	0,76	2,41
3,5-Dimethoxydimethylanilin	0,76	2,41
Dimethylanilin	0,79	2,42
Diphenylmethylamin	0,84	2,51
Triphenylamin	0,92	2,63
Äthylcarbazol	1,12	2,73
1,2,4,5-Tetramethoxybenzol	0,81	2,30
1,2,3,5-Tetramethoxybenzol	1,09	2,52
1,2,4-Trimethoxybenzol	1,12	2,58
1,4-Dimethoxybenzol	1,34	2,74
1,2,3-Trimethoxybenzol	1,42	2,82

Tab. 1. Hetero-Excimeren Fluoreszenz in *n*-Hexan mit 3,4-Benzacridin als Akzeptor [$E(A^-/A) = -1,75$ V].

Transfer Wechselwirkung handelt. Zur Prüfung der Beziehung (2) im Falle der heterocyclischen Kohlenwasserstoffe wurden in Abb. 3 die $h\nu_c^{\max}$ -Werte der Tab. 1 und 2 gegen $E(D/D^+) - E(A^-/A)$, die Differenzen der entsprechenden Oxidations- und Reduktionspotentiale aufgetragen. Die Oxidationspotentiale wurden von verschiedenen Autoren⁸ in

- ⁸ A. ZWEIG, W. G. HODGSON und W. H. JURA, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4124; 4130 [1964]; E. T. SEO, R. F. NELSON, J. M. FRITSCH, L. S. MARCOUX, D. W. LEEDY u. R. N. ADAMS, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3498 [1966]; A. ZWEIG, A. H. MAURER u. B. G. ROBERTS, J. Org. Chem. **32**, 1322 [1967]; J. F. AMBROSE u. R. F. NELSON, J. Elektrochem. Soc. **115**, 1159 [1968].

Akzeptor ($-E(A^-/A)$)	Donor ($E(D/D^+)$)	Tetramethyl- p-phenylen- diamin (0,16 V)	3,4-Dimethoxy- dimethylanilin (0,46 V)	2,4-Dimethoxy- dimethylanilin (0,52 V)	p-Methoxy- dimethylanilin (0,59 V)	m-Methoxy- dimethylanilin (0,75 V)	Diäthylanilin (0,76 V)
Pyridin (2,65 V)		2,73	2,90				
Isochinolin (2,20 V)		2,41	2,47	2,51	2,58		2,79
5,6-Benzchinolin (2,16 V)		2,12	2,43	2,49	2,55	2,72	2,83
7,8-Benzchinolin (2,15 V)		2,20	2,48	2,50	2,57	2,75	2,85
Chinolin (2,14 V)		2,26	2,54	2,57	2,61	2,76	2,76
3,4-Benzchinolin (2,06 V)		2,04	2,32	2,38	2,53	2,68	2,75
3,4-Benzacridin (1,75 V)		1,88	2,06	2,08	2,16	2,36	2,41
Chinoxalin (1,66 V)			2,08	2,12	2,18	2,34	2,32
5,6,7,8-Dibenzchinoxalin (1,89 V) ^a			2,21		2,36	2,43	2,53
5,6-Benzchinoxalin (1,81 V) ^a			2,14		2,29	2,33	2,44
1,2,3,4-Dibenzphenazin (1,54 V) ^a						2,10	2,14

^a Diese Arbeit (siehe Text)

Tab. 2. $h\nu_c^{\max}$ -Werte (eV) in *n*-Hexan.

Acetonitril bestimmt. Die Reduktionspotentiale wurden von VAN DER MEER⁹ polarographisch in Dimethylformamid gemessen. Eine Ausnahme bilden die Reduktionspotentiale des 7.8-Benzchinolins und des 3.4-Benzacridins, die nach einer von ZAHRADNIK¹⁰ angegebenen Korrelation mit den Hückel-Energien der Heterocyclen¹¹ berechnet wurden. Alle in den Tabellen angegebenen Potentiale beziehen sich auf eine gesättigte Kalomelelektrode als Bezugselektrode.

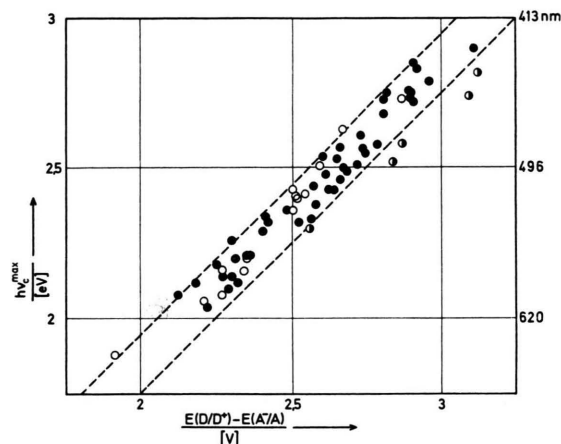


Abb. 3. Maximum der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz als Funktion der Differenz von Oxidations- und Reduktionspotential der Komponenten. ○ Hetero-Excimeres mit 3.4-Benzacridin als Akzeptor (Tab. 1); ◐ Hetero-Excimeres mit Methoxybenzolen als Donoren (Tab. 1); ● Hetero-Excimeres der Tab. 2.

Wie man aus Abb. 3 entnehmen kann, ist die Beziehung (2) auch für heterocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe als Akzeptoren gültig, d. h. auch in diesen Fällen handelt es sich um Hetero-Excimeres², deren Bindungszustand mit



beschrieben werden kann.

In Tab. 2 sind für 5.6,7.8-Dibenzchinoxalin, 5.6-Benzchinoxalin und 1.2,3.4-Dibenzphenazin $h\nu_c^{\max}$ -Werte für Komplexe mit verschiedenen Donoren angegeben. Die bisher nicht gemessenen Reduktionspotentiale dieser Verbindungen konnten aufgrund der Beziehung (2) aus den $h\nu_c^{\max}$ -Werten angenähert bestimmt werden. Es ergaben sich die

Werte $-1,89 \pm 0,05$ V; $-1,81 \pm 0,05$ V und $-1,54 \pm 0,05$ V.

In Abb. 3 wurden noch einige Werte (Tab. 1) aufgenommen, die mit reinen Methoxyverbindungen als Donoren bestimmt wurden. Es hat sich gezeigt¹, daß in diesen Fällen die Beziehung (2) für aromatische Kohlenwasserstoffe nicht erfüllt ist, da eine zusätzliche Excitonwechselwirkung zur Stabilisierung des emittierenden Zustandes führt, der damit als



zu formulieren ist. Wie Abb. 3 zeigt, scheint dies auch für heterocyclische Kohlenwasserstoffe der Fall zu sein, so daß in diesen Fällen keine reinen Charge-Transfer-Zustände, sondern gemischte Excimeres vorliegen.

II. Thermodynamische Parameter

Aus der Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von Komplex- zu Akzeptorfluoreszenz kann die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_c von Reaktion (1a) und damit die Bildungsenthalpie ΔH_c bestimmt werden⁴. Einige Ergebnisse für Komplexe des 3.4-Benzacridins sind in Tab. 3 zusammengestellt; die Zunahme der Bildungsenthalpie mit zunehmender Donorstärke kommt deutlich zum Ausdruck. Da für 2,4-Dimethoxydimethylanilin nur ein unterer Grenzwert ($-\Delta H_c > 15,0$ kcal/mol) bestimmt werden konnte, wurde der in Tab. 3 angegebene Wert aus der Anregungsenergie des Benzacridins ($^1\Delta E_{0,0} = 73,9$ kcal/mol) und der mittleren formalen Abstoßungsenergie im Grundzustand

$$\delta E_{\text{rep}} = ^1\Delta E_{0,0} + \Delta H_c - h\nu_c^{\max} \approx 8,4 \text{ kcal/mol} \quad (3)$$

bestimmt. Es sei darauf hingewiesen, daß δE_{rep} für heterocyclische Kohlenwasserstoffe offenbar größer ist als für aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die in den beiden letzten Spalten der Tab. 3 angegebenen Werte betreffen, analog zum Fall der aromatischen Kohlenwasserstoffe⁴, die Korrelation zwischen der experimentell nach

$$E(A-D^+)_{\text{exp}} = ^1\Delta E_{0,0} + \Delta H_c \quad (4)$$

⁹ D. VAN DER MEER u. D. FEIL, Rec. Trav. Chim. P.-B. 87, 746 [1968] und pers. Mitteilung.

¹⁰ C. PARKANYL u. R. ZAHRADNIK, Bull. Soc. Chim. Belg. 73, 57 [1964].

¹¹ J. KOUTECKY u. R. ZAHRADNIK, Coll. Czech. Chem. Comm. 28, 2089 [1963].

Donor	$h\nu_c^{\max}$ (kcal/mol)	$-\Delta H_c$ (kcal/mol)	δE_{rep} (kcal/mol)	$E(A-D^+)_{\text{exp}}$ (kcal/mol)	$E(A-D^+)_{\text{ber}}$ (kcal/mol)
2,4-Dimethoxydimethylanilin	48,0	(17,4)	(8,4)	56,4	52,7
p-Methoxydimethylanilin	49,8	15,3	8,7	58,5	54,1
m-Methoxydimethylanilin	54,4	11,0	8,4	62,8	57,7
Diäthylanilin	55,6	10,3	7,9	63,5	58,0
1,2,4-Trimethoxybenzol	59,5	8,2	6,1	65,6	66,2

Tab. 3. Energiewerte von Hetero-Excimeren mit 3,4-Benzacridin als Akzeptor.

bestimmten energetischen Lage des emittierenden Zustandes relativ zum Grundzustand der getrennten Moleküle und den Redoxpotentialen

$$E(A-D^+)_{\text{ber}} = E(D/D^+) - E(A^-/A) \quad (5)$$

Wie ein Vergleich der ersten vier Werte zeigt, ist $E(A-D^+)_{\text{exp}} - E(A-D^+)_{\text{ber}} = 4.7 \pm 1.0$ kcal/mol. Dies ist ebenfalls als ein Hinweis darauf zu werten, daß es sich bei den Hetero-Excimeren mit Dialkylaminobenzolen um Zustände mit praktisch reiner Charge-Transfer-Wechselwirkung handelt. Im Falle des 1,2,4-Trimethoxybenzols als Donor führt eine zusätzliche Excitonwechselwirkung (siehe oben) zu einer zusätzlichen Stabilisierung des angeregten Zustandes, so daß eine Korrelation nicht erwartet werden kann. Tatsächlich ist in diesem Fall

$$E(A-D^+)_{\text{ber}} > E(A-D^+)_{\text{exp}}.$$

Für die Hetero-Excimeren-Bildung aus 3,4-Benzacridin und Diäthylanilin wurde nach dem in ⁴ beschriebenen Verfahren aus Lösungs- und Lebensdauermessungen in n-Hexan die Gleichgewichtskonstante nach

$$K_c = \frac{\kappa(\tau_0'/\tau_0)}{1 - (\kappa/k_c(\text{ber}) \cdot \tau_0)} \quad (6)$$

(aus $\kappa/\tau_0 = 9,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; $\tau_0' = 16 \text{ nsec}$; $k_c(\text{ber}) = 15,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)

zu 400 M^{-1} bestimmt, woraus man die freie Bildungsenthalpie und die Bildungsentropie im angeregten Zustand (jeweils bezogen auf molare Konzentrationen) zu $\Delta G_c = -3,5$ kcal/mol und $\Delta S_c = -23$ cal/grad · mol erhält. Der letztere Wert ist von derselben Größenordnung wie die für Hetero-Excimere mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bestimmten Entropiewerte ^{4,12}.

III. Dipolmomente

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz des aus 3,4-Benzacridin und Diäthylanilin gebilde-

ten Hetero-Excimeren ist in Abb. 4 dargestellt. Mit Hilfe der bekannten Beziehung ^{2,3}

$$\tilde{\nu}_c = \tilde{\nu}_c(0) - \frac{2\mu_c^2}{hc\epsilon^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{1}{2} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \quad (7)$$

kann aus der Neigung der Geraden μ_c^2/ϵ^3 bestimmt werden. Die Streuung der Werte ist auf die Verwendung makroskopischer Größen (Dielektrizitätskonstante ϵ , Brechungsindex n) zur Beschreibung der Lösungsmittelpolarität in Gl. (7) zurückzuführen, die das mikroskopische Verhalten einzelner Lösungsmittelmoleküle in der direkten Umgebung

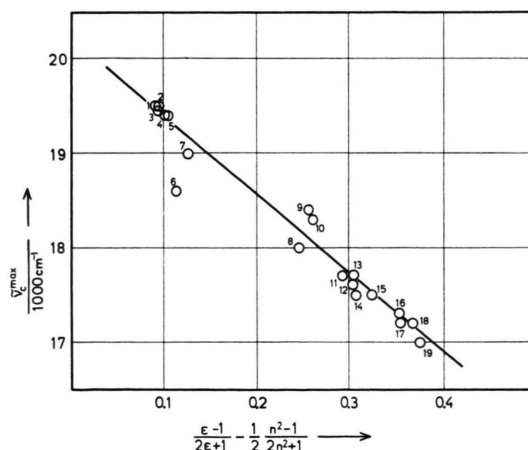


Abb. 4. Lösungsmittelabhängigkeit der Hetero-Excimeren-Fluoreszenz ($\tilde{\nu}_c^{\max}$) von 3,4-Benzacridin-Diäthylanilin: (1) n-Hexan; (2) Isopentan; (3) 3-Methylpentan; (4) Cyclohexan; (5) Methylcyclohexan; (6) Benzol; (7) Toluol; (8) Diäthylanilin; (9) Diäthyläther; (10) Chlorbenzol; (11) Äthylacetat; (12) 1,2-Dimethoxyäthan; (13) Methyltetrahydrofuran; (14) Tetrahydrofuran; (15) Dibromäthylen; (16) Amylalkohol; (17) Benzonitril; (18) Isopropanol; (19) Aceton.

des polaren Hetero-Excimeren nur angenähert wiedergeben. Zum Beispiel kommt die Abweichung in Benzol dadurch zustande, daß sich ein Benzolmolekül wegen seiner anisotropen Polarisierbarkeit und seiner ebenen Molekülform im Dipolfeld des Komplexes so anordnen kann, daß eine größere

¹² H. KNIBBE, Dissertation, Amsterdam 1969.

Polarisation des umgebenden Lösungsmittels bewirkt wird¹³. Das bedeutet, daß im mikroskopischen Bereich eine höhere „effektive Dielektrizitätskonstante“ angenommen werden muß, als durch ϵ in Gl. (7) angegeben wird. Es hat sich daher als besser erwiesen^{2,3}, die Fluoreszenzmaxima von verschiedenen Hetero-Excimeren direkt zu vergleichen. Trägt man dementsprechend die Werte aus Abb. 4 gegen die $\tilde{\nu}_c$ -Werte des als Referenz gewählten Hetero-Excimeren Anthracen-Diäthylanilin (mit $\mu_c^2/\rho^3 = 4720 \text{ cm}^{-1}$) auf, so ergibt sich eine Darstellung mit wesentlich geringerer Streuung, da

spezifische Lösungsmittleigenschaften eliminiert sind.

Man erhält auf diese Weise für die Hetero-Excimeren:

3.4-Benzacridin-Diäthylanilin

$$\mu_c^2/\rho = 4100 \text{ cm}^{-1},$$

3.4-Benzacridin-p-Methoxydimethylanilin

$$\mu_c^2/\rho^3 = 4200 \text{ cm}^{-1}.$$

Mit einem Wert von $6 \pm 0.5 \text{ \AA}$ für den Äquivalentradius ρ ergibt sich daraus $\mu_c = 13,3 \pm 1,7$ Debye, ein Wert, wie er auch für vergleichbare Hetero-Excimere mit aromatischen Kohlenwasserstoffen gefunden wurde^{2,3,12}.

Herrn Professor Dr. A. WELLER möchte ich für anregende Diskussionen herzlich danken.

¹³ W. LIPTAY, H. WEISSENBERGER, F. TIEMANN, W. EBERLEIN u. G. KONOPKA, Z. Naturforsch. **23a**, 377 [1968].

Unipolar Flow of Charge Carriers in a Dense Gas with and without Consideration of Diffusion

W. DÄLLENBACH

Geneva Research Center of the Battelle Institute

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1447—1452 [1970]; received 14 February 1970)

The basic equations for the unipolar, stationary, one-dimensional flow of charge carriers in a dense gas, characterized by mobility and diffusion coefficient, can be integrated numerically. The discharge gap generally has a finite length; as far as in the end cross-section either density of particles and intensity of electric field tend towards infinity, or the density of particles becomes zero. Which of these two cases occurs depends on the current density of the discharge and on the intensity of the electric field in the initial cross-section. The notions mobility and diffusion coefficient will lose their applicability close to a pole like singularity as well as in a "dilution to zero", so that from a certain cross-section onwards the continuation of discharge is determined by modified equations.

It is shown that in case the diffusion component of the current density is neglected, the integrals of the basic equations change fundamentally. Neglecting the diffusion is inadmissible. This is finally a consequence of the relationship between mobility and diffusion coefficient, as expressed by the Einstein-relation.

I. Description of the Problem

The transport of charge carriers in a dense plasma has been investigated already in the first quarter of this century in connexion with the treatment of processes in ionisation chambers¹.

Today, this problem awakens new interest, espe-

cially in connexion with electric discharges in the thermionic plasma of MHD-generators and the transport of electricity in semi-conductors.

To simplify the mathematical analysis, it was quite frequently proposed and tried to disregard the diffusion currents of charge carriers against the field current (ohmic part)². Formulas deduced by

Sonderdruckanforderungen an Dr. Ing. W. DÄLLENBACH, Sagerstrasse 6, CH 3006 Bern 16.

¹ H. STÜCKLEN, Geiger-Scheel-Handbuch d. Physik XIV, 1–50 [1927]. — E. SCHWEIDLER, Wien-Harms-Handbuch d. Ex-

perimentalphysik XIII, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, 1. Teil, 3–105 [1929].

² Concerning the neglect of diffusion against field currents, see STÜCKLEN¹, p. 4–10, and SCHWEIDLER¹, p. 82–85.