

Die Excimerenkinetik des 3,4-Benzo[a]pyrens

F. Hafner, R. Frey, M. Hauser und G. Heidt *

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1049–1054 [1975]; eingegangen am 7. Juni 1975)

Excimer Formation Kinetics of 3,4-Benzo[a]pyrene

The photophysical and kinetic constants are completely determined by photostationary and time-dependent fluorescence measurements. Deviations from the usual reaction scheme at higher concentrations are caused by a quenching process of the excimer by the unexcited monomer. This diabatic process which is not observed with pyrene and naphthalene takes place in spite of the short excimer lifetime. A possible correlation between internal conversion and diabatic reactivity is discussed.

Einleitung

Trotz zahlreicher Arbeiten im Zusammenhang mit der Fluoreszenz des 3,4-Benzo[a]pyrens BP, die sich größtenteils mit analytisch-chemischen Fragen unter medizinisch-biologischen Aspekten befassen, ist über die Excimerenkinetik dieser Verbindung bisher wenig bekannt. Birks und Christophorou¹ schreiben die bei höheren Konzentrationen auf der langwelligen Seite der strukturierten Monomerenfluoreszenz mit schwacher Intensität auftretende Emission den Excimeren des BP zu und bestimmen den Proportionalitätsfaktor des Quotienten von Excimeren- und Monomerenintensität zu 96 l/mol, der gemäß dem elementaren Reaktionsschema der Excimerenkinetik² zur Konzentration proportional ist. Die Lebensdauer der angeregten Monomeren in Lösung beträgt nach Dyson³ 49 ns. Diese beiden Größen waren bisher die einzigen verfügbaren kinetischen Daten über die Fluoreszenz und Excimerenbildung des BP. — Reske⁴ fordert aufgrund von Untersuchungen an wäßrigen micellaren Detergenslösungen, in denen BP solubilisiert war, daß Excimere aus Assoziation im Grundzustand entstehen können.

In der vorliegenden Arbeit werden die photophysikalischen und kinetischen Konstanten der Excimerenbildung des BP anhand photostationärer und zeitabhängiger Fluoreszenzmessungen bestimmt.

Experimentelles

BP puriss. (Fluka) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Als Lösungsmittel diente wegen der erforderlichen großen Löslichkeit Toluol. Da BP sehr

oxidationsempfindlich ist, wurden die Lösungen unter Sauerstoffausschluß hergestellt und vor dem Einschmelzen in Quarzküvetten durch mehrmaliges Einfrieren und Evakuieren von Restsauerstoff befreit; die Konzentration des gelösten Sauerstoffs sollte nach dieser Prozedur $<10^{-8}$ mol/l betragen.

Die Messungen bei photostationärer Anregung wurden an einem Fluoreszenzspektrometer Fluorispec (Baird-Atomic) durchgeführt. Die unterschiedliche spektrale Empfindlichkeit wurde mit Hilfe des Chininbisulfat-Standards eliminiert. Die Fluoreszenzintensitäten wurden durch Planimetrieren der Flächen der entsprechenden Emissionsgebiete ermittelt. Die Anregung erfolgte bei 366 nm.

Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenz wurde mit einer Einzelphotonenapparatur (Ortec) gemessen. Die Funktionsweise derartiger Geräte wird z. B. von Ware⁵ beschrieben. Mittels Schott-Filtern (BG 12 bzw. OG 530) wurde entweder nur der kurzwellige oder der langwellige Teil des Fluoreszenzspektrums erfaßt, wo reine Monomeren- bzw. Excimerenfluoreszenz auftritt, vgl. Abbildung 1. Die Halbwertsbreite des Anregungsblitzes betrug ca. 2 ns.

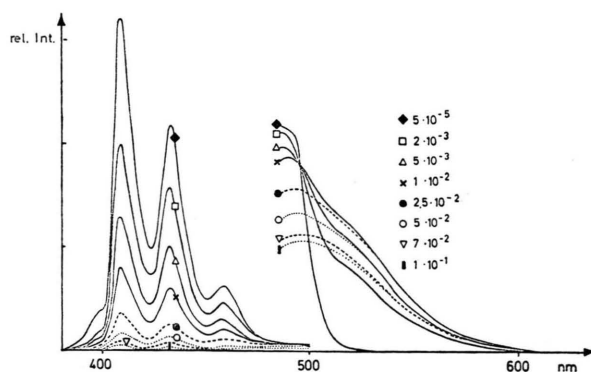


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzspektren; langwelliger Teil 25fach vergrößert. Konzentrationen in mol/l.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Heidt, Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55.



Meßergebnisse und Auswertung

Abbildung 1 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtfluoreszenzspektren, die unter einem Winkel $< 30^\circ$ gegen die Normale aufgenommen wurden, wodurch es gelang, Verfälschungen der Spektren durch Reabsorption praktisch auszuschließen. Die Auswertung wurde zuerst nach Gln. (1 a) und (1 b) versucht, die aus dem elementaren Reaktionsschema folgen²

$$I_{\max}/I = 1 + c/c_h, \quad I'_{\max}/I' = 1 + c_h/c, \quad (1a, 1b)$$

wobei $I_{\max} = I$ ($c \rightarrow 0$); $I'_{\max} = I'$ ($c \rightarrow \infty$) und c_h die Halbwertskonzentration bedeuten.

Die Abweichungen von der Stern-Volmer-Geraden gemäß Gl. (1 a) sind schon bei der Monomerenintensität I in Abb. 2 deutlich, wenn auch noch nicht hinreichend für die Formulierung neuer kinetischer Ansätze. Abbildung 3 zeigt das Ergebnis der Auswertung der Excimerenintensität $I'(1/c)$ nach Gleichung (1 b). Die Abtrennung der Monomereninten-

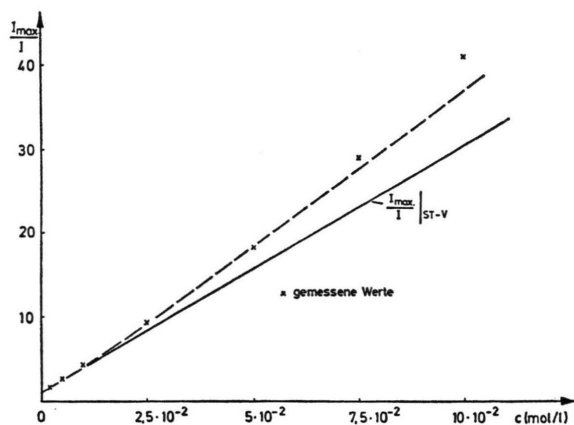


Abb. 2. Stern-Volmer-Auftragung der Monomerenintensität.

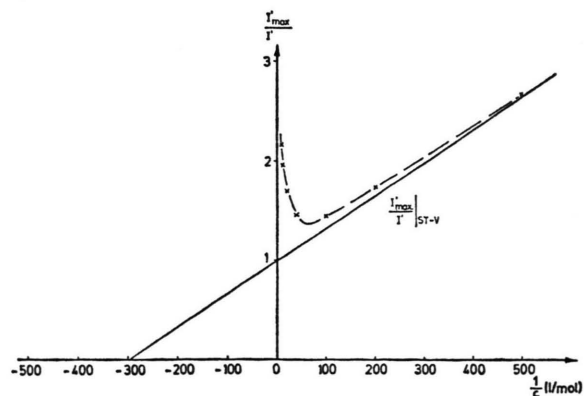
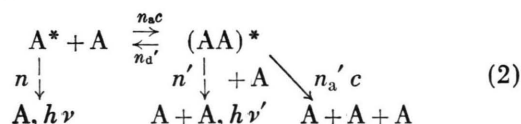


Abb. 3. Stern-Volmer-Auftragung der Excimerenintensität.

sität ist eindeutig möglich, wenn man in den verschiedenen Bereichen des Spektrums die Empfindlichkeit des Spektrometers angemessen wählt und das 'reine' Monomerenpektrum bei $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l benutzt. Nur bei geringen Konzentrationen $1/c \geq 100$ l/mol liegen die Meßpunkte auf der vom gewöhnlichen Reaktionsschema bzw. Gl. (1 b) geforderten Geraden. Bei $1/c \leq 40$ l/mol sinkt die Excimerenintensität I' stark mit weiter zunehmender Konzentration.

Bei kleinen Konzentrationen, wo das gewöhnliche Reaktionsschema näherungsweise gilt, erhält man aus Abb. 2 und 3 übereinstimmend die Halbwertskonzentration $c_h = 3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Der gemessene Gesamtverlauf von I' , Abb. 3, legt folgende Erweiterung des Reaktionsschemas nahe



wobei $1/n$ bzw. $1/n'$ die Lebensdauer des Monomeren bzw. Excimeren in den Grenzfällen, und n_a bzw. n'_d die Häufigkeitskonstante der Assoziation bzw. Dissoziation bedeuten. Darüber hinaus postulieren wir in Erweiterung des Reaktionsschemas eine Löschung der Excimerenfluoreszenz durch unangeregte Monomere $(AA)^* + A \rightarrow A + A + A$, wobei wahrscheinlich intermediär ein instabiles Trimeres gebildet wird. Das Reaktionsschema Gl. (2) liefert anstelle von Gl. (1 b) den Ausdruck

$$I'_{\max} \left(\frac{1}{I'} - \frac{1}{I'_{STV}} \right) = \frac{n n'_a}{n' n_a} + \frac{n'_a}{n'} c. \quad (3)$$

I'_{STV} bedeutet I' gemäß Gleichung (1 b). Die Größe I'_{\max} kann nicht durch Extrapolation auf $c \rightarrow \infty$ bestimmt werden, denn gemäß Abb. 3 ist $I'(c' \rightarrow \infty)$

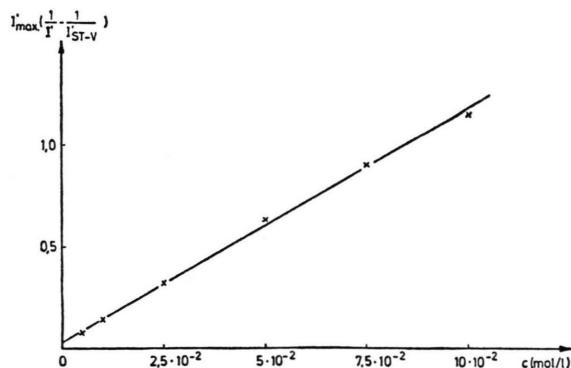


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Abweichungen der Excimerenintensität von der Stern-Volmer-Geraden.

= 0. Die durch Extrapolation verlängerte Gerade Abb. 3 beschreibt $I'_{STV}(1/c)$. Die von Gl. (3) geforderte Linearität bezüglich c wird durch Abb. 4 gut bestätigt.

Für die Monomerenintensität folgt aus dem erweiterten Schema Gl. (2)

$$\frac{I_{\max}}{I} = 1 + \frac{(n' + n_a' c) n_a c}{n(n' + n_a' c + n_d')} \quad (4)$$

Die Auswertung von Abb. 2 gemäß dieser komplizierten Konzentrationsabhängigkeit wäre unsicher. Wir werden zeigen, daß die Meßwerte der Abb. 2 mit den aus zeitabhängigen Messungen ermittelten kinetischen Konstanten richtig wiedergegeben werden.

Die Abweichungen in den Abb. 2 und 3 von den Gln. (1 a, b) sind keineswegs auf sekundäre Einflüsse der Geometrie oder auf Reabsorption zurückzuführen; auch die Auftragung $(I'/I)(c)$ zeigt ab der Konzentration $\geq 10^{-2}$ mol/l die entsprechende Abweichung⁶.

Die Quantenausbeute der Monomeren wurde durch Vergleich mit dem Chininbisulfatstandard zu $\eta_0 = 0,63 \pm 0,05$ ermittelt. Die Quantenausbeute der Excimeren ist nicht direkt bestimmbar, da $I'(c \rightarrow \infty) = 0$. Sie wurde aus $(I'/I)(c)$ extrapolatorisch zu $\eta_\infty = 0,1 \pm 0,02$ erhalten.

Das aus dem Reaktionsschema Gl. (2) folgende Differentialgleichungssystem ergibt für einen δ -förmigen Anregungsblitz folgende Zeitabhängigkeit für die Monomerenintensität

$$I(t) = \frac{\text{const}}{\lambda_1 - \lambda_2} [(m - \lambda_2) e^{-\lambda_1 t} + (\lambda_1 - m) e^{-\lambda_2 t}] \quad (5 a)$$

für die Excimerenintensität

$$I'(t) = \frac{\text{const } n_a c}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (5 b)$$

wobei $m = n + n_a c$ bedeutet.

Die beiden Zeitkonstanten λ_1 und λ_2 hängen mit den kinetischen Konstanten des Reaktionsschemas Gl. (2) folgendermaßen zusammen:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = n + n' + n_d' + (n_a + n_a') c \quad (6 a)$$

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 = n(n' + n_a' c + n_d') + (n' + n_a' c) n_a c \quad (6 b)$$

Den für das elementare Reaktionsschema gültigen einfacheren Zusammenhang erhält man aus Gln. (6 a, b) im Fall $n'_a = 0$ ⁷.

Abbildung 5 zeigt einige gemessene Fluoreszenzabklingkurven der BP-Excimeren, an denen man die

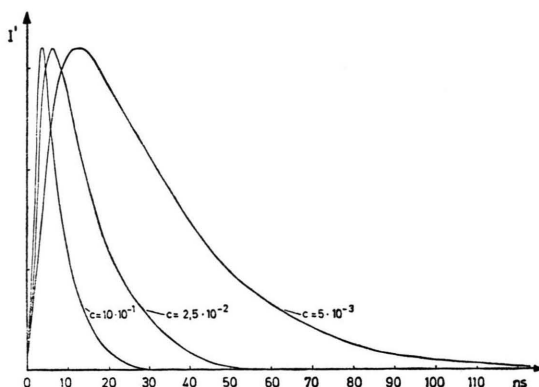


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der Abklingkurven des Excimeren c in mol/l.

charakteristische Verschiebung des Maximums nach längeren Zeiten erkennt. Die Genauigkeit der Kurvengestalt wird durch die geringe verfügbare Intensität, vgl. Abb. 1, kaum beeinträchtigt. Die Auswertung, d. h. die Ermittlung der beiden Zeitkonstanten λ_1 und λ_2 , geschieht am einfachsten anhand der Auftragung $\log I'(t)$. Man erhält für große t eine durch λ_1 bestimmte Gerade und aus der Differenz zwischen gemessener Funktion und der nach kleinen t extrapolierten Geraden die andere Zeitkonstante λ_2 .

Nach Birks⁸ sollte bei unseren mittleren bis hohen Konzentrationen der asymptotische Verlauf $\lambda_1 = n' = \text{const}$ verwirklicht sein. Tatsächlich findet man aber eine lineare Konzentrationsabhängigkeit, siehe Abbildung 6. Dies ist im Einklang mit dem erweiterten Reaktionsschema Gl. (2), welches fordert, n' durch $n' + n_a' c$ zu ersetzen.

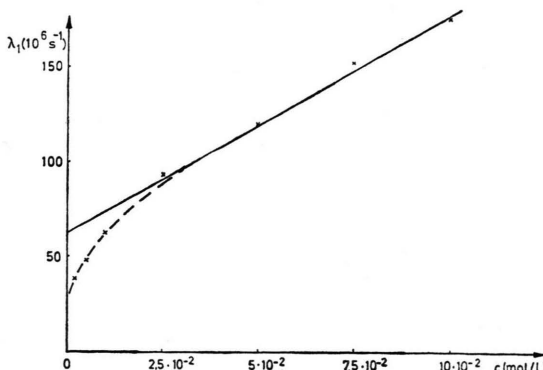


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Zeitkonstanten λ_1 .

Im Einklang mit Gl. (6 a) läßt die Funktion $(\lambda_1 + \lambda_2)(c)$, Abb. 7, den Unterschied zum elementaren Reaktionsschema nicht hervortreten, da ledig-

lich $(n_a + n_a') \cdot c$ an die Stelle von $n_a \cdot c$ tritt. Dagegen zeigt $(\lambda_1 \cdot \lambda_2)(c)$, Abb. 8, deutlich die von Gl. (6 b) geforderte Konzentrationsabhängigkeit 2. Grades.

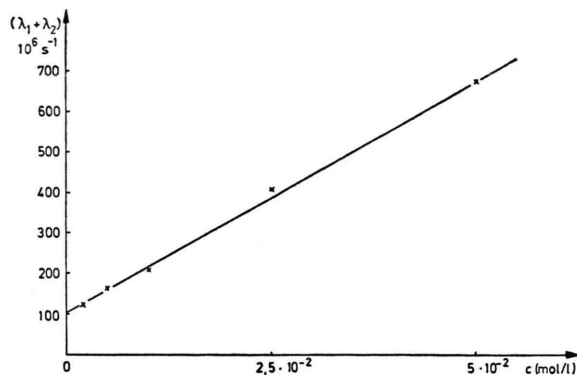


Abb. 7. Auftragung der Summe der Zeitkonstanten gemäß Gleichung (7 a).

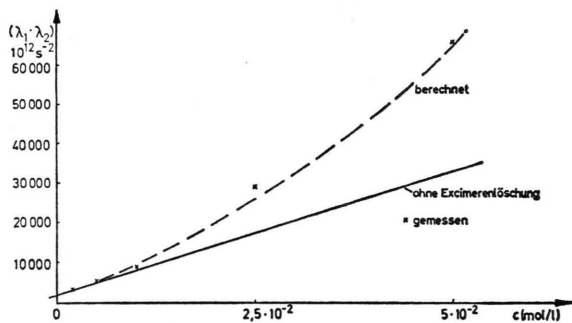


Abb. 8. Produkt der Zeitkonstanten λ_1 und λ_2 als Funktion der Konzentration.

Im Fall des elementaren Schemas ($n_a' = 0$) sind beide Gln. (6 a, b) linear (so z. B. bei der Excimerenkinetik des Pyrens) und liefern nur 4 Geradenparameter; die gestrichelte Kurve in Abb. 8 enthält 3 Parameter, wozu noch die 2 von Abb. 7 kommen. Damit können die 5 kinetischen Konstanten des erweiterten Reaktionsschemas Gl. (2) ermittelt werden. Am zweckmäßigsten entnimmt man n' (Achsenabschnitt) und n_a' (Steigung) der Asymptote in Abbildung 6.

Es ergeben sich folgende Werte der 5 kinetischen Konstanten

$$\begin{aligned} n &= 27,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}, & n_a &= 8,5 \cdot 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{s}, \\ n' &= 62 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}, & n_a' &= 1,1 \cdot 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{s}, \\ n_d' &= 19 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}, \end{aligned}$$

Die in den Abbn. 2 und 8 gestrichelt eingezeichneten Kurven wurden mit diesen Konstanten nach Gl. (4) bzw. (6 b) rückberechnet.

Abbildung 9 zeigt die Abklingkurven der Monomeren $I(t)$. Die Auswertung von $\log I(t)$ ergibt nur ungenaue λ -Werte, da einerseits die endliche Blitzdauer die Kurven verfälscht, andererseits entspre-

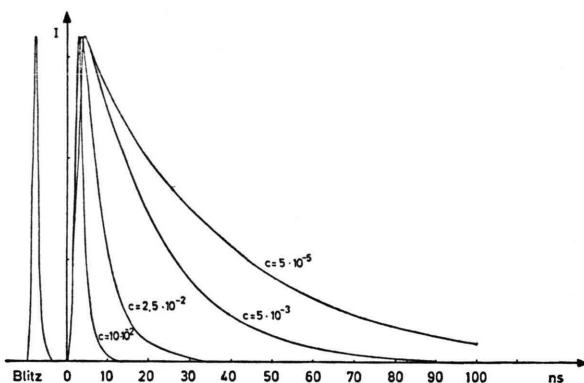


Abb. 9. Konzentrationsabhängigkeit der Abklingkurven des Monomeren c in mol/l.

chend Gl. (5 a) in einem großen Zeitbereich beide Zeitkonstanten λ_1 und λ_2 zugleich wirken. Die Gestalt des Anregungsblitzes läßt sich in guter Näherung durch die Funktion wiedergeben

$$\text{const } I_a = e^{-(t-2,5)^2} \quad (t \text{ in ns}). \quad (7)$$

Unterzieht man die bei δ -förmiger Anregung gültige ideale Abklingfunktion Gl. (5 a) der Faltung mit Gl. (7), so lautet das Ergebnis, d. h. die Zeitabhängigkeit der durch die Blitzgestalt beeinflussten Monomerenabklingkurve

$$\begin{aligned} \text{const } I(t) &= (\lambda_2 - m) \exp \left\{ -\lambda_1 t + \lambda_1^2 / 4 \right\} \\ &\quad \left[\text{erf} \left(t - \frac{1}{2} (5 + \lambda_1) \right) + 1 \right] + (m - \lambda_1) \\ &\quad \exp \left\{ -\lambda_2 t + \lambda_2^2 / 4 \right\} \left[\text{erf} \left(t - \frac{1}{2} (5 + \lambda_2) \right) + 1 \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

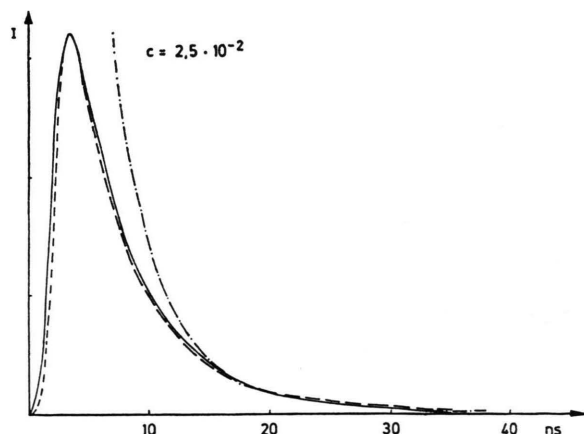


Abb. 10. Abklingkurve des Monomeren $c = 2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. — Experimentell; — — rückberechnet mit Faltung; · · · rückberechnet ohne Faltung.

Abbildung 10 zeigt für eine typische Konzentration neben der gemessenen Kurve die nach Gl. (8) mit den oben angegebenen 5 kinetischen Konstanten rückberechnete Kurve. Die noch vorhandene geringe Diskrepanz ist im Bereich der zeitlichen Auflösungsgrenze der Apparatur. Vergleicht man den Verlauf mit der ebenfalls eingezeichneten idealen Abklingfunktion, so erkennt man, daß eine Auswertung der Meßkurve ohne Berücksichtigung der Blitzgestalt nicht möglich ist.

Diskussion

Über die bimolekulare Assoziation ist wenig zu sagen; der Wert der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten $n_a = 8,5 \cdot 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ weist diesen Prozeß beim BP als gleicherweise diffusionskontrolliert aus, wie dies bei anderen Excimerensystemen der Fall ist^{2,9}. Aus der Häufigkeitskonstante der Desaktivierung des Monomeren $n = n_e + n_1 = 27,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ folgt, wenn man sie zusammen mit der Quantenausbeute $\eta_0 = n_e/n = 0,63$ betrachtet, eine Emissionshäufigkeitskonstante $n_e \approx 17 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, die mehr als eine Zehnerpotenz größer ist als bei Pyren¹⁰. Trotzdem handelt es sich beim BP wahrscheinlich nicht um einen $^1\text{L}_a$ -Übergang, sondern wie bei den meisten Excimere bildenden Aromaten um den Typ $^1\text{L}_b$, der im Absorptionsspektrum allerdings von dem starken Absorptionsgebiet $^1\text{L}_a$ größtenteils überdeckt wird, so daß sich die Oszillatorenstärke nicht bestimmen läßt.

Je nach dem, ob der kinetisch kontrollierte Fall $n'_d \gg n'$, wo dann $c_h \approx n/n_a$, oder der thermodynamisch kontrollierte Fall $n'_d \gg n'$ vorliegt, unterscheiden sich die Excimerensysteme stark hinsichtlich Größe und Temperaturabhängigkeit der Halbwertskonzentration² c_h . Der thermodynamisch kontrollierte Fall, wo $c_h \approx n n'_d / (n_a n')$ ziemlich groß ist. (typisch 1 mol/l), ist in der Regel an geringer Intensität der Excimerenfluoreszenz zu erkennen. Beim BP hat deren geringe Intensität andere Ursachen. Wegen $62 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} = n' > n'_d = 19 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ist weitgehend der kinetisch kontrollierte Fall verwirklicht, wofür bisher (im Bereich der Zimmertemperatur) nur das Beispiel des Pyrens und einiger Substitutionsprodukte bekannt war. Mit den beiden gemessenen Konstanten n und n_a erhält man $n/n_a \approx 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, d. h. fast denselben Wert, wie ihn unsere photostationären Messungen lieferten. Die exakte Gleichung für die Halbwertskonzentration²

ergibt mit unseren kinetischen Konstanten $c_h \sim 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, also schlechtere Übereinstimmung. Aber man muß bedenken, daß der photostationär erhaltene Wert auf etwas unsicherer extrapolatorischer Eliminierung des besonderen Löscheffekts beruht, und daß die kinetischen Konstanten nur auf etwa 5% genau sind. Die geringe Excimerenintensität ist aber nur zum Teil auf den besonderen Löscheffekt mit n'_a zurückzuführen; auch ohne diesen Prozeß ist die Quantenausbeute $\eta'_\infty = n'_e/n' \approx 0,1$ ziemlich klein. Mit $n' = 62 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ folgt aber eine Emissionshäufigkeitskonstante der Excimeren $n'_e \approx 6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, die nur wenig von der des Pyrens ($1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) verschieden ist. Dies spricht ebenso wie der kleine Wert $n'_d = 19 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (Pyren $7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ gegenüber Werten um 10^{10} s^{-1} bei anderen Aromaten) für die Ähnlichkeit der BP-Excimeren mit denen des Pyrens. Auch die Eigenschaft, daß die Kristallfluoreszenz derjenigen der Excimeren entspricht, ist dem Pyren und dem BP gemeinsam¹¹. Der große Wert von $n' = n'_e + n'_1 = 62 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ist hauptsächlich durch die Häufigkeitskonstante n'_1 der monomolekularen strahlungslosen Desaktivierung bedingt, und auf die mögliche Bedeutung von n'_1 kommen wir noch zu sprechen.

Der besondere Löschprozeß mit $n'_a c$, der die Aufstellung des erweiterten Reaktionsschemas Gl. (2) veranlaßte, kann unmöglich durch eine Verunreinigung vorgetäuscht werden. Da $n'_a = 1,1 \cdot 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ beträgt, könnte die entsprechende Konstante einer Löschreaktion mit einer Verunreinigung höchstens das Zehnfache betragen; somit müßte die Konzentration der Verunreinigung 10% von der des BP ausmachen. — Ein vergleichbarer Löscheffekt der Excimeren durch unangeregte Monomere, wie wir ihn durch $n'_a c$ beschreiben, tritt mit Sicherheit bei Pyren und Naphthalin nicht auf, was noch einmal kontrolliert wurde. Aber im Fall der Benzol-Excimeren haben Gregory und Helman⁹ einen Prozeß $(\text{AA})^* + \text{A} \rightarrow \text{A}^* + 2 \text{A}$ postuliert. Gemäß unseren Messungen^{11a} an diesem System sind zwar Abweichungen vom elementaren Reaktionsschema beim Benzol vorhanden, aber sie sprechen eher für einen Löschprozeß der Excimeren: Bei genügend tiefer Temperatur, wo die Excimerenfluoreszenz des Benzols trotz geringer Quantenausbeute stark in Erscheinung tritt (unterhalb -40°C), nimmt ihre Intensität I' jedenfalls nicht in dem Maß zu, wie die der Monomeren I abnimmt. — Für Pyren in fester Lösung haben Avis und Porter¹² vor kurzem ähn-

liche Effekte festgestellt und durch besondere, schwach gebundene Dimeren im Grundzustand erklärt, deren Konformation eine Excimerenbildung ausschließen und zur Löschung führen soll. — Reske^{4,13} fordert für BP und andere Aromaten in wäßrigen Detergenslösungen Oligomere im Grundzustand. Derartige Assoziate konnten wir beim System Pyren, Na-Dodecylsulfat, Wasser insbesondere anhand der spezifischen Zeitabhängigkeit ihrer Fluoreszenz nachweisen, die sich merklich von der eines Excimerensystems, aber auch von der des Pyrenkristalls unterscheidet¹⁴. Unsere Befunde bei der Excimerenkinetik des BP sind keinesfalls durch solche Grundzustands-Assoziate zu erklären, die nur in micellaren Systemen und anscheinend nur in der Nähe der kritischen Konzentration auftreten, wo Micell-Fragmente zu erwarten sind.

Wenn man die Löschung durch unangeregte Monomere als Reaktion auffaßt, sind die Excimeren des BP und des Benzols diabatisch, d. h. unter gleichzeitigem Verlust der Anregung reaktiv, bei denen auch die monomolekulare strahlungslose Desaktivierung starken Einfluß hat (großes n'_1), dagegen nicht die langlebigen Excimeren des Pyrens und Naphthalins (kleines n'_1). Das bekannteste Beispiel diabatisch reaktiver Excimerer bildet Anthracen samt einigen Derivaten, wo sich stabile Photodimere A_2 aus den Excimeren so rasch bilden, daß normalerweise keine Excimerenfluoreszenz auftritt¹⁵. Trotz-

dem muß man annehmen, daß neben dem diabatischen Prozeß $(AA)^* \rightarrow A_2$ zusätzlich die monomolekulare strahlungslose Desaktivierung stark beteiligt ist, denn die Quantenausbeute der Bildung des Dianthracens¹⁶ A_2 beträgt maximal etwa 1/3 von der des vorgelagerten Prozesses $A^* + A \rightarrow (AA)^*$. — Wir sehen in der starken Beteiligung der monomolekularen strahlungslosen Desaktivierung (n'_1) ein gemeinsames Merkmal diabatisch reaktiver Excimerer. Beim Anthracen dominiert das diabatische Reaktionsverhalten, beim BP und Benzol muß man das elementare Reaktionsschema durch diabatische chemische Prozesse erweitern. Bei den höheren Acenen, wo ebenfalls diabatische Dimerisierung auftritt¹¹, wäre eine Excimerenfluoreszenz allenfalls im roten Spektralbereich zu erwarten, wo erfahrungsgemäß wegen zunehmender Beteiligung der strahlungslosen Desaktivierung nur geringe Fluoreszenzausbeuten vorkommen. Starke innermolekulare strahlungslose Desaktivierung bedeutet Störung des angeregten Singulettzustands durch den Grundzustand. Man wird zumindest bei Excimeren die Gültigkeit eines Prinzips der Begleitung der diabatischen Reaktivität durch starke monomolekulare strahlungslose Desaktivierung annehmen können.

Wir danken Herrn Dr. U. Klein für wertvolle Anregungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung.

¹ J. B. Birks u. L. G. Christophorou, *Spectrochim. Acta* **19**, 401 [1963].

² Th. Förster, *Angew. Chem.* **81**, 364 [1969].

³ D. J. Dyson, Ph. D. Thesis, University of Manchester 1963.

⁴ G. Reske, *Z. Naturforsch.* **24a**, 17 [1969].

⁵ W. R. Ware in 'Creation and Detection of the Excited State' Vol. 1A, A. A. Lamola, Ed., Marcel Dekker, New York 1971.

⁶ Diplomarbeit F. Hafner, Universität Stuttgart 1973.

⁷ Diplomarbeit G. Heidt, Universität Stuttgart 1968.

⁸ J. B. Birks, D. J. Dyson u. I. H. Munro, *Proc. Roy. Soc. London A* **275**, 575 [1963].

⁹ T. A. Gregory u. W. P. Helman, *J. Chem. Phys.* **51**, 1939 [1969].

¹⁰ M. Hauser u. G. Heidt, *Z. Phys. Chem. N. F.* **69**, 201 [1970].

¹¹ J. B. Birks, 'Photophysics of Aromatic Molecules', Wiley Interscience, New York 1970.

^{11a} Diplomarbeit R. Frey, Universität Stuttgart 1973.

¹² P. Avis u. G. Porter, *Faraday Trans. II* **6**, 1057 [1974].

¹³ G. Reske, W. Luderschmidt u. W. Hammer, *Ber. Bunsenges.* **78**, 1269 [1974].

¹⁴ F. Hafner u. U. Klein (noch unveröffentlicht).

¹⁵ Th. Förster, *Pure Appl. Chem.* **24**, 443 [1970].

¹⁶ E. J. Bowen, *Adv. Photochem.* **1**, 23 [1963].