

## Excimerenfluoreszenz von $\alpha$ NPO in flüssigem Methylmethacrylat und festem Polymethylmethacrylat

B. POLACKA und H. SZYMKOWIAK

Physikalisches Institut der Universität Gdańsk

(Z. Naturforsch. 26 a, 171—172 [1971]; received 14 August 1970)

Die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzspektren von 2-(1-Naphthyl)-5-phenyl-oxazol ( $\alpha$ NPO) in flüssigem Methylmethacrylat (MMA) und festem Polymethylmethacrylat (PMMA) wird untersucht und die relative Ausbeute der Excimerenfluoreszenz  $K$  sowie die Halbwertskonzentration  $c_h$  für die Löschung der Monomerenfluoreszenz ermittelt. Letztere erweisen sich als fast gleich in beiden Lösungsmitteln. Daraus ist auf Excimerenbildung auch in der festen Lösung zu schließen.

### 1. Einleitung

Excimerenemission setzt eine Annäherung der beiden Partner auf etwa 3 Å voraus<sup>1-4</sup>. In flüssigen Lösungen ist diese Annäherung ein diffusionskontrollierter Prozeß<sup>5,6</sup>. Das Auftreten einer Excimerenfluoreszenz in festen Lösungen ist in verschiedenen Arbeiten mit entgegengesetzten Resultaten untersucht worden<sup>7-12</sup>. Die hier mitgeteilten Ergebnisse an den beiden Lösungen  $\alpha$ NPO in MMA (flüssig) und in PMMA (fest) stellen einen weiteren Beitrag zu dieser Frage dar.

### 2. Experimentelle Daten

Das  $\alpha$ NPO stammte von der Firma Nuclear-Enterprises. Das MMA wurde durch Niederdruckdestillation gereinigt, das PMMA thermisch bei 293–343 °K polymerisiert. Die Lösungen waren nicht entgast. Die Meßeinrichtung für die Fluoreszenzspektren ist in einer früheren Arbeit<sup>13</sup> angegeben. Die Fluoreszenzanregung erfolgte mit der Hg-Strahlung des Bereichs 365 nm unter einem Winkel von 45°, die Beobachtung frontal. Die Reabsorption wurde nach<sup>14</sup> berücksichtigt. Die spektrale Verteilung der Absorption von  $\alpha$ NPO erwies sich in allen Fällen als unabhängig von der Konzentration.

### 3. Resultate

#### 3.1. Die Halbwertskonzentration

Die Abbn. 1 und 2 zeigen die Fluoreszenzspektren. Ein isosbestischer Punkt, der in beiden Lösungsmitteln bei 455 nm liegt, weist auf die Existenz einer Umwandlung Monomer  $\rightarrow$  Dimer bei der Fluoreszenz hin. Als

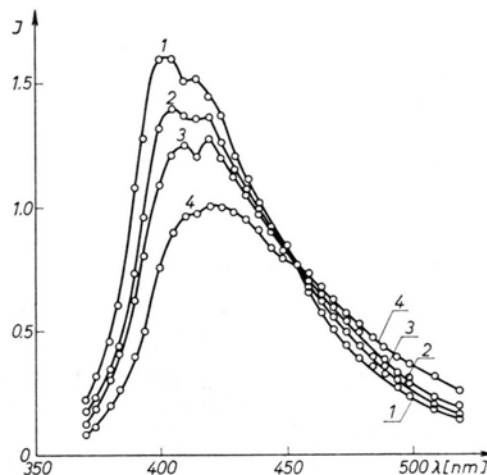


Abb. 1. Emissionsspektrum von  $\alpha$ NPO in MMA.  $c$  (in g/l) 1—1, 2—10, 3—20, 4—50.

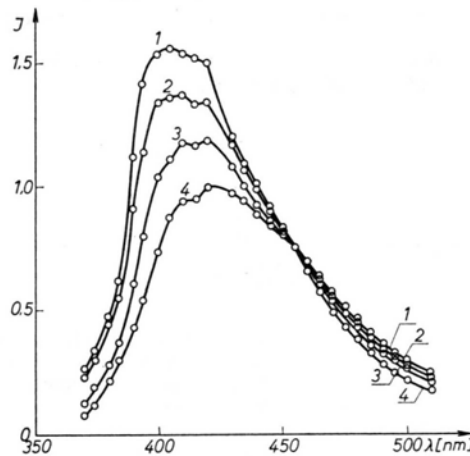


Abb. 2. Emissionsspektrum von  $\alpha$ NPO in PMMA.  $c$  (in g/l) 1—1, 2—12, 3—24, 4—60.

Maß für die Monomerenfluoreszenzintensität  $I_M(c)$  wurde die Höhe der Kurve an der Stelle des kurzwelligen Maximums (405 nm) genommen. Die gemessenen Werte für  $I_M(c)$  lassen sich durch eine STERN-VOLMER-Relation<sup>6</sup>

$$I(0)/I_M(c) = 1 + c/c_h \quad (1)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. B. POLACKA, Institute for Physics, University of Gdańsk, Sobieskiego 18, Gdańsk, Poland.

<sup>1</sup> J. N. MURRELL and J. TANAKA, Mol. Phys. 7, 363 [1964].

<sup>2</sup> T. AZUMI, A. T. ARMSTRONG, and S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. 41, 3839 [1964].

<sup>3</sup> T. AZUMI and S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. 41, 3131 [1964]; 42, 1675 [1965].

<sup>4</sup> F. J. SMITH and S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. 44, 442 [1966].

<sup>5</sup> E. DÖLLER and TH. FÖRSTER, Z. Phys. Chem. N. F. 34, 132 [1962].

<sup>6</sup> J. B. BIRKS, D. J. DYSON, and J. H. MUNRO, Proc. Roy. Soc. London A 275, 575 [1963].

<sup>7</sup> N. S. BAZILEVSKAYA and A. S. CHERKASOV, Opt. Spekt. 18, 58 [1965].

<sup>8</sup> L. GÜNTHER, Dissertation 77 S, Technische Universität Stuttgart 1967.

<sup>9</sup> B. POLACKA and H. SZYMKOWIAK, Acta Phys. Pol. 36, 1017 [1969].

<sup>10</sup> A. ARABIDZE, Opt. Spekt. 17, 633 [1964].

<sup>11</sup> J. FERGUSON, J. Chem. Phys. 43, 306 [1965].

<sup>12</sup> E. LOEWENTHAL, Y. TOMKIEWICZ, and A. WEINREB, Spectrochim. Acta 25 A, 1501 [1969].

<sup>13</sup> A. KAWSKI, B. POLACKA, and Z. POLACKI, Acta Phys. Pol. 20, 903 [1961].

<sup>14</sup> A. JABŁOŃSKI, C. R. Seanc. Soc. Pol. Phys. 7, 1 [1926].

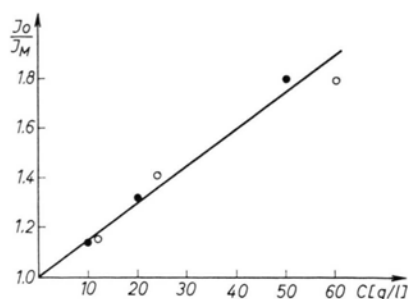


Abb. 3.  $I_0/I_M$  als Funktion der  $\alpha$ NPO-Konzentration.  
● in MMA; ○ in PMMA.

wiedergeben (Abb. 3). Der Wert  $I(0)$  wurde dabei mit dem Wert einer Lösung von 1,2 g/l identifiziert; unterhalb dieser Konzentration waren spektrale Änderungen nicht mehr festzustellen. In beiden Lösungen erhielt man die gleiche Neigung entsprechend einer Halbwerts-konzentration  $c_h = 0,26$  mol/l.

### 3.2. Die relative Excimerenfluoreszenzausbeute

Mit dem Reaktionsschema Tab. 1 ergibt sich für  $K = 1/c \cdot (I_D/I_M)$  die Beziehung

$$K = \frac{k_{FD}}{k_{FD} + k_{ID} + k_{MD}} \frac{k_{DM}}{k_{FM}} \quad (2)$$

Tab. 1.

Reaktion	Reaktions- konstante [s <sup>-1</sup> ]	Prozeß
1. $M^* \rightarrow M + h\nu_m$	$k_{FM}$	Monomerenfluoreszenz
2. $M^* \rightarrow M$	$k_{IM}$	Innere Monomerenlöschung
3. $M^* + M \rightarrow D^*$	$k_{DM} c$	Excimerenbildung
4. $D^* \rightarrow M + M + h\nu_D$	$k_{FD}$	Excimerenfluoreszenz
5. $D^* \rightarrow M + M$	$k_{ID}$	Innere Excimerenlöschung
6. $D^* \rightarrow M^* + M$	$k_{MD}$	Excimerendissoziation

Durch Subtraktion der auf  $\lambda = 405$  nm normierten spektralen Verteilung (Abb. 4 und 5) der Monomerenfluoreszenz wurde die Dimerenfluoreszenzverteilung und relative Intensität  $I_D$  ermittelt und  $K$  zu 2,3 l/mol (in MMA) bzw. 2,0 l/mol (in PMMA) bestimmt.

### 4. Diskussion

Die hier gemessene Halbwerts-konzentration  $c_h$  ist ähnlich der für  $\alpha$ NPO in Toluol<sup>15</sup> und in Styrol und Polystyrol<sup>9</sup>, und die  $K$ -Werte sind mit denen von  $\alpha$ NPO in Styrol und Polystyrol vergleichbar. Da in Flüssigkeiten nach STOKES und EINSTEIN<sup>16</sup>

$$k_{DM} = 8 R T / 3000 \eta$$

<sup>15</sup> H. LAMI, J. GRESSET, and G. LAUSTRIAT, International Symposium on Luminescence, The Physics and Chemistry of Scintillators, München 1965.

<sup>16</sup> J. B. BIRKS, Acta Phys. Pol. **34**, 603 [1968].

<sup>17</sup> B. POLACKA, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Math., Astr., Phys. **12**, 131 [1964].

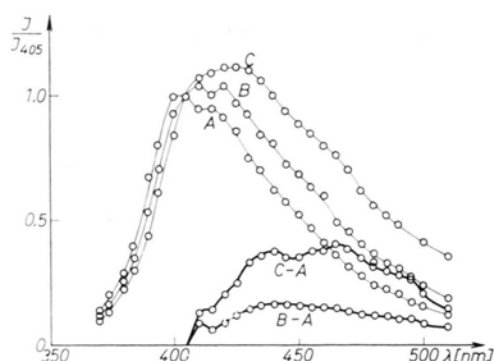


Abb. 4. Emissionsspektrum von  $\alpha$ NPO in MMA, normalisiert bei  $\lambda = 405$  nm;  $c$  (in g/l) A-1, B-20, C-50.

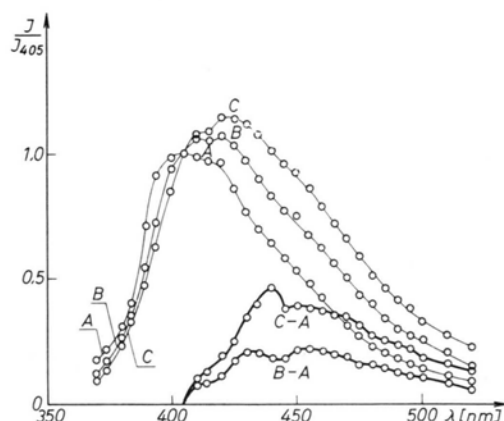


Abb. 5. Emissionsspektren von  $\alpha$ NPO in PMMA, normalisiert bei  $\lambda = 405$  nm;  $c$  (in g/l) A-1, 2, B-24, C-60.

zu setzen ist, und die Zähigkeit  $\eta$  bei der Polymerisation enorm anwächst, können die (von  $k_{DM}$  abhängigen) fast gleichen Werte von  $c_h$  und  $K$  in den beiden Lösungen nur mit einem verschiedenen Mechanismus für die Bildung der Excimeren verstanden werden. Gegen eine freie Beweglichkeit der Fluoreszenzmoleküle in der festen Lösung spricht auch die starke Fluoreszenz-Emissionsanisotropie<sup>17, 18</sup>. Die Bildung von Excimeren in festen Polymeren kann erklärt werden mit dem sogen. „Cage“-Effekt<sup>11, 12</sup>, der in Polymeren begünstigt wird durch die quasikristalline Struktur des Lösungsmittels. Diese beeinflusst die Ordnung der Fluoreszenz-Fremdmoleküle.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Excimerenspektren von  $\alpha$ NPO in PMMA eine Schwingungsstruktur erkennen lassen ähnlich der von  $\alpha$ NPO in Styrol und Polystyrol. Sie kann nach Vorstellungen von KISS und KINGS<sup>19</sup> durch die Sauerstoff-Löschung erklärt werden.

<sup>18</sup> J. A. TERSKOY and N. P. ZHEVANDROV, Zurn. Prikl. Spekt. **7**, 88 [1967].

<sup>19</sup> A. E. KISS and R. M. KING, Proc. Phys. Soc. London **86**, 679 [1965].