

Die Bildung unsymmetrischer Excimerer zwischen Pyren und 4.5-Iminophenanthren

H. STEIDL und G. HOFFMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart
(Z. Naturforsch. 27 a, 871–873 [1972]; eingegangen am 10. April 1972)

Pyrene and 4.5-iminophenanthrene form unsymmetrical excimers in cyclohexane solutions

Aromaten bilden mit einigen ihrer Derivate unsymmetrische Excimer¹. Ob unsymmetrische Excimer auch zwischen dem aromatischen Pyren (I) und dem heteroaromatischen, zu Pyren isoelektronischen 4.5-Iminophenanthren (II) gebildet werden, soll hier untersucht werden. Da beide Moleküle nahezu gleiche Elektronenanregungszustände haben², jeweils symmetrische Excimer bilden^{1,3} und (II)⁴ ebenfalls wie (I) ein planares Molekül ist, erscheint es naheliegend, die Bildung unsymmetrischer Excimerer zwischen (I) und (II) zu erwarten. Abbildung 1 zeigt die Strukturformeln beider Moleküle.

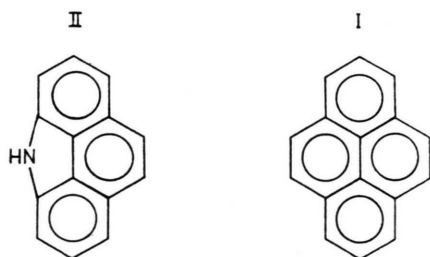


Abb. 1.

Die zusätzliche Bildung von unsymmetrischen fluoreszierenden Excimeren in einer Mischlösung der beiden Verbindungen [gleiche Konzentration c von (I) und (II)] muß sich in einem vergrößerten Verhältnis der Quantenausbeute von Excimeren- und Monomerenfluoreszenz äußern, verglichen mit dem Verhältnis der Summe der Quantenausbeuten von Excimeren- und Monomerenfluoreszenz der Einzellösungen von (I) und (II) mit der Konzentration c :

$$\frac{\Phi_{D^{I,II}}(c)}{\Phi_{M^{I,II}}(c)} > \frac{\Phi_D^I(c) + \Phi_D^{II}(c)}{\Phi_M^I(c) + \Phi_M^{II}(c)} \quad (1)$$

Φ_M , Φ_D Quantenausbeute der Monomeren- bzw. Excimerenfluoreszenz.

Die Beziehung (1) wurde in Abhängigkeit von der Konzentration c der gelösten Stoffe (I) und (II) in Cyclohexan bei Zimmertemperatur untersucht. Alle Lösungen waren im Vakuum ($\leq 10^{-5}$ Torr) mehrfach ausgefroren und entgast und in Meßküvetten vakuumdicht abgeschmolzen. Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem Fluorispec SF 1 mit nachfolgendem Multiplier 1 P 28 aufgenommen. Als Beispiel zeigt Abb. 2

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. STEIDL, Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Wiederholdstr. 15.

charakteristische Fluoreszenzspektren mit gut unterscheidbarem strukturierten Monomeren- und unstrukturiertem Excimeranteil verschieden konzentrierter Mischlösungen von (I) und (II) in Cyclohexan. Die Spektren sind auf gleiche Intensität des Monomerenpektrums bei der Wellenlänge $\lambda = 385$ nm normiert. Als Anregungswellenlänge wurde $\lambda = 310$ nm gewählt, bei der beide Verbindungen nahezu gleich absorbieren.

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wird jeweils das aus Monomeren- und Excimeranteil bestehende Gesamtspektrum der (I)-, (II)- und Mischlösung (I, II) unter gleichen Anregungsbedingungen aufgenommen und durch Subtraktion eines zugehörigen reinen Monomerenpektrums (aufgenommen bei $2 \cdot 10^{-6}$ molarer Lösung) in die beiden Anteile zerlegt. Diese Teilspektren werden quantenproportional korrigiert und nach Auftragung gegen $\bar{\nu}$ planimetriert. Das Verhältnis der so erhaltenen Flächen unter dem Excimeren- und Monomerenpektrum entspricht dem Verhältnis ihrer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_D/Φ_M . Diese in Abhängigkeit von der Konzentration c gemessenen Verhältnisse sind in Abb. 3 für (I), (II), und die Mischlösung (I, II) aufgetragen [Abb. 3 (A), (B), (D)].

Mit dem bekannten Wert der absoluten Quantenausbeute von (I)⁵ können aus dem gemessenen Verhältnis Φ_D^I/Φ_M^I die einzelnen Quantenausbeuten Φ_D^I und Φ_M^I ermittelt werden; die Quantenausbeuten Φ_D^{II} und Φ_M^{II} werden aus dem gemessenen Verhältnis Φ_D^{II}/Φ_M^{II} durch Normierung auf (I) als Standard gewonnen; davon unabhängige Quantenausbeutenbestimmungen⁶ ergaben gleiche Werte. Damit kann der Quotient auf der rechten Seite der Beziehung (1) angegeben werden; er ist in Abb. 3 in Abhängigkeit von der Konzentration c eingezeichnet [Abb. 3 (C)].

Im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich ist das für die Mischlösung gemessene Verhältnis $\Phi_{D^{I,II}}/\Phi_{M^{I,II}}$ [Abb. 3 (D)] größer als der unter der Annahme fehlender Wechselwirkung zwischen (I) und (II) bestimmte Quotient $(\Phi_D^I + \Phi_D^{II})/(\Phi_M^I + \Phi_M^{II})$ [Abb. 3 (C)]; Beziehung (1) ist also für das vorliegende System erfüllt.

Die in der Kurve (C) von Abb. 3 zum Ausdruck kommende nichtlineare Konzentrationsabhängigkeit des Quotienten $(\Phi_D^I + \Phi_D^{II})/(\Phi_M^I + \Phi_M^{II})$ wird unter Verwendung von

$$\Phi_D^{(i)}/\Phi_M^{(i)} = k^{(i)} c \quad (2)$$

durch

$$\frac{\Phi_D^I + \Phi_D^{II}}{\Phi_M^I + \Phi_M^{II}} = \frac{k^I \Phi_M^I + k^{II} \Phi_M^{II}}{\Phi_M^I + \Phi_M^{II}} c = k(c) c \quad (3)$$

beschrieben. Mit der Stern-Volmer-Gleichung ergibt sich daraus für die Konzentrationsabhängigkeit von $k(c)$ ein aus charakteristischen Konstanten der Verbindungen berechenbarer Ausdruck:

$$k(c) = \frac{k^I q_M^I (1 + c/c_h^I) + k^{II} q_M^{II} (1 + c/c_h^{II})}{q_M^I (1 + c/c_h^I) + q_M^{II} (1 + c/c_h^{II})} \quad (4)$$

(q_M absolute Quantenausbeute der Monomerenfluoreszenz).

Innerhalb der Meßgenauigkeit hängt das Verhältnis der Quantenausbeuten $\Phi_D^{I,II}/\Phi_M^{I,II}$ der Mischlösung



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.

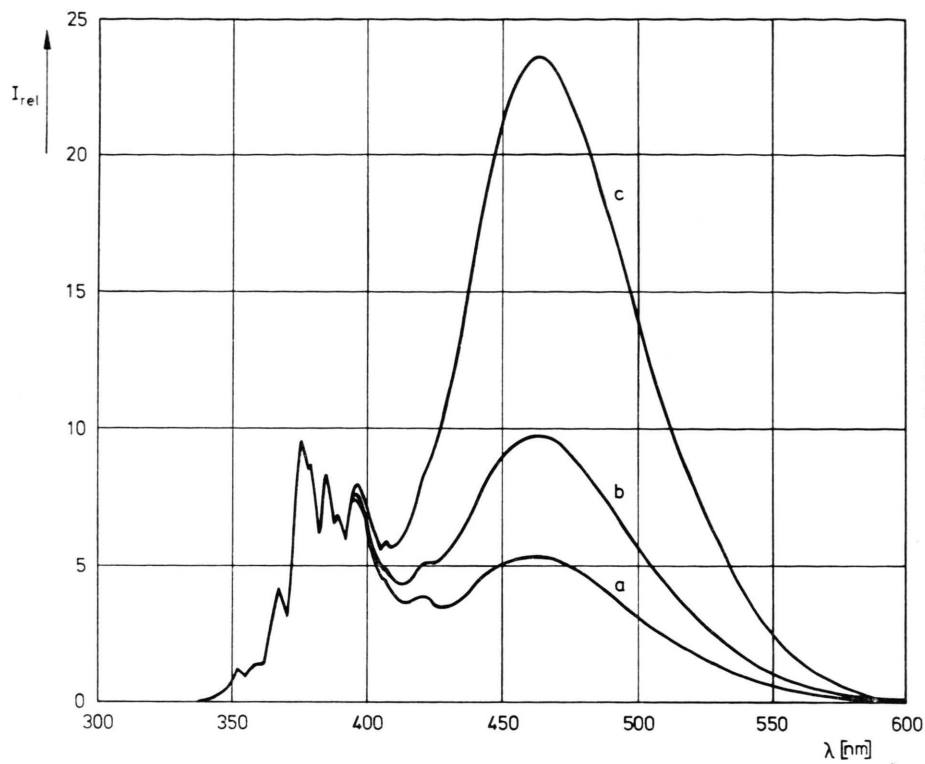


Abb. 2. Normierte Fluoreszenzspektren (unkorrigiert) der Mischlösungen aus Pyren (I) und 4.5-Iminophenanthren (II) in Cyclohexan:
a) 10^{-3} m (I) + 10^{-3} m (II) ;
b) $2 \cdot 10^{-3}$ m (I) + $2 \cdot 10^{-3}$ m (II) ;
c) $5 \cdot 10^{-3}$ m (I) + $5 \cdot 10^{-3}$ m (II).
Bei $\lambda = 385$ nm auf gleiche Intensität normiert.

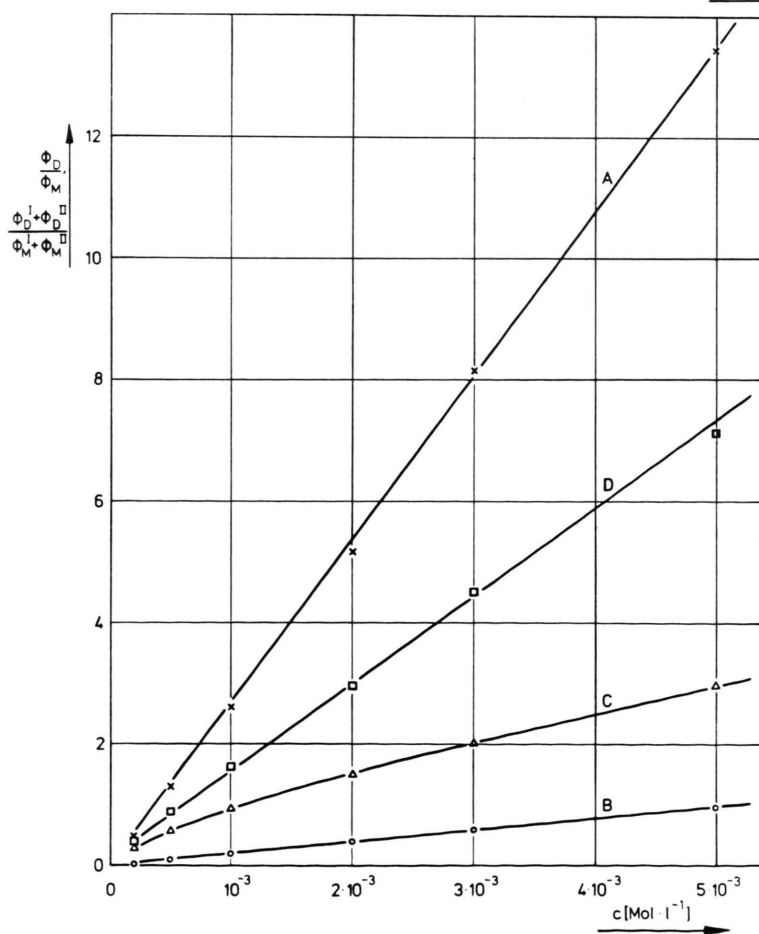


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit des Verhältnisses von Excimeren- und Monomerenfluoreszenzquantenausbeute in Cyclohexan:
(A) Φ_D^I / Φ_M^I (Pyren) ;
(B) $\Phi_D^{II} / \Phi_M^{II}$ (4.5-Iminophenanthren) ;
(C) $(\Phi_D^I + \Phi_D^{II}) / (\Phi_M^I + \Phi_M^{II})$ (siehe Text) ;
(D) $\Phi_D^{I, II} / \Phi_M^{I, II}$ [Mischlösungen aus (I) u. (II) zu je gleicher Konzentration c].

linear von der Konzentration c ab, entsprechend einem bimolekularen Mechanismus für die Bildung des unsymmetrischen Excimeren. Aus dieser Linearität kann formal eine Halbwertskonzentration $c_{h^I, II}$ für die Bildung des unsymmetrischen Excimeren angegeben werden. Der experimentell bestimmte Wert

$$c_{h^I, II} = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

¹ TH. FÖRSTER, Angew. Chem. **81**, 364 [1969].

² M. ZANDER u. W. H. FRANKE, Chem. Ber. **99**, 1279 [1966].

³ M. ZANDER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1521 [1970].

⁴ V. ERN, L. J. GUGGENBERGER u. G. J. SLOAN, J. Chem. Phys. **54**, 5371 [1971].

deutet, z. B. im Vergleich mit Pyren, auf eine hohe Bildungswahrscheinlichkeit des unsymmetrischen Excimeren.

Wir danken Herrn Prof. TH. FÖRSTER für die Ermöglichung dieser Arbeit.

⁵ J. B. BIRKS, D. J. DYSON u. I. H. MUNRO, Proc. Roy. Soc. London A **275**, 575 [1963].

⁶ G. HOFFMANN u. H. STEIDL (wird veröffentlicht).

A Liquid Self-Diffusion Model

A. LODDING

Physics Department, Chalmers University of Technology
Gothenburg, Sweden

(Z. Naturforsch. **27 a**, 873–874 [1972]; received 24 March 1972)

The postulate that a liquid possesses characteristic frequency and energy of vibration, and that all other energy goes to "free" diffusion, leads to the relation

$$\left\{ \begin{aligned} D_{\text{self}} &= \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3 k T_m}{M}} \cdot V^{1/3} \cdot f(T/T_m) \\ f(T/T_m) &= A \cdot \left(1 + \frac{L}{3 k T_m} \right)^{-1/2} \left[\frac{T}{T_m} - \left(1 - \frac{L}{3 k T_m} \right) \right], \end{aligned} \right.$$

where T_m is the melting point, M the atomic mass, V the atomic volume and L the heat of fusion. A is a constant obtainable from the Lindemann relation, 0.36 for the alkali metals, 0.30 for noble metals. This relation is in very good agreement with experimental self-diffusion data of liquid metals.

From considerations of the frequency spectra of liquid metals, BROWN and MARCH¹ derive the following relation for the self-diffusion coefficient D_m of a monatomic liquid at the melting point T_m :

$$D_m \cong k T_m / \nu_s M, \quad (1)$$

where k is Boltzmann's constant, M the atomic mass and ν_s the Debye frequency of the solid.

Equation (1) can be obtained (see also NACHTRIEB²) from the Einstein relation

$$D = \frac{1}{6} \frac{\bar{\lambda}^2}{\tau} \quad (2)$$

when one assumes that the time τ between successive displacements (r.m.s. value $\bar{\lambda}^2$) is the inverse of ν_s (which corresponds to "free" diffusion) and further that

$$\frac{1}{2} M \nu_s^2 \bar{\lambda}_m^2 = 3 k T_m. \quad (3)$$

According to this, twice the total kinetic energy of the atoms would be responsible for the diffusion process, which does not seem very plausible.

Reprint requests to Dr. A. LODDING, Physics Department, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.

It may be better justified to replace the RHS of (3) with $\frac{1}{2} L$, where L is the heat of fusion. The concept is hereby brought in, that it is the heat of fusion that introduces "fluidity" as manifested by "free" diffusion. One may further postulate that if the liquid is supercooled below T_m the fluidity contribution of energy is used up at a temperature T_0 given by the equation

$$\frac{1}{2} L = \frac{3}{2} k T_m - \frac{3}{2} k T_0. \quad (4)$$

By analogy with the Lindemann relation³

$$\nu_s = C_L (k T_m / M)^{1/2} / V^{1/3}, \quad (5)$$

where V is the volume per atom and C_L a constant for a class of liquids (4.8 for the alkali metals, 5.8 for noble metals), one may then define a Debye frequency of the liquid,

$$\nu_l = C_L (k T_0 / M)^{1/2} / V^{1/3}, \quad (6)$$

where the "highest solid temperature" T_m is replaced by the "lowest liquid temperature" T_0 , such that

$$\nu_l = (1 - L/3 k T_m)^{1/2} \nu_s. \quad (7)$$

Accepting finally, as in the argument leading to (3), that beyond the contribution due to vibration, $3 k T_0$, all thermal energy is diffusive (in principle: when the amplitude of vibration exceeds the critical amplitude of melting, the displacement becomes irreversible) one gets

$$\frac{1}{2} M \nu_l^2 \bar{\lambda}^2 = \frac{1}{2} [3 k (T - T_m) + L]. \quad (8)$$

Putting $\tau = \nu_l^{-1}$ in Eq. (2) and substituting into (8) yields

$$D = \frac{1}{6} (k T_m / \nu_l M) [(T/T_m) - 1 + L/3 k T_m], \quad (9)$$

and with (7) and (5)

$$D = (k T_m / M)^{1/2} V^{1/3} \frac{(T/T_m) - 1 + (L/3 k T_m)}{2 C_L (1 - L/3 k T_m)^{1/2}}. \quad (10)$$

This final expression can be more illustratively written

$$\left\{ \begin{aligned} D/D_m &= 1 + \frac{(T/T_m) - 1}{L/3 k T_m}, \end{aligned} \right. \quad (11 a)$$

$$\left\{ \begin{aligned} D_m &= \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3 k T_m}{M}} \cdot V^{1/3} \cdot \frac{\sqrt{3(L/3 k T_m)}}{C_L \sqrt{1 - (L/3 k T_m)}}. \end{aligned} \right. \quad (11 b)$$