

Mikrokristallbildung und intermolekulare Triplett-Triplett-Energieübertragung in festen transparenten Gläsern bei 77 K. Das System N-Methylcarbazol/Naphthalin

M. Zander

Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **39a**, 507–508 (1984);
eingegangen 7. März 1984

Microcrystal Formation and Intermolecular Triplet-Triplet Energy Transfer in Rigid Transparent Glasses at 77 K. The System N-Methylcarbazole/Naphthalene

The efficient intermolecular triplet-triplet energy transfer between N-methylcarbazole (donor) and naphthalene (acceptor) observed at 10^{-2} M concentration of donor and acceptor in a rigid transparent methylcyclohexane/*n*-pentane glass at 77 K is shown to occur in microcrystals of the donor containing small amounts of the acceptor.

Häufig beobachtet man, daß organische Verbindungen, die in einem Lösungsmittel bei Raumtemperatur molekular-dispers gelöst vorliegen, beim Abkühlen der Lösungen auf 77 K mikrokristalline Aggregate (Mikrokristalle) bilden. Die Bildung von Mikrokristallen kann bei manchen Kombinationen von gelöster Substanz und Lösungsmittel schon aus relativ verdünnten Lösungen erfolgen, und in derartigen Fällen sind die bei 77 K erhaltenen Gläser transparent, d.h. die Aggregation der ursprünglich molekular-dispers gelösten Substanz ist mit dem unbewaffneten Auge nicht erkennbar. Durch die Bildung von Mikrokristallen werden die photo-physikalischen Eigenschaften von intermolekularen Energieübertragungssystemen in festen Gläsern bei 77 K signifikant beeinflußt [1–3]. In dieser Hinsicht wurde das intermolekulare Triplett-Triplett-Energieübertragungssystem N-Methylcarbazol (Triplettenergie-Donor)/Naphthalin (Triplettenergie-Acceptor) untersucht.

Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde mit Licht der Wellenlänge 360 nm angeregt, womit eine direkte Anregung der Naphthalinphosphoreszenz nicht möglich ist, d.h. bei der beobachteten Naphthalinphosphoreszenz handelt es sich um N-Methylcarbazol-sensibilisierte Phos-

phoreszenz. Das molare Donor/Acceptor-Verhältnis betrug immer 1:1, die Temperatur 77 K. Die verwendeten Lösungsmittel waren EPA, Ethanol und Methylcyclohexan/*n*-Pentan (4:1, vol/vol). Die untersuchten Donor/Acceptorpaar-Lösungen bildeten bei 77 K vollständig transparente Gläser.

In Abb. 1 ist die Kurve a das Phosphoreszenzspektrum der 1:1-Mischung von N-Methylcarbazol und Naphthalin (Donor- und Acceptor-Konzentration jeweils 10^{-2} M) in EPA und Kurve b das Spek-

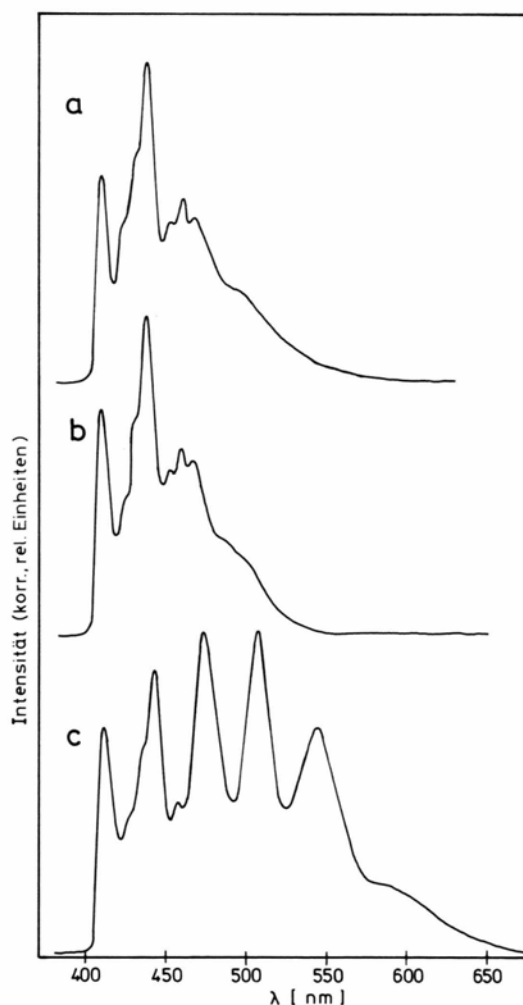


Abb. 1. Phosphoreszenzspektren von N-Methylcarbazol (10^{-2} M)/Naphthalin (10^{-2} M) bei 77 K in EPA (Kurve a), Ethanol (Kurve b) und Methylcyclohexan/*n*-Pentan (Kurve c). Die Spektren sind auf gleiche Höhe der intensivsten Bande normiert.

Reprint requests to Prof. Dr. M. Zander, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel, FRG.

trum in Ethanol. In beiden Fällen beobachtet man ausschließlich die Phosphoreszenz des N-Methylcarbazols, d.h. unter diesen Bedingungen ist eine Energieübertragung zwischen N-Methylcarbazol und Naphthalin nicht nachweisbar. Dagegen tritt in Methylcyclohexan/*n*-Pentan (Donor- und Acceptor-Konzentration jeweils 10^{-2} M) neben der N-Methylcarbazol-Phosphoreszenz deutlich die sensibilisierte Naphthalin-Phosphoreszenz auf (Kurve c in Abbildung 1).

Das unterschiedliche Verhalten der 10^{-2} M Lösungen des Donor/Acceptor-Paars in den drei Lösungsmitteln kann in analoger Weise wie bei dem früher untersuchten intermolekularen Triplett-Triplett-Energieübertragungssystem Benzophenon (Donor)/Naphthalin (Acceptor) [2, 3] gedeutet werden: In den 10^{-2} M Lösungen in EPA und Ethanol bei 77 K liegen N-Methylcarbazol und Naphthalin molekular-dispers gelöst war; unter den angewandten Bedingungen ist die Elektronenaustauschwechselwirkung [4], die sehr schnell mit zunehmendem Abstand zwischen Donor- und Acceptor-Molekülen abnimmt, für eine effektive Triplett-Triplett-Energieübertragung zu klein. In der 10^{-2} M Lösung in Methylcyclohexan/*n*-Pentan bei 77 K bildet der verglichen mit dem Acceptor schwerer lösliche Donor Mikrokristalle, die Acceptor-Moleküle incorporiert (Mikromischkristalle) oder adsorbiert enthalten. Die in Kristallen sehr effektive Energieübertragung erfolgt durch Donortriplett-Excitonenwanderung, die die Anregungsenergie über relativ große Entfernungen

transportiert bis Wechselwirkung mit einem als Falle wirkenden Acceptor-Molekül unter Emission von Acceptorphosphoreszenz stattfindet [4]. Daß die in 10^{-2} M Lösung in Methylcyclohexan/*n*-Pentan beobachtete sensibilisierte Acceptorphosphoreszenz nur in sehr untergeordnetem Maße aus einer Elektronenaustauschwechselwirkung zwischen molekular-dispers gelösten Donor- und Acceptor-Molekülen stammt, ergibt sich auch daraus, daß die Donor-phosphoreszenz-Lebensdauer unter diesen Bedingungen bei An- und Abwesenheit des Acceptors innerhalb der Meßgenauigkeit identisch ist (7.3 s). Andererseits wird die Phosphoreszenz der in Form von Mikrokristallen vorliegenden Donor-Moleküle vollständig gelöscht.

Experimentelles

N-Methylcarbazol und Naphthalin waren bis zur Konstanz ihrer spektroskopischen Eigenschaften gereinigte Substanzen.

Die Herstellung der festen Gläser bei 77 K erfolgte wie in l. c. [3] beschrieben.

Die Messungen wurden mit übereinstimmendem Ergebnis an einem Aminco-SPF-Gerät (Anregungsquelle: Xenon Hanovia 901 C, 150 W) und einem Perkin-Elmer-Gerät MPF 44-E (Anregungsquelle: Eimac-Lampe, 150 W) durchgeführt.

Herrn K. Bullik danke ich für wertvolle Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

[1] M. Zander, Z. Naturforsch. **35a**, 779 (1980).

[2] M. Zander, Z. Naturforsch. **38a**, 1146 (1983).

[3] M. Zander, Z. Naturforsch., im Druck.

[4] siehe: J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, John Wiley and Sons, New York 1970.