

## 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

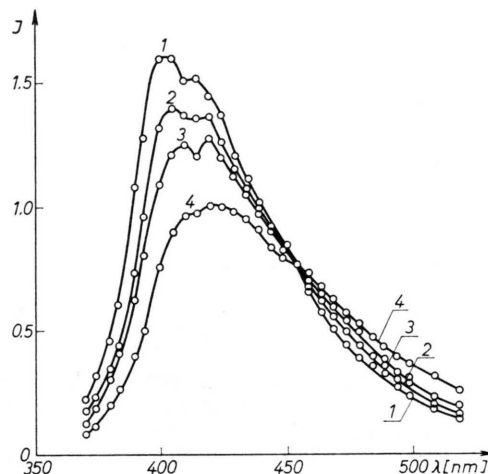


Abb. 1. Emissionsspektrum von  $\alpha$ NPO in MMA.  $c$  (in g/l) 1–1, 2–10, 3–20, 4–50.

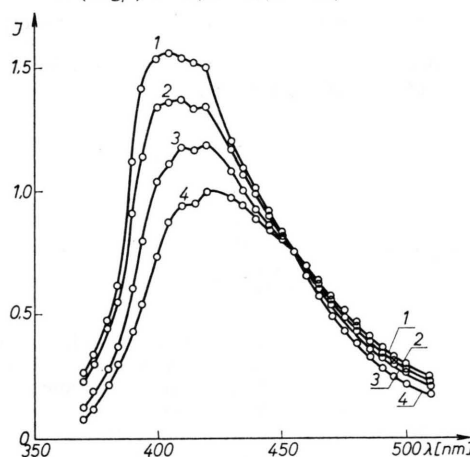


Abb. 2. Emissionsspektrum von  $\alpha$ NPO in PMMA.  $c$  (in g/l) 1–1, 2–12, 3–24, 4–60.

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. Spekr.* **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. Spekr.* **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].



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.

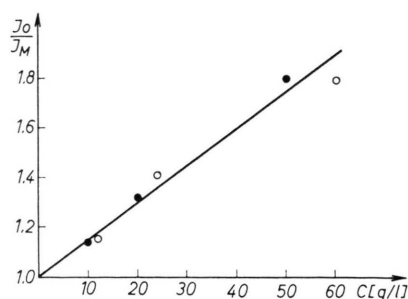


Abb. 3.  $I_0/I_M$  als Funktion der  $\alpha$ NPO-Konzentration.  
● in MMA; ○ in PMMA.

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	Reaktionskonstante [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].

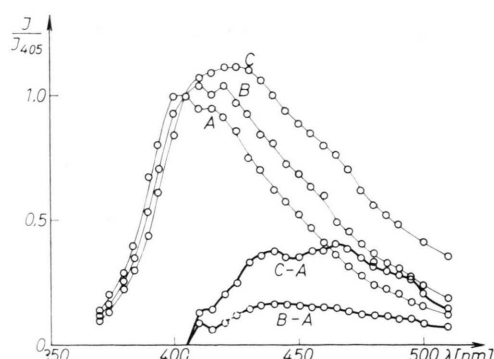


Abb. 4. Emissionsspektrum von  $\alpha$ NPO in MMA, normalisiert bei  $\lambda = 405$  nm;  $c$  (in g/l) A-1, B-20, C-50.

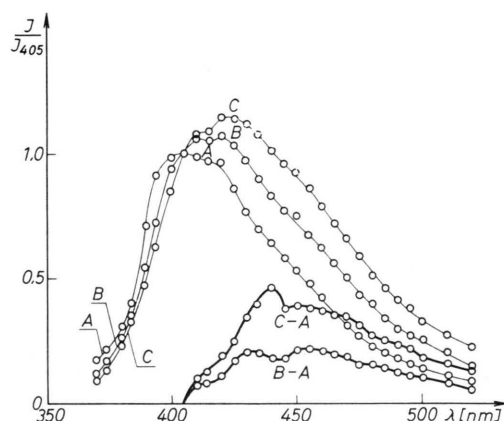


Abb. 5. Emissionsspektren von  $\alpha$ NPO in PMMA, normalisiert bei  $\lambda = 405$  nm;  $c$  (in g/l) A-1, 2, B-24, C-60.

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].