

Einfluß der Deuterierung auf die Excimerenkinetik des Pyrens

Günther Heidt

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart, Germany

(Z. Naturforsch. 31 a, 990–994 [1976]; eingegangen am 13. Mai 1976)

Effect of Deuteration on the Excimer Kinetics of Pyrene

The effect of deuteration on all six photophysical and kinetic constants of pyrene excimer formation is investigated. The rate constants of monomer and excimer emission and the rate of dissociation of the excimer are not affected by deuteration. The increase of the radiationless deactivation of the monomer (anomalous effect) agrees with the theoretical expectation. The radiationless deactivation of the excimer at various temperatures shows no effect and therefore does not take place via the excimer triplet. The decrease of the excimer formation rate can be explained by the effect of deuteration on the partition function and hence on the entropy.

Für das Verständnis des Mechanismus der strahlungslosen Desaktivierung angeregter Elektronenzustände ist der Einfluß von Isotopen wichtig. Speziell für den Fall großer organischer Moleküle wurde die von Wentzel aufgestellte „Goldene Regel“, die die Abhängigkeit der Desaktivierungskonstanten von molekülspezifischen Parametern angibt, in den letzten Jahren einer genauen Analyse unterworfen¹.

Während der Einfluß der Deuterierung auf die strahlungslose Desaktivierung des niedersten Triplettzustandes (T_1) sehr groß ist, zeigen ältere Untersuchungen des ersten angeregten Singlettzustandes (S_1) von Aromaten keinerlei Isotopieeffekt². Diese experimentellen Befunde erklären sich aus der Abhängigkeit der Desaktivierungskonstanten n_1 gemäß der Goldenen Regel von Zustandsdichte und Franck-Condon-Faktor, die sich nur dann bei Deuterierung wesentlich ändern, wenn die Energiedifferenz der beim strahlungslosen Übergang beteiligten elektronischen Zustände die Größenordnung der Energie dieser Zustände erreicht¹. Das Fehlen eines Isotopeneffekts bei Aromaten ist deshalb u. a. ein Hinweis dafür, daß die strahlungslose Desaktivierung von S_1 überwiegend durch den Interkombinationsübergang $S_1 \rightarrow T_2$ erfolgt, da beide Niveaus näherungsweise dieselbe Energie besitzen.

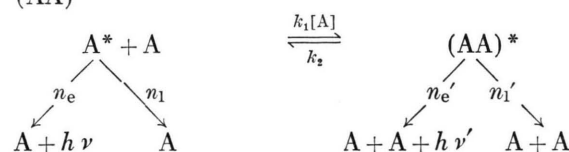
Für diesen Fall fordern Sharf und Silbey³ aus theoretischen Überlegungen einen geringen Deuterierungseffekt, der „normal“ (n_1 verringert sich) oder „anomal“ (n_1 erhöht sich) sein kann. Beide Möglichkeiten werden bei den Aromaten gefunden. Eine Übersicht über die experimentellen Daten finden sich bei Birks², Einzeluntersuchungen wurden

von Biermann⁴, Kropp et al.⁵, Jones und Siegel⁶ und Lim et al.⁷ durchgeführt.

Der Einfluß der Deuterierung auf kinetische Konstanten ist schon lange Gegenstand ausführlicher Untersuchungen⁸, allerdings nur im Grundzustand.

Durch die große Genauigkeit des Phasenfluorometers bei Relativmessungen ist es möglich, auch kleine Einflüsse der Deuterierung auf die photophysikalischen und photokinetischen Konstanten bei der Excimerenbildung festzustellen. Das verwendete Phasenfluorometer und experimentelle Details werden an anderer Stelle beschrieben⁹. Entsprechend der Abhängigkeit der Meßgenauigkeit von der Modulationsfrequenz (Abb. 1) wurden im Falle des Pyrens^{9, 11} vorzugsweise die Frequenzen 0,5, 1,5 und 4,5 MHz gewählt.

Das bekannte Reaktionsschema für das Excimer (AA)^{*10}



führt für die beim Phasenfluorometer verwendete Anregungsfunktion $I(t) = e^{i\omega t}$ (ω = Modulationsfrequenz) zu folgenden Gleichungen¹¹ ($c = [A]$):

$$\frac{\tan \varphi}{\omega} = \frac{(n' + k_2)^2 + k_1 k_2 c + \omega^2}{n[(n' + k_2)^2 + \omega^2] + [n'(n' + k_2) + \omega^2]k_1 c},$$
$$\frac{\tan \chi}{\omega} = \frac{n + n' + k_1 c + k_2}{n(n' + k_2) + n' k_1 c - \omega^2},$$

wobei $n = n_e + n_1$ die Desaktivierungshäufigkeit des Monomeren, $n' = n_e' + n_1'$ die des Excimeren und φ bzw. χ die Phasenverschiebung des sinusförmigen Zeitverlaufs der Fluoreszenz des Monomeren bzw. Excimeren gegen $I(t)$ bedeuten. Die Bestimmung

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



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.

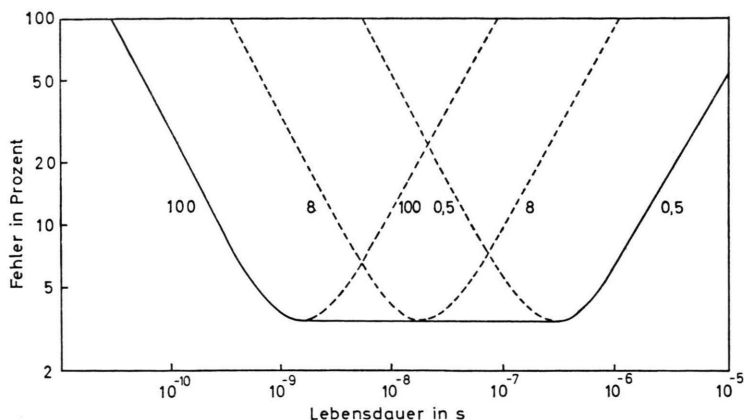


Abb. 1. Die Meßgenauigkeit der Abklingzeit für drei Modulationsfrequenzen (in MHz).

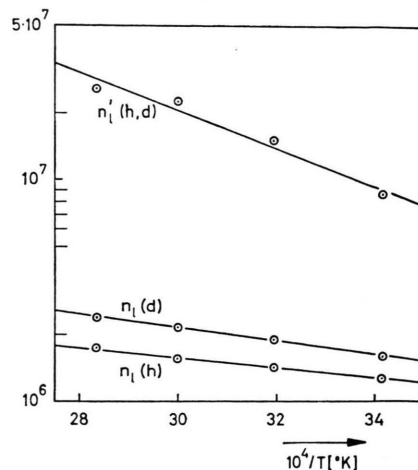


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Konstanten der strahlungslosen Desaktivierung des Monomeren n_1 und des Excimeren n_1' (in s⁻¹).

der Systemkonstanten n , n' , k_1 und k_2 sowie Fehlerbetrachtungen wurden ausführlich an anderer Stelle beschrieben¹¹.

Die photophysikalischen Prozesse

Für die photophysikalischen Systemkonstanten n_e , n_1 , n_e' und n_1' erhält man für nichtdeutiertes (h) und deutiertes (d) Pyren folgende Werte (20 °C, in 10⁶ s⁻¹):

	n	n_e	n_1	n'	n_e'	n_1'
h	2,7	1,43	1,27	19	9,5	9,5
d	3,1	1,50	1,60	19	9,5	9,5

n_e und n_1 bzw. n_e' und n_1' werden aus $n = n_e + n_1$ bzw. $n' = n_e' + n_1'$ und den Grenzquantenausbeuten $\eta(c \rightarrow 0) = n_e/(n_e + n_1)$ bzw. $\eta'(c \rightarrow \infty) = n_e'/(n_e' + n_1')$ bestimmt. Abbildung 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Konstanten der strahlungslosen Desaktivierung. Daraus erhält man folgende Werte für die Arrhenius-Parameter:

$$\begin{aligned} E_1(\text{h}) &= 1,02 \text{ kcal/mol}, & N_1(\text{h}) &= 7,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}, \\ E_1(\text{d}) &= 1,44 \text{ kcal/mol}, & N_1(\text{d}) &= 1,9 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}, \\ E_1(\text{h, d}) &= 3,95 \text{ kcal/mol}, & N_1'(\text{h, d}) &= 7,1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Deuterierung wirkt sich auf die strahlungslose Desaktivierung des Monomeren aus ($n_1 = 1,27$ bzw. 1,60), nicht signifikant jedoch auf die Emissionshäufigkeit ($n_e = 1,43$ bzw. 1,50).

Als Aktivierungsenergie des strahlungslosen Übergangs wurde 350 cm⁻¹ gefunden. Nach Angaben von Windsor und Nowak¹² erhält man $T_2 - S_1 = 1400 \text{ cm}^{-1}$, weshalb nur der Übergang $S_1 \rightarrow T_1$ möglich wäre. Die große Energiedifferenz $S_1 - T_1$ von ca. 10000 cm⁻¹ müßte jedoch einen großen normalen Deuterierungseffekt ergeben, wie er auch bei der Triplettdeaktivierung auftritt¹³. Deshalb erscheint der Wert von Labhart und Heinzelmann¹⁴ ($T_2 - S_1$ ca. 300 cm⁻¹) plausibler zu sein, der einen thermisch aktivierten Übergang $S_1 \rightarrow T_2$ ermöglichen würde. Diese Überlegungen stehen in Einklang mit den Untersuchungen von Kropp et al.⁵, die bei -196 °C in Polymethylmethacrylat einen geringen (8%) normalen (d. h. auch $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergänge sind beteiligt), dagegen bei Zimmertemperatur einen anomalen Effekt von 31% erhalten. Jedoch werten diese Autoren die in der vorliegenden Arbeit gefundene Aktivierungsenergie als charakteristisch für einen $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang.

Auch bei anderen Aromaten sind die Energien von S_1 und T_2 ungefähr gleich groß; z. B. beträgt $S_1 - T_2$ bei Naphthalin und Anthracen ca. 1000 cm⁻¹. Lim et al.⁷ finden für die Lösungsmittel Nujol und Cyclohexan den anomalen, Biermann⁴ für Anthracen in Äthanol den normalen Effekt. Weitere Daten finden sich bei Birks².

Von der theoretischen Sicht weisen Cunningham et al.¹⁵ darauf hin, daß neben der meistens bei den bisherigen Berechnungen verwendeten Herzberg-Teller-Kopplung auch die Born-Oppenheimer-Kopplung

eine wesentliche Rolle spielen kann. Im Falle des Pyrens ist die Größe der Beiträge der beiden Koppelungsarten zur Desaktivierung deuterierungsabhängig.

Obwohl die oben erwähnten Widersprüche zumindest teilweise auf die Verwendung verschiedener Lösungsmittel zurückgeführt werden können, erweist es sich wegen der kleinen Effekte als notwendig, daß die Untersuchung der Desaktivierung von Aromaten bei verschiedenen Temperaturen und Lösungsmitteln mit ein und derselben Meßmethode durchgeführt wird. Nur dann können die experimentellen Ergebnisse einen wesentlichen Beitrag zur Theorie liefern.

Obwohl nach Sharf und Silbey³ die Möglichkeit besteht, daß sich die Desaktivierungskonstante bei Deuterierung nicht ändert, so überrascht doch die völlige Deuterierungsunabhängigkeit von n_1' sogar bei verschiedenen Temperaturen. Dies stellt jede Desaktivierung über einen Excimerentriplettzustand in Frage¹⁶. Die strahlungslose Desaktivierung des Excimeren müßte demnach über einen anderen, z. B. photochemischen Weg erfolgen. Dem entsprechen auch die hohe Aktivierungsenergie (3,95 kcal/mol) beim Excimeren gegenüber 1,02 kcal bzw. 1,44 kcal beim Monomeren) und der große Frequenzfaktor ($7100 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ gegenüber $7,5$ bzw. $19 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$), die auf eine thermisch aktivierte Reaktion hindeuten.

Die photochemischen Prozesse

Die photochemischen Konstanten k_1 und k_2 sind in Abb. 3 aufgeführt. Die Auswertung der Arrhenius-Geraden ergibt folgende Werte für Aktivierungsenergie und Frequenzfaktoren:

$$\begin{aligned} E_1(\text{h}) &= 3,66 \text{ kcal/mol}, & N_1(\text{h}) &= 3,1 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ E_1(\text{d}) &= 3,42 \text{ kcal/mol}, & N_1(\text{d}) &= 2,1 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ E_2 &= 14,2 \text{ kcal/mol}, & N_2 &= 2,2 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1} (\text{s. }^{17}). \end{aligned}$$

Aus $\Delta H = E_1 - E_2$ erhält man für die Reaktionsenthalpie $\Delta H(\text{h}) = -10,5 \text{ kcal/mol}$ bzw. $\Delta H(\text{d}) = -10,8 \text{ kcal/mol}$ und aus $\Delta S = R \ln N_1/N_2$ für die Reaktionsentropie $\Delta S(\text{h}) = -22,4$ bzw. $\Delta S(\text{d}) = -23,2 \text{ cal/Grad mol}$. Diese Werte sind mit einem Fehler von 10% behaftet. Die Verringerung der bimolekularen Assoziationskonstanten k_1 durch Deuterierung beträgt bei 20 °C 5%, bei 40 und 60 °C 7% und bei 80 °C 21%. Der Mittelwert der Änderung liegt außerhalb der Fehlergrenze von 6%¹¹. Zwar

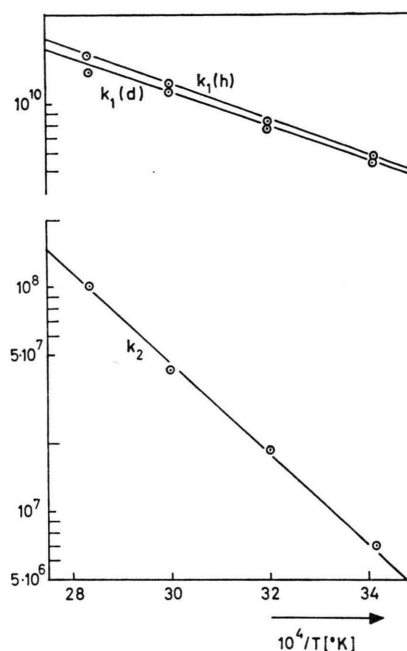


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der kinetischen Konstanten der Excimerenbildung k_1 und der Dissoziation k_2 (k_1 in $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, k_2 in s^{-1}).

macht sich dieser Einfluß auf die Entropie ΔS nur innerhalb des (durch k_2 vergrößerten) Fehlerbereichs bemerkbar; da aber ΔH und k_2 unabhängig von der Deuterierung sind, kann die Änderung von k_1 direkt mit der von ΔS in Zusammenhang gebracht werden:

$$\Delta S = \Delta H/T + R \ln(k_1/k_2) = f(k_1). \quad (1)$$

Entsprechend den Überlegungen von Steiner¹⁸ soll nun versucht werden, diesen Deuterierungseffekt auf die Veränderungen von Zustandssummen zurückzuführen.

Für die Bildungsentropie des Excimeren gilt

$$\Delta S = S_{\text{exc}} - 2 S_{\text{mon}} = \sum_i S_i^{\text{exc}} - 2 \sum_i S_i^{\text{mon}} \quad (2)$$

mit

$$S_i = N u_i/T + R \ln \sigma_i, \quad (3)$$

u_i = mittlere Energie eines Freiheitsgrades pro Teilchen, N = Loschmidtsche Zahl, σ_i = Zustandssumme.

Es wird angenommen, daß das Monomermolekül starr ist und daß die Schwingungen des Excimeren nicht stark von der Deuterierung abhängen. Nach Steiner¹⁸ reduziert sich dann die Bildungsentropie auf die Freiheitsgrade der Translation und Rotation,

für die gilt:

$$\sigma_{3tr} = \frac{(2\pi m k T)^{1,5}}{h^3} \cdot e^{2,5} \frac{V}{N},$$

$$\sigma_{3rot} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{0,5} (kT)^{0,5}}{s h^3}.$$

Darin bedeuten außer den Naturkonstanten:

m = Masse des Moleküls, V = das Volumen, das den betrachteten Molekülen zur Verfügung steht (in Lösung bei 1 Mol/l ca. 10 cm³), N = Anzahl der betrachteten Moleküle, A, B, C = Hauptträgheitsmomente, s = Symmetriezahl des Moleküls (bei Pyren = 8).

Nimmt man für Pyren einen Abstand bei C–C von 1,40 Å und bei C–H bzw. C–D von 1,08 Å an, und sei der Abstand der Einzelmoleküle beim Excimeren 3,5 Å, so erhält man folgende Ergebnisse:

Translation monomer

$$\sigma_{3tr}^m(h) = 1,28 \cdot 10^5$$

$$u_{3tr}^m(h) = 0,0385 \text{ eV}$$

$$s_{3tr}^m(h) = 26,40 \text{ cal/Mol Grad}$$

Rotation monomer

$$\sigma_{3rot}^m(h) = 2,23 \cdot 10^5$$

$$u_{3rot}^m(h) = 0,0385 \text{ eV}$$

$$s_{3rot}^m(h) = 27,5 \text{ cal/Mol Grad}$$

Translation excimer

$$\sigma_{3tr}^{ex}(h) = 3,62 \cdot 10^5$$

$$u_{3tr}^{ex}(h) = 0,0385 \text{ eV}$$

$$s_{3tr}^{ex}(h) = 28,5 \text{ cal/Mol Grad}$$

Rotation excimer

$$\sigma_{3rot}^{ex}(h) = 1,3 \cdot 10^6$$

$$u_{3rot}^{ex}(h) = 0,0385 \text{ eV}$$

$$s_{3rot}^{ex}(h) = 31,1 \text{ cal/Mol Grad}$$

Mittels Gl. (2) erhält man

$$s_{3tr} = 24,3 \text{ cal/Mol Grad},$$

$$s_{3rot} = -23,9 \text{ cal/Mol Grad}.$$

Bei Deuterierung ändern sich die Entropien nach Gl. (3) wie folgt:

$$s_{3tr}^{mon}(d_{10} - h_{10}) = \frac{3}{2} R \ln \frac{212}{202} = 0,147 \frac{\text{cal}}{\text{Grad Mol}},$$

$$s_{3tr}^{ex}(d_{10} - h_{10}) = \frac{3}{2} R \ln \frac{424}{404} = 0,147 \frac{\text{cal}}{\text{Grad Mol}},$$

$$s_{3rot}^{mon}(d_{10} - h_{10}) = \frac{1}{2} R \ln \frac{(ABC)_d}{(ABC)_h} = 0,33 \frac{\text{cal}}{\text{Grad Mol}},$$

$$s_{3rot}^{ex}(d_{10} - h_{10}) = \frac{1}{2} R \ln \frac{(ABC)_d}{(ABC)_h} = 0,27 \frac{\text{cal}}{\text{Grad Mol}}.$$

Somit ändert sich Bildungsentropie bei Deuterierung von –48,2 auf –48,8 cal/Grad Mol. Überraschend ist die Ähnlichkeit mit Benzol¹⁸. Hier ergibt sich für die übrigen Entropieanteile 29,7 cal/Mol Grad, so daß man bei Verwendung der Benzolwerte für Pyren –18,5 bzw. –19,3 cal/Mol Grad erhalten würde (experimentell –22,4 bzw. –23,2 cal/Mol Grad).

Somit ergibt sich für den Unterschied von k_1 nach Gleichung (1):

$$\frac{\Delta S(d_{10} - h_{10})}{R} = \frac{0,6 \text{ cal/Mol Grad}}{R} = \ln \frac{k_1(h)}{k_1(d)}$$

oder $k_1(h) = 1,3 k_1(d)$.

Die Entropieanteile der inneren Freiheitsgrade können nicht bestimmt werden, da die dazu nötigen Potentialkurven des Excimeren noch nicht berechnet wurden. Bei diesen Freiheitsgraden gilt für die Zustandssumme: $\sigma_i = \sum_n g_{in} \exp\{-\epsilon_{in}/RT\}$.

Da auch hier ϵ_{in} explizit von Masse und Trägheitsmoment abhängt¹⁸, ist bei Deuterierung eine geringe Erhöhung von σ_i und damit auch nach Gl. (3) von S_{exc} zu erwarten, was nach Gl. (2) zu einer Erhöhung der Gesamtentropie bzw. zu einer Erniedrigung der Entropiedifferenz [Gl. (4)] führen würde, womit der Unterschied des oben berechneten Deuterierungseffekts von n_a (30%) zu dem experimentell bestimmten (5–21%) qualitativ erklärt ist.

Der Verfasser dankt Herrn Dozent Dr. M. Hauser für wertvolle Anregungen.

¹ B. R. Henry u. W. Siebrand, in Organic Molecular Photo-physics, Editor J. B. Birks, J. Wiley, London 1973.

² J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, J. Wiley, London 1970. — W. Siebrand in The Triplet State, Beirut Symposium 1967, Editor A. B. Zahlan, Cambridge, University Press.

³ B. Sharf u. R. Silbey, Chem. Phys. Lett. 5, 314 [1970].

⁴ J. Biermann, Dissertation, Stuttgart 1965.

⁵ J. L. Kropp, W. R. Dawson u. M. W. Windsor, J. Phys. Chem. 73, 1747 [1969].

⁶ P. F. Jones u. S. Siegel, Chem. Phys. Lett. 2, 486 [1968].

⁷ E. C. Lim u. H. R. Bhattacharjee, Chem. Phys. Lett. 9, 249 [1971]; J. O. Uy u. E. C. Lim, Chem. Phys. Lett. 7, 306 [1970].

⁸ W. H. Saunders in Techniques of Chemistry, Vol. VI: Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Part I, Ed. S. Lewis, J. Wiley, London 1974.

⁹ M. Hauser u. G. Heidt, Rev. Sci. Instrum. 46, 470 [1975]. — G. Heidt, Dissertation, Stuttgart 1971.

¹⁰ Th. Förster, Angew. Chemie 81, 364 [1969].

¹¹ M. Hauser u. G. Heidt, Z. Phys. Chem. N.F. 69, 201 [1970].

- ¹² M. W. Windsor u. J. R. Nowak, in *The Triplet State*, Beirut Symposium 1967, Cambridge, University Press.
- ¹³ Bei 14000 cm^{-1} zwischen T_1 und S_0 bei Pyren erhält man einen Deuterierungseffekt von 550% ².
- ¹⁴ H. Labhart u. W. Heinzelmann, in *Organic Molecular Photophysics*, Ed. J. B. Birks, J. Wiley, London 1973.
- ¹⁵ K. Cunningham, W. Siebrand u. D. F. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **20**, 496 [1973].
- ¹⁶ M. Hauser, private Mitteilung. — Pyrenexcimeres zeigt keinen externen Schweratomeffekt (keine Löschung durch Halogenderivate des Benzols).
- ¹⁷ Dieser hohe Wert ergibt einen Reaktionsradius von ca. $0,1\text{ Å}$. Ausführlich bei G. Heidt, Dissertation, Stuttgart 1971.
- ¹⁸ U. Steiner, *Z. Phys. Chem. N.F.* **96**, 147 [1975].