

Excimerenfluoreszenz von α 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 (α 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 Lösung 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^{1—4}. In flüssigen Lösungen ist diese Annäherung ein diffusionskontrollierter Prozeß^{5, 6}. Das Auftreten einer Excimerenfluoreszenz in festen Lösungen ist in verschiedenen Arbeiten mit entgegengesetzten Resultaten untersucht worden^{7—12}. Die hier mitgeteilten Ergebnisse an den beiden Lösungen α NPO in MMA (flüssig) und in PMMA (fest) stellen einen weiteren Beitrag zu dieser Frage dar.

2. Experimentelle Daten

Das α 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 Arbeit¹³ angegeben. Die Fluoreszenzanregung erfolgte mit der Hg-Strahlung des Bereichs 365 nm unter einem Winkel von 45°, die Beobachtung frontal. Die Reabsorption wurde nach¹⁴ berücksichtigt. Die spektrale Verteilung der Absorption von α NPO erwies sich in allen Fällen als unabhängig von der Konzentration.

3. Resultate

3.1. Die Halbwertskonzentration

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

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

- ¹ J. N. MURRELL and J. TANAKA, Mol. Phys. **7**, 363 [1964].
- ² T. AZUMI, A. T. ARMSTRONG, and S. P. McGLYNN, J. Chem. Phys. **41**, 3839 [1964].
- ³ T. AZUMI and S. P. McGLYNN, J. Chem. Phys. **41**, 3131 [1964]; **42**, 1675 [1965].
- ⁴ F. J. SMITH and S. P. McGLYNN, J. Chem. Phys. **44**, 442 [1966].
- ⁵ E. DÖLLER and TH. FÖRSTER, Z. Phys. Chem. N. F. **34**, 132 [1962].
- ⁶ J. B. BIRKS, D. J. DYSON, and J. H. MUNRO, Proc. Roy. Soc. London A **275**, 575 [1963].

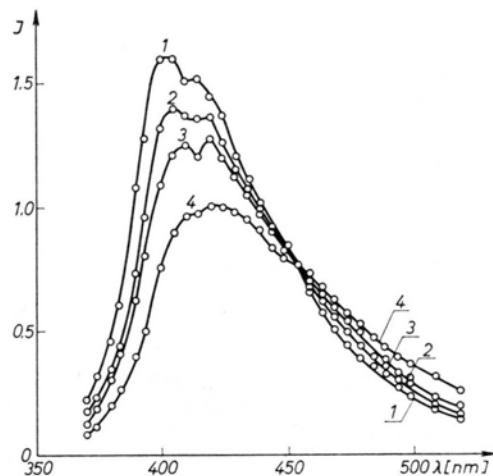


Abb. 1. Emissionsspektrum von α NPO in MMA. c (in g/l) 1—1, 2—10, 3—20, 4—50.

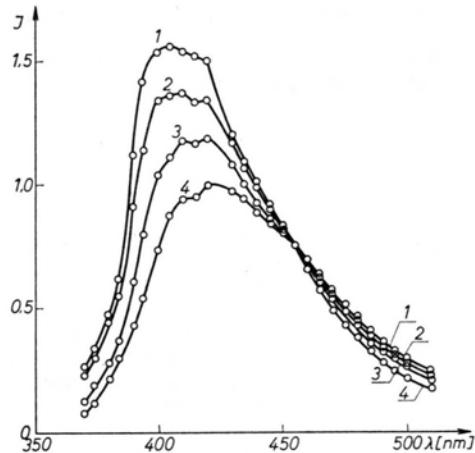


Abb. 2. Emissionsspektrum von α NPO in PMMA. c (in g/l) 1—1, 2—12, 3—24, 4—60.

Maß für die Monomerenfluoreszenzintensität $I_M(c)$ wurde die Höhe der Kurve an der Stelle des kurzweligen Maximums (405 nm) genommen. Die gemessenen Werte für $I_M(c)$ lassen sich durch eine STERN-VOLMER-Relation⁶

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

- ⁷ N. S. BAZILEVSKAYA and A. S. CHERKASOV, Opt. Spektr. **18**, 58 [1965].
- ⁸ L. GÜNTHER, Dissertation 77 S, Technische Universität Stuttgart 1967.
- ⁹ B. POLACKA and H. SZYMKOWIAK, Acta Phys. Pol. **36**, 1017 [1969].
- ¹⁰ A. ARABIDZE, Opt. Spektr. **17**, 633 [1964].
- ¹¹ J. FERGUSON, J. Chem. Phys. **43**, 306 [1965].
- ¹² E. LOEWENTHAL, Y. TOMKIEWICZ, and A. WEINREB, Spectrochim. Acta **25 A**, 1501 [1969].
- ¹³ A. KAWSKI, B. POLACKA, and Z. POLACKI, Acta Phys. Pol. **20**, 903 [1961].
- ¹⁴ A. JABŁOŃSKI, C. R. Seanc. Soc. Pol. Phys. **7**, 1 [1926].

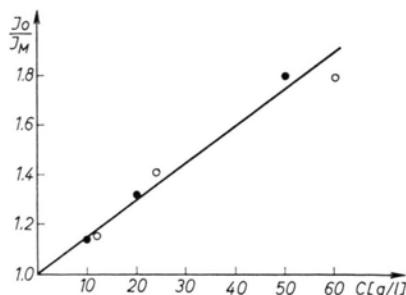


Abb. 3. I_0/I_M als Funktion der α NPO-Konzentration.
● in MMA; ○ in PMMA.

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 Halbwertskonzentration $c_h = 0,26$ 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	Reaktionskonstante [s ⁻¹]	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 (Abbn. 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 Halbwertskonzentration c_h ist ähnlich der für α NPO in Toluol¹⁵ und in Styrol und Polystyrol⁹, und die K -Werte sind mit denen von α NPO in Styrol und Polystyrol vergleichbar. Da in Flüssigkeiten nach STOKES und EINSTEIN¹⁶

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

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

¹⁶ J. B. BIRKS, Acta Phys. Pol. **34**, 603 [1968].

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

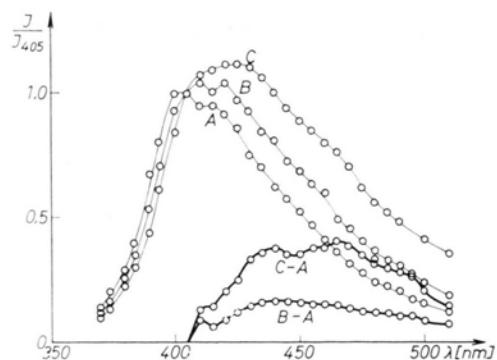


Abb. 4. Emissionsspektrum von α NPO in MMA, normalisiert bei $\lambda = 405$ nm; c (in g/l) A-1, B-20, C-50.

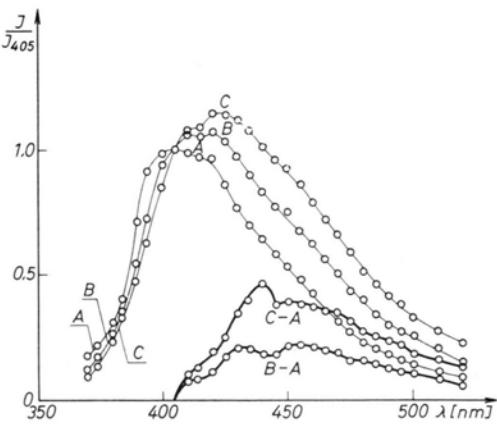


Abb. 5. Emissionsspektren von α NPO in PMMA, normalisiert bei $\lambda = 405$ nm; c (in g/l) A-1, 2, B-24, C-60.

zu setzen ist, und die Zähigkeit η 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^{17, 18}. Die Bildung von Excimeren in festen Polymeren kann erklärt werden mit dem sogen. „Cage“-Effekt^{11, 12}, 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 α NPO in PMMA eine Schwingungsstruktur erkennen lassen ähnlich der von α NPO in Styrol und Polystyrol. Sie kann nach Vorstellungen von KISS und KING¹⁹ durch die Sauerstoff-Lösung erklärt werden.

¹⁸ J. A. TERSKOY and N. P. ZHEVANDROV, Zurn. Prikł. Spektr. **7**, 88 [1967].

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