

# Einfluß des Lösungsmittels auf die thermodynamischen Parameter des excimeren $\alpha$ NPO

B. Polacka und H. Szymkowiak

Physikalisches Institut der Universität Gdańsk

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1472–1475 [1973] ; eingegangen am 19. Mai 1973)*Solvent Effect of the Thermodynamic Properties of  $\alpha$ NPO Excimer*

The thermodynamic properties of excimer formation process of  $\alpha$ NPO in dioxane, methyl methacrylate, toluene, ethyl ether, acetone and acetonitrile have been determined. It has been found that the changes of entropy and enthalpy in the excimer formation process are smaller in all polar solvents than in nonpolar solvents. This effect can be explained by the influence of dielectric constant of solvent on the excimer stability of  $\alpha$ NPO.

## 1. Einleitung

Der excimere Zustand stellt den Sonderfall des exciplexen Zustandes dar, für einen Molekülkomplex aus gleichartigen Molekülen. Für Exciplexe wurde festgestellt, daß ihre Bindungsenergie von der Polarität des Lösungsmittels abhängt<sup>1, 2</sup>. Dabei wird der Charakter dieser Abhängigkeit durch die Beständigkeit des Exciplexes<sup>2</sup> beeinflusst.

Die thermodynamischen Parameter des excimeren Pyren wurden in verschiedenen Lösungsmitteln von Förster u. Mitarb. und von Birks u. Mitarb. bestimmt und sind in der Arbeit<sup>3</sup> zusammengestellt. Aus den Daten geht hervor, daß für Pyren-Excimere keine Korrelation zwischen den thermodynamischen Parameterwerten und der Lösungsmittelpolarität besteht im Gegensatz zum polaren PPO (2,5-Phenyl-oxazol), bei dem eine solche Änderung festgestellt wurde<sup>4</sup>.

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir diesen Einfluß am  $\alpha$ NPO (2-1-Naphthyl-5-phenyl-oxazol), das ähnlich wie PPO eine polare Bindung darstellt, jedoch, wie aus<sup>5</sup> hervorgeht, eine geringere Stabilität aufweist.

## 2. Die spektroskopische Bestimmung der thermodynamischen Excimerenparameter

Für die einer optischen Anregung zum tiefsten Singulettzustand folgenden Prozesse legen wir das folgende Reaktionsschema (Tab. 1) zugrunde.

Das thermodynamische Gleichgewicht für die Bildung und Dissoziation der Excimeren wird durch

Sonderdruckanforderungen an Dr. B. Polacka, Institute of Physics, University of Gdańsk, Sobieskiego 18, Gdańsk 6/Polen.

die Gleichgewichtskonstante

$$K_e = k_{DM} \cdot c / k_{MD} \quad (1)$$

charakterisiert.

Tab. 1. Reaktionsschema.

Reaktion	Prozeß	Reaktionskonstante [s <sup>-1</sup> ]
$M^* \rightarrow M + h\nu_M$	Monomerenfluoreszenz	$k_{FM}$
$M^* \rightarrow M$	Innere Monomerenlöschung	$k_{IM}$
$M^* + M \rightarrow D^*$	Excimerenbildung	$k_{DM} \cdot c$
$D^* \rightarrow M + M + h\nu_D$	Excimerenfluoreszenz	$k_{FD}$
$D^* \rightarrow M + M$	Innere Excimerenlöschung	$k_{ID}$
$D^* \rightarrow M^* + M$	Excimerendissoziation	$k_{MD}$

Andererseits sind die Änderungen der Gibbsschen freien Energie  $\Delta G$ , der Bildungsenthalpie  $\Delta H$  und der Bildungsentropie  $\Delta S$  mit der Gleichgewichtskonstanten wie folgt verbunden:

$$\Delta G = -RT \ln K_e = \Delta H - T \Delta S. \quad (2)$$

Im Temperaturbereich, in dem die Desaktivierung der Excimermoleküle vorzugsweise durch Dissoziation erfolgt, ist  $k_{MD} \gg k_{ID} + k_{FD}$ . Dann gilt bei stationärer Anregung<sup>4</sup>:

$$K_e = \frac{1}{c} \frac{k_{FM}}{k_{FD}} \frac{I_D}{I_M}, \quad (3)$$

wobei bedeuten:  $I_M$  und  $I_D$  die integrale Fluoreszenzintensität des Monomeren und des Excimeren,  $c$  die Monomerenkonzentration.

Aus der Eigenschaft des Isoemissionspunktes und aus dem Zusammenhang zwischen der Intensität im Isoemissionspunkt  $I^i$  und der Intensität im Maximum des Fluoreszenzbandes  $I^0$ <sup>6</sup> erhält man die



Gleichung:

$$K_e = \frac{1}{c} \frac{I_D^i}{I_M^i} = \frac{a}{b} \frac{I_D^0}{I_M^0}. \quad (4)$$

$I_M^0$ ,  $I_D^0$  bedeuten hier die Fluoreszenzintensitäten am Maximum der Monomeren bzw. Dimeren Emission unter der Nebenbedingung  $I_D(\lambda_M^0) = 0$ ,  $I_M(\lambda_D^0) = 0$

$$\sqrt{a/b} = -dI_M^0/dI_D^0$$

( $dI_M^0$ ,  $dI_D^0$  die Änderungen mit der Temperatur).

Demzufolge wird die Bildungsenthalpie  $\Delta H$  des Excimeren aus der Neigung der Geraden

$$\ln\left(\frac{1}{c} \frac{a}{b} \frac{I_D^0}{I_M^0}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

bestimmt und die Bildungsentropie  $\Delta S$  aus dem Wert bei  $1/T \rightarrow 0$ . Unabhängig davon kann die Bindungsenergie des Excimeren  $B = -\Delta H$  aus der temperaturabhängigen Änderung der relativen Fluoreszenzausbeute  $K$  von Excimeren zum Monomeren

$$K = \frac{1}{c} \frac{I_D}{I_M} = \frac{k_{FD}}{k_{FM}} K_e \quad (5)$$

bestimmt werden.

Aus den Arrheniusschen Gleichungen für die Assoziation und Dissoziation erhält man nach (5) den Zusammenhang <sup>4</sup>:

$$K = \frac{k_{DM}^0 \cdot c \cdot k_{FD}}{k_{MD}^0} \frac{k_{FD}}{k_{FM}} \exp\left(\frac{B}{kT}\right), \quad (6)$$

wo  $k$  – die Boltzmann-Konstante,  $k_{DM}^0$  und  $k_{MD}^0$  – die Komponenten der von der Temperatur unabhängigen Assoziations- und Dissoziationskonstanten sind.

Wird  $K$ , ähnlich wie in <sup>7</sup> bestimmt, dann kann die Bildungsenergie  $B$  aus der Neigung der Geraden  $\ln K = f(1/T)$  ermittelt werden.

Tab. 2. Einfluß des Lösungsmittels auf die thermodynamischen Parameter des Excimers und die Lage der monomeren und excimeren Fluoreszenzbanden.

Lösungsmittel Reinheitsgrad	$\varepsilon$	$-\Delta H$ [kcal/mol]	$B$ [eV]	$-\Delta S$ [cal/mol grad]	$\sqrt{\bar{\nu}_M^0} \cdot 10^{-3}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\sqrt{\bar{\nu}_D^0} \cdot 10^{-3}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\sqrt{\Delta\bar{\nu}} \cdot 10^{-3}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$E_R$ [eV]	$k_{FD}/k_{FM}$
Methylmethakrylat, rein, destilliert	2,0	$5,5 \pm 1,1$	0,24 $\pm 0,05$	14,0 $\pm 2,8$	25,0	21,7	3,3	0,14 $\pm 0,03$	0,5
1,4-Dioxan für die Spektroskopie	2,2	$6,2 \pm 1,3$	0,27 $\pm 0,05$	16,0 $\pm 3,2$	25,0	21,7	3,3	0,11 $\pm 0,02$	0,5
Toulol für die Spektroskopie	2,4	$4,4 \pm 0,9$	0,19 $\pm 0,4$	12,6 $\pm 2,6$	25,0	21,7	3,3	0,19 $\pm 0,04$	0,8
Äthyläther für die Spektroskopie	4,3	$3,5 \pm 0,7$	0,15 $\pm 0,03$	9,6 $\pm 1,9$	25,0	21,7	3,3	0,23 $\pm 0,05$	0,5
Azeton für die Spektroskopie	21,5	$2,6 \pm 0,5$	0,12 $\pm 0,02$	7,2 $\pm 1,4$	24,7	21,5	3,2	0,27 $\pm 0,05$	0,7
Azetonitril zur Analyse	37,5	$3,3 \pm 0,6$	0,14 $\pm 0,03$	7,8 $\pm 1,6$	24,4	21,3	3,1	0,26 $\pm 0,05$	0,7

Ausgehend von den Potentialkurven für die Monomeren und Excimeren kann bei bekannter Bildungsenthalpie  $\Delta H$  und bekannter Lage der Fluoreszenzbanden des Monomeren  $\nu_M^0$  und des Excimeren  $\nu_D^0$  die Destabilisierungsenergie des Grundzustandes des Excimeren  $E_R$  aus der Beziehung

$$h(\nu_M^0 - \nu_D^0) = -\Delta H + E_R \quad (7)$$

bestimmt werden.

### 3. Experimentelle Daten

Das  $\alpha$ NPO stammte von der Firma Nuclear Enterprises. Die Reinheit der verwendeten Lösungsmittel ist in Tab. 2 angegeben. Das Methylmethakrylat (MMA) wurde im Prozeß der Niederdruckdestillation gereinigt.

Die Fluoreszenzspektren von  $\alpha$ NPO wurden mit Hilfe der in <sup>8</sup> beschriebenen Anordnung mit dem FEU 18A-Photovervielfacher gemessen. Die Anregung erfolgte mit der Hg-Strahlung des Bereichs 365 nm, unter einem Winkel von 45°, die Beobachtung frontal.

Die Temperaturänderung des Lösungsmittels erreichte man durch Verwendung einer thermostatisierten Kammer in Verbindung mit einem Ultrathermostat und eventuell, für Temperaturen unter der Umgebungstemperatur, in Verbindung mit einem Kältespeicher. Kühlungssubstanz war CO<sub>2</sub>. Die Temperaturstabilität in der thermostatisierten Kammer betrug  $\pm 0,5^\circ$ .

### 4. Resultate und Diskussion

Die temperaturabhängige Änderung der Fluoreszenzspektren von  $\alpha$ NPO ist für das nicht polare MMA in Abb. 1 und für das polare Azeton in Abb. 2 dargestellt. Jedes Diagramm enthält sowohl die tem-

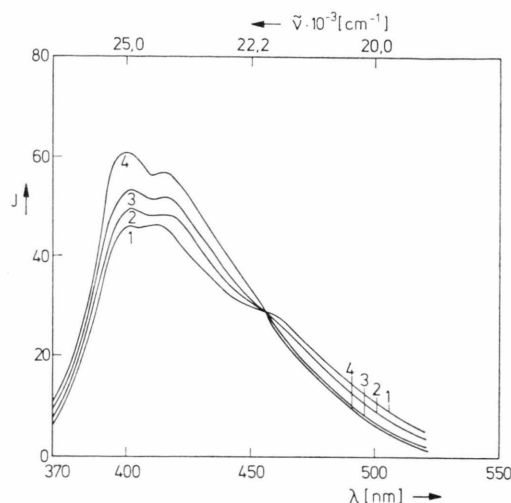


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzspektren des  $\alpha$ NPO in MMA. Die Kurven 1–3 für die Konzentration  $c=3,9 \cdot 10^{-2}$  mol/l und für die Temperaturen [°K]: 1 – 253, 2 – 268, 3 – 298. Die Kurve 4 – das Fluoreszenzspektrum für die Konzentration  $c=5 \cdot 10^{-4}$  mol/l bei  $T=253$  °K.

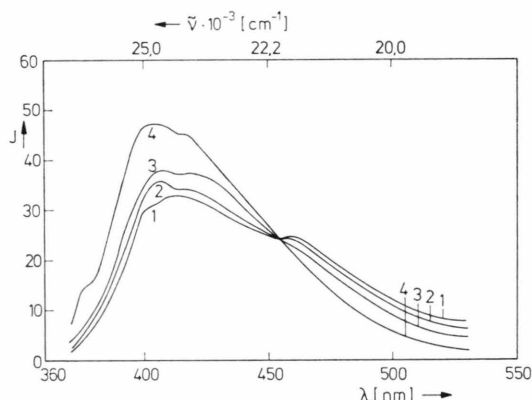


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzspektren des  $\alpha$ NPO in Azeton. Die Kurven 1–3 für die Konzentration  $c=7,7 \cdot 10^{-2}$  mol/l und für die Temperaturen [°K]: 1 – 250, 2 – 271, 3 – 295. Die Kurve 4 – das Fluoreszenzspektrum für die Konzentration  $c=1,6 \cdot 10^{-4}$  mol/l bei  $T=250$  °K.

peraturabhängige Änderung der Fluoreszenzspektren, gemessen bei großer Konzentration (Größenordnung  $10^{-2}$  mol/l), als auch das Fluoreszenzspektrum bei niedriger Konzentration (Größenordnung  $10^{-4}$  mol/l). Für diese Konzentration wurde keine Änderung des Fluoreszenzspektrums im untersuchten Temperaturbereich beobachtet (was ein Beweis für reine Monomerenfluoreszenz ist).

Die Fluoreszenzspektren überschneiden sich bei verschiedenen Temperaturen in einem Isoemissionspunkt bei der Wellenlänge  $\lambda = 455$  nm. Seine Lage ist vom Lösungsmittel unabhängig.

Der Charakter der temperaturabhängigen Änderung der Fluoreszenzspektren von  $\alpha$ NPO ist in allen untersuchten Lösungsmitteln ähnlich. Im Gegensatz dazu ist für PPO<sup>4</sup> die Energieverteilung im Fluoreszenzspektrum in Lösungsmitteln mit großer Dielektrizitätskonstanten deutlich verschieden von solchen in nicht polaren Lösungsmitteln.

Die Lage der Fluoreszenzmaxima von Monomeren  $\sqrt{\nu_M^0}$  und Excimeren  $\sqrt{\nu_D^0}$  sowie deren Abstand  $\sqrt{\Delta\nu}$  ist für alle untersuchten Lösungsmittel in Tab. 2 angegeben. Es wird eine geringe Veränderung der Lage der Fluoreszenzbanden in Lösungsmitteln mit größter Dielektrizitätskonstanten beobachtet. Im Vergleich zu den nicht polaren Lösungsmitteln nehmen sowohl die  $\sqrt{\nu_M^0}$ - als auch die  $\sqrt{\nu_D^0}$ -Werte ab (Tab. 2),  $\sqrt{\Delta\nu}$  bleibt fast konstant. So hat also auch der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten auf die Lage der Fluoreszenzbanden des Excimeren und des Monomeren in  $\alpha$ NPO einen anderen Charakter als im Falle des PPO<sup>4</sup>.

Für alle Lösungsmittel wird im untersuchten Temperaturbereich eine lineare Abhängigkeit von

$$\ln\left(\frac{1}{c} \frac{a}{b} \frac{I_D^0}{I_M^0}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

beobachtet. Für  $I_M^0$  wurde hier die Intensität des am weitesten im kurzwelligen Gebiet liegenden Fluoreszenzmaximums des Monomeren genommen.  $I_D^0$  kann dagegen in unserem Fall nicht unmittelbar aus dem Fluoreszenzspektrum<sup>6</sup> ermittelt werden, denn die Zusatzbedingung  $I_M(\lambda_D^0) = 0$  ist hier nicht erfüllt. Folglich wurde  $I_{D0}$  aus der Abhängigkeit<sup>4</sup>:

$$I_D^0 = I_D^0(c) - I_D^0(0) \quad (8)$$

erhalten. Hierbei bedeuten:  $I_D^0(c)$  und  $I_D^0(0)$  – die Intensitäten im Fluoreszenzmaximum für die Konzentration  $c$  und die Konzentration  $c \rightarrow 0$  (wo nur Monomere fluoreszieren),  $f$  – die Änderung der Fluoreszenzintensität des Monomeren beim Übergang von schwachen Konzentrationen zu  $c$ .

Das Verhältnis  $a/b$  wird aus der Neigung der Geraden  $I_M^0 = f(I_D^0)$  bei Temperaturänderung entnommen.

Die lineare Abhängigkeit  $I_D^0/I_M^0 = f(1/T)$  und das Vorhandensein eines Isoemissionspunktes ist ein Beweis dafür, daß im untersuchten Temperaturbereich  $k_{MD} \gg k_{ID} + k_{FD}$  gilt.

Die Excimerenbildungsenthalpie  $\Delta H$  wird aus der Neigung der Geraden  $\ln K_e = f(1/T)$  und unabhängig davon aus der Neigung der Geraden  $\ln K = f(1/T)$

laut <sup>6</sup> bestimmt. Die Entropiewerte der Excimerenbildung wurden dagegen aus dem Wert  $\ln K_e$  für  $1/T=0$  ermittelt. Die Mittelwerte von  $\Delta H$ , die mit Hilfe beider Methoden erhalten wurden, als auch die Entropiewerte  $\Delta S$  für alle untersuchten Lösungsmittel sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Werte der Bildungsenthalpie  $\Delta H$ , die Bindungsenergie  $B$  und die Bildungsentropie  $\Delta S$  für das excimere  $\alpha$ NPO liegen in polaren Lösungsmitteln etwas niedriger als in nicht polaren. Der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels auf die Stabilität des excimeren  $\alpha$ NPO ist bedeutend kleiner als für PPO <sup>4</sup>. Mit den Werten  $K$  und  $K_e$  für die gleiche Temperatur konnte nach (5) das Verhältnis der Fluoreszenzwahrscheinlichkeit des Excimeren und des Monomeren  $k_{FD}/k_{FM}$  für alle untersuchten Lösungsmittel (Tab. 2) abgeschätzt werden. Die Streuung der  $k_{FD}/k_{FM}$ -Werte für verschiedene Lösungsmittel liegt innerhalb der Meßfehlergrenzen. Die gemessenen  $k_{FD}/k_{FM}$  waren in allen Lösungsmitteln  $<1$ . Diese Werte sind kleiner als die für PPO in <sup>4</sup> erreichten und bedeutend kleiner als die des Pyrens <sup>6</sup>.

Die aus (7) resultierenden Werte der Destabilisierungsenergie des Excimeren-Grundzustandes  $E_R$  für  $\alpha$ NPO liegen in polaren Lösungsmitteln höher als in nicht polaren (Tabelle 2). Der Charakter dieser Änderung von  $E_R$  bei Polaritätsänderung des Lösungsmittels ähnelt dem für Exciplexe <sup>9</sup> und für das excimere PPO <sup>4</sup>.

Der im Verhältnis zu PPO schwächere Lösungsmiteleinfluß auf die thermodynamischen Parameter des excimeren  $\alpha$ NPO kann durch das kleinere Dipolmoment verursacht sein. In Übereinstimmung mit <sup>10</sup> ist nämlich das Dipolmoment von  $\alpha$ NPO kleiner als das von PPO. Für  $\alpha$ NPO wird außerdem bei Ver-

änderung der Lösungsmittelpolarität eine wesentlich geringere Verschiebung der Fluoreszenzspektren des Monomeren und Excimeren als in <sup>4</sup> für PPO beobachtet.

Da die Richtung der thermodynamischen Parameteränderung des excimeren  $\alpha$ NPO die gleiche ist wie für fest gebundene Exciplexe <sup>9</sup>, dürfte man erwarten, daß auch der Mechanismus des Einflusses der polaren Lösungsmittelmoleküle auf die Excimerenbildung ähnlich ist. Folglich kann angenommen werden, daß in polaren Lösungsmitteln infolge der Wechselwirkung zwischen dem gelösten Molekül und dem Lösungsmittel, ähnlich wie für Exciplexe die Entfernung zwischen den Excimerenmolekülen zunimmt. Dieser Effekt kann die Ursache sowohl für die Abnahme der Excimerenbildungsenergie als auch für die Zunahme der Destabilisierungsenergie des Grundzustandes sein.

Darüber hinaus können die polaren Lösungsmittelmoleküle eine Änderung der Elektronenstruktur des Excimeren verursachen. Die Wellenfunktion des Excimeren ist im allgemeinen eine lineare Kombination der Wellenfunktionen der Exciton-Zustände (E) und der Charge-Transfer-Zustände (CR), und zwar:

$$\psi_E = a \psi(A^* D) + b \psi(A^- D^+). \quad (9)$$

Dabei sind:  $a$  und  $b$  die Anteile der (E)- und (CR)-Zustände an der Konfigurationswechselwirkung, A und D bezeichnen den Akzeptor- und Donorzustand.

Bei der Polaritätsänderung des Lösungsmittels kann eine Änderung der Beteiligung der CR-Zustände in der Konfigurationswechselwirkung stattfinden, der eine Änderung der thermodynamischen Parameter im Excimerenbildungsprozeß entspricht.

<sup>1</sup> N. Mataga, T. Okada u. N. Yamamoto, Chem. Phys. Lett. **1**, 119 [1967].

<sup>2</sup> S. Murata, H. Kokubun u. H. Koizumi, Z. Phys. Chem. **70**, 47 [1970].

<sup>3</sup> J. B. Birks, Acta Phys. Pol. **34**, 603 [1968].

<sup>4</sup> B. Polacka, Acta Phys. Pol. (in Druck).

<sup>5</sup> H. Lami, J. Gresset u. G. Laustriat, Proceedings of the International Symposium on Luminescence, München 1965.

<sup>6</sup> B. Stevens u. M. I. Ban, Pure Appl. Chem. **7**, 1515 [1963].

<sup>7</sup> B. Polacka u. H. Szymkowiak, Z. Naturforsch. **26a**, 171 [1971].

<sup>8</sup> A. Kawski, B. Polacka u. Z. Polacki, Acta Phys. Pol. **20**, 903 [1961].

<sup>9</sup> T. Okada, H. Matsui, H. Oohari, H. Matsumoto u. N. Mataga, J. Chem. Phys. **49**, 4717 [1968].

<sup>10</sup> H. Lami u. G. Laustriat, J. Chem. Phys. **48**, 1832 [1968].

# Absorptions- und Fluoreszenzuntersuchungen in kompensierbaren cholesterischen Mesophasen

## Teil II: Elektronenübergänge mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung<sup>1</sup>

K.-J. Mainusch, P. Pollmann und H. Stegemeyer

Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
der Technischen Universität Berlin(Z. Naturforsch. **28 a**, 1476—1480 [1973] ; eingegangen am 18. Juni 1973)*Absorption and Fluorescence Measurements in Compensated Cholesteric Mesophases.  
Part II: Electronic Transitions of Different Polarization*

Mixtures of cholesterogenic compounds of opposite helical twisting power at a definite temperature  $T_n$  behave like a nematic liquid crystal (compensated mixtures). Using lecithin treated quartz plates nematic mesophases form a homeotropic texture with the optical axes perpendicular to the quartz surface. Thus, in compensated cholesteric mixtures the long axes of the molecules at  $T_n$  switch by an angle of  $90^\circ$ . The orientation of the cholesteric solvent molecules is transferred to rod-like solute chromophores also switching at  $T_n$ . By measurements of the change of absorptivity or fluorescence intensity of the solute chromophores at  $T_n$  one can determine the direction of the transition moment with respect to the molecular axes. This effect has been tested in the case of chromophores with transitions of different polarization.

### 1. Einleitung

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> hatten wir eine Methode beschrieben, nach der aus der Temperaturabhängigkeit der Intensität der Absorptions- oder Fluoreszenzbanden von Chromophoren, die in kompensierten Mischungen cholesterischer Mesophasen gelöst sind, Aussagen über die Polarisationsrichtung von Elektronenübergängen relativ zur Moleküllängsachse zu erhalten sind. Voraussetzung dazu sind folgende Tatsachen: **1.** Mischungen cholesterischer Verbindungen, die durch entgegengesetzten Dreh-sinn hinsichtlich der Helixanordnung der Moleküllängsachsen gekennzeichnet sind, werden bei einer bestimmten Zusammensetzung und bei einer definierten Temperatur  $T_n$  nematisch, d. h. die Längsachsen liegen im Mittel parallel zueinander. **2.** Durch Behandlung der die Probe begrenzenden Quarzfenster mit Lecithin wird der bei  $T_n$  nematischen Lösungsphase eine homöotrope Textur aufgeprägt. Die Längsachsen klappen also bei  $T_n$  aus einer Lage parallel zur Küvettenfläche um  $90^\circ$  in eine Normalstellung dazu um. **3.** Da die Orientierung der Längsachsen der Lösungsmittelmoleküle auf diejenigen formanisotroper Moleküle übertragen wird, ändern gelöste Chromophore bei  $T_n$  die Richtung ihrer Übergangsmomente relativ zur Fortpflanzungsrichtung

des normal zur Küvettenfläche einfallenden Lichtes (Abbildung 1). Dadurch ergibt sich beim Durchlaufen von  $T_n$  ein Extremwert der Absorptions- bzw. Fluoreszenzintensität.

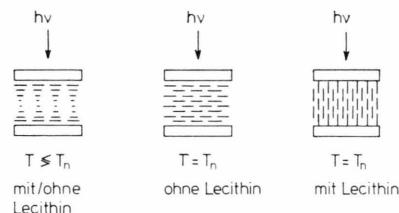


Abb. 1. Schematische Darstellung der Längsachsenorientierung kompensierbarer cholesterischer Mesophasen zwischen Quarzplättchen mit bzw. ohne Lecithin-Beschichtung ( $T_n$ : Kompensationstemperatur).

In der vorliegenden Arbeit wird der Effekt an Systemen untersucht, in denen Elektronenübergänge unter verschiedenen Richtungen zur Moleküllängsachse orientiert sind (9,10-Diazaphenanthren, Tetracen und Pyren).

### 2. Experimentelles

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer Beckman DK 2 gemessen, Schichtdicke  $20\ \mu\text{m}$  (Mylar-Spacer).



Als kompensierbares, cholesterisches Lösungsmittel wurden Mischungen von Cholesterylchlorid (CC, *d*-Helix) und Cholesteryl-nonanoat (CN, *l*-Helix) verwendet.

Zur Streulichtkompensation wurde eine Lösungsmittelprobe gleicher Schichtdicke in den Vergleichsstrahlengang eingesetzt.

Die Fluoreszenzmessungen wurden mit einem Spektrofluorimeter Turner Modell 210 durchgeführt. Es wurde die Oberflächenfluoreszenz gemessen; der Beobachtungswinkel betrug ca.  $10^\circ$  zur Flächennormalen, so daß das registrierte Fluoreszenzlicht nahezu parallel zur Helixachse aus der cholesterischen Probe austrat.

Die Kompensationstemperaturen  $T_n$  der cholesterischen Lösungsmittel wurden polarisationsmikroskopisch bestimmt (Leitz Laborlux-Pol mit Heiztisch). – Die Temperaturen wurden mit Fe/Konstantan-Thermoelementen direkt am Ort der Probe gemessen (Temperaturmeßgerät Hartmann & Braun S 2000). Weitere Einzelheiten hinsichtlich Probenpräparation siehe Teil I<sup>1</sup>.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### a) Absorptionsmessungen

Im 9,10-Diazaphenanthren (DAP) sind die drei energieärmsten Elektronenübergänge senkrecht zueinander in verschiedenen Richtungen zur Moleküllängsachse polarisiert. Nach Polarisationsmessungen in isotropen Gläsern<sup>2</sup> ist die  $^1L_a$ -Bande parallel zur Längsachse in *y*-Richtung, die  $^1L_b$ -Bande senkrecht dazu innerhalb der Molekülebene in *x*-Richtung polarisiert, der langwellige  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang dagegen senkrecht zur Molekülebene in *z*-Richtung (s. Abbildung 2). Die Temperaturabhängigkeit der Maximal-

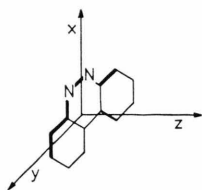


Abb. 2. Struktur des 9,10-Diazaphenanthrens mit den Polarisationsrichtungen (*x*, *y*, *z*) der drei ersten Absorptionsbanden.

extinktion dieser drei Banden wurde in einer kompensierbaren Lösung CC/CN 65:35 (Molverhältnis) gemessen, um zu prüfen, wie sich der durch den Lecithinfilm auf den Küvettenoberflächen bedingte Umklappvorgang (s. Teil I<sup>1</sup>) bei Banden verschiedener Polarisationsrichtung auswirkt. Abbildung 3

zeigt das Absorptionsspektrum von DAP in CC/CN bei  $T > T_n$  und  $T = T_n$ . Die Temperaturabhängigkeit der Maximaextinktion für die drei Banden ist

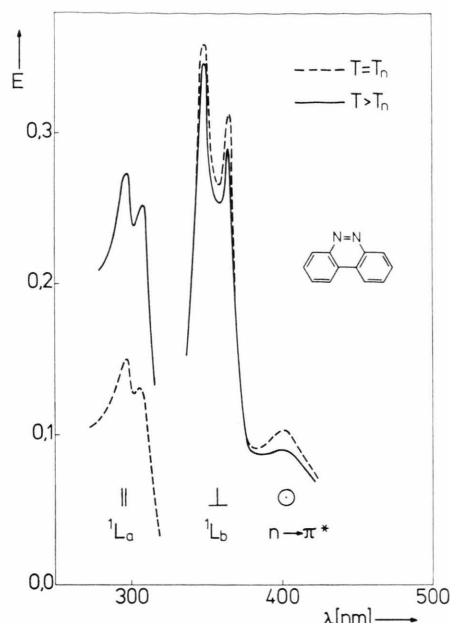


Abb. 3. Extinktionen der drei längstwelligsten Absorptionsbanden des 9,10-Diazaphenanthrens bei Temperaturen oberhalb und bei  $T_n$ . Polarisation in Richtung Längsachse:  $\parallel$  (*y*), senkrecht zur Längsachse in der Molekülebene:  $\perp$  (*x*), senkrecht zur Molekülebene:  $\odot$  (*z*). Lösungsmittel: Cholesterylchlorid/Cholesteryl-nonanoat (65/35 Mol-%;  $c = 6 \times 10^{-3}$  bzw.  $4 \times 10^{-3}$  Mol/l).

in Abb. 4 dargestellt. Während die Kurve  $E(T)$  für  $^1L_a$  bei  $T = T_{n,1}$  ein scharfes Minimum durchläuft, beobachtet man für den  $^1L_b$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ein breites Maximum mit Scheitel bei  $T_{n,2}$ . Die Kompensationstemperaturen  $T_n$  sind für  $^1L_a$  ( $T_{n,1} = 44,5^\circ\text{C}$ ) und  $^1L_b$  bzw.  $n \rightarrow \pi^*$  ( $T_{n,2} = 42,5^\circ\text{C}$ ) verschieden, und zwar aus folgendem Grund: Wegen der unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten der einzelnen Banden mußte die Konzentration von DAP in den entsprechenden Spektralbereichen unterschiedlich gewählt werden. Bekanntlich ist aber  $T_n$  nicht unerheblich von der Konzentration gelöster Fremdmoleküle abhängig<sup>3</sup>.

Da das Meßlicht stets normal zur Fensterfläche einfällt (s. Abb. 1), können die Unterschiede in den  $E(T)$ -Kurven als Folge der verschiedenen Lagen der Übergangsmomente  $\mathbf{M}$  relativ zur Moleküllängsachse  $\mathbf{L}$  verstanden werden:

$^1L_a$ -Bande ( $\mathbf{M}_{\parallel} \mathbf{L}$ ). Oberhalb und unterhalb  $T_n$  liegt nach Teil I<sup>1</sup> eine cholesterische Grandjean-

Textur vor, in der die Längsachsen von Lösungsmittelmolekülen und Chromophoren in Ebenen parallel zur Küvettenfläche angeordnet sind. Da der

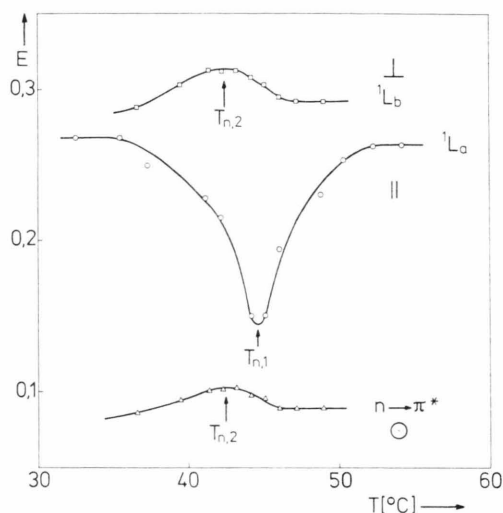


Abb. 4. Maximale Extinktionen der drei längstwelligsten Absorptionsbanden des 9,10-Diazaphenanthrens bei 398 ( $n \rightarrow \pi^*$ ), 365 ( ${}^1L_b$ ) und 297 ( ${}^1L_a$ ) nm in Abhängigkeit von der Temperatur (Lösungsmittel und Konzentration wie in Abb. 3).

$E$ -Vektor des senkrecht einfallenden, unpolarisierten Meßlichts ebenfalls in Ebenen parallel zur Eintrittsfläche schwingt, ist die Anregung des parallel zu  $L$  polarisierten  ${}^1L_a$ -Übergangs bei  $T \geq T_n$  besonders begünstigt (hohe Extinktion). Nach Umklappen der Längsachsen bei  $T_n$  schließen  $E$ -Vektor und Übergangsmoment im Mittel einen Winkel von  $90^\circ$  miteinander ein. Daher resultiert in der  $E(T)$ -Kurve ein Minimum bei  $T_n$ .

${}^1L_b$ -Bande ( $M \perp L, M$  in Molekülebene). Nach Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz in kristallinen Flüssigkeiten<sup>4</sup> ist eine statistische Verteilung der Moleküle hinsichtlich einer Rotation um ihre Längsachsen anzusetzen. Daher besitzen bei  $T \neq T_n$  zwar auch Übergänge mit  $M \perp L$  im Mittel eine endliche Komponente des Übergangsmoments innerhalb der Grandjean-Ebenen; es existiert jedoch eine Vielzahl von Winkellagen, bei denen nur sehr geringe Komponenten des Übergangsmomentes parallel zum  $E$ -Vektor liegen, insbesondere dann, wenn  $M$  nahezu senkrecht auf der Grandjean-Ebene steht. Nach Umklappen um  $90^\circ$  bei  $T_n$  liegt  $M$  für den querpolarierten Übergang bei jeder Winkellage innerhalb der Ebene, in der der  $E$ -Vektor schwingt. Man versteht daher den Anstieg der Extinktion bei

$T_n$ , der aber im Gegensatz zum längspolarisierten Übergang nur zu einem flachen Extremum führt.

$n \rightarrow \pi^*$ -Bande ( $M \perp L, M \perp$  Molekülebene). Solange hinsichtlich einer Rotation um  $L$  keine bevorzugten Winkellagen auftreten, ist es unerheblich, ob ein senkrecht zu  $L$  stehendes Übergangsmoment innerhalb oder senkrecht zur Molekülebene liegt. Für den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang gelten daher die gleichen Überlegungen wie für die  ${}^1L_b$ -Bande.

Wenn eine größere Ausdehnung des Moleküls innerhalb der Molekülebene nicht bestimmte Orientierungen hinsichtlich einer Rotation um die Längsachse begünstigt, kann mit Hilfe der  $E(T)$ -Kurven nicht unterschieden werden, ob ein quer zu  $L$  polarisierter Übergang innerhalb oder senkrecht zur Molekülebene liegt.

### b) Fluoreszenzmessungen

Wie oben gezeigt wurde, ist die Extinktionsänderung bei  $T_n$  infolge des Umklappeffektes im Fall  $M \parallel L$  besonders stark ausgeprägt. Sind wie im Fall des DAP einer starken längspolarisierten Bande intensitätsschwache Übergänge anderer Polarisationsrichtung vorgelagert, so kann der bei querpolarierten Banden an sich geringere Effekt durch Bandenausläufer intensiver Übergänge überdeckt werden. Da eine Fluoreszenzemission normalerweise vom niedrigsten angeregten Niveau ausgeht, liegt es nahe, in den genannten Fällen die Änderung der Fluoreszenzintensität bei  $T_n$  zu untersuchen.

Abbildung 5 zeigt die Intensität der  $n \leftarrow \pi^*$ -Fluoreszenz von DAP in CC/CN als Funktion der Temperatur (Polarisation in Richtung der  $z$ -Achse:  $\odot$ ). Es wurde durch Einstrahlen in die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande

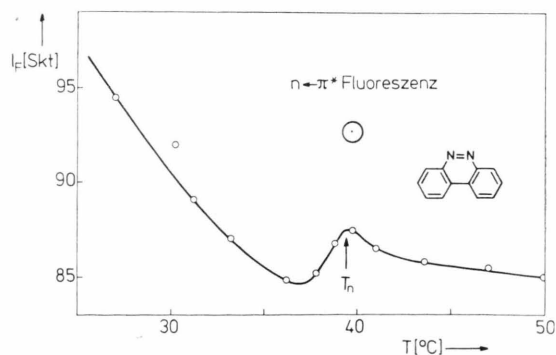


Abb. 5. Relative Fluoreszenzintensität des 9,10-Diazaphenanthrens bei 525 nm (Anregungswellenlänge 410 nm ( $\odot$ )) in Abhängigkeit von der Temperatur (Lösungsmittel wie in Abb. 3;  $c = 10^{-1}$  Mol/l).

angeregt (gleiche Polarisationsrichtung wie bei Emission:  $\odot$ ). Wie bereits in Teil I<sup>1</sup> beschrieben, nimmt die Fluoreszenzintensität, über einen größeren Temperaturbereich betrachtet, als Folge thermisch bedingter Löschprozesse ab. Das Maximum bei  $T = T_n$  erklärt sich wie folgt:

Im Gegensatz zur cholesterischen Orientierung existieren bei  $T_n$  keine Winkellagen, bei denen die kurzen Molekülachsen in Beobachtungsrichtung zeigen, die nahezu parallel zur Plättchennormalen liegt. Da ein elektrischer Dipol senkrecht zu seiner Schwingungsrichtung maximale Energie abstrahlt, ergibt sich ein Intensitätsmaximum bei  $T_n$ .

Die Querpolarisation eines intensitätsschwachen Elektronenübergangs läßt sich also auch bei Vorliegen höherer Übergänge von größerer Intensität im Prinzip durch den Temperaturverlauf der Fluoreszenzintensität nachweisen. Es ist jedoch die Frage zu prüfen, ob das Intensitätsmaximum bei  $T_n$  auch bei Anregung in eine Absorptionsbande beliebiger Polarisationsrichtung auftritt. Abbildung 6 zeigt ent-

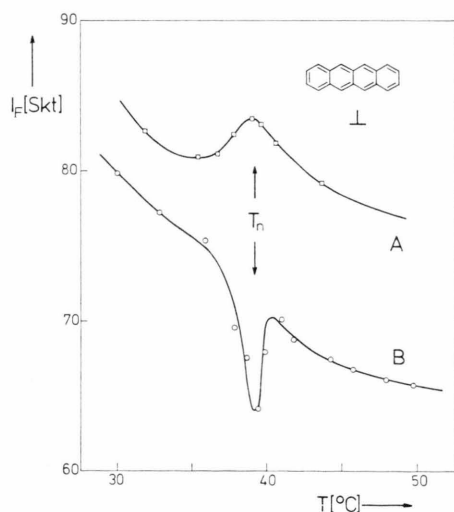


Abb. 6. Relative Fluoreszenzintensität des Tetracens bei 513 nm in Abhängigkeit von der Temperatur (Lösungsmittel wie in Abb. 3;  $c = 4 \times 10^{-3}$  Mol/l). A: Anregungswellenlänge 445 nm ( $\perp$ ); B: Anregungswellenlänge 278 nm ( $\parallel$ ).

sprechende Untersuchungen am Tetracens, das wie das DAP einen querpolarisierten langwelligen Übergang besitzt. Regt man die Fluoreszenz in der langwelligen  ${}^1L_n$ -Bande an, so findet man wie beim DAP in der  $I_F(T)$ -Kurve ein Maximum bei  $T_n$  (Abbildung 6A). Bei Einstrahlen in die parallel zur Längsachse polarisierte  ${}^1B$ -Bande ergibt sich jedoch ein

deutliches Minimum bei  $T_n$  (s. Abbildung 6B). In diesem Fall tritt eine Überlagerung der unterschiedlichen Selektionseffekte bei Absorption und Emission auf: Wie bereits in Teil I<sup>1</sup> gezeigt wurde, ist die Absorption von natürlichem Licht für längspolarisierte Übergänge auf Grund der Molekülorientierung bei  $T_n$  derart ungünstig, daß die Fluoreszenzintensität ohne Rücksicht auf die Polarisation der Emission schlechthin auf Grund geringerer Anregungswahrscheinlichkeit bei  $T_n$  ein Minimum zeigt.

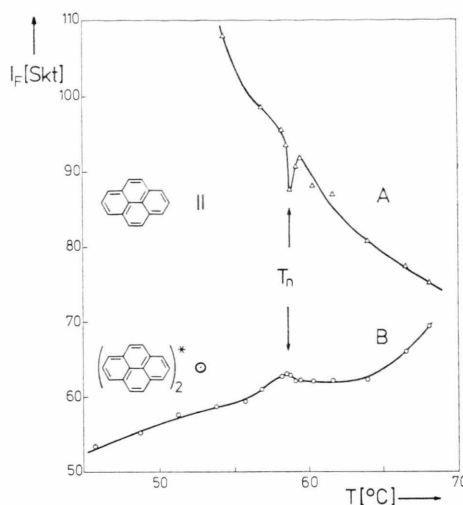


Abb. 7. Relative Fluoreszenzintensität des Pyrens A bzw. des Pyrenexcimeren B bei 390 bzw. 469 nm (Anregungswellenlänge 272 nm ( $\perp$ )) in Abhängigkeit von der Temperatur (Lösungsmittel wie in Abb. 3;  $c = 10^{-3}$  bzw.  $10^{-1}$  Mol/l).

Auch der umgekehrte Fall ist von Interesse: Wie verhält sich die  $I_F(T)$ -Kurve bei  $T_n$  für einen parallel zur Längsachse polarisierten Emissionsübergang ( $\parallel$ ), wenn in eine querpolarisierte Absorptionsbande ( $\perp$ ) eingestrahlt wird? Das ist in Abb. 7A am Pyren-Monomeren gezeigt; die Fluoreszenz wurde durch Einstrahlen in die  ${}^1B$ -Bande angeregt. Die in der Längsachse polarisierte Pyren-Fluoreszenz zeigt ein Intensitätsminimum bei  $T_n$ , da hier die Schwingungsrichtungen der betreffenden Emissionsoszillatoren weitgehend mit der Beobachtungsrichtung zusammenfallen. Dieser Effekt wird durch die günstigere Absorptionsmöglichkeit bei  $T_n$  nicht aufgewogen.

In Abb. 7B ist die  $I_F(T)$ -Kurve der Fluoreszenz des Pyren-Excimeren gezeigt. Bei höheren Konzentrationen tritt bekanntlich an der langwelligen Flanke der Monomeren-Fluoreszenz die unstrukturierte Emissionsbande des Excimeren auf, das nur im elek-



tronisch angeregten Zustand existiert und lediglich durch seine Lichtemission nachgewiesen werden kann. Das Intensitätsverhältnis von Excimeren- zu Monomeren-Fluoreszenz wird durch die diffusionskontrollierte Assoziationsreaktion bestimmt<sup>5</sup>. Bei einer Lösungsmittelviskosität von der Größenordnung von 2 Poise<sup>6</sup> im vorliegenden Fall nimmt daher die Fluoreszenz des Excimeren mit steigender Temperatur und folglich sinkender Viskosität auf Kosten derjenigen des Monomeren zu. Bei der Auswertung wurde die Überlappung der Fluoreszenzspektren berücksichtigt. Die Excimeren-Fluoreszenz des Pyrens ist senkrecht zur Sandwich-Ebene polarisiert<sup>7</sup>. Da, wie in Teil I<sup>1</sup> bereits gezeigt, ein quer zur Längsachse innerhalb der Molekülebene polarisierter Übergang nicht von einem normal zur Molekülebene gerichteten unterschieden werden kann, resultiert, wie Abb. 7 B zeigt, ein schwaches Minimum der Intensität bei  $T_n$ .

Die Meßergebnisse in Abb. 7 lassen erkennen, daß die Nematisierung des cholesterischen Lösungsmittels die Orientierung des Pyrenexcimeren in einem weiteren Temperaturabstand von  $T_n$  beeinflusst als diejenige des Pyrenmonomeren. Aus Viskositätsmessungen an derartigen kompensierbaren cholesterischen Mischungen ist bekannt, daß die Nematisierung nicht genau bei  $T_n$ , sondern in einem Temperaturbereich von einigen Grad um  $T_n$  einsetzt<sup>6</sup>. Da weiterhin das Pyrenexcimere ein geringeres Lösungsmittelvolumen für das Umklappen in die Senkrechstellung zur Plättchenoberfläche zu verdrängen hat als das Monomere — die zur Molekülebene senkrechte kurze Achse ist ca. doppelt so lang wie beim Monomeren — folgt das Excimere dem Umklappen der Lösungsmittelachsen schon in einem größeren Temperaturabstand von  $T_n$  als das Monomere.

Bei einem längspolarisierten Fluoreszenzübergang tritt bei Anregung in einen ebenso polarisierten Absorptionsübergang ein ausgeprägtes Minimum der Fluoreszenzintensität bei  $T_n$  hervor, wie im Teil I<sup>1</sup> am Beispiel des p-Dimethyl-amino-p'-nitro-stilbens gezeigt wurde. Zusammen mit den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimenten lassen sich die Ergebnisse in Tab. 1 wie folgt zusammenfassen:

Tab. 1. Temperaturverlauf der Fluoreszenz-Intensität von Chromophoren in kompensierbaren cholesterischen Lösungsmitteln bei  $T_n$ .

Polarisation relativ zur Moleküllängsachse	Absorption	
	parallel $\parallel$	senkrecht $\perp$
Fluoreszenz	parallel $\parallel$	Minimum
	senkrecht $\perp$	Maximum

Bei längspolarisierten Übergängen ist der Umklappeffekt bei  $T_n$  besonders signifikant, einerlei, ob es sich dabei um einen Absorptions- oder Emissionsprozeß handelt. Daher tritt in der  $I_F(T)$ -Kurve bei  $T_n$  stets dann ein Minimum auf, wenn entweder in Absorption oder Emission oder in beiden Prozessen eine Parallelpolarisation vorliegt. Der Umklappeffekt querpolarisierter Übergänge wirkt sich viel schwächer aus und wird durch längspolarisierte Übergänge stets überkompensiert. Nur wenn Absorption und Emission Übergangsmomente besitzen, die beide quer zur Moleküllängsachse polarisiert sind, tritt in der  $I_F(T)$ -Kurve bei  $T_n$  ein Maximum auf. Bei diesen Überlegungen ist vorausgesetzt, daß alle Übergänge weitgehend in Richtung der Hauptachsen des Moleküls polarisiert sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung unserer Arbeiten vielmals gedankt.

<sup>1</sup> Teil I: siehe K.-J. Mainusch, U. Müller, P. Pollmann u. H. Stegemeyer, Z. Naturforsch. **27 a**, 1677 [1972].

<sup>2</sup> F. Aurich, Dissertation T. U. Stuttgart 1965, S. 37.

<sup>3</sup> H. Baessler u. M. M. Labes, J. Chem. Phys. **52**, 631 [1970].

<sup>4</sup> A. Saupe, Angew. Chem. **80**, 99 [1968].

<sup>5</sup> Th. Förster, C. O. Leiber, H. P. Seidel u. A. Weller, Z. phys. Chem. N. F. **39**, 267 [1963].

<sup>6</sup> P. Pollmann, Z. Naturforsch. **27 a**, 719 [1972].

<sup>7</sup> E. Sackmann u. D. Rehm, Chem. Phys. Lett. **4**, 537 [1970].