

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

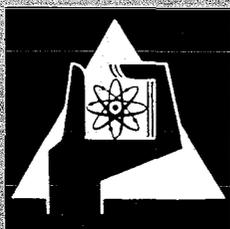
März 1972

KFK 1570

Institut für Radiochemie

**Strahlungslose Desaktivierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen  
in Triplett-Zuständen**

G. Heinrich



**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE**

**Als Manuskript vervielfältigt**

**Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE**

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

März 1972

KFK 1570

Institut für Radiochemie

STRAHLUNGSLOSE DESAKTIVIERUNG VON AROMATISCHEN

KOHLWASSERSTOFFEN IN TRIPLETT - ZUSTÄNDEN

von

Günther Heinrich<sup>+)</sup>

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

<sup>+)</sup>  Von der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe  
genehmigte Dissertation



## Zusammenfassung

Durch die Entwicklung einer Blitzlichtapparatur und einer Phosphoreszenzapparatur war es möglich, Triplettzustände aromatischer Kohlenwasserstoffe in festen Lösungen bei 77°K durch Absorptions- und Emissionsmessungen zu studieren.

Die strahlungslose Triplettlebensdauer bei reinen Aromaten und Diphenylpolyenen hängt in Übereinstimmung mit dem bekannten Einfluß der Franck-Condon Faktoren stark von der Triplettenergie ab. Ihr Einfluß erklärt auch den Deuteriumeffekt auf den strahlungslosen Triplett-Singlett Übergang.

Die Triplettlebensdauern partiell deuterierter Stilbene und Naphthaline hängen von der Zahl und den Positionen der Deuteriumatome ab. Innerhalb der aromatischen Ringe des Stilbens gibt es keinen Unterschied der substituierten Position der Deuteriumatome, sogar die Deuterierung aller aromatischen Wasserstoffe übt nur einen kleinen Effekt auf die Triplettlebensdauer aus. Die Deuterierung eines olefinischen Wasserstoffs ergibt jedoch einen etwa 16 mal größeren Effekt als die Deuterierung eines aromatischen Wasserstoffs. Auch beim Naphthalin wird bei der strahlungslosen Desaktivierung des Triplettzustandes ein Unterschied der Deuteriumsubstitution in 1- und 2-Stellung des Moleküls gefunden.

Alle diese Beobachtungen können mit dem Einfluß senkrecht zur Molekülebene oszillierender C-H-Schwingungen und ihrer starken Kopplung mit der Spin-Bahn Wechselwirkung erklärt werden.

## Abstract

The triplet states of aromatic hydrocarbons in solid solutions at 77°K have been studied by absorption and emission spectroscopy by means of a self constructed photoflash apparatus and a fluori- and phosphorimeter.

The non-radiative triplet lifetime of pure aromatics and diphenylpolyenes depends strongly on the triplet energy. This is consistent with the known influence of Franck-Condon factors. This influence explains also the deuterium effect on the radiationless triplet-singlet transition.

The triplet lifetimes of partially deuterated stilbenes and naphthalenes depend on the number and the positions of the deuterium atoms. Within the aromatic rings of the stilbene molecule there is no inequivalence of the

substitutional position of the deuterium atoms and even the deuteration of all aromatic hydrogens exerts a relatively small effect with regard to the triplet lifetime. The effect of olefinic monodeuteration however is approximately 16 times larger than that of deuteration at an aromatic position. The radiationless deactivation of the triplet state of naphthalene exerts also a difference of the deuterium substitution in one and two position of the molecule.

All these observations can be explained by the influence of out-of-plane C-H-vibrations and their strong coupling with spin-orbit interaction.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
I <u>EINLEITUNG</u>	
1 Energetische Zustände eines Moleküls	1
2 Einwirkung von Licht	3
2.1 Singlettzustand	3
2.2 Triplettzustand	3
3 Nachweis des Triplettzustandes	4
4 Intersystem Crossing	5
5 Problemstellung	7
II <u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	9
1 Experimentelle Bestimmung von Triplettenergie und Triplett- lebensdauer	9
2 Blitzlichtspektroskopie	14
3 Blitzlichtapparatur	15
3.1 Beschreibung der Apparatur	15
3.2 Blitzlampe	16
3.3 Meßlicht	17
3.4 Küvette	18
3.5 Dewar	19
3.6 Monochromator	19
3.7 Fotovervielfacher	20
3.8 Oszillograph	21
3.9 Durchführung der Messung	21
3.9.1 Abklingzeit	21
3.9.2 Spektrum	23
3.10 Genauigkeit der Messung	24
3.11 Prüfung der Meßmethode	25
4 Phosphoreszenzspektroskopie	26
5 Phosphoreszenzapparatur	28
5.1 Beschreibung der Apparatur	28
5.2 Lichtquelle	31
5.3 Unterbrecher	31
5.4 Küvette	32
5.5 Dewar	33
5.6 Monochromator	33
5.7 Fotovervielfacher	36
5.8 Lineares Tor	37

	Seite
5.9 Empfindlichkeitskorrektur	38
5.10 Korrektur der Lampenschwankungen	39
5.11 Anzeige	40
5.12 Empfindlichkeitseichung	41
5.13 Durchführung der Messung	46
5.13.1 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum	46
5.13.2 Bestimmung der Quantenausbeute	49
5.13.3 Abklingzeit	52
5.14 Genauigkeit der Messung	52
5.15 Prüfung der Meßmethode	54
6 Reinigung und Reinheit der Substanzen	54
7 Herstellung der Lösungen	55
III <u>RESULTATE</u>	57
1 Einleitung	57
2 Aromatische Kohlenwasserstoffe	58
3 Diphenylpolyene	60
4 Stilben	61
5 Deuterierte Stilbene	63
6 Naphthalin	64
7 Deuterierte Naphthaline	65
8 Substituierte Naphthaline	66
IV <u>DISKUSSION</u>	74
1 Strahlungslose Triplet- Singlett Übergänge aromatischer Kohlenwasserstoffe	74
2 Strahlungsloser Triplet-Singlett Übergang beim Stilben	78
3 Strahlungsloser Triplet-Singlett Übergang beim Naphthalin	82
4 Erweiterung des Mechanismus der strahlungslosen Desaktivierung des Tripletzustandes	83
5 Einfluß der Schwingungs- Spin- Bahn Kopplung beim Stilben	84
6 Einfluß der Schwingungs- Spin- Bahn Kopplung beim Naphthalin	87
V <u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	91
VI <u>LITERATUR</u>	93

## I EINLEITUNG

### 1 Energetische Zustände eines Moleküls

Moleküle besitzen in der Regel eine gerade Anzahl von Elektronen, d.h. sie verfügen über einen Grundzustand, in dem die Elektronen die Orbitale paarweise besetzen. Zwei Elektronen, die dasselbe Orbital besetzen, müssen nach dem Pauli Prinzip ihre Spins entgegengesetzt einstellen, die resultierende Spinquantenzahl ist Null. Wenn jedoch ein Elektron in ein anderes Orbital überführt wird, so kann sein Spin in derselben oder in der entgegengesetzten Richtung wie der des in dem ursprünglichen Orbital verbleibenden Elektrons orientiert sein. Wenn die Spins antiparallel orientiert sind, ist die resultierende Spinquantenzahl gleich Null. Sind die Spins parallel orientiert, ist die resultierende Spinquantenzahl  $1/2 + 1/2 = 1$ . Dieser Vektor kann die drei Werte +1, 0, oder -1 annehmen, wenn das System einem magnetischen Feld ausgesetzt ist. Den drei Einstellungen des Spinnomentes entsprechen drei Zustände verschiedener Energie. Der Grad der Aufspaltung der Komponenten hängt bei Abwesenheit eines äußeren Feldes von der Kopplung zwischen Spin- und Bahnmoment ab. Bei den leichteren Atomen ist die Kopplung schwach, und die drei Komponenten verhalten sich wie ein einzelner Zustand.

Im allgemeinen ist die Multiplizität eines Zustandes gegeben durch  $2n + 1$ , wobei  $n$  die Zahl der ungepaarten Elektronen bedeutet. So ist der Grundzustand der meisten Moleküle mit einer geraden Anzahl von Elektronen von der Multiplizität 1, ein Singlettzustand. Die Tatsache, daß angeregte Elektronen ihren Spin in der entgegengesetzten oder in derselben Richtung zu dem des nicht angeregten Elektrons ausrichten können, ist der Grund für das Vorhandensein zweier Arten angeregter Zustände, der Singlett- und Tripletzustände. Jedem angeregten Singlettzustand entspricht ein Tripletzustand. Die Hundsche Regel für Atome kann auch bei Molekülen angewandt werden, sie sagt, daß die Tripletzustände energetisch niedriger liegen als die Singlettzustände derselben Elektronenkonfiguration.

Neben den reinen Elektronenzuständen treten in einem Molekülsystem noch Schwingungs- und Rotationszustände auf. Die Schwingungs- und Rotationsbewegungen eines Moleküls sind quantisiert, d.h. Schwingungs- und Rotationsenergie können wie die elektronische Anregungsenergie nur in Form diskreter Quanten aufgenommen oder abgegeben werden. So ist die Gesamtenergie eines Molekülzustandes gegeben durch die Summe aus elektronischer Anregungsenergie, Schwingungsenergie

und Rotationsenergie. Die Rotationsenergie ist kleiner als die Schwingungsenergie, diese wiederum ist kleiner als die elektronische Anregungsenergie. In der Abb. 1 sind einige Elektronenzustände mit den Serien ihrer Schwingungszustände, jedoch ohne die dicht zusammenliegenden Rotationszustände, eingezeichnet. Anhand dieses Termschemas, das zum ersten Mal in ähnlicher Form von Jablonski angegeben wurde (1)<sup>+</sup>, läßt sich eine einfache qualitative Beschreibung der Vorgänge geben, die sich in einem Molekül durch Einwirkung von Licht abspielen.

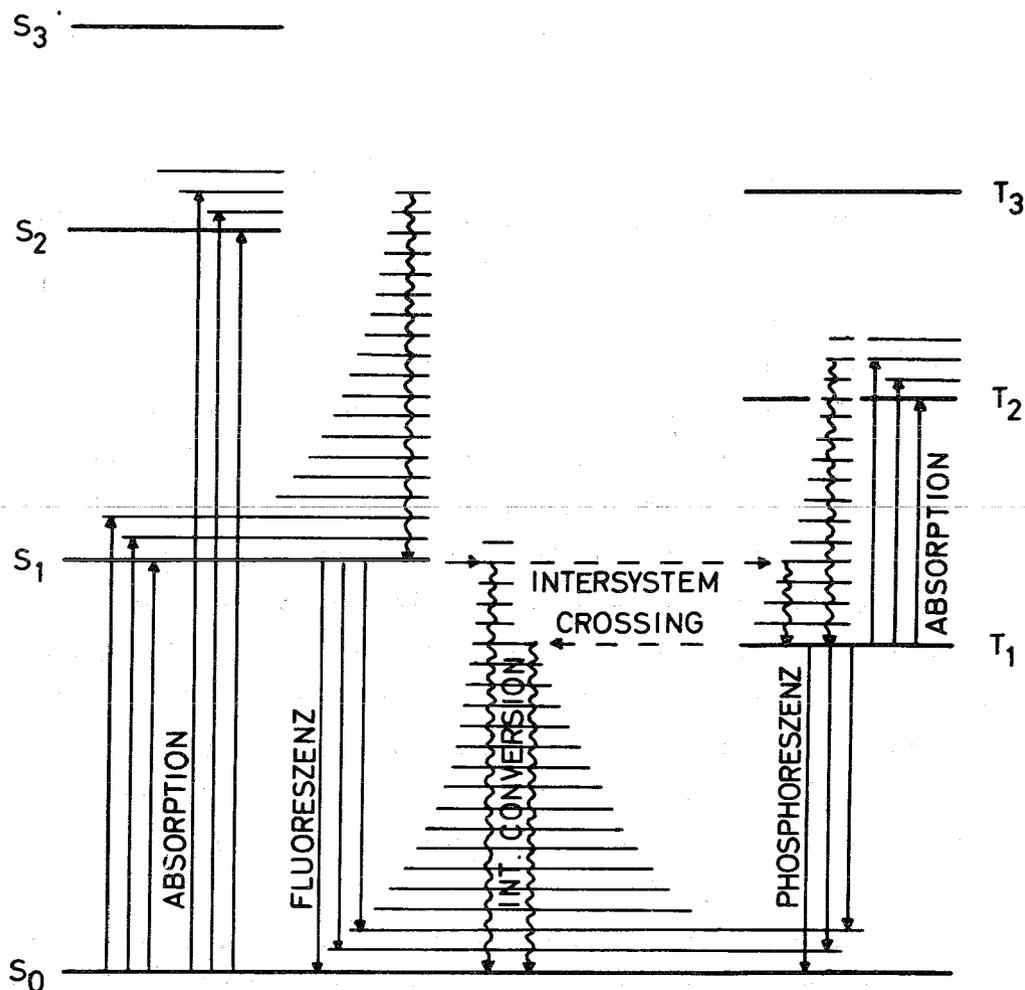


Abb. 1 Energetisches Termschema eines Moleküls.

<sup>+</sup>Jablonski kannte die Deutung des metastabilen Zustandes als Triplettzustand nicht (s. I.3).

## 2 Einwirkung von Licht

### 2.1 Singlettzustand

Ein Molekül, das durch ein Lichtquant in einen höher liegenden Schwingungsterm eines angeregten Singlettzustandes überführt wird, verliert rasch seine überschüssige Schwingungsenergie durch Stöße mit in seiner Umgebung liegenden Molekülen. Weiterhin unterliegen Moleküle einem Prozeß, der als innere Umwandlung (internal conversion) bekannt ist, wobei das Molekül von einem niedrigen Schwingungszustand eines angeregten Elektronenzustandes zu einem höheren Schwingungszustand eines niedrigen Elektronenzustandes, der dieselbe Gesamtenergie hat, übergeht. Ist die innere Umwandlung erfolgt, verliert das Molekül wieder rasch seine überschüssige Schwingungsenergie durch Stöße. Bei den meisten Molekülen ist die innere Umwandlung vom niedrigsten Schwingungszustand des ersten angeregten Singlettzustandes  $S_1$  zum Grundzustand  $S_0$  so langsam, daß zunächst alle beschriebenen Prozesse das Molekül nach der Anregung in diesen ersten angeregten Singlettzustand überführen. Die Lebensdauer dieses Zustandes liegt in der Größenordnung von  $10^{-9}$  sec verglichen mit ungefähr  $10^{-12}$  sec für die höheren Zustände. Vom Singlettzustand  $S_1$  kann jetzt die Fluoreszenz mit der inneren Umwandlung konkurrieren. Kehren alle Moleküle, die ursprünglich Licht absorbierten, unter Emission von Fluoreszenz in den Grundzustand  $S_0$  zurück, so fluoresziert die Substanz mit der Quantenausbeute 1. Ein Teil der Moleküle in  $S_1$  kann über einen anderen Mechanismus, die Umwandlung zum Triplettzustand  $T_1$  (intersystem crossing), zum Grundzustand  $S_0$  zurückkehren. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz ist dann kleiner als 1, sie kann sogar 0 sein. Bei der Umwandlung zum Triplettzustand geht das Molekül vom Singlettzustand  $S_1$  in einen höheren Schwingungszustand des niedrigsten Triplettzustandes  $T_1$  derselben Energie über. Von hier aus verliert das Molekül seine überschüssige Schwingungsenergie und gelangt in den Schwingungsgrundzustand des Triplettzustandes  $T_1$ .

### 2.2 Triplettzustand

Strahlende Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität, also zwischen Singlett- und Triplettzuständen sind theoretisch verboten. In der Praxis finden diese Übergänge wegen der Spin- Bahn Kopplung doch statt, jedoch verglichen mit erlaubten Singlett- Singlett Übergängen mit extrem geringer Wahrscheinlichkeit. Die Besetzung des Triplettzustandes  $T_1$  durch direkte Absorption von Licht ist deshalb experimentell schwer nachzuweisen. Eine wirksamere Methode zur Besetzung des Triplettzustandes  $T_1$  ist die Lichtabsorption

durch Singlettzustände mit anschließendem Systemübergang (intersystem crossing) (s. I.2.1).

Die Lebensdauer des niedrigsten Triplettzustandes  $T_1$  ist selten geringer als  $10^{-4}$  sec, bei vielen Molekülen sogar größer als 1 sec. Der strahlende Übergang aus diesem langlebigen Zustand in den Grundzustand  $S_0$  ist die Phosphoreszenz. Kehren alle Moleküle, die Licht absorbierten und vollständig in den Triplettzustand  $T_1$  übergingen, unter Emission von Phosphoreszenz in den Grundzustand  $S_0$  zurück, so ist die Phosphoreszenzquantenausbeute der Substanz gleich 1. Wegen der langen Lebensdauer verlieren die Moleküle im Triplettzustand jedoch leicht ihre Energie durch eine Vielzahl strahlungsloser Prozesse, zu denen auch photochemische Reaktionen gehören. Die Löschung (quenching) des Triplettzustandes  $T_1$  durch molekularen Sauerstoff mit seinen ungepaarten Elektronen ist selbst bei kleinsten Konzentrationen besonders wirksam. Aus diesem Grund wird die Phosphoreszenz von Lösungen bei Zimmertemperatur selten beobachtet. Durch Herstellung einer festen Lösung bei tiefen Temperaturen wird dagegen die strahlungslose Desaktivierung zugunsten der Emission benachteiligt, die Phosphoreszenz erfolgt jetzt mit großer Intensität. Triplett-Triplett Übergänge können in Absorption beobachtet werden, weil durch die lange Lebensdauer des niedrigsten Triplettzustandes die Konzentration der Moleküle in  $T_1$  groß genug ist. Da bei diesen Übergängen keine Änderung der Multiplizität erfolgt, unterliegt die Wahrscheinlichkeit solcher Prozesse denselben Gesetzen, die bei Singlett-Singlett Übergängen Gültigkeit haben.

### 3 Nachweis des Triplettzustandes

Phosphoreszenz organischer Verbindungen wurde zuerst von Wiedemann (1888) bei Farbstoffen in festen Lösungen beobachtet (2). Jablonski (1933) schrieb diese Phosphoreszenz einer Emission von einem metastabilen angeregten Zustand des Moleküls zu (1). Lewis, Lipkin und Magel (1941) fanden beim Fluorescein, daß man wegen der langen Lebensdauer des metastabilen Zustandes bei hinreichend intensiver Anregung einen erheblichen Teil der Moleküle in den metastabilen Zustand überführen und dessen Absorptionsspektrum, das von dem des Grundzustandes völlig verschieden ist, aufnehmen kann (3). Terenin (1943, 1944) zeigte die Ähnlichkeit der Emission aus dem metastabilen Zustand mit den bekannten multiplizitätsverbotenen Übergängen in Atomen (4,5). Auf der Grundlage ihrer Experimente ordneten Lewis und Kasha (1944) den metastabilen Zustand dem niedrigsten Triplettzustand des Moleküls zu (6). Seither wurde die Triplettnatur durch zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen

gesichert. Lewis und Calvin (1945) wiesen mit Hilfe der magnetischen Waage die Existenz ungepaarter Elektronen im Triplettzustand nach (7). Daß die Spin- Bahn Kopplung für das Auftreten der Phosphoreszenz verantwortlich ist, konnte McClure (1949) zeigen (8). Durch eine Erhöhung der Spin- Bahn Kopplung mit in das Molekül eingebauten schweren Atomen (internal heavy- atom effect), war es McClure möglich, die Singlett- Triplett Absorption direkt zu messen (8). Die Singlett- Triplett Absorption verhält sich zur Phosphoreszenz genau so spiegelsymmetrisch wie die normale Singlett- Singlett Absorption zur Fluoreszenz. Kasha (1952) beobachtete, daß ähnliche Effekte auftreten, wenn man Moleküle in Lösungsmitteln auflöst, die schwere Atome enthalten (external heavy- atom effect) (9). Eine intermolekulare Störung der Spin- Bahn Kopplung rufen paramagnetische Moleküle, wie z.B. der molekulare Sauerstoff, und Ionen hervor. Evans (1956) erhielt so die Singlett- Triplett Absorption einer Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe in unter hohem Druck sauerstoffgesättigten Lösungen (10). Elektronenresonanzmessungen von Hutchison und Mangum (1958) lieferten den entgeltigen Beweis für das Vorhandensein eines phosphoreszierenden Triplettzustandes (11).

#### 4 Intersystem Crossing

Im Rahmen der Russel-Saunders Kopplung ist jeder Übergang, ob strahlend oder strahlungslos, zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität verboten. Die Übergangswahrscheinlichkeit erreicht durch die in organischen Molekülen stets vorhandene Spin- Bahn Kopplung jedoch endliche Werte. Die Spin- Bahn Kopplung ist allerdings gering und daher für die relativ lange Lebensdauer des niedrigsten Triplettzustandes verantwortlich. Im allgemeinen wird ein Wert von 30 sec für die natürliche Lebensdauer von Triplettzuständen aromatischer Kohlenwasserstoffe angenommen (12). Die tatsächlich beobachtete Lebensdauer erreicht jedoch nie diese strahlende Lebensdauer, da strahlungslose Triplett- Singlett Übergänge in Konkurrenz treten. Der Anteil des strahlungslosen Prozesses (intersystem crossing) beim Triplett- Singlett Übergang überwiegt in den meisten Fällen den des strahlenden Prozesses (Phosphoreszenz).

Bei dem strahlungslosen Übergang des Triplettts  $T_1$  in den Singlett  $S_0$  erfolgt nach der Spinumkehr der Elektronen die Energieabgabe über die Anregung von Kernschwingungen des Moleküls. Auf der Grundlage des Franck- Condon Prinzips verläuft die strahlungslose Umwandlung von Elektronen- in Molekülschwingungsenergie um so langsamer, je größer die Zahl der dabei anzuregenden Schwingungsquanten ist. Die Geschwindigkeit des strahlungslosen Übergangs hängt daher von der elektronischen Energiedifferenz zwischen Triplett- und Grundzustand ab, da die Zahl der anzuregenden Kernschwingungsquanten mit abnehmender

Energiedifferenz immer kleiner wird. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird um so größer, je kleiner die Energiedifferenz ist, was experimentell auch gefunden wird (13).

Die große Differenz in den Geschwindigkeiten der beiden intersystem crossing Übergänge  $S_1 \rightarrow T_1$  und  $T_1 \rightarrow S_0$  (s.I.2) hängt mit der Tatsache zusammen, daß der Energieunterschied  $T_1 - S_0$  meistens größer ist als der von  $S_1 - T_1$ . Außerdem können zwischen  $S_1$  und  $T_1$  weitere Triplettzustände, z.B.  $T_2$ , liegen, welche die Wahrscheinlichkeit des  $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergangs gegenüber dem  $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang noch erhöhen.

Die Geschwindigkeit der strahlungslosen Triplettumwandlung hängt auch von der Eigenfrequenz der beteiligten Schwingungen und damit von der Energie der Schwingungsquanten ab. Die Aufteilung der Triplettenergie in eine kleine Zahl energiereicher Quanten verläuft schneller als die in eine große Zahl energiearmer Quanten. Die Triplettlebensdauern aromatischer Kohlenwasserstoffe nehmen nach dem Austausch der Wasserstoffatome gegen Deuteriumatome beträchtlich zu (14), da wegen der größeren Masse des Deuteriumatoms die Eigenfrequenzen der Kernschwingungen geringer werden.

Das volle Verständnis dieser Phänomene kann nur durch eine Theorie erfolgen, welche die Energieabhängigkeit der strahlungslosen Triplett-Singlett Übergänge und den Deuteriumeffekt beinhaltet. Eine solche Theorie wurde von Robinson und Frosch formuliert (15 - 17). Die extreme Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit von der Energie wird hergeleitet von Überlappungsintegralen (Franck-Condon Faktoren) der Molekülschwingungen beider Zustände zwischen denen die Energie ausgetauscht wird. Ist die Energiedifferenz zwischen diesen elektronischen Zuständen groß, wird die Schwingungsüberlappung klein und damit auch die Übergangswahrscheinlichkeit. Um den Deuteriumeffekt zu erklären, nehmen die Autoren an, daß C-H-Schwingungen wesentlich beim  $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang beteiligt sind. Ein ausgedehntes Studium der Franck-Condon-Faktoren auf der Grundlage der Theorie von Robinson und Frosch wurde von Siebrand durchgeführt (18 - 23). Siebrand erhält eine empirische Beziehung zwischen der strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeit und der Energiedifferenz zwischen  $T_1$  und  $S_0$  (18, 19, 21, 22). Für den Effekt der Deuteriumsubstitution werden die hochfrequenten Streckschwingungen der Wasserstoffatome verantwortlich gemacht (21 - 23).

## 5 Problemstellung

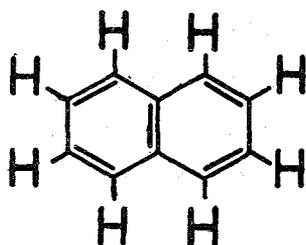
Obwohl diese Interpretation der strahlungslosen Desaktivierung des niedrigsten Triplettzustandes (15 - 23) allgemein akzeptiert wird, gibt es eine Reihe

widersprüchlicher Ergebnisse. In der Arbeit von Kellog und Wyeth wird die Energieabhängigkeit der strahlungslosen Desaktivierung bei aromatischen Kohlenwasserstoffen aus den Triplettlebensdauern ermittelt (13). Wie in Abschnitt II.1 näher ausgeführt wird, ist die Bestimmung der strahlungslosen Desaktivierung ( $k_N$ ) unter der Vernachlässigung der Phosphoreszenz nur eine grobe Näherung.

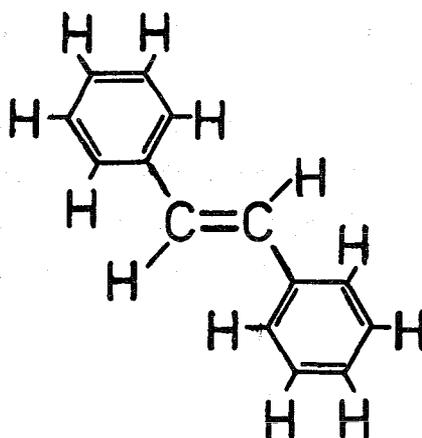
Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit des strahlungslosen Triplett-Singlett Übergangs und der Triplettenergie soll deshalb in dieser Arbeit sowohl an nicht phosphoreszierenden als auch an phosphoreszierenden Molekülen überprüft werden.

Aus den Arbeiten von Lin und Behrson (24) einerseits und Watts und Strickler (25) andererseits ist unklar, ob die verschiedenen Positionen der Deuteriumsubstitution in einem aromatischen Molekül und die damit verbundenen unterschiedlichen C-H-Schwingungen den gleichen Einfluß auf die strahlungslose Umwandlung der Triplettenergie haben oder nicht. Wenn sowohl die Triplettenergie als auch die Position der Wasserstoffatome im Molekül einen Einfluß auf die strahlungslose Desaktivierung haben, sollten sich beide Effekte auch bei verschiedenen Substituenten - andere als Deuterium - zeigen, da verschiedene Substituenten u.a. die Triplettenergie des nicht substituierten Moleküls verschieden beeinflussen.

Die Energieabhängigkeit und die Positionsabhängigkeit der Deuteriumsubstitution lassen sich an zwei Klassen von aromatischen Kohlenwasserstoffen überprüfen. Als Vertreter beider Klassen sind die Moleküle des Naphthalins und des Stilbens besonders geeignet.



Naphthalin



Stilben

Stilben wird gewählt, da diese Verbindung nicht phosphoresziert. Die Messung der Triplettlebensdauer erlaubt daher die direkte Bestimmung der strahlungs-

losen Übergangswahrscheinlichkeit des Triplet- Singlett Übergangs. Außerdem treten im Stilben zwei ganz verschiedene Arten von Wasserstoffatomen auf, die aromatischen an den Ringen, die olefinischen an der C=C- Doppelbindung. Mit diesen verschiedenen Wasserstoffatomen kann geprüft werden, ob es unterschiedliche Einflüsse dieser Atome auf die Umwandlung der Tripletenergie in Molekülschwingungen gibt.

Naphthalin wird gewählt, da diese Verbindung strukturmäßig der einfachste Kohlenwasserstoff ist, bei dem Unterschiede in der Position der Wasserstoffatome (1- und 2- Stellung) auftreten, die sich verschieden auf die strahlungslose Desaktivierung des Triplets auswirken können. Weiterhin kann über die Phosphoreszenz, die beim Naphthalin auftritt, die Tripletenergie sehr einfach bestimmt werden. Auch die Energien der höheren Tripletzustände können mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie bestimmt und ihre Abhängigkeit von der Substitution auf der Grundlage früherer Ergebnisse (26) diskutiert werden.

Im einzelnen können folgende Punkte als Ziel dieser Arbeit genannt werden:

1. Messung der strahlungslosen Desaktivierung des Tripletzustandes und Bestimmung seiner Energie an aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren deuterierten Vertretern.
2. Messung der Tripletlebensdauern und der Tripletenergien der Diphenylpolyene als Vertreter nicht phosphoreszierender Kohlenwasserstoffe.
3. Untersuchung des Einflusses verschiedener Wasserstoffatome auf den strahlungslosen Triplet- Singlett Übergang beim Stilben mit Hilfe der partiellen und vollständigen Deuterierung des Moleküls..
4. Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Positionen der Wasserstoffatome auf diesen Übergang beim Naphthalin mit Hilfe der partiellen Deuterierung.
5. Untersuchung des Einflusses von Substituenten beim Naphthalin, die sich nicht nur in der Masse, sondern auch in ihren elektronischen Eigenschaften vom Wasserstoff unterscheiden, auf den strahlungslosen Triplet- Singlett Übergang und die Energien des niedrigsten und der höheren Triplets.

## II EXPERIMENTELLER TEIL

### 1 Experimentelle Bestimmung von Triplettenergie und Triplettlebensdauer

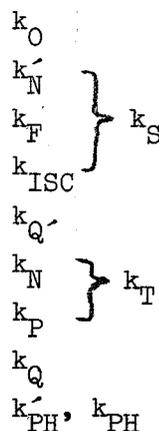
Die in Abschnitt I.5 aufgeworfenen Fragen laufen auf die Bestimmung der Triplettenergien sowie die Ermittlung der Geschwindigkeit der strahlungslosen Umwandlung des niedrigsten Triplettzustandes in den Singlettgrundzustand hinaus.

Die Energie des niedrigsten Triplettzustandes läßt sich direkt aus dem Phosphoreszenzspektrum der zu untersuchenden Substanz entnehmen. Da die Phosphoreszenzemission aus dem Schwingungsgrundzustand von  $T_1$  aus zu einem der Schwingungszustände des Grundzustandes  $S_0$  erfolgt, ergibt sich aus der kurzwelligsten Bande des Phosphoreszenzspektrums, der 0-0- Bande, die Energiedifferenz  $T_1 - S_0$ , die Triplettenergie  $E_T$ .

Wie die Emission erfolgt auch die Absorption von  $T_1$  aus dem Schwingungsgrundzustand und führt je nach der Energie des absorbierten Lichtquants zur Besetzung eines der Schwingungszustände eines höheren Triplets, Z.B.  $T_2$ . Die Energiedifferenz  $T_2 - T_1$  beider Elektronenzustände ist jetzt durch die langwelligste Bande, die 0-0- Bande, des Triplett- Triplett Absorptionsspektrums festgelegt.

Die Geschwindigkeit des strahlungslosen Triplett- Singlett Übergangs kann experimentell nur in seltenen Fällen direkt bestimmt werden. Dies wird bei der Betrachtung der Zusammenhänge zwischen Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz und strahlungsloser Prozesse deutlich. Die folgende Aufstellung gibt nochmals einen Überblick über einige nach der Anregung der Moleküle stattfindenden Prozesse (s. auch I.2). Die unter direkter Beteiligung von Licht stattfindenden Prozesse wie Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind in Abb. 2 durch ihre Spektren dargestellt.

Reaktion		Geschwindigkeitskonstante
1. $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	(Absorption)	$k_0$
2. $S_1 \rightarrow S_0$	(internal conversion)	$k'_N$
3. $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$	(Fluoreszenz)	$k_F$
4. $S_1 \rightarrow T_1$	(intersystem crossing)	$k_{ISC}$
5. $S_1 + Q' \rightarrow S_0 + Q'$	(Singlettlöschung)	$k_{Q'}$
6. $T_1 \rightarrow S_0$	(intersystem crossing)	$k_N$
7. $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_P$	(Phosphoreszenz)	$k_P$
8. $T_1 + Q \rightarrow S_0 + Q$	(Triplettlöschung)	$k_Q$
9. $S_1, T_1 \rightarrow \text{Produkte}$	(Photoreaktion)	$k'_{PH}, k_{PH}$



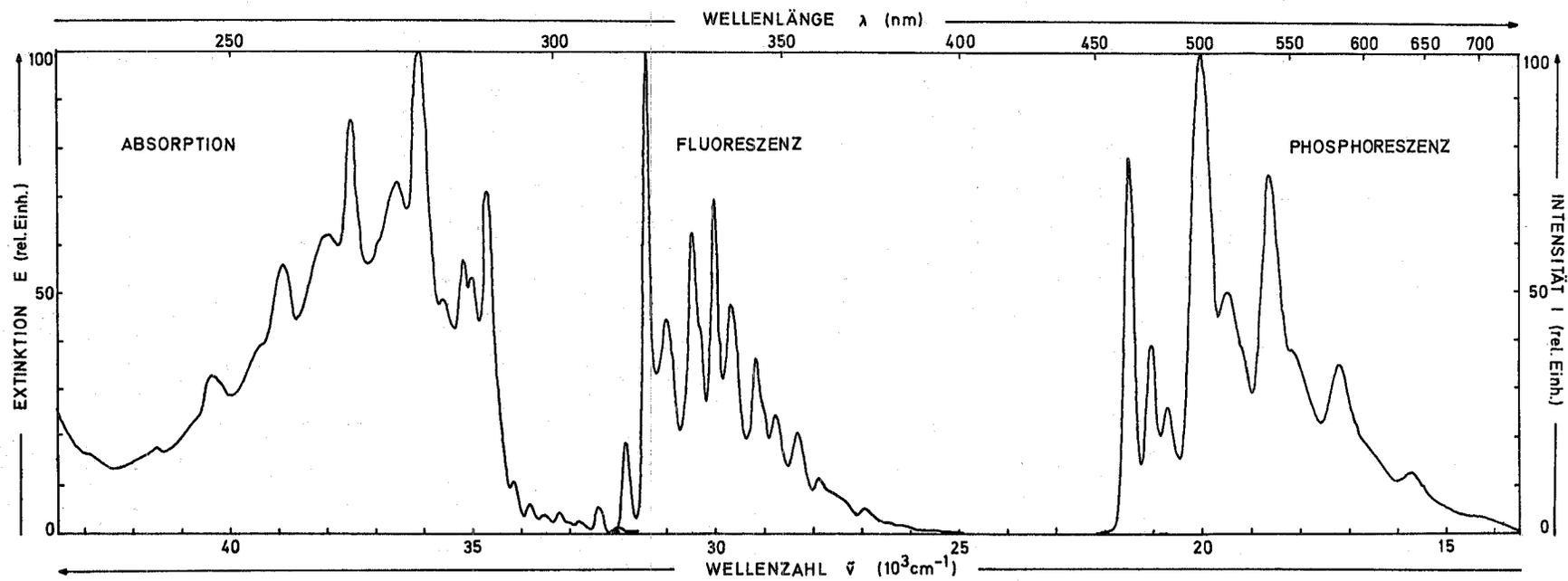


Abb. 2 Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Naphthalin- $d_8$  in EPA bei  $77^\circ\text{K}$ .

Die Reaktion 1 stellt die Anregung des Moleküls durch Licht dar. Die Reaktionen 2,3 und 4 sind zusammen für die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante  $k_S$  verantwortlich. Die Reaktionen 5 und 8 stellen das Verschwinden des Singlett- bzw. Tripletzustandes durch eine bimolekulare Reaktion einer nicht näher bezeichneten Vielzahl von Löschmolekülen dar. Die Reaktionen 6 und 7 repräsentieren den strahlungslosen und den strahlenden Übergang vom niedrigsten Tripletzustand in den Grundzustand. Der gemeinsame monomolekulare Verlauf wird durch die Geschwindigkeitskonstante  $k_T$  angezeigt. Die Reaktion 9 stellt eine photochemische Produktbildung dar, die vom Singlett- bzw. Tripletzustand ausgeht und irreversibel abläuft.

Schon dieses sehr vereinfachte Reaktionsschema zeigt, daß die Desaktivierung des niedrigsten Tripletzustandes über viele Prozesse verlaufen kann. Photochemische Reaktionen (Nr. 9) können durch die Wahl stabiler Moleküle ausgeschlossen werden. Löschreaktionen (Nr. 5 und 8) entfallen wegen der geringen Beweglichkeit der Moleküle beim Übergang zu tiefen Temperaturen oder festen Lösungen. Übrig bleibt neben der strahlungslosen inneren Umwandlung (Nr. 6) die Emission der Phosphoreszenz (Nr. 7). Experimentell gemessen wird immer nur die Summe aller Prozesse, ausgedrückt in einer gemeinsamen Geschwindigkeitskonstanten  $k_T$ .

Bei der Desaktivierung des Tripletzustandes  $T_1$  ist nach Beendigung der Anregung des Systems die Zahl der pro sec von  $T_1$  verschwindenden Moleküle der Zahl der vorhandenen Tripletmoleküle proportional:

$$1) \quad - \frac{d(T_1)}{dt} = (k_N + k_P)(T_1) = k_T(T_1).$$

Die Lösung der Differentialgleichung ist:

$$2) \quad (T_1) = (T_1)_0 e^{-k_T t},$$

wenn  $(T_1)_0$  die Zahl der Moleküle in  $T_1$  im Augenblick der Beendigung der Anregung bedeutet. Für die Konzentration  $c$  des Tripletzustandes  $T_1$  gilt entsprechend, wenn  $c_0$  die Ausgangskonzentration ist:

$$3) \quad c = c_0 e^{-k_T t}.$$

Die Gl. 3 gilt nach der Kinetik für eine Reaktion erster Ordnung.

Der reziproke Wert von  $k_T$  ist die Lebensdauer  $\tau = 1/k_T$  des Tripletzustandes  $T_1$ . Ihre Bestimmung erfolgt über die zeitliche Änderung der Konzentration der Moleküle im Tripletzustand.

Eine weitere charakteristische Größe des Systems ist die Quantenausbeute (s. I.2). Die Quantenausbeute ist definiert als das Verhältnis der Zahl der emittierten Quanten  $I_e$  zu der Zahl der absorbierten Quanten  $I_a$ . Nach einer gewissen Zeit der Anregung, die gegenüber der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlebensdauer lang ist, stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen den in  $S_1$  bzw.  $T_1$  angeregten Singlett- bzw. Triplettmolekülen und den aus diesen Zuständen verschwindenden Molekülen ein. In Abwesenheit photochemischer Reaktionen und Löschprozesse ist die Zahl der pro sec von  $S_1$  verschwindenden Moleküle gleich der Zahl der pro sec absorbierten Quanten  $I_a$ :

$$4) I_a = (k'_N + k_F + k_{ISC})(S_1).$$

Für die Zahl der pro sec emittierenden Moleküle, das ist die Zahl der emittierten Quanten  $I_e$ , gilt im Gleichgewichtszustand:

$$5) I_e = k_F(S_1).$$

Die Fluoreszenzquantenausbeute ist dann nach Definition:

$$6) \phi_F = \frac{I_e}{I_a} = \frac{k_F}{k'_N + k_F + k_{ISC}} = \frac{k_F}{k_S}.$$

Die  $k$ -Werte in Gl. 6 sind die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der entsprechenden Reaktionen. Der reziproke Wert von  $k_F$  ist die strahlende Lebensdauer  $\tau_F$ , der von  $k_S$  die experimentell beobachtete Lebensdauer  $\tau'$  des Singlettzustandes  $S_1$ .

Ganz analog ergibt sich die Quantenausbeute des strahlungslosen Singlett-Triplett Übergangs von  $S_1$  nach  $T_1$  zu:

$$7) \phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k'_N + k_F + k_{ISC}} = \frac{k_{ISC}}{k_S}.$$

$k_{ISC}$  ist die Geschwindigkeitskonstante für diesen Singlett-Triplett Übergang.

Wieder in Abwesenheit photochemischer Reaktionen und Löschprozesse ist im stationären Gleichgewicht die Zahl der pro sec vom Triplettzustand  $T_1$  verschwindenden Moleküle gleich der Zahl der pro sec von  $S_1$  in  $T_1$  übergehenden Moleküle, das ist die Zahl der absorbierten Quanten  $I_a$  multipliziert mit der Quantenausbeute  $\phi_{ISC}$ :

$$8) I_a \phi_{ISC} = (k_N + k_P)(T_1).$$

Die Zahl der pro sec emittierten Phosphoreszenzquanten ist gegeben durch:

$$9) I_e = k_P(T_1).$$

Die Phosphoreszenzquantenausbeute ist dann wieder nach Definition:

$$10) \phi_P = \frac{I_e}{I_a} = \phi_{ISC} \frac{k_P}{k_N + k_P} = \phi_{ISC} \frac{k_P}{k_T}.$$

Die  $k$ -Werte in Gl. 10 sind die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung. Der reziproke Wert von  $k_P$  ist die strahlende Lebensdauer  $\tau_P = 1/k_P$ , der von  $k_N$  die strahlungslose Lebensdauer  $\tau_N = 1/k_N$ . Um den Wert dieser charakteristischen Größen  $k_P$  zu bestimmen, benötigt man nach Gl. 10 nicht nur  $\phi_P$  und  $k_T$ , sondern auch  $\phi_{ISC}$ . Diese Größe ist jedoch schwer zu messen. Ist dagegen der strahlungslose Übergang von  $S_1$  nach  $S_0$  zu vernachlässigen, was nach der Theorie von Robinson und Frosch (15 - 17) und Siebrand (18 - 23) erwartet und von einigen Autoren auch gefunden wird (27,28), so ergibt sich aus Gl. 6 und 7 mit  $k'_N = 0$ :

$$11) \phi_{ISC} = 1 - \phi_F$$

und damit:

$$12) \phi_P = (1 - \phi_F) \frac{k_P}{k_T}.$$

Durch Messung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_T$  bzw. der Lebensdauer  $\tau = 1/k_T$ , der Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_F$  und der Phosphoreszenzquantenausbeute  $\phi_P$  läßt sich unter der gemachten Voraussetzung die Geschwindigkeitskonstante  $k_P$  des strahlenden Triplet-Singlett-Übergangs bestimmen und die Geschwindigkeitskonstante  $k_N$  des strahlungslosen Übergangs aus der Beziehung (Gl. 1) berechnen:

$$13) k_T = k_N + k_P.$$

Um die genannten Größen messen zu können, ist der Aufbau einer Blitzlichtapparatur und einer Phosphoreszenzapparatur notwendig. Dabei wird die Blitzlichtapparatur zur Messung der Triplet-Lebensdauer überall dort eingesetzt, wo keine Phosphoreszenz auftritt, oder wenn die Lebensdauer so kurz ist, daß mit der Phosphoreszenzapparatur nicht mehr gemessen werden kann. Mit der Blitzlichtapparatur lassen sich über die Messung der Triplet-Triplet-Absorption die Energien der höheren Tripletzustände bestimmen, während mit

der Phosphoreszenzapparatur die Energie des niedrigsten Triplettzustandes und die Quantenausbeuten gemessen werden.

## 2 Blitzlichtspektroskopie

Bei der Blitzlichtspektroskopie wird ein kurzer, intensiver Lichtblitz benutzt, um durch Anregung im Singlettsystem und Übergang ins Triplett-system (intersystem crossing) eine meßbare Konzentration des niedrigsten Triplettzustandes  $T_1$  zu erzeugen. Nach dem Blitz können die Übergänge  $T_1 \rightarrow T_2, T_3 \dots T_n$  durch die Methode der Absorptionsspektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Bereich erfaßt werden.

Eine Triplett-Triplett Absorption aus  $T_1$  verschwindet nach dem Blitz gleichzeitig mit der Umwandlung von  $T_1$  in  $S_0$ , da die erlaubten Prozesse der Absorption und der inneren Umwandlung (internal conversion) innerhalb des Triplettsystems sehr viel schneller verlaufen als die Rückkehr in den Grundzustand (s. auch I.2). Mit Hilfe des Lambert- Beerschen Gesetzes, nach dem die Intensität  $I$  des von der absorbierenden Probe durchgelassenen Lichtes von der Intensität  $I_0$  des Lichtes, dem molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ , der Konzentration  $c$  und der durchstrahlten Schichtdicke  $d$  abhängt:

$$14) \quad \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cd = E,$$

ergibt sich die Extinktion  $E$  der Triplett- Triplett Absorption in Abhängigkeit von der Zeit mit Gl. 3 zu:

$$15) \quad E = E_0 e^{-k_T t}.$$

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_T$  bzw. der Triplettlebensdauer  $\tau = 1/k_T$  erfolgt über die Messung der zeitlichen Änderung der Extinktion  $E$  der Triplett- Triplett Absorption.

Wird die Triplett- Triplett Absorption bei verschiedenen Absorptionswellenlängen zur Zeit  $t = 0$ , also direkt nach dem Ende des kurzen Blitzes gemessen, erhält man Schritt für Schritt das T-T- Absorptionsspektrum. Das Spektrum kann auch mit einem einzigen weiteren Blitz, der gegenüber dem Anregungsblitz zeitlich verzögert einsetzt, spektrographisch aufgezeichnet werden (26).

Mit der Blitzlichtspektroskopie hat sich im Dampfzustand (29), in flüssigen Lösungen (30) und in festen Lösungen (31) die Existenz von Triplettzuständen nachweisen und ihre Kinetik verfolgen lassen, obgleich unter den beiden zuerst genannten Bedingungen eine Phosphoreszenzemission wegen der raschen strahlungs-

losen Desaktivierung nicht zu beobachten ist.

Die Blitzlichttechnik (flash photolysis technique) wurde 1949 von Norrish und Porter entwickelt (32). Sie wurde im Laufe der Jahre von diesen und anderen Autoren ausgebaut und teilweise verfeinert (33 - 40,26). Die neueste Entwicklung der Blitzlichttechnik schließt die Verwendung von Lasern ein (41,42). Norrish und Porter erhielten 1967 für ihre Arbeiten den Nobelpreis (43,44).

### 3 Blitzlichtapparatur

#### 3.1 Beschreibung der Apparatur

Ein Blockdiagramm der Blitzlichtapparatur zeigt die Abb. 3.

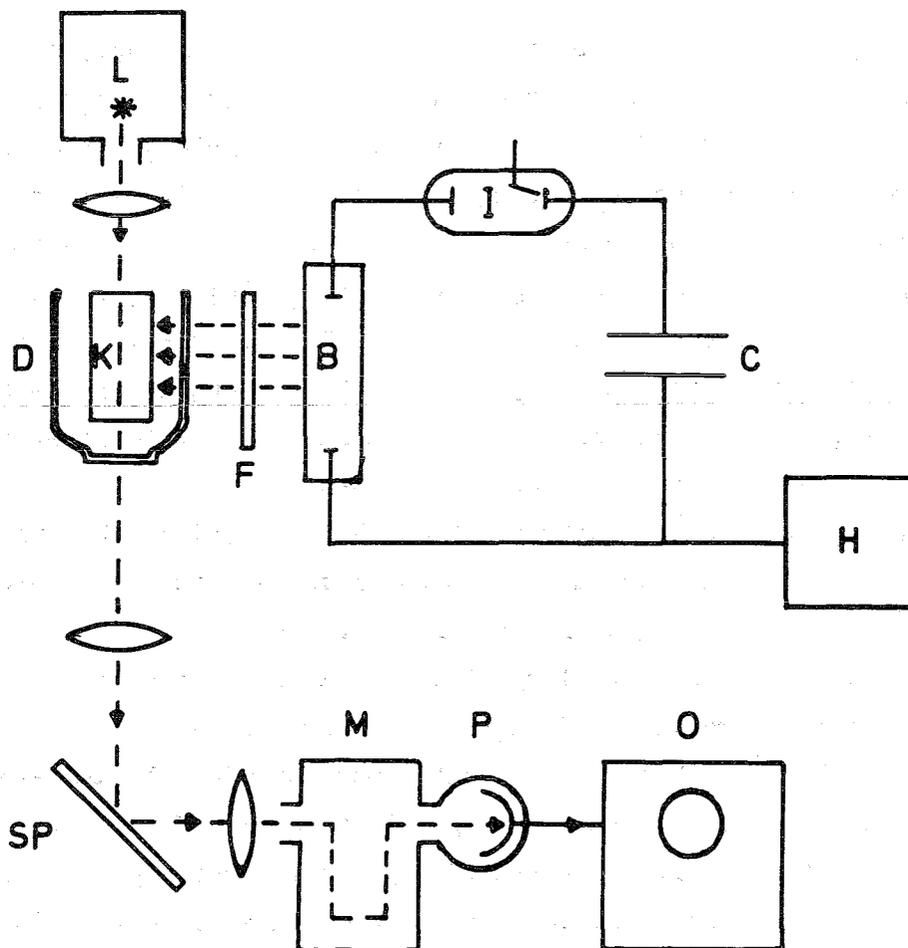


Abb. 3 Blockschaltbild der Blitzlichtapparatur.

B Blitzlampe, C Kondensator, I Ignitron, H Hochspannungsgenerator  
F Farbfilter, L Meßlicht, K Küvette, D Dewar, SP Umlenkspiegel,  
M Monochromator, P Fotovervielfacher, O Oszillograph.

Die Blitzlampe B liefert die zur Anregung benötigte Energie. Die elektrische Energie ist in einer Kondensatorbatterie C gespeichert, die durch einen Hochspannungsgenerator H aufgeladen wird. Gezündet wird der Blitz durch das Ignitron I. Durch das Filter F und die Quarzwand des Dewargefäßes D fällt das Blitzlicht in die mit der zu untersuchenden Substanz gefüllte Küvette K. Das Meßlicht liefert eine Xenon Hochdrucklampe L mit konstanter Intensität, deren Licht die Küvette senkrecht zum Blitzlicht durchdringt und über einen Umlenkspiegel SP in den Eintrittsspalt des Monochromators M fällt. Das Licht der eingestellten Wellenlänge wird durch einen Fotovervielfacher P in ein elektrisches Signal umgewandelt, verstärkt und auf den Eingang des Oszillographen O gegeben. Das Oszillogramm wird mit einer Polaroidkamera festgehalten.

### 3.2 Blitzlampe

Die stabförmige, 150 mm lange Blitzlampe (Gräntzel, Karlsruhe) ist mit Xenon und Wasserstoff im Partialdruckverhältnis 4:1 bei einem Gesamtdruck von etwa 30 Torr gefüllt. Die Entladung zwischen den Molybdänelektroden findet in einem 100 mm langen Quarzrohr statt. Gezündet wird die Lampe normalerweise bei einer Hochspannung von 12 kV. Die Halbwertszeit des Blitzes beträgt bei dieser Spannung etwa 5  $\mu\text{sec}$ . Bedingt durch das Schwingungsverhalten des Entladekreises erfolgt das Abklingen am Ende des Blitzes merklich langsamer. Die Lebensdauer der Blitzlampe hängt von der Zerstörung des Elektrodenmaterials und der Verdampfung des Quarzglas ab. Ohne merkliche Intensitätsabnahme können jedoch einige Hundert Blitze erzeugt werden.

Durch das Farbfilter (UG 11. Schott + Gen., Mainz) wird der kurzwellige Anteil des Blitzlichtes ab 240 nm, der langwellige Teil ab 400 nm abgeschnitten. Letzterer würde die Messungen als Streulicht stören (s. II.3.10). Die maximale Durchlässigkeit des Filters liegt bei 330 nm, also in einem Spektralgebiet, in dem die meisten organischen Verbindungen absorbieren.

Die Kondensatorbatterie besteht aus acht induktionsarmen Kondensatoren von je 0,5  $\mu\text{F}$ . Die gespeicherte Energie beträgt damit bei 12 kV 288 Wsec. Die Entladung erfolgt über ein Ignitron (PL 5551 A. Valvo, Hamburg), das wiederum durch einen Impulsgenerator gezündet wird (26). Im Entladekreis ist durch kurze Leitungen auf geringe Induktivität geachtet, da der Stromstoß beim Entladen in der Eigeninduktivität der Leitungen eine induktive Energie erzeugt, die den Entladevorgang verzögert und damit die Blitzdauer verlängert.

Der Hochspannungsgenerator besteht im wesentlichen aus einem Hochspannungs-  
trafo und einem Hochspannungsgleichrichter (26). Ein Meßkontakter (Gossen,  
Erlangen), der beliebig zwischen 0 und 20 kV einstellbar ist, sorgt dafür,  
daß die Aufladung der Kondensatorbatterie bei der eingestellten Spannung  
unterbrochen und erst dann wieder aufgenommen wird, wenn die Spannung ab-  
gefallen ist. Die Zündspannung der Blitzlampe und damit die Intensität des  
Blitzes bleiben so stets konstant.

### 3.3 Meßlicht

Als Meßlicht dient eine Xenon Hochdrucklampe (XBO 75W/2. Osram, Berlin).  
Die spektrale Energieverteilung des sehr kleinen Leuchtfeldes von  $0,25 \text{ mal } 0,5 \text{ mm}^2$  zeigt die Abb. 4.

Gespeist wird die Lampe von einem stabilisierten, stromgeregelten Netzgerät  
(XBO 450. Heinzinger, Rosenheim). Durch Anlegen eines rechteckigen Span-  
nungsimpulses an den im Netzgerät eingebauten Regler läßt sich die Strom-  
stärke der Lampe kurzzeitig erhöhen. Eine Erhöhung des Stromes um etwa das  
Dreifache auf 15 A bringt eine sechsfache Intensitätssteigerung für die  
Dauer von mindestens 100 msec.

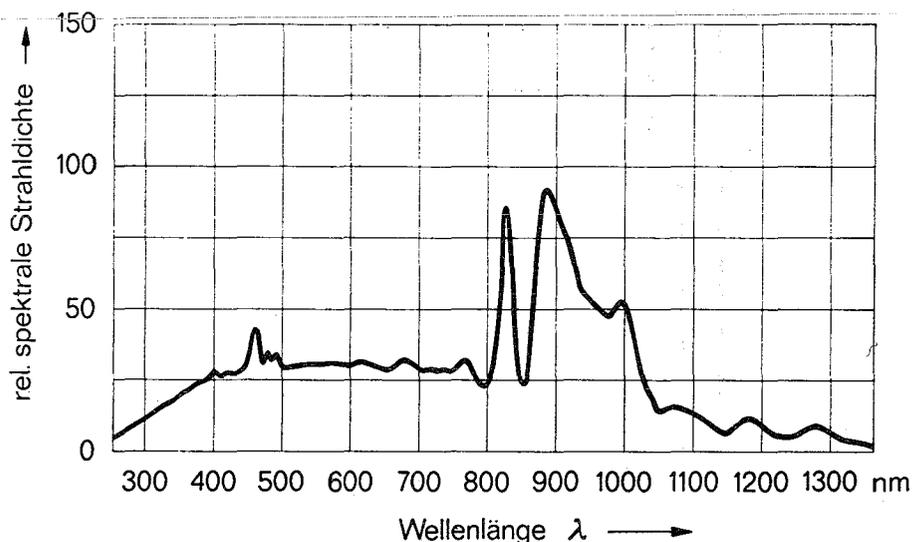


Abb. 4 Spektrale Energieverteilung der Xenon Hochdrucklampe (nach Osram,  
Berlin).

### 3.4 Kivette

Die Abb. 5 zeigt die verwendete Quarzkivette (Grüntzel, Karlsruhe). Die eigentliche Meßzelle hat einen Durchmesser von 15 mm und eine Schichttiefe von 110 mm. Am oberen Ende der Kivette befindet sich ein zylindrischer Quarzstempel, der die Aufgabe hat, den Kontakt mit der Lösung herzustellen, so daß auch beim Abkühlen und Einfrieren der Lösung immer eine gleich große Schichttiefe, unabhängig von der Volumenkontraktion der Lösung, gewährleistet ist. Über den Vakuumbahn wird die Kivette zum Entgasen der Lösung (s. II.7), die sich dann in dem birnenförmigen Kolben befindet, an eine Vakuumpapparat angeschlossen. Im Inneren des Hahnes sitzt eine Fettfalle, die verhindert, daß gelöstes Fett des Schliffes in die Lösung gelangt.

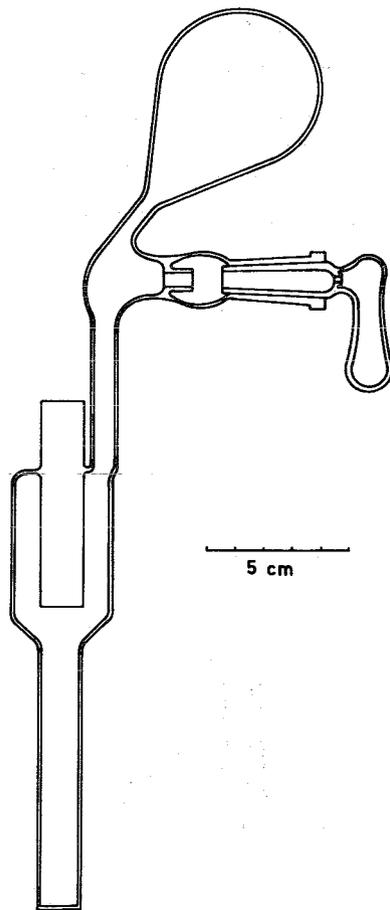


Abb. 5 Kivette

### 3.5 Dewar

Das Dewargefäß (Gräntzel, Karlsruhe) besteht aus einem unten zugeschmolzenen und mit planparallelen Fenstern versehenen, doppelwandigen Quarzrohr mit einer Weite von 100 mm und einer Länge von 170 mm.

Bei Tieftemperaturmessungen wird das Gefäß mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Um zu verhindern, daß Gasblasen, die an der Unterseite der Küvette entstehen, in den Lichtweg gelangen, wird die Küvette durch eine kleine Menge des Lösungsmittels EPA (s. II.6), das bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs fest ist, mit dem Fenster des Dewars verbunden. Das Beblasen der Außenwand mit trockenem Stickstoff verhindert das Beschlagen des Dewars. Das Gefäß ist für Messungen bei Zimmertemperatur mit Wasser oder einer Filterlösung gefüllt. Je nach ihrer chemischen Zusammensetzung absorbiert die Filterlösung unerwünschte Strahlung der Blitzlampe. In ihr oder im Wasser befindet sich eine kupferne Kühlschlange, die an einen Thermostaten (Meßgerätewerk Lauda) angeschlossen ist, der die Temperaturkonstanz garantiert.

### 3.6 Monochromator

Der Monochromator (M 20, Zeiß, Oberkochen) enthält als Dispersionselement ein Beugungsgitter mit 600 Linien pro mm auf einer Fläche von  $30.32 \text{ mm}^2$ . Der Spektralbereich der ersten Ordnung reicht von 300-900 nm. In der zweiten Ordnung lassen sich die Wellenlängen von 200-300 nm einstellen. Um die bei der ersten Ordnung störende zweite Ordnung und die bei der zweiten Ordnung störende erste Ordnung unterdrücken zu können, ist der Monochromator mit drei Sperrfiltern ausgerüstet, die sich entsprechend dem gewählten Spektralbereich in den Strahlengang schwenken lassen. Die Dispersion am Austrittsspalt beträgt für die erste Ordnung 5 nm/mm, für die zweite Ordnung 2,5 nm/mm. Die Spaltbreiten sind von 0,01 bis 2 mm einstellbar. Die maximale Spalthöhe ist 14 mm.

### 3.7 Fotovervielfacher

Der Fotovervielfacher (56 TUVP. Valvo, Hamburg) besitzt eine Fotokatode vom Spektraltyp S-20 und ist im Bereich von 200-800 nm empfindlich. Von den 14 Dynoden sind die letzten fünf kurzgeschlossen (Abb. 6), da die hohe Verstärkung, die mit einem starken Rauschen verbunden ist, nicht ausgenutzt werden kann. Die Linearität der Anzeige ist für den Bereich der Teilerspannung von 1000-1600 V gewährleistet. Die Verstärkungsschwankungen bei belichteter und unbelichteter Fotokatode bleiben unter 1 %, wenn der Anodenstrom bei maximaler Verstärkung - bei 1600 V - unter 100  $\mu$ A liegt. Am Arbeitswiderstand von 10 k $\Omega$  entsteht dann ein Spannungsabfall von 1 V. Zur Verbesserung des Signal- Rausch Verhältnisses ist dieser Widerstand mit einem Kondensator von 100 pF überbrückt. Die Teilerspannung liefert ein stabilisiertes, regelbares Netzgerät (NSHV-3,5 BN. Knott, Hohenschäftlarn).

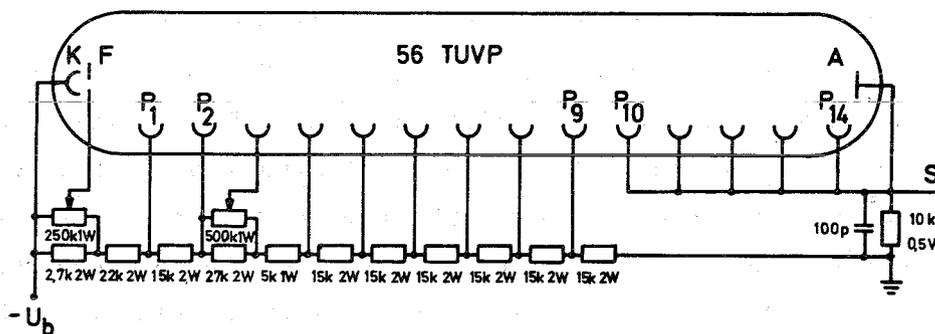


Abb. 6 Fotovervielfacher 56 TUVP.

K Katode, A Anode, F Fokussierelektrode, P<sub>1</sub>...P<sub>14</sub> Dynoden,  
U<sub>b</sub> Teilerspannung, S Signalausgang.

### 3.8 Oszillograph

Zur Messung der Abklingzeit und des Spektrums steht ein 50 MHz Oszillograph (RM 547. Tektronix) zur Verfügung. Die Zeitbasis reicht von 10 nsec-5 sec/cm, die Vertikalablenkung mit dem Einschub (1A1. Tektronix) von 5 mV-20 V/cm.

Eine beträchtliche Empfindlichkeitssteigerung bei der Messung kleiner Intensitätsänderungen gelingt mit Hilfe einer eingebauten Gleichspannungsunterdrückung. Mit ihr kann ein Signal von 1 V noch in den mV-Bereichen dargestellt werden.

Bei der Punkt für Punkt Aufnahme eines Spektrums wird die Horizontalablenkung extern durch ein Schrittschaltwerk gesteuert. Damit lassen sich bis zu 100 Punkte auf der ganzen Schirmbreite von 100 mm darstellen.

Zur Aufnahme des Oszillogramms wird eine Polaroidkamera (C-12. Tektronix) verwendet.

### 3.9 Durchführung der Messung

#### 3.9.1 Abklingzeit

Die Wellenlänge des Monochromators wird auf maximale Triplet-Triplet Absorption eingestellt. Die Zeitablenkung des Oszillographen richtet sich nach der zu erwartenden Abklingzeit. Mit Hilfe der Spaltbreite des Monochromators oder der Empfindlichkeit der Vertikalablenkung des Oszillographen läßt sich auf dem Oszillographenschirm eine Auslenkung des Elektronenstrahls einstellen, die einer Durchlässigkeit des Meßlichtes von 100 % entspricht. Unmittelbar nach dem Blitz wird dann die zeitliche Änderung der Triplet-Triplet Absorption aufgezeichnet und fotografiert. Ein typisches Bild einer Abklingkurve gibt die Abb. 7 wieder. Die obere Linie entspricht der Durchlässigkeit von 0 %, die untere der von 100 %. Die Durchlässigkeit  $T$  hängt über das Lambert-Beersche Gesetz mit der Extinktion  $E$  zusammen (s. II.2):

$$16) \quad T = \frac{I}{I_0} = 10^{-E}$$

$I$  ist die von der absorbierenden Probe durchgelassene Intensität des Meßlichtes. Die Vertikalablenkung des Oszillographen ist dieser Größe  $I$  proportional. Aus Gl. 16) berechnet sich die Extinktion  $E$  zu:

$$17) \quad E = \log 1/T \text{ oder:}$$

$$18) \quad E = \log 100 \% / T$$

wenn die Durchlässigkeit  $T$  in % angegeben wird.

Das Oszillogramm wird ausgemessen, anhand von Umrechnungstabellen die Extinktion bestimmt und diese gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 8). Die Halbwertszeit - nach Umrechnung über die Beziehung  $\tau = T_{1/2} / \ln 2$  auch die Lebensdauer - läßt sich bei einer Kinetik erster Ordnung aus der halblogarithmischen Darstellung entnehmen.

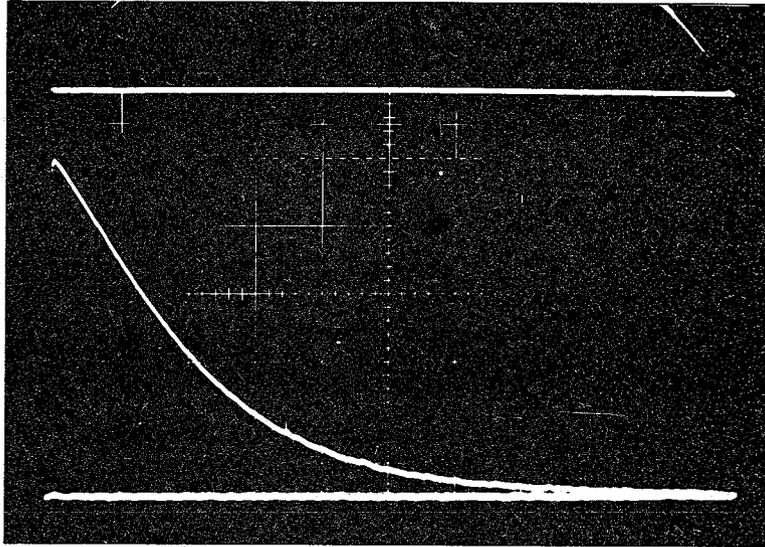


Abb. 7 Oszillogramm einer Abklingkurve.

Horizontalablenkung: 20 msec/cm, Vertikalablenkung: 50 mV/cm.

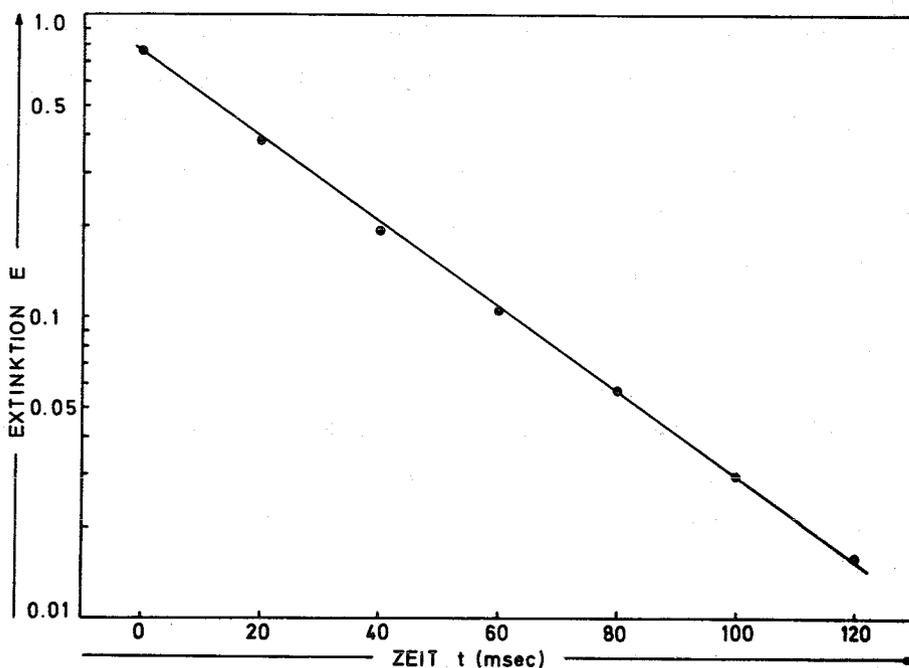


Abb. 8 Abklingkurve mit einer Kinetik erster Ordnung.

Bei kleinen Extinktionen der Triplet- Triplet Absorption muß die Empfindlichkeit erhöht werden. Das geschieht mit Hilfe der Gleichspannungsunterdrückung (s. II.3.8). Bei einem 1V Signal, das ohne allzu störendes Rauschen im 10 mV/cm Bereich dargestellt wird, entspricht eine Auslenkung von 1 cm einer Durchlässigkeitsänderung von 100 % auf 99 % und somit einer nachweisbaren Extinktion von 0,0044.

### 3.9.2 Spektrum

Wie bei der Messung der Abklingzeit wird der Elektronenstrahl auf 100 % Durchlässigkeit eingestellt. Die Zeitablenkung des Oszillographen ist dabei abgeschaltet, so daß nach der Anregung durch den Blitz nur eine der Triplet- Triplet Absorption proportionale Vertikalauslenkung erfolgt. Mit dem Schrittschaltwerk (s. II.3.8) wird bei verschiedenen Wellenlängen das Spektrum auf den Schirm gezeichnet (Abb. 9). Bei jedem Meßpunkt wird die 100 %-Einstellung mit dem Spalt des Monochromators durchgeführt.

Die Auswertung erfolgt genau wie schon beschrieben (s. II.3.9.1). Die auf das Maximum der Absorption normierten Extinktionswerte werden über die Wellenlänge  $\lambda$  bzw. über die Wellenzahl  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  aufgetragen (Abb. 10).

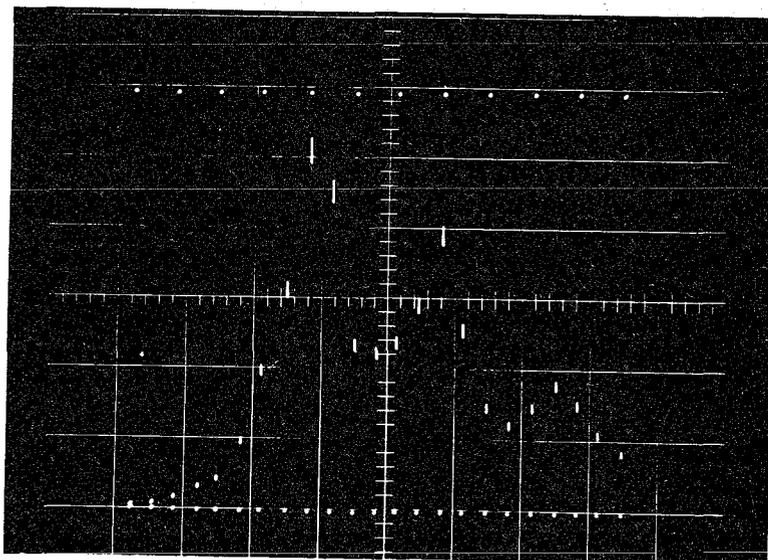


Abb. 9 Oszillogramm eines Spektrums.

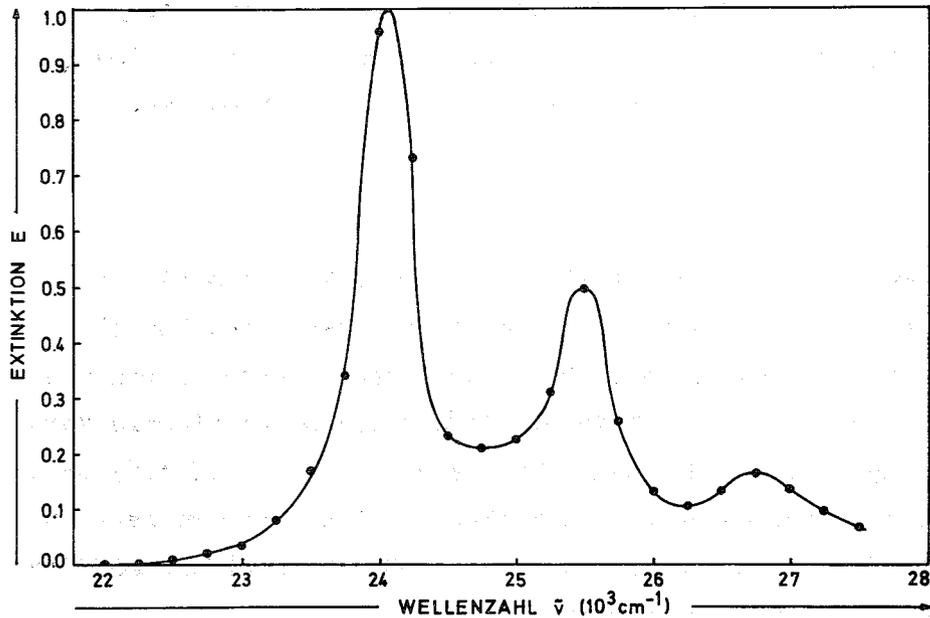


Abb. 10 Triplett- Triplet Absorptionsspektrum.

### 3.10 Genauigkeit der Messung

Bei der Blitzlichttechnik ist das Streulicht, das von der Blitzlampe kommt und von dem Filter durchgelassen wird, so gering wie möglich zu halten. Die Hauptquelle des Streulichtes ist die Küvette, die als Lichtleiter wirkt und das Licht von der Blitzlampe in die optische Achse lenkt. Dabei hängt die Intensität des Streulichtes von der Güte des Küvettenmaterials und von der Art der Lösung ab.

Das Streulicht erschwert die Auswertung des ersten Teils der Abklingkurve gerade bei kurzen Abklingzeiten, die in der Größenordnung der Blitzdauer liegen. Streulicht und Meßlicht überlagern sich am Beginn der Abklingkurve und verfälschen diesen Kurventeil. Außerdem kommt der Fotovervielfacher durch die große Intensität des Streulichtes in die Sättigung und ändert dadurch seine Betriebsbedingungen, d.h. die Anzeige bleibt nicht mehr linear. Die Erholzeit, die der Fotovervielfacher danach benötigt, reicht in den Bereich des Abklingens der zu messenden Absorption.

Aufgrund der Blitzdauer und der Erholzeit des Fotovervielfachers lassen sich daher Abklingzeiten, die kürzer sind als 50  $\mu$ sec nicht mehr messen. Bei schwachen Triplet-Triplett Absorptionen ist die Intensitätsänderung des Meßlichtes und damit die Auslenkung auf dem Oszillographenschirm gering. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit der Meßordnung, sei es über den Fotovervielfacher oder den Oszillographen, führt zu einer Erhöhung des Rauschens, das dem Meßsignal überlagert wird. Bei sehr schnellen Abklingzeiten lassen sich Extinktionen von 0,005 gerade noch nachweisen (s. II.3.9.1). Bei langen Abklingzeiten verschiebt sich diese Grenze zu kleineren Werten, da die jetzt mögliche starke Dämpfung über die RC-Kombination des Fotovervielfacherausganges das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert.

Weitaus bequemer und genauer sind daher lange Abklingzeiten, wie sie auch häufig in festen Lösungen bei tiefen Temperaturen auftreten, zu beobachten. In diesen Fällen kann im allgemeinen ein Fehler von  $\pm 5\%$ , der hauptsächlich von der Ungenauigkeit des Oszillographen herrührt, für die Messungen angegeben werden.

Bei der Messung der Triplet-Triplett Absorptionsspektren kommt es neben den bereits erwähnten Streulichteinflüssen und dem Signal-Rausch-Verhältnis auf die genaue Reproduzierbarkeit der Blitzlampenintensität bei jedem einzelnen Punkt des aufzunehmenden Spektrums an. Durch Verwendung des Ignitrons als Schaltmittel der Blitzlampe und des Meßkontakters als Spannungsbegrenzung wird ein gleichmäßiges Zünden der Blitzlampe bei konstanter elektrischer Energie gewährleistet. Die Reproduzierbarkeit der Blitzlampenintensität liegt bei  $\pm 1\%$ .

Die spektrale Auflösung eines Absorptionsspektrums hängt von der verwendeten Spaltbreite des Monochromators ab. Bei gegebener Intensität des Meßlichtes, Monochromatordurchlässigkeit, spektraler Empfindlichkeit und Verstärkung des Fotovervielfachers wird die Spalteinstellung des Monochromators so geregelt, daß eine Vertikalauslenkung des Elektronenstrahles über die ganze Schirmhöhe des Oszillographen gewährleistet ist. Die Spalteinstellung wird im kurzwelligen Bereich immer ungünstiger, da hier die Intensität des Meßlichtes stark abfällt (s. Abb. 4). Eine Bandbreite von 5 nm wird jedoch auch im ungünstigsten Fall der Messung nicht überschritten.

### 3.11 Prüfung der Meßmethode

Die folgende Tabelle zeigt vergleichsweise die Tripletlebensdauern und die Triplet-Triplett Absorptionsmaxima zweier Substanzen nach eigenen

Messungen und nach der Literatur.

Tab. 1 Triplettlebensdauern und Triplett-Triplett Absorptionsmaxima in EPA bei 77°K.

Substanz	Lebensdauer $\tau$ (sec)	Absorptionsmaximum $\lambda_{\max}$ <sup>a)</sup> (nm)
Naphthalin	2.6	<u>416</u> , 393, 373
		<u>417</u> , 392 (45)
Anthrazen	2.5 (46)	<u>417</u> , 392, 371 (46)
	0.0405	<u>427</u> , 404, 384
		<u>428</u> , (45)
	< 0.1 (46)	<u>428</u> , 405 (46)
	0.0417 (47)	
	0.04 (13)	

a) Das Hauptmaximum ist unterstrichen.

Die Abweichungen der Lebensdauern von den Literaturwerten sind alle kleiner als 5 %, sie liegen innerhalb der Meßgenauigkeit (s. II.3.10). Bei den Absorptionsmaxima ist die Abweichung noch geringer, sie ist kleiner als 1 %.

#### 4 Phosphoreszenzspektroskopie

Bei der Phosphoreszenzspektroskopie wird zunächst der niedrigste Triplettzustand über die Anregung in das Singlettsystem besetzt. Dabei ist bei monochromatischer Anregung mit Licht der Intensität  $I_0$  die Intensität  $I_a$  des von der Probe absorbierten Lichtes durch das Lambert-Beersche Gesetz gegeben:

$$19) \quad I_a = I_0 - I = I_0(1 - 10^{-\epsilon cd}).$$

$I$  ist die Intensität des von der Probe durchgelassenen Lichtes,  $\epsilon$  der molare Extinktionskoeffizient,  $c$  die Konzentration der Probe und  $d$  die durchstrahlte Schichtdicke.

Nach Definition ist die Zahl der als Phosphoreszenz emittierten Quanten gleich der Zahl der absorbierten Quanten multipliziert mit der Quantenausbeute der Phosphoreszenz (s. II. 1):

$$20) \quad I_e = I_a \phi_P.$$

Mit der Gl. 19) ergibt sich daraus:

$$I_e = I_0 (1 - 10^{-\epsilon cd}) \phi_P$$

und nach der Entwicklung des Exponentialausdrucks in eine Reihe:

$$21a) \quad I_e = I_0 \left( \epsilon cd \ln 10 - \frac{1}{2} (\epsilon cd)^2 (\ln 10)^2 + \frac{1}{6} (\epsilon cd)^3 (\ln 10)^3 - \dots \right) \phi_P$$

$$21b) \quad I_e = I_0 (2,3 \epsilon cd) \left( 1 - 2,3 \epsilon cd / 2 + (2,3 \epsilon cd)^2 / 6 - \dots \right) \phi_P$$

Für schwach absorbierende Substanzen, für die die Extinktion  $E = \epsilon cd$  klein ist, vereinfacht sich die Gl. 21b) zu:

$$22) \quad I_e = \phi_P I_0 2,3 \epsilon cd.$$

Die Bestimmung der Phosphoreszenzquantenausbeute  $\phi_P$  erfolgt über die Messung der Phosphoreszenzintensität  $I_e$  aller Wellenlängen und in allen Richtungen im Vergleich zur eingestrahnten Intensität  $I_0$ . In der Praxis ist diese absolute Methode schwer auszuführen (48, 49). Die Bestimmung der Quantenausbeute nach der relativen Methode ist dagegen leichter (50), sie soll hier angewendet werden.

Die über die Wellenlänge integrierte Fläche  $F$  unter dem Phosphoreszenzspektrum ist proportional zur emittierten Gesamtintensität  $I_e$ , also nach Gl. 22) proportional dem Produkt  $\phi_P I_0 \epsilon cd$ . Mißt man die Phosphoreszenzspektren zweier Substanzen bei völlig gleichen Bedingungen, so gilt:

$$23) \quad \frac{F_2}{F_1} = \frac{(\phi_P)_2 I_0 \epsilon_2 c_2 d_2}{(\phi_P)_1 I_0 \epsilon_1 c_1 d_1} = \frac{(\phi_P)_2 E_2}{(\phi_P)_1 E_1}$$

Absorbieren beide Substanzen bei der Anregungswellenlänge gleich, ist  $E_2 = E_1$ , so verhalten sich die Flächen unter den Emissionskurven wie die Quantenausbeuten der Substanzen. Wenn die Quantenausbeute einer der beiden Substanzen bekannt ist, erhält man so auf einfache Weise den Wert der anderen.

Die Bestimmung der Quantenausbeute der Fluoreszenz verläuft nach dieser relativen Methode ganz analog (51).

Bei einer Überlappung des Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrums einer Substanz in einem Wellenlängenbereich wird zunächst die gesamte Lumineszenz gemessen und dann die relativ langlebige Phosphoreszenz allein nach der Unterbrechung der Anregung und nach dem gleichzeitigen Abfall der schnellen Fluoreszenz beobachtet und spektroskopisch analysiert.

Die Natur der Phosphoreszenz wurde erstmals von Lewis und Kasha (1944) systematisch untersucht (6). Zahlreiche Apparaturen, die neben der Phosphoreszenz auch die Messung der Fluoreszenz gestatten, sind seither in der Literatur veröffentlicht worden (49,50,52-58). Ein allgemeiner Überblick über die Messung der Lumineszenz (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) und die Bestimmung der Quantenausbeute wurde von Parker (1968) veröffentlicht (59).

## 5 Phosphoreszenzapparatur

### 5.1 Beschreibung der Apparatur

Ein Blockbild der Apparatur zeigt die Abb.11. Als Lichtquelle dient eine Quecksilber- Niederdrucklampe L. Die Emission besteht hauptsächlich aus der Linie bei 254 nm. Die restlichen Linien werden durch ein Interferenzfilter IF eliminiert. Das Anregungslicht wird durch die Öffnungen der Unterbrecherscheibe U in die Küvette K, die sich in einem rechteckigen Dewargefäß Q befindet, fokussiert. Das von der Probe emittierte Licht wird auf den Eintrittsspalt des Monochromators M abgebildet und fällt dann auch einen Sekundärelektronenvervielfacher  $P_1$ . Das elektrische Signal wird durch einen Operationsverstärker  $V_1$  10 mal verstärkt und kommt in das lineare Tor G. Dieses wird durch einen Referenzimpuls geöffnet und geschlossen. Im geöffneten Zustand gelangt das Meßsignal in einen Speicherkreis, wird anschließend verstärkt und gemittelt. Eine Glühlampe GL und ein Fotoelement PE, die bei der Unterbrecherscheibe montiert sind, erzeugen über den Impulsformer I die Referenzimpulse. Durch einen Impulsgenerator V kann die Toroffenzeit des linearen Tores eingestellt und ohne Unterbrechung der Messung in Phase oder außer Phase mit der Frequenz des Anregungslichtes gebracht werden. In Phase wird die gesamte Lumineszenz, außer Phase die Phosphoreszenz gemessen. Das Ausgangssignal des linearen Tores muß mit einem Korrekturfaktor, welcher der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit der Apparatur entspricht, multipliziert werden. Dies erfolgt in einem elektronischen Multiplizierer MUL. Die Korrekturfunktion wird angenähert durch ein mit zusätzlichen Abgriffen versehenen 10- Wendelpotentialmeter  $W_1$ , das

mit dem Wellenlängenantrieb des Monochromators verbunden ist. Die elektrische Spannung an jedem Abgriff wird proportional dem Korrekturfaktor bei der Wellenlänge, die dem Abgriff entspricht, durch die "Empfindlichkeitspotentiometer" E eingestellt. Das Ausgangssignal ist dann der Korrekturfunktion bei allen Wellenlängeneinstellungen proportional.

Um langsame Schwankungen des Quecksilber- Niederdruckbrenners auszugleichen, wird ein Bruchteil des Anregungslichtes über eine Kombination von Quarzspiegel SP, Fluoreszenzstandard F und Fotovervielfacher  $P_2$  in ein elektrisches Signal umgewandelt und dieses über einen Verstärker  $V_3$  dem elektronischen Dividierer DIV zugeleitet, der das Verhältnis Meßsignal zu Vergleichssignal bildet.

Das Ausgangssignal, korrigiert für die spektrale Empfindlichkeit der Anordnung und die Schwankungen des Anregungslichtes, wird nochmals durch den Verstärker  $V_2$  verstärkt und den Eingängen des Digitalvoltmeters DV, des X,Y- Schreibers XY und des Vielkanalanalysators VK zugeführt.

Die lineare X- Ablenkung beim Schreiber erfolgt dabei wie die Empfindlichkeitskorrektur über ein 10- Wendelpotentiometer  $W_2$  mit zusätzlichen Abgriffen, das mechanisch direkt mit dem Empfindlichkeitspotentiometer gekoppelt ist, und die "Wellenlängenpotentiometer" W.



## 5.2 Lichtquelle

Die Quecksilber-Niederdrucklampe (Grüntzel, Karlsruhe) ist U-förmig gebogen. An einer Stelle, die im Strahlengang abgebildet wird, ist das Quarzrohr zu einer Kapillare von etwa 3 mm ausgezogen.

Die Emission besteht vorwiegend aus der Linie bei 253,7 nm. Den Anteil - mit und ohne Interferenzfilter (254 nm ohne Nebenmaximum. Balzers, Geisenheim) - der restlichen Linien zeigt die Tab. 2.

Als Stromquelle dient ein stabilisiertes, regelbares Netzgerät (TN 300-1200. Heinzinger, Rosenheim). Die Stromstärke kann von 50-250 mA eingestellt werden. Die maximale Leistungsaufnahme der Lampe beträgt 40 W.

Ein Hochspannungsimpuls, der über einen Transformator, einen Gleichrichter und einen Kondensator erzeugt wird und etwa 3000 V beträgt, zündet die Lampe.

Tab. 2 Relative Strahlstärken der Quecksilber-Niederdrucklampe.

Lampenstrom: 75 mA, Lampenbrennspannung: 225 V -.

Wellenlänge $\lambda$ (nm)	Strahlstärke Q ohne Filter (Photoneneinh.)	Strahlstärke Q mit Filter (Photoneneinh.)
254	100.0	100.0
265	0.17	0.12
297	0.97	0.02
313	4.05	0.03
365	4.95	0.09
406	3.29	0.02
436	8.64	0.02
546	8.31	0.01
578	2.08	0.01

## 5.3 Unterbrecher

Der mechanische Unterbrecher, der während der Phosphoreszenzmessung das Fluoreszenzlicht eliminiert, besteht aus einer lichtundurchlässigen

Kunststoffscheibe, die mit zwanzig  $4,5^\circ$  Öffnungen versehen ist. Ein Synchronmotor mit 3000 U/min treibt die Scheibe an. Die Unterbrecherfrequenz beträgt im vorliegenden Fall 1 kHz. Die Öffnungszeit ist  $1/4$  der Hell-Dunkel-Periode oder 0,25 msec.

#### 5.4 Küvette

Die Abb. 12 zeigt die verwendete Suprasil Quarzküvette (Hellma, Müllheim). Sie hat eine Schichttiefe von 8 mm. Die verstärkten Wände von einer Dicke von 2,25 mm sind notwendig, um die bei der Abkühlung auftretenden mechanischen Spannungen aufzufangen. Der angeschmolzene Vakuumbahn und der Glaskolben werden zur Herstellung sauerstofffreier Lösungen benötigt. Eine Fettfalle verhindert das Eindringen von Schliffett in die Lösung.

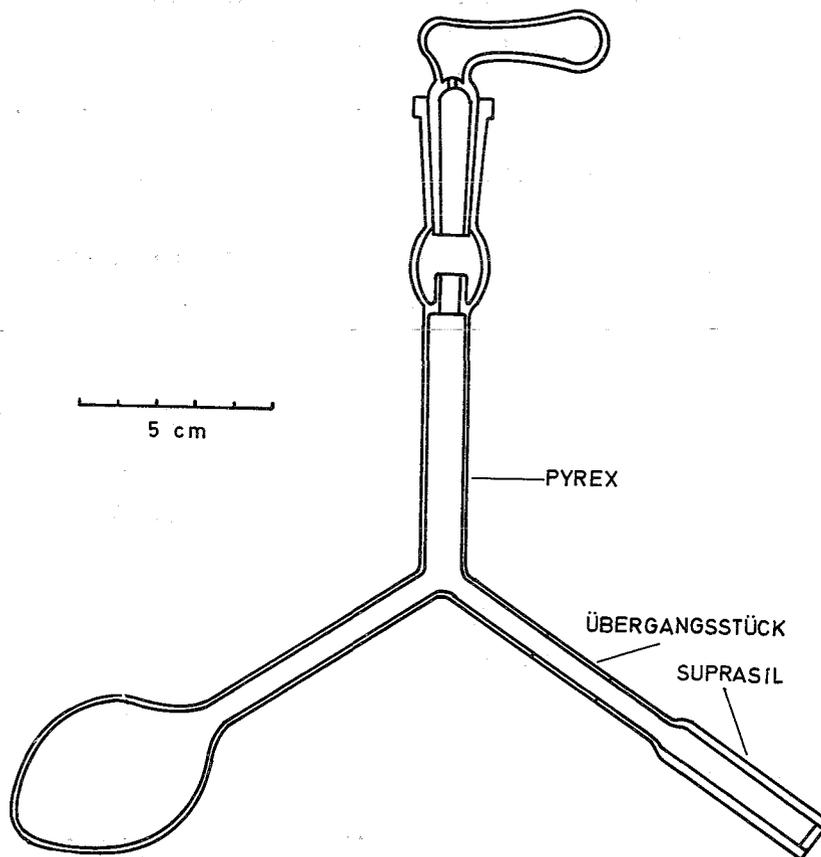


Abb. 12 Küvette

### 5.5 Dewar

Das Dewargefäß (Hellma, Müllheim) ist in Abb. 13 gezeichnet. Die rechteckig angeordneten Fenster sind aus poliertem Suprasil, die restlichen Teile aus Herasil Quarzglas. Das Dewargefäß besitzt an der Unterseite eine Öffnung, durch die ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Gasstrom eintritt. Der Gasstrom und damit die Temperatur im Dewar wird über ein Ventil geregelt. Mit dieser Kühlvorrichtung wird in der Küvette eine Temperatur von  $77^{\circ}\text{K}$  in etwa 20 min erreicht. Die Temperaturkonstanz beträgt  $\pm 1^{\circ}\text{K}$ . Gemessen wird die Temperatur mit einem Eisen-Konstanten-Thermoelement und einem Galvanometer (Microva AL 4, Kipp).

Die Kühlung mit Gas hat den Vorteil, daß beliebige Temperaturen eingestellt und selbst bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ohne das Auftreten störender Dampfblasen Messungen durchgeführt werden können. Im Inneren des Dewars befindet sich der Küvettenhalter, der im wesentlichen aus Teflon gearbeitet ist (Abb. 13). Ober- und Unterteil sind mit Messingschrauben so verbunden, daß in der Mitte ein Raum für das ein- und ausfallende Licht bleibt. Außerdem sind in die vier Seitenwände der Teflonstücke Einsparungen eingefräßt, welche Schlitze für den von unten nach oben gehenden Gasstrom bilden.

### 5.6 Monochromator

Der Monochromator (D 285, Hilger und Watts) besitzt ein Quarzprisma mit einer reziproken Dispersion von  $30 \text{ nm/mm}$  bei  $500 \text{ nm}$ . Die fokussierenden, mit Aluminium bedampften Kollimatoren haben eine Apertur von  $75 \text{ mm}$  und eine Brennweite von  $330 \text{ mm}$ . Die Spaltbreiten sind von  $0,005 \text{ mm}$  bis  $3 \text{ mm}$  einstellbar, die maximale Spalthöhe beträgt  $18 \text{ mm}$ . Die energetischen Gütefaktoren (60), die ein Maß für die Lichtstärke des Gerätes sind, sind bei den Wellenlängen  $220, 280, 500$  und  $1000 \text{ nm}$  angenähert  $75, 47, 8$  und  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ sr nm}^{-1}$ .

Der Wellenlängenantrieb des Monochromators ist mit einem Synchronmotor und einer magnetischen Kupplung gekoppelt. Der Motor läuft mit einem Stirnradgetriebe und hat an der Antriebswelle eine Drehzahl von  $1,5 \text{ U/min}$ . Über drei wählbare Zahnradübersetzungen dreht sich die Wellenlängentrommel mit  $0,375, 0,75$  und  $4,5 \text{ U/min}$  (Abb. 14). Diese Drehzahlen entsprechen in den beiden langsamen Gängen Spektrendurchlaufgeschwindigkeiten von  $60$  und  $100 \text{ nm/min}$ , langwellig bei  $500 \text{ nm}$  beginnend.

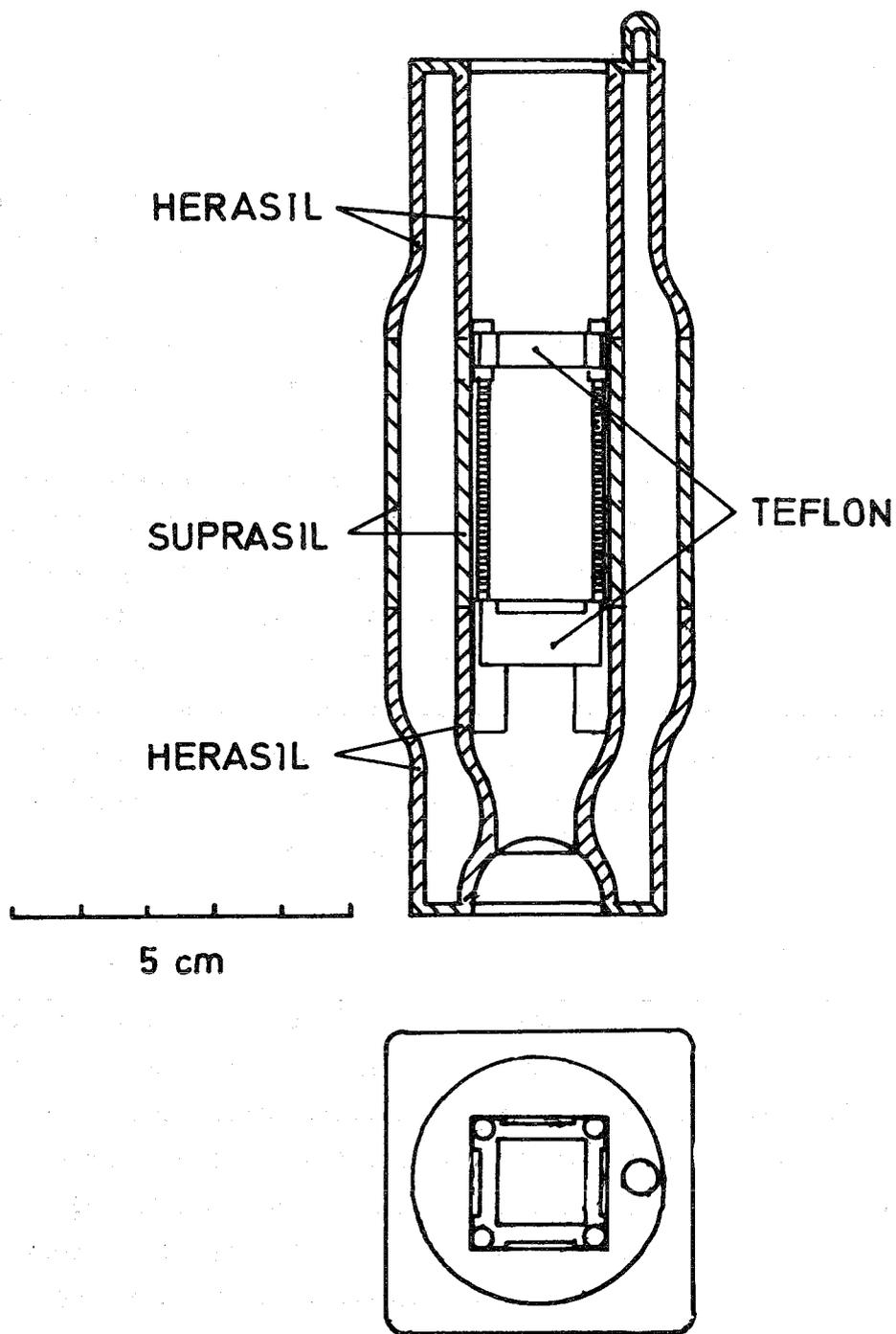


Abb. 13 Dewar.

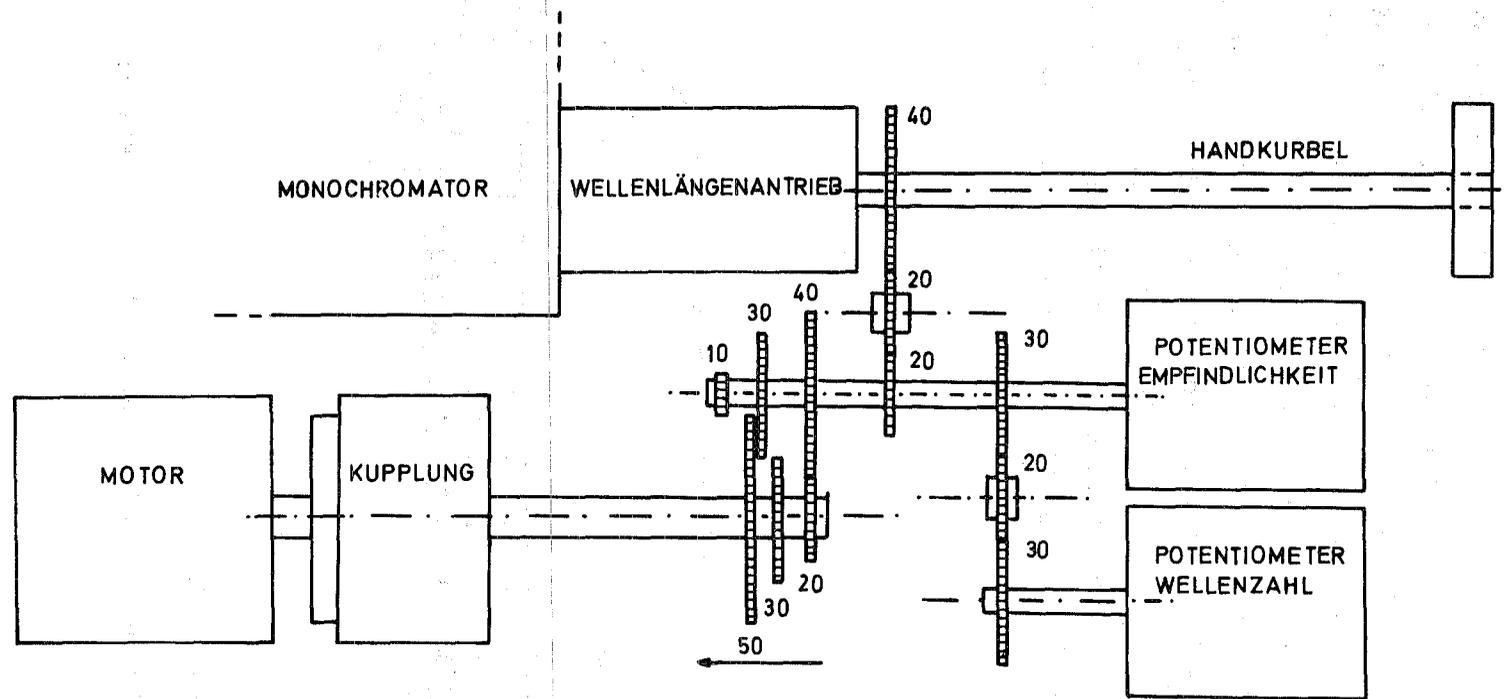


Abb. 14 Wellenlängenantrieb.

### 5.7 Fotovervielfacher

Der Sekundärelektronenvervielfacher (9558 QB, EMI) (Abb. 15) besitzt eine Fotokatode vom Spektraltyp S-20 und ist empfindlich im Bereich von 200-850 nm. Mit 11 Dynoden wird eine Verstärkung von  $20 \cdot 10^6$  erreicht. Der Dunkelstrom ist dabei kleiner als 20 nA. Der Anodenabschlußwiderstand beträgt 100 k $\Omega$ . Gespeist wird der Vervielfacher von einem Hochspannungsnetzgerät (NU 1250 B, Nucletron, München).

Die Eichung ergab, daß die Anzeige bis zur maximalen Verstärkung, die bei einer Teilerspannung von 1600 V erreicht wird, linear ist, wenn der Anodenstrom unter  $10^{-5}$  A bleibt. Dies ist immer der Fall, denn höhere Ströme würden bei einem Arbeitswiderstand von 100 k $\Omega$  zu Spannungen führen, die für die nachfolgenden elektronischen Bauteile schädlich wären.

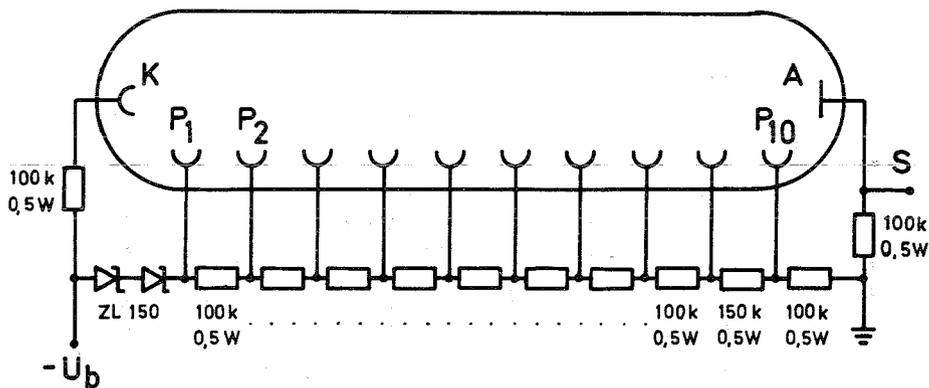


Abb. 15 Fotovervielfacher 9558 QB.

K Katode, A Anode,  $P_1 \dots P_{10}$  Dynoden,  $U_b$  Teilerspannung, S Signalausgang.

Das elektrische Signal des Sekundärelektronenvervielfachers wird durch einen Operationsverstärker (184 K, Analog Devices) 10 mal verstärkt. Der Verstärker besitzt eine sehr geringe Drift von  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ V/}^\circ\text{C}$ . Bei der kleinen Offsetspannung von  $100 \cdot 10^{-6} \text{ V}$  entfällt eine externe Trimmung.

### 5.8 Lineares Tor

Die Abb. 16 zeigt das Blockschaltbild des linearen Tores (415, Brockdeal). Das Signal gelangt über den Widerstand  $R_1$  zu dem schnellen linearen Tor. Dieses wird durch einen Referenzimpuls geöffnet, und zwar bei Nulldurchgang von negativ nach positiv und umgekehrt geschlossen bei Nulldurchgang von positiv nach negativ. Das Ausgangssignal wird einem Speicherkreis zugeführt. Die Speicherzeit ist  $10^6$  mal so groß wie die Toroffenzeit. Der Ausgang dieses Kreises wird über den Widerstand  $R_2$  wieder dem Toreingang zugeführt, so daß die Gesamtverstärkung des Systems  $R_2/R_1$  ist. Durch diese Rückkopplung wird gewährleistet, daß die Verstärkung von der Speicherzeit unabhängig ist. Der Ausgang des Speicherkreises wird gemittelt mit einer Zeitkonstanten, die stufenweise von 1 msec bis 100 sec einstellbar ist.

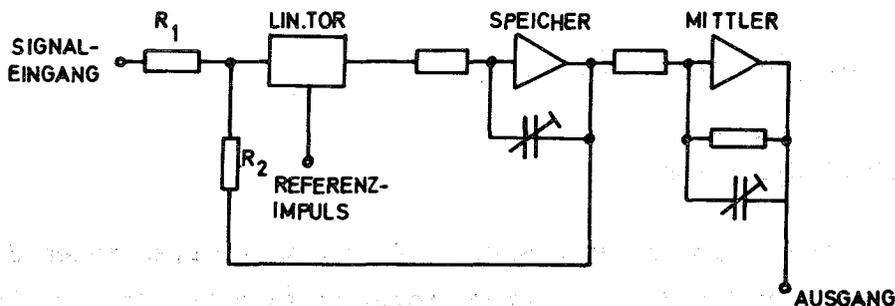


Abb. 16 Lineares Tor.

Die Entstehung des Referenzimpulses zeigt die Abb. 17. Die Schaltung besteht aus einem Verstärker  $T_1$ , einem Schmitt Trigger  $T_2$  und  $T_3$  und einem Impedanzwandler  $T_4$ . Fällt das Licht der Glühlampe GL durch die Öffnung der Unterbrecherscheibe U auf das Fotoelement PE, so kippt der bistabile Schmitt Trigger um, d.h. der Transistor  $T_2$  wird geschlossen und der Transistor  $T_3$  geöffnet. Am Emitter des Transistors  $T_4$  entsteht ein positiver Impuls. Dieser triggert das Ausgangssignal eines Impulsgenerators (B 16, Rutherford), das dann als Referenzimpuls dem linearen Tor zugeleitet wird. Impulsbreite und Verzögerung sind mit dem Generator kontinuierlich einstellbar.

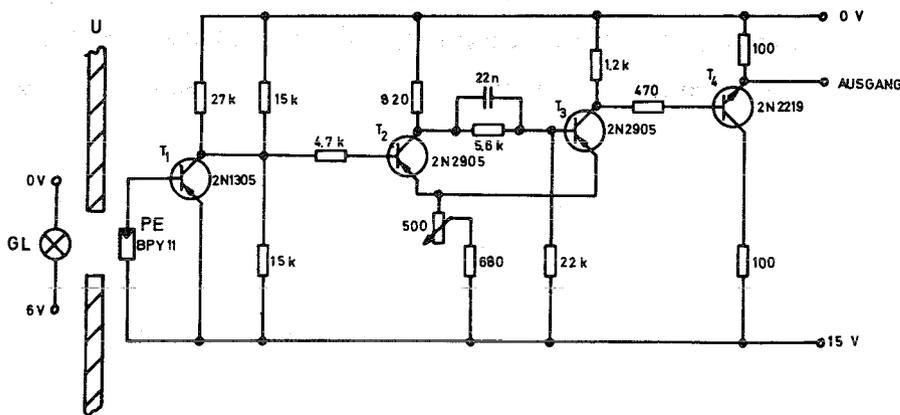


Abb. 17 Erzeugung des Referenzimpulses.

### 5.9 Empfindlichkeitskorrektur

Wenn ein Emissionsspektrum gemessen wird, muß es mit der spektralen Empfindlichkeitsfunktion der Monochromator- Fotovervielfacher Kombination korrigiert werden. Die Korrekturfunktion wird linear angenähert durch ein mit zusätzlichen Abgriffen versehenen 10- Wendel potentiometer, das über eine Übersetzung von 2:1 mit dem Monochromatorantrieb gekoppelt ist (Abb. 14). Die elektrische Spannung an jedem Abgriff wird proportional dem Korrekturfaktor bei der Wellenlänge eingestellt, die dem Abgriff

entspricht. Das Potentiometersignal am Schleifdraht ist dann näherungsweise der Korrekturfunktion bei allen Wellenlängeneinstellungen proportional. Es wird in dem elektronischen Multiplizierer (602. Zeltex) mit dem Meßsignal, das von dem linearen Tor kommt, multipliziert. Die Genauigkeit der Annäherung an den tatsächlichen Kurvenverlauf der Korrekturfunktion hängt von den Abständen der Abgriffe, der Dispersionskurve des Monochromators und dem Verlauf der Funktion selbst ab. Die Übereinstimmung der Näherung mit der wirklichen Kurve zeigt die Abb. 19. Mit den nutzbaren Abgriffen des Potentiometers wird ein Wellenlängenbereich von 1000-275 nm erfaßt. Am ungünstigen langwelligen Ende dieses Bereichs liegen zwischen zwei Abgriffen 78 nm, am kurzwelligen Ende 3 nm. Die elektrischen Spannungen an den Abgriffen des 10- Wendelpotentiometers werden über 42 Potentiometer, die auf einer Steckkarte montiert sind, eingestellt (Abb. 18)(61).

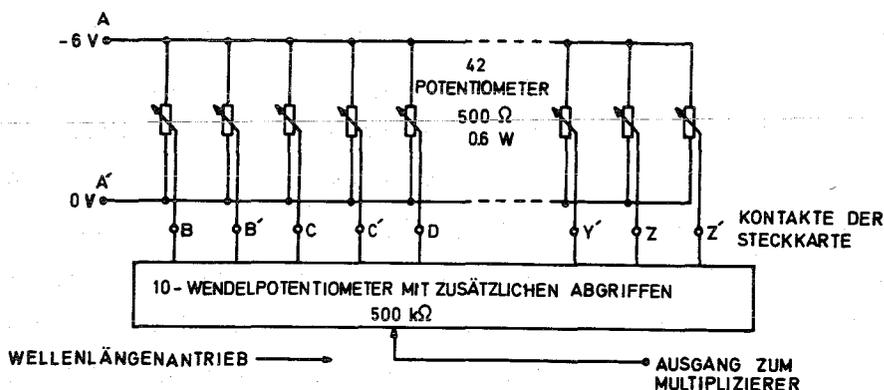


Abb. 18 Steckkarte für die Empfindlichkeitskorrektur.

### 5.10 Korrektur der Lampenschwankungen

Ein Bruchteil des Anregungslichtes wird durch eine 1 mm starke Quarzplatte umgelenkt und fällt auf eine feste fluoreszierende Probe, die das Licht vollständig absorbiert (62). Das emittierte Fluoreszenzlicht wird mit einem Fotovervielfacher (1 P 28, RCA) unter  $180^\circ$  ge-

messen. Das Vergleichssignal gelangt über einen aus zwei Operationsverstärker ( $\mu\text{A} 471$ , Fairchild) bestehenden, regelbaren Verstärker zu dem elektronischen Dividierer (3161/25), Burr-Brown), wo das Verhältnis Meßsignal zu Vergleichssignal gebildet wird.

#### 5.11 Anzeige

Das Digitalvoltmeter (PM 2421, Philips) dient zur Punkt-für-Punkt-Messung der Lumineszenz:

Der X,Y-Schreiber (7005 AM, Moseley) zeichnet das wahre Lumineszenzspektrum auf. Die X- Ablenkung erfolgt linear in Wellenlängen bzw. in Wellenzahlen. Die Linearisierung erfolgt genau wie die Empfindlichkeitskorrektur über ein 10- Wendel potentiometer mit zusätzlichen Abgriffen, das direkt mit dem Empfindlichkeitspotentiometer gekoppelt ist (s. Abb. 14). Über 42 Potentiometer erhält jeder Abgriff eine seiner Wellenlänge bzw. Wellenzahl entsprechende Spannung zugeordnet. Die 42 Potentiometer sind auf einer Steckkarte montiert, so daß durch Austausch der Karten jederzeit eine Darstellung in Wellenlängen oder in Wellenzahlen gewählt werden kann.

Der Vielkanalanalysator (SA 40 B, Intertechnique) besitzt 400 Kanäle. In einem Kanal können wahlweise ein oder vier Meßwerte gespeichert werden. Ein Zeitgenerator (HC 40, Intertechnique), der über einen elektrischen Kontakt zusammen mit dem Wellenlängenantrieb gestartet wird, übernimmt hier die X-Ablenkung. Die Zeit für einen Durchlauf ist stufenweise einstellbar und hat die Größe: Meßzeit pro Kanal  $\cdot$  Zahl der Messungen pro Kanal  $\cdot$  400 Kanäle. Bei einer Meßzeit von 0,1 sec pro Kanal und vier Messungen pro Kanal beträgt z.B. die Durchlaufzeit 160 sec. Bei der Aufzeichnung des Spektrums wird mit der mittleren Geschwindigkeit des Monochromatorantriebes ein Wellenlängenintervall von 700-355 nm erfaßt. Die Genauigkeit der Messung hängt dabei von der Geschwindigkeit des Wellenlängenantriebes und der Meßzeit des Vielkanals ab. Im obigen Beispiel mittelt der Analysator im ungünstigsten Bereich bei 700 nm über ein Wellenlängenintervall von 2 nm. Mit dem Vielkanalanalysator lassen sich auch schwache Lumineszenzintensitäten noch nachweisen, die von Rauschsignalen überlagert werden und wo die Einstellung einer größeren Zeitkonstanten des linearen Tores zusammen mit einer langsameren Durchlaufgeschwindigkeit des Monochromatorantriebes nicht mehr möglich ist. Dazu wird

das Spektrum mehrmals durchgeföhren und addiert. Das Signal- Rausch-Verhältnis wächst proportional mit der Quadratwurzel der Anzahl der Durchläufe.

Die im Vielkanalanalysator auf Magnetband gespeicherten Daten werden auf Lochstreifen übertragen und in der Rechenzentrale (360-85, IBM) ausgewertet<sup>+</sup>.

### 5.12 Empfindlichkeitseichung

Das Emissionsspektrum einer Probe ist die graphische Darstellung der Lumineszenzintensität gegen die Wellenzahl, gemessen in Quanten pro Wellenzahlintervall. Wenn  $I$  die pro Zeiteinheit emittierte Gesamtheit der Quanten darstellt, dann ist  $dI/d\tilde{\nu}$  die Intensität bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ . Die graphische Darstellung von  $dI/d\tilde{\nu}$  gegen  $\tilde{\nu}$  ist das wahre Lumineszenzspektrum. Es wird in der Praxis meist in relativen Einheiten angegeben.

Wird bei konstanter Spaltbreite des Monochromators gemessen, so erhält man das unkorrigierte Spektrum. Dieses muß, um das wahre Spektrum zu erhalten, für drei wellenzahlabhängige Faktoren korrigiert werden. Diese sind die Quantenausbeute des Fotovervielfachers  $P_{\tilde{\nu}}$ , die Durchlässigkeit des Monochromators  $T_{\tilde{\nu}}$  und die Bandbreite  $B_{\tilde{\nu}}$  des Monochromators (63). So ist das beobachtete Fotovervielfachersignal durch die Beziehung gegeben:

$$24) \quad A_{\tilde{\nu}} \sim dI/d\tilde{\nu} P_{\tilde{\nu}} T_{\tilde{\nu}} B_{\tilde{\nu}} = dI/d\tilde{\nu} S_{\tilde{\nu}}.$$

Das wahre Emissionsspektrum kann aus der beobachteten Kurve berechnet werden, wenn jeder Ordinatenwert durch den entsprechenden Wert von  $S_{\tilde{\nu}}$  dividiert wird. Die Größe  $S_{\tilde{\nu}}$  ist der spektrale Empfindlichkeitsfaktor der Monochromator- Fotovervielfacher Kombination einschließlich der Eingangsoptik. Er ist proportional dem Fotovervielfachersignal, das zu beobachten wäre, wenn der Eintrittspalt des Monochromators durch eine Lichtquelle konstanter spektraler Verteilung beleuchtet würde.

Wenn daher eine Lichtquelle bekannter spektraler Verteilung  $(dI/d\tilde{\nu})_{St}$  benutzt wird, so kann  $S_{\tilde{\nu}}$  aus der Fotovervielfacheranzeige  $R_{\tilde{\nu}}$  einfach

<sup>+</sup>Ein Rechenprogramm für die Auswertung der Meßdaten wurde freundlicherweise von A. Voss zur Verfügung gestellt.

bestimmt werden aus:

$$25) \quad S_{\tilde{\nu}} \sim R_{\tilde{\nu}} / (dI/d\tilde{\nu})_{St}.$$

Bei der Eichung ist es zweckmäßig, eine reflektierende Schicht aus MgO, die in einem Winkel vor dem Eingangsspalt steht, mit der Lichtquelle zu beleuchten, um den Kollimatorspiegel des Monochromators voll mit Licht auszufüllen. Der Remissionsgrad des MgO kann in dem vermessenen Spektralbereich als konstant angenommen werden (64).

Wenn bei der Beleuchtung der MgO Schicht eine Linse benutzt wird, muß sie achromatisch sein, sonst sind Korrekturen für die Änderung der Brennweite der Linse mit der Wellenlänge notwendig (65). Hier wurden zwei Methoden, einmal die direkte Beleuchtung der MgO-Schicht, zum anderen die Abbildung der Lichtquelle mit einem UV-Achromaten (Zeiß, Oberkochen), angewendet. Beide Eichungen stimmen miteinander überein. Im ultravioletten Gebiet ist es sinnvoll, einen Linienstrahler zu benutzen, da die Intensität des Kontinuumstrahlers hier rasch abnimmt. Die Fotovervielfacheranzeige  $R_{\tilde{\nu}}$  hängt dann mit der auffallenden Intensität  $I_{St}$  wie folgt zusammen:

$$26) \quad R_{\tilde{\nu}} \sim I_{St} P_{\tilde{\nu}} T_{\tilde{\nu}} = I_{St} S_{\tilde{\nu}}^*.$$

Die Bandbreite  $B_{\tilde{\nu}}$  tritt in der Gleichung nicht mehr auf, da die Dispersion des Monochromators für monochromatische Linienstrahlung nicht wirksam ist. Den Empfindlichkeitsfaktor erhält man durch die Beziehung:

$$27) \quad S_{\tilde{\nu}} = S_{\tilde{\nu}}^* B_{\tilde{\nu}} \sim R_{\tilde{\nu}} / I_{St} \cdot B_{\tilde{\nu}}.$$

Emittiert der Linienstrahler neben den Linien noch Kontinuumstrahlung, so gilt:

$$28) \quad R_{\tilde{\nu}} \sim (I_{St} + B_{\tilde{\nu}} (dI/d\tilde{\nu})_{St}) P_{\tilde{\nu}} T_{\tilde{\nu}} = (I_{St} + B_{\tilde{\nu}} (dI/d\tilde{\nu})_{St}) S_{\tilde{\nu}}^*.$$

und:

$$29) \quad S_{\tilde{\nu}} = S_{\tilde{\nu}}^* B_{\tilde{\nu}} \sim R_{\tilde{\nu}} / (I_{St} + B_{\tilde{\nu}} (dI/d\tilde{\nu})_{St}) \cdot B_{\tilde{\nu}}.$$

Im vorliegenden Fall wurde die Meßanordnung im langwelligen Spektralbereich mit einer Quarz- Jodlampe (6,6A/T4Q/1CL-200W, General Electric) (66), im kurzwelligen Bereich mit einem UV-Standard (Osram, Berlin) (67) geeicht. Aus meßtechnischen Gründen wird nicht der Empfindlichkeitsfaktor  $S_{\tilde{\nu}}$ , sondern der reziproke Wert  $F_{\tilde{\nu}}$  ermittelt. Die verschiedenen

Stufen der Berechnungen sind aus den Tab. 3 und 4 zu ersehen. Aus den berechneten und bei einer Wellenlänge normierten Werten  $F_{\tilde{\nu}}$  resultiert schließlich die spektrale Empfindlichkeitsfunktion der Abb. 19.

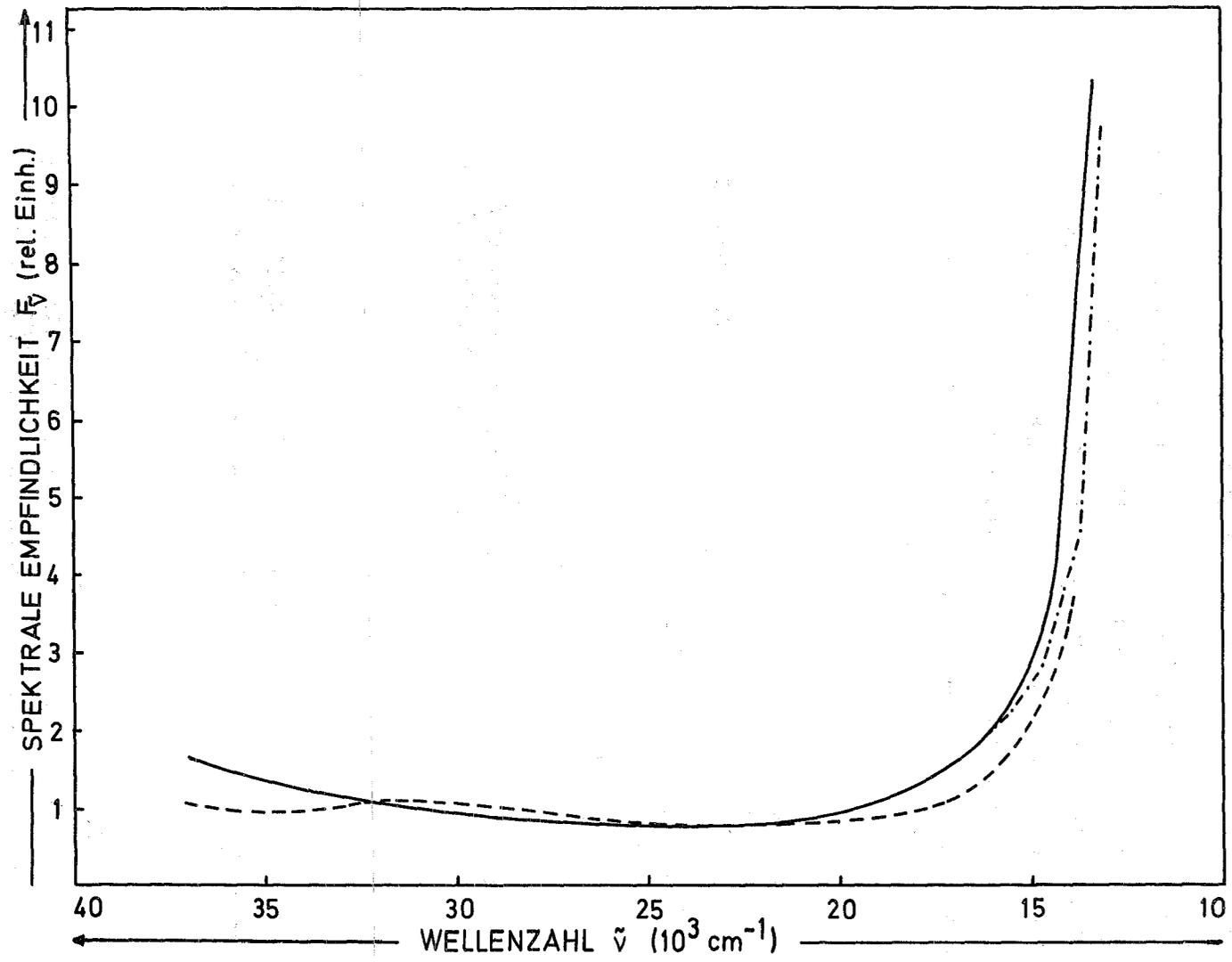
Tab. 3 Berechnung der spektralen Empfindlichkeitsfaktoren aus der Eichung mit einer Quarz- Jodlampe.

$\tilde{\nu}$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	$(dI/d\tilde{\nu})_{St_1}$ (Quanten/ $\text{cm}^{-1}$ )	$R_{\tilde{\nu}}$ (rel. Einh.)	$F_{\tilde{\nu}}$ (rel. Einh.)
31.25	0.03	0.03	1.0
28.6	0.10	0.11	0.91
27.05	0.19	0.22	0.86
25.0	0.41	0.53	0.77
22.2	1.15	1.42	0.81
20.0	2.55	2.61	0.98
18.2	4.87	3.88	1.25
16.7	8.42	4.98	1.69
15.4	13.26	5.43	2.44
14.3	19.24	4.54	4.25
13.35	26.11	2.53	10.3
12.5	33.59	0.69	48.7
11.1	49.5	0.02	2475.0
10.0	65.9	0.02	3295.0

Tab. 4 Berechnung der spektralen Empfindlichkeitsfaktoren aus der Eichung mit einem UV- Standard.

$\tilde{\nu}$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	$I_{\text{St}} + B_{\tilde{\nu}}(dI/d\tilde{\nu})_{\text{St}}$ (Quanten)	$B_{\tilde{\nu}}$ (rel. Einh.)	$R_{\tilde{\nu}}$ (rel. Einh.)	$F_{\tilde{\nu}}$ (rel. Einh.)
37.05	1.37	4.37	0.19	1.65
36.3/6.2	1.12	4.52	0.16	1.55
35.7	3.41	4.61	0.50	1.48
34.55	1.84	4.87	0.28	1.35
33.7	4.87	5.05	0.79	1.22
33.1/3.05	8.50	5.40	1.50	1.05
32.0/1.9	19.85	5.44	3.26	1.12
29.9	2.77	6.08	0.47	0.97
27.4/7.3	36.77	6.85	6.71	0.80
24.7/4.5	17.41	7.73	2.53	0.89
22.9	31.03	8.30	4.45	0.84
18.3	46.91	10.09	3.32	1.40
17.3	44.40	10.98	2.93	1.38

Die Empfindlichkeitskurve lässt sich auch rechnerisch aus den drei einzelnen Kurven von  $P_{\tilde{\nu}}$ ,  $T_{\tilde{\nu}}$  und  $B_{\tilde{\nu}}$  zusammensetzen. Die Quantenausbeute  $P_{\tilde{\nu}}$  der Fotokatode und die Bandbreite  $B_{\tilde{\nu}}$  des Monochromators in Abhängigkeit von der Wellenzahl sind aus den Datenblättern der Geräte zu entnehmen. Die Durchlässigkeit  $T_{\tilde{\nu}}$  des Monochromators wird aus den angegebenen Werten für die Lichtstärke näherungsweise bestimmt (s. II.5.6). Obwohl die Angabe der Gerätedaten durch Exemplarstreuung mit Fehlern behaftet ist, ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der berechneten und der experimentell ermittelten Kurve (Abb. 19).



- Abb. 19 Spektrale Empfindlichkeitsfunktion.

— experimentell bestimmt, -·-·- angenähert durch "Empfindlichkeitspotentiometer",  
 - - - - berechnet aus Gerätedaten.

### 5.13 Durchführung der Messung

#### 5.13.1 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum

Zur Unterscheidung der Fluoreszenz von der langlebigen Phosphoreszenz, die beide im gleichen Wellenlängenbereich liegen können, muß der Strahl des Anregungslichtes periodisch unterbrochen werden, um die Probe auch während der Periode der Dunkelheit sehen zu können, dann, wenn die kurzlebige Fluoreszenz schon vollständig abgeklungen ist. Das Prinzip der Messung mit Unterbrecherscheibe und linearem Tor bei einer festen Wellenlängeneinstellung zeigt die Abb. 20.

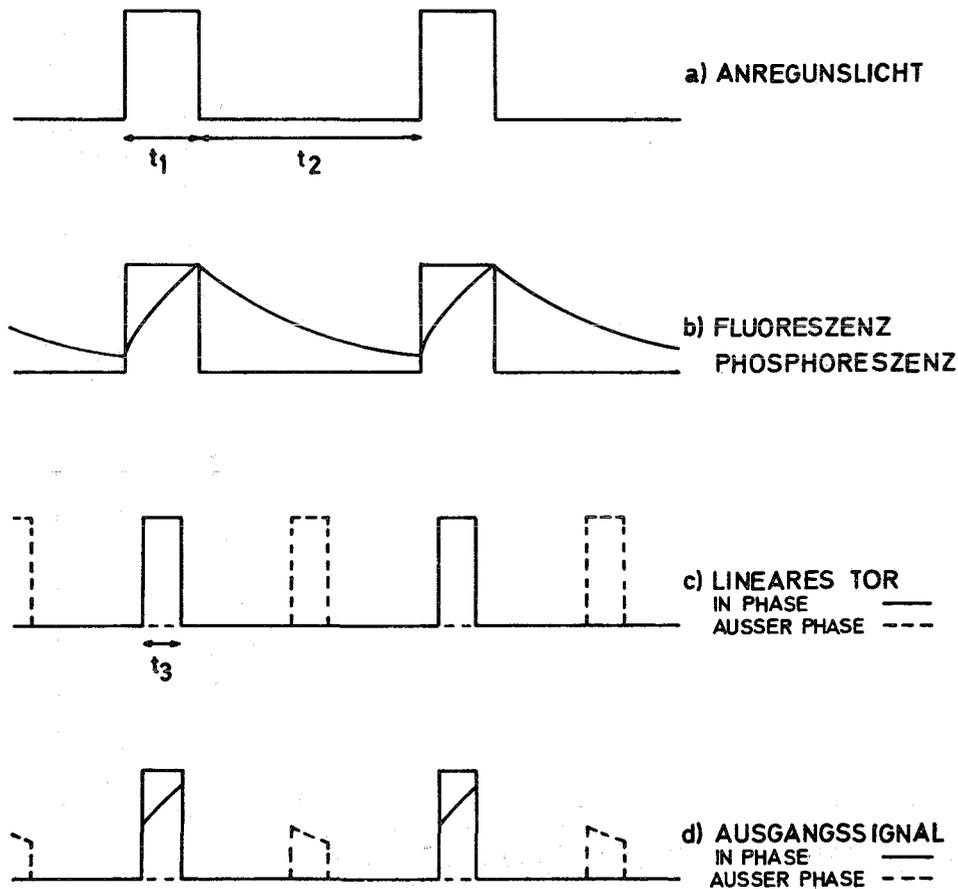


Abb. 20 Phasenbeziehung zwischen Unterbrecher und linearem Tor.

Das erste Diagramm a) zeigt in idealer Form die periodische Änderung des Anregungslichtes, das die Probe erreicht. Genau so ist im zweiten Diagramm b) die Änderung des Fluoreszenzlichtes, dargestellt, da Anstieg und Abfall der Fluoreszenzintensität spontan erfolgen. Die zweite Kurve zeigt das Anwachsen und Abklingen der Phosphoreszenz während der Perioden der Beleuchtung und Dunkelheit. Das dritte Diagramm c) zeigt das Öffnen und Schließen des linearen Tores in Phase - und gestrichelt außer Phase - mit dem Anregungslicht. Im letzten Diagramm d) ist schließlich dargestellt, wie das lineare Tor während der Öffnungszeit in Phase Signale, die sowohl von der Fluoreszenz als auch von der Phosphoreszenz stammen, außer Phase nur solche, die von der Phosphoreszenz allein kommen, durchläßt.

Ist die Lebensdauer der Phosphoreszenz groß im Vergleich zu  $t_1$ ,  $t_2$  und  $t_3$ , d.h. ist der Abfall der Intensität während der Zeit  $t_2$  vernachlässigbar, so bleibt die Intensität während der ganzen Periode angenähert konstant. In der Position außer Phase mißt das lineare Tor in der Zeit  $t_3$  einen Bruchteil der Phosphoreszenz, die während einer Periode emittiert wird. Mit den auf der Unterbrecherscheibe gewählten Hell- Dunkel Perioden beträgt der Bruchteil gerade  $t_1/t_1+t_2 = 1/4$ . Die beobachtete Intensität der Phosphoreszenz muß daher mit dem Faktor 4 multipliziert werden, um die gesamte während einer Periode emittierte Intensität zu bekommen. Die Intensität der Phosphoreszenz, die in Phase gemessen wird, entspricht genau der außer Phase gemessenen. Die Intensität der Fluoreszenz kann daher aus den Intensitätsmessungen in und außer Phase berechnet werden. Dies ist illustriert in Abb. 21.

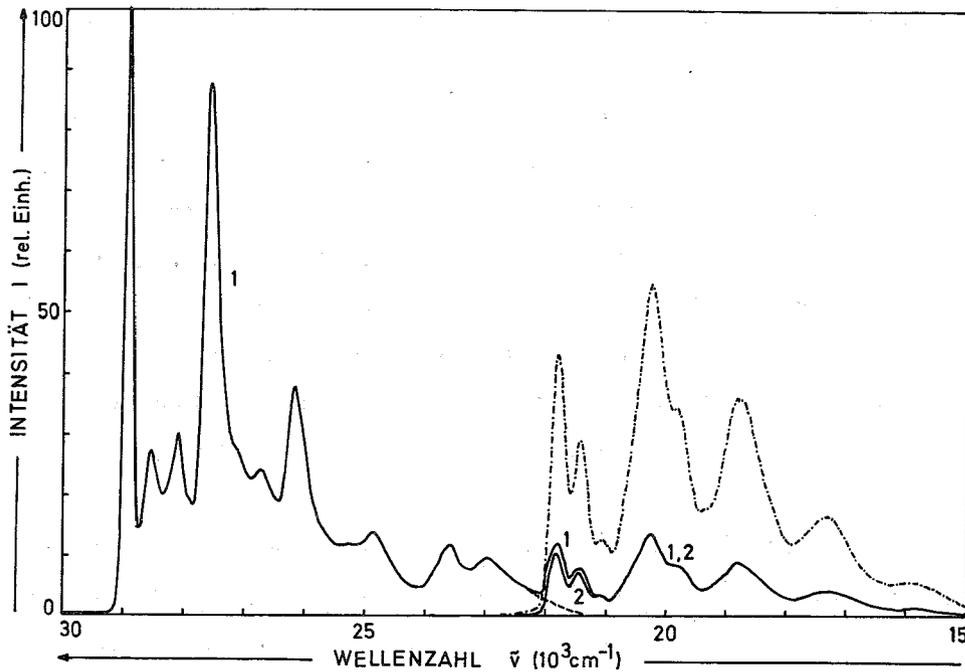


Abb. 21 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum.

Die Kurve 1 ist das in Phase aufgenommene Spektrum. Es zeigt die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Die Kurve 2 ist außer Phase aufgenommen. Sie stellt die Phosphoreszenz allein dar. Bei den Wellenzahlen, wo keine Fluoreszenz auftritt, ist die in und außer Phase gemessene Phosphoreszenzintensität identisch. Die Differenz zwischen Kurve 1 und 2 ergibt das Fluoreszenzspektrum. Um die relativen Intensitäten der Phosphoreszenz und der Fluoreszenz zu bestimmen, müssen die Werte der Kurve 2 mit dem Faktor 4 multipliziert werden, bevor sie mit denen des Fluoreszenzspektrums verglichen werden können.

Wenn die Lebensdauer der Phosphoreszenz in derselben Größenordnung liegt wie die Perioden der Beleuchtung und Dunkelheit, fällt die Emission während der Dunkelperiode merklich ab, und die beobachtete Intensität muß mit einem Faktor multipliziert werden, der größer als  $t_1/t_2+t_2$  ist. Den entsprechenden Faktor findet man durch Messungen bei stehender Unterbrecherscheibe und bei Wellenlängen, bei denen keine Überlappung zwischen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum auftritt.

### 5.13.2 Bestimmung der Quantenausbeute

Die Bestimmung der Quantenausbeute erfordert zunächst die Aufzeichnung des für die spektrale Empfindlichkeit der Meßanordnung korrigierten Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzspektrums. Dies geschieht von Hand über die Anzeige des Digitalvoltmeters oder automatisch durch den X,Y-Schreiber.

Die über die Wellenzahl integrierte Fläche  $F$  unter dem korrigierten Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzspektrum ist proportional der emittierten Gesamtintensität  $I_e$ . Wenn die Emissionsspektren zweier Lösungen mit derselben Anordnung gemessen werden, ist das Verhältnis der beiden Lumineszenzintensitäten gegeben durch (s. II.4):

$$30) \frac{F_2}{F_1} = \frac{(I_e)_2}{(I_e)_1} = \frac{I_0 \epsilon_2 c_2 d_2 \phi_2}{I_0 \epsilon_1 c_1 d_1 \phi_1} = \frac{E_2 \phi_2}{E_1 \phi_1}.$$

Bei der Bestimmung der relativen Quantenausbeute dient eine Standardsubstanz als Referenz. Ist deren absolute Quantenausbeute bekannt, so kann die der zu messenden Substanz einfach aus der Gleichung berechnet werden.

Das Verhältnis der Flächen unter den Spektren ist nur dann gleich, wenn die geometrische Anordnung der Proben und der Optik identisch ist. Eine Änderung im Brechungsindex der Lösung führt zu einer Änderung der Winkel der von der Lösung in den umgebenden Luftraum austretenden Strahlung. Wenn zwei Substanzen, die in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst sind, verglichen werden sollen, muß in beiden Fällen die beobachtete Intensität durch Multiplikation mit dem Quadrat des Brechungsindex  $n^2$  korrigiert werden (51).

Bei gleicher Extinktion und gleicher Brechzahl der beiden Substanzen verhalten sich die Quantenausbeuten wie die integrierten Flächen der Spektren. Es ist vorteilhaft, die einzelnen Spektren bei optimalen apparativen Bedingungen separat zu messen. Die Flächen  $F$  unter den Spektren werden bestimmt und für jede Substanz der Faktor Fläche zu Intensität im Maximum  $F^*/I_M^*$  berechnet. Die zwei Lösungen lassen sich dann genau vergleichen, wenn die Intensitäten in ihren Maxima  $I_M$  unter identischen apparativen Bedingungen gemessen werden.

Das Verhältnis der beobachteten Intensitäten  $I_M$  in den Maxima, multipliziert mit dem Verhältnis der Faktoren  $F^*/I_M^*$ , ergibt das Verhältnis der Flächen und damit das der Quantenausbeuten:

$$31) \quad \frac{\phi_2}{\phi_1} = \frac{F_2}{F_1} = \frac{F_2^*/I_{M2}^*}{F_1^*/I_{M1}^*} \cdot \frac{I_{M2}}{I_{M1}} .$$

Die Bestimmung der Quantenausbeuten der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz erfolgen dabei in der gleichen Weise, nur, daß die Fläche des Phosphoreszenzspektrums, die in die Gleichung eingeht, zuvor mit dem entsprechenden Faktor (s. II.5.13.1) zu multiplizieren ist.

Zeigen Substanzen gleichzeitig neben der Phosphoreszenz auch Fluoreszenz und ist die Fluoreszenzquantenausbeute schon durch die beschriebene Methode bestimmt, so kann die Phosphoreszenz unter denselben Bedingungen ohne Bezugnahme zu einer anderen Lösung bestimmt werden.

Dazu wird nur die Fläche unter dem korrigierten und mit dem richtigen Faktor multiplizierten Phosphoreszenzspektrum bestimmt und mit der Fläche des korrigierten Fluoreszenzspektrums verglichen.

Die Integration des Spektrums erfolgt mit Hilfe eines Planimeters oder rechnerisch aus den auf Lochstreifen gesammelten Daten des Vielkanalanalysators.

Die Gleichung zur Bestimmung der Quantenausbeute gilt nur, wenn der Teil des von der Lösung absorbierten Anregungslichtes gering ist, also bei kleinen Extinktionen, oder wenn die Extinktionen beider Lösungen auf denselben Wert eingestellt werden (s. II.4).

Als Standardlösung wird Chininsulfat in 1 n Schwefelsäure verwendet. Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute wurde von Melhuish (68) zu 0.55 bestimmt. Wegen der sehr geringen Sauerstofflöslichkeit (51) braucht die Chininbisulfatlösung nicht unter Sauerstoffausschluß gemessen zu werden. Das Fluoreszenzspektrum des Standards ist zusammen mit den von Melhuish (69) und Lippert (70) gemessenen in Abb. 22 dargestellt.

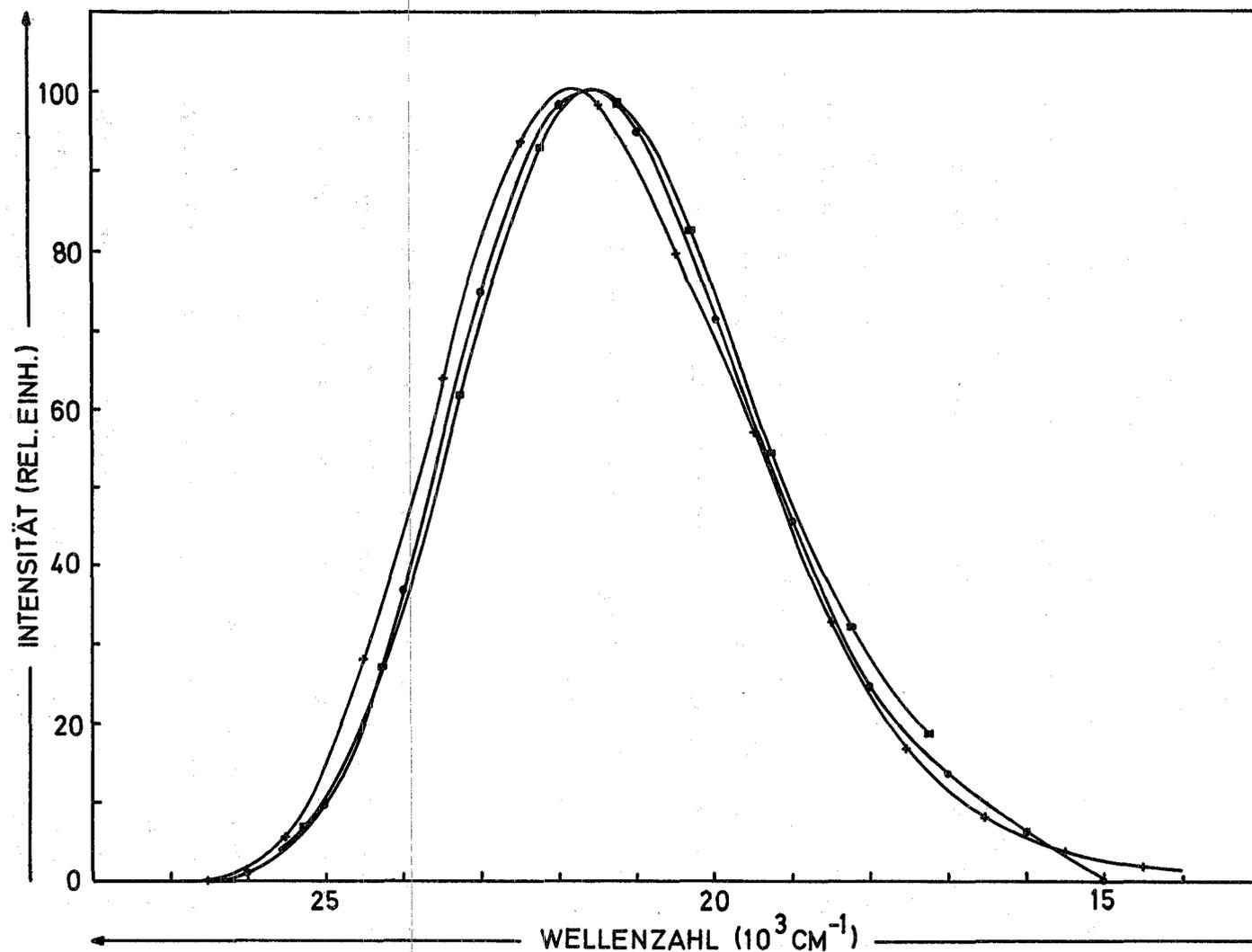


Abb. 22 Fluoreszenzspektrum von Chininbisulfat in  $\ln \text{H}_2\text{SO}_4$ .

\* eigene Messung, ● nach Lippert (70), ■ nach Melhuish (69).

### 5.13.3 Abklingzeit

Lange Phosphoreszenzabklingzeiten können dadurch bestimmt werden, daß man bei stehender Unterbrecherscheibe das Anregungslicht durch einen mechanischen Verschuß unterbricht und das Abklingen der Phosphoreszenz aufzeichnet. Dazu dient entweder ein Oszillograph (RM 547, Tektronix) oder der Vielkanalanalysator. Vom Oszillographenschirm werden die Abklingkurven fotografiert, während die gespeicherten Daten des Vielkanals nach der Messung auf den X,Y-Schreiber gegeben werden. Der X-Eingang des Schreibers ist dann an den Zeitgenerator des Vielkanals angeschlossen.

Bedingt durch die Ansprechzeit aller elektronischen Bauteile lassen sich Abklingzeiten nur bis etwa 50 msec messen. Für schnellere Zeiten muß das Fotovervielfachersignal direkt auf den Oszillographeneingang gebracht werden. Die zeitbestimmende Größe ist jetzt der mechanische Verschuß, Abklingzeiten, die kürzer sind als 5 msec, lassen sich nicht mehr nachweisen.

Einen größeren Bereich der Lebensdauern läßt sich mit der Blitzlichtmethode (s. II.3.9.1) erfassen.

### 5.14 Genauigkeit der Messung

Bei der Messung relativer Quantenausbeuten sind Fehler, die von nicht monochromatischem Anregungslicht, inneren Filtereffekten, Fremd- und Streulicht, Sauerstofflöschung und Photozersetzung herrühren, zu vermeiden.

Unerwünschte Anregungsstrahlung einer anderen Wellenlänge kann je nach ihrer Absorption durch die Lösung zu einer beträchtlichen Erhöhung der Lumineszenz führen.

Wenn sich Absorptions- und Emissionsspektrum überlappen, können Fehler durch Selbstabsorption entstehen. Die wahre Gestalt des Emissionsspektrums kann dann durch separate Messungen mit verdünnten Lösungen ermittelt werden.

Fremdlicht entsteht durch fluoreszierende Verunreinigungen des Lösungsmittels, desgleichen im Quarz der Küvette oder des Dewars und durch Raman Emission. Es trägt zusammen mit dem Streulicht zur gemessenen Intensität bei, wenn mit stark verdünnten Lösungen geringer Quantenausbeu-

ten gearbeitet wird. Dieser Anteil, der durch Messungen mit dem Lösungsmittel allein zu bestimmen ist, muß von den gemessenen Intensitäten subtrahiert werden.

Die Sauerstoffflöschung kann durch Entgasen der Lösung verhindert werden.

Aus der Bestimmungsgleichung für die relative Quantenausbeute läßt sich eine grobe Abschätzung des absoluten Größtfehlers machen. Es ist

$$32) \quad \phi_2 = \phi_1 \frac{F_2 E_1}{F_1 E_2} = f(\phi_1, F_2, F_1, E_1, E_2)$$

und daraus der Fehler

$$33a) \quad \Delta\phi_2 = \left| \frac{\partial f}{\partial \phi_1} \right| \Delta\phi_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial F_2} \right| \Delta F_2 + \left| \frac{\partial f}{\partial F_1} \right| \Delta F_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial E_1} \right| \Delta E_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial E_2} \right| \Delta E_2$$

$$33b) \quad \Delta\phi_2 = \left| \frac{F_2 E_1}{F_1 E_2} \right| \Delta\phi_1 + \left| \frac{\phi_1 E_1}{F_1 E_2} \right| \Delta F_2 + \left| -\frac{\phi_1 F_2 E_1}{F_1^2 E_2} \right| \Delta F_1 + \left| \frac{\phi_1 F_2}{F_1 E_2} \right| \Delta E_1 + \left| -\frac{\phi_1 F_2 E_1}{F_1 E_2^2} \right| \Delta E_2$$

Nimmt man an, daß die Quantenausbeute  $\phi_1$  des Standards mit einem Fehler von 2 % (69), die Flächen F mit einem Fehler von 5 % (Abschätzung des Fehlers durch Vergleich mit dem Chininsulfatspektrum von Lippert (70)), behaftet und daß die Extinktionen E auf 2 % genau eingestellt sind, so kann für 9,10- Diphenylantrazen mit folgenden Werten ein Fehler berechnet werden.

Mit  $\phi_1 = 0,55$ ,  $F_1 = 192 \text{ cm}^2$ ,  $F_2 = 346 \text{ cm}^2$ ,  $E_1 = E_2 = 0,8$ ,

$$\Delta\phi_1 = 0,011, \Delta F_1 = 9,6 \text{ cm}^2, \Delta F_2 = 17,3 \text{ cm}^2, \Delta E_1 = \Delta E_2 = 0,016$$

ist  $\Delta\phi_2 = 0,15$  und  $\phi_2 = 1,00 \pm 0,15$ .

Da der absolute Größtfehler für alle Quantenausbeuten etwa 0,15 ist, wird der Relativfehler bei kleinen Quantenausbeuten wesentlich größer als bei Substanzen mit großen Quantenausbeuten.

Tatsächlich werden die Fehler kleiner sein als die angegebenen, da sich ja in der Bestimmungsgleichung die gemachten Fehler zum Teil herauskürzen.

Der gemachte Absolutfehler beträgt im allgemeinen 0,05. Diese Annahme wird durch den Vergleich der Messungen mit denen aus der Literatur (Tab. 5) gut bestätigt.

### 5.15 Prüfung der Meßmethode

Die folgende Tabelle zeigt vergleichsweise die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzquantenausbeuten einiger Substanzen nach eigenen Messungen und nach der Literatur.

Tab. 5 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzquantenausbeuten in EPA bei 77°K.

Substanz	Fluoreszenzquantenausbeute $\phi_F$	Phosphoreszenzquantenausbeute $\phi_P$
Benzophenon	0	0.84
	0 (48,49)	0.84 (48,69)
	0 (50)	0.71 (50)
	0 (71)	0.78 (71)
Naphthalin	0.41	0.04
	0.465 (48,49)	0.085 (48,49)
	0.39 (50)	0.008 (50)
9,10- Diphenylanthrazen	1.0	0
	1.0 (72)	0 (72)

Die Abweichungen von den Literaturwerten liegen etwa bei 0.05. Der Fehler bei Quantenausbeuten, die größer sind als 0.5 wird daher kleiner als 10 % sein, während er darunter erheblich größere Werte annehmen kann.

### 6 Reinigung und Reinheit der Substanzen

Die Reinigung der zu untersuchenden, meist käuflichen Substanzen erfolgte nach vier einzeln oder nebeneinander angewandten Methoden (26):

- 1) Kristallisation
- 2) Destillation
- 3) Chromatographische Adsorption
- 4) Zonenschmelzen.

Die Reinheit der Substanzen wurde nach der Reinigung durch den Schmelzpunkt, den Brechungsindex, das UV-Absorptionsspektrum, die Dünnschichtchromatographie und vor allem bei den deuterierten Verbindungen mit Hilfe der Massenspektroskopie kontrolliert.

Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch von Diäthyläther, iso-Pentan und Äthylalkohol (EPA) im Volumenverhältnis von 5:5:2 verwendet. Die einzelnen Bestandteile des EPA wurden über Rektifizierkolonnen reinst und wasserfrei erhalten. Beim Einfrieren bis auf  $77^{\circ}\text{K}$  bildete sich ein homogenes, stabiles Glas.

#### 7 Herstellung der Lösungen

Bei der Messung mit der Blitzapparatur wird die Konzentration der Lösung so gewählt, daß ihre Extinktion im Wellenlängenbereich zwischen 250 und 350 nm, der dem Durchlässigkeitsbereich des Blitzlichtfilters entspricht, einem Wert von  $1,0/\text{cm}$  nicht überschreitet. Dadurch wird erreicht, daß das vom Blitz emittierte Anregungslicht auch wirklich im ganzen Querschnitt und nicht nur an der dem Blitz zugewandten Seite der Küvette absorbiert wird. Bei einer Totalabsorption an der Seite der Küvette sieht das Meßlicht, das durch das Innere der Küvette geht, keine angeregten Moleküle.

Bei der Messung mit der Phosphoreszenzapparatur wird die Konzentration der Lösung und auch die der Standardlösung so eingestellt, daß beide Extinktionen bei der Wellenlänge des Anregungslichtes denselben Wert haben. Damit ist in beiden Fällen die Zahl der absorbierten Lichtquanten gleich groß. Das gilt nur, wenn bei ein und der selben Temperatur gemessen wird. Mit dem Standard wird jedoch bei Zimmertemperatur, mit der Lösung bei  $77^{\circ}\text{K}$  gemessen. Beim Abkühlen kann sich die Absorption einer Substanz erheblich ändern. Diese Änderung muß bei der Herstellung der Lösung bei Zimmertemperatur einkalkuliert werden.

Um bei jeder Substanz die Änderung der Absorption beim Abkühlen zu erhalten, wird von jeder Lösung in EPA einmal das Absorptionsspektrum bei Zimmertemperatur und einmal bei  $77^{\circ}\text{K}$  in einem zu diesem Zweck umgebauten Absorptionsspektrometer (Cary 14) (73) aufgenommen und die Extinktionsänderung bei der Anregungswellenlänge bestimmt. Durch die optische Geometrie der Anordnung der Phosphoreszenzapparatur ergibt sich bei einer bestimmten Absorptionsverteilung des Erregerlichtes in der Küvette ein

durch die Lumineszenzstrahlung bedingter Maximalausschlag am Anzeigerät. Aus Messungen der Intensität des Emissionsmaximums in Abhängigkeit von der Extinktion der Wellenlänge des Erregerlichtes ergab sich dieser Maximalausschlag bei einer Extinktion von etwa 0,8/cm.

Das sorgfältige Entgasen der Lösungen ist notwendig, da Sauerstoff ein wirksamer Löscher für angeregte Zustände ist. Die Lösungen werden deshalb unter Vakuum für die Messungen vorbereitet. Über den Vakuumsahn der Küvetten (Abb. 5 und 12) wird über eine Hochvakuumapparatur mit dem Entgasen auf  $10^{-6}$  Torr begonnen, wenn die Lösung im birnenförmigen Vorratsbehälter mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und fest ist. Entweicht kein Gas mehr aus der Küvette, erwärmt man die Lösung bei geschlossenem Hahn auf Zimmertemperatur. Zuvor noch in der festen Lösung eingeschlossenes Gas wird frei und nach erneutem Einfrieren abgesaugt. Dieser Vorgang Abkühlen, Entgasen, Erwärmen wird so lange wiederholt, bis schließlich beim Abpumpen kein Gas mehr entweicht. Vor der Messung kommt die Lösung in die eigentliche Meßzelle. Die Konzentration bzw. die eingestellte Extinktion wird mit einem Spektralphotometer (Cary 15 oder Zeiss PM Q2) kontrolliert. Dasselbe geschieht auch nach der Messung, um eventuelle irreversible photochemischen Reaktionen während der Bestrahlung der Proben feststellen zu können.

### III Resultate

#### 1 Einleitung

Um die Eigenschaften des Triplettzustandes diskutieren zu können, folgt eine Aufstellung der wichtigsten charakteristischen Größen, der Zusammenhänge zwischen diesen Größen und die Angabe ihrer Bestimmung.

- $k'_N$ : Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose innere Umwandlung (internal conversion) des niedrigsten angeregten Singlettzustand  $S_1$  in den Grundzustand  $S_0$ .
- $k_F$ : Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenz.
- $k_{ISC}$ : Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Umwandlung (intersystem crossing) des niedrigsten angeregten Singlettzustand  $S_1$  in den niedrigsten Triplettzustand  $T_1$ .
- $k_S$ : Geschwindigkeitskonstante für die Desaktivierung des Singlettzustandes  $S_1$ . Es ist:  $k_S = k'_N + k_F + k_{ISC}$ .
- $\tau'$ : Lebensdauer des Singlettzustandes  $S_1$ . Es ist:  $\tau' = 1/k_S$ .
- $k_N$ : Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Umwandlung (intersystem crossing) des niedrigsten Triplettzustandes  $T_1$  in den Grundzustand  $S_0$ .
- $k_P$ : Geschwindigkeitskonstante für die Phosphoreszenz.
- $k_T$ : Geschwindigkeitskonstante für die Desaktivierung des Triplettzustandes  $T_1$ . Es ist:  $k_T = k_N + k_P$ .
- $\tau$ : Lebensdauer des Triplettzustandes  $T_1$ . Es ist:  $\tau = 1/k_T$ .
- $\phi_F$ : Fluoreszenzquantenausbeute. Es ist:  $\phi_F = k_F/k_S$ .
- $\phi_{ISC}$ : Quantenausbeute der strahlungslosen Umwandlung von  $S_1$  nach  $T_1$ . Es ist:  $\phi_{ISC} = k_{ISC}/k_S$ .
- $\phi_P$ : Phosphoreszenzquantenausbeute. Es ist:  $\phi_P = \phi_{ISC} k_P/k_T$ .
- $E_S$ : Energiedifferenz zwischen dem Schwingungsgrundzustand von  $S_1$  und dem Schwingungsgrundzustand von  $S_0$ .
- $E_T$ : Energiedifferenz zwischen dem Schwingungsgrundzustand von  $T_1$  und dem Schwingungsgrundzustand von  $S_0$ .

Phosphoresziert eine Substanz nicht, so ist  $k_T = k_N$ . Die strahlungslose Geschwindigkeitskonstante  $k_N$  wird über das Verschwinden der Triplet-Triplett-Absorption nach der Beendigung der Anregung bestimmt (s. II.3.9.1). Phosphoresziert eine Substanz, so ist  $k_T = k_N + k_P$ .  $k_T$  wird entweder über das Verschwinden der Triplet-Triplett-Absorption (s. II.3.9.1) oder aus dem Abklingen der Phosphoreszenzemission (s. II.5.13.3) nach der Beendigung der Anregung bestimmt. Bei Abwesenheit des strahlungslosen Übergangs von  $S_1$  nach  $S_0$  ist  $k_P = k_T \cdot \phi_F / (1 - \phi_F)$ . Die Bestimmung der Quantenausbeute der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz (s. II.5.13.2) führt zur Ermittlung von  $k_P$  und damit auch zu  $k_N = k_T - k_P$ .

Absorptionsspektrum und Emissionsspektrum werden über der Wellenlänge oder besser über die der Energie proportionale Wellenzahl  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  dargestellt. Bei der Fluoreszenz entspricht die kurzwelligste Emissionsbande dem Übergang vom Schwingungsgrundzustand von  $S_1$ , aus dem die Fluoreszenz ausschließlich erfolgt, zu dem von  $S_0$  (0-0-Übergang). Die Energie  $E_S$  ist der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  dieses Übergangs proportional. Entsprechendes gilt für die Phosphoreszenz und damit für  $E_T$ .

In den folgenden Tabellen und Abbildungen wird für die Energie  $E$  stets die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  angegeben. Die Energie berechnet sich daraus zu:  $E = hc\tilde{\nu}$ . Dabei ist  $h$  die Plancksche Konstante,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.

Die Absorptions- und Emissionsspektren sind stets auf ihre Maximalwerte normiert.

## 2 Aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Ergebnisse einer Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer deuterierten Vertreter sind in der Tab. 6 aufgeführt. Ein typisches Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum von Phenanthren und Phenanthren- $d_{10}$  zeigt die Abb. 23. Deutlich sichtbar ist das Ansteigen der Phosphoreszenz nach der Deuterierung, während die Fluoreszenz unverändert bleibt (s. auch Tab. 6, 7 und 8).

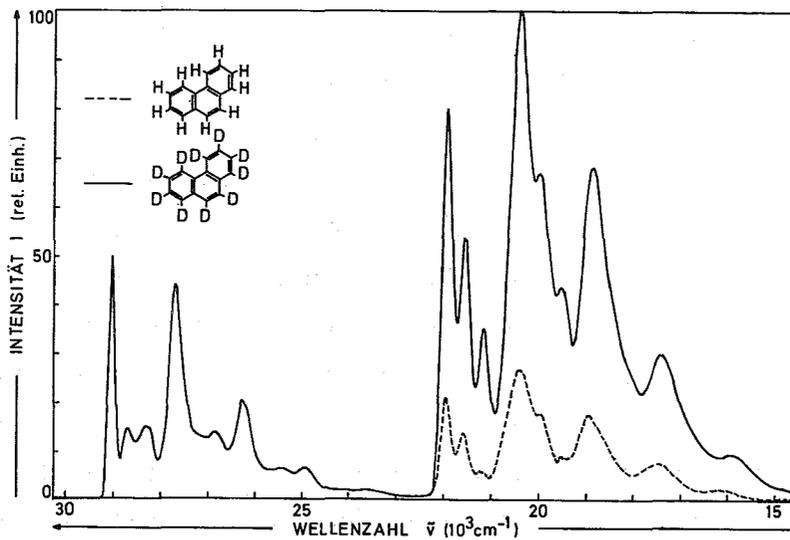


Abb. 23 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum von Phenanthren und Phenanthren-d<sub>10</sub> in EPA bei 77°K.

Tab. 6 Quantenausbeuten, Triplettenergien und Geschwindigkeitskonstanten aromatischer Kohlenwasserstoffe in EPA bei 77°K.

Nr.	Substanz	$\phi_F$	$\phi_P$	$E_T$ ( $10^3 \text{cm}^{-1}$ )	$k_T$ ( $\text{sec}^{-1}$ )	$k_P$ ( $\text{sec}^{-1}$ )	$k_N$ ( $\text{sec}^{-1}$ )
1	Acenaphthen	0.57	0.05	21.1	0.556	0.065	0.491
2	Acenaphthen-d <sub>10</sub>	0.56	0.17	21.2	0.052	0.020	0.032
3	Anthrazen	0.34	0.0003	14.7	25.0	0.011	24.989
4	Anthrazen-d <sub>10</sub>	0.32	0.0007	14.7	8.34	0.009	8.331
5	Naphthalin	0.41	0.04	21.4	0.385	0.026	0.359
6	Naphthalin-d <sub>8</sub>	0.43	0.23	21.5	0.046	0.019	0.027
7	Phenanthren	0.20	0.16	21.9	0.263	0.053	0.210
8	Phenanthren-d <sub>10</sub>	0.20	0.66	21.9	0.065	0.054	0.011
9	Pyren	0.81	0.004	17.2	2.5	0.053	2.447
10	Pyren-d <sub>10</sub>	0.87	0.012	17.25	0.253	0.023	0.230

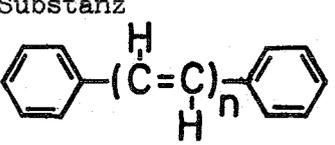
Die Fluoreszenzquantenausbeute ändert sich - mit Ausnahme des Pyrens - durch die Deuterierung der Moleküle nicht. Ein Deuteriumeffekt auf den  $S_1 \rightarrow T_1$  Übergang ist daher nicht vorhanden. Das Ergebnis schließt auch die Gegenwart eines

strahlungslosen  $S_1 \rightarrow S_0$  Übergangs aus, da gerade ein solcher Übergang durch die Deuterierung wirkungsvoll gelöscht werden könnte (s. IV.1). Der vorhandene strahlende  $S_1 \rightarrow S_0$  Übergang unterliegt ebenfalls nicht dem Deuteriumeffekt. Die Phosphoreszenzquantenausbeute nimmt in jedem Fall nach der Deuterierung zu (s. Abb. 23). Diese Zunahme beruht nicht auf einer Erhöhung des strahlenden Anteils der Triplettdeaktivierung, da  $k_p$  nach der Deuterierung konstant bleibt oder sogar kleinere Werte annimmt. Verantwortlich ist vielmehr der in allen Verbindungen überwiegende strahlungslose Anteil, der dem Deuteriumeffekt unterliegt. Keinen Einfluß hat die Deuterierung auf die Triplettenergie. Moleküle derselben Struktur, doch verschiedener Massen unterscheiden sich nicht in der energetischen Lage des niedrigsten Triplettzustandes und dessen strahlender Lebensdauer, sondern nur in der Geschwindigkeit der strahlungslosen Umwandlung des Triplets in den Grundzustand. Diese Umwandlung erfolgt bei den Molekülen verschiedener Struktur am schnellsten bei denen, welche die kleinsten Triplettenergien besitzen.

### 3 Diphenylpolyene

Die Diphenylpolyene phosphoreszieren nicht, deshalb können aus den gemessenen Triplettlebensdauern unmittelbar die strahlungslosen Geschwindigkeitskonstanten  $k_N$  berechnet werden (Tab. 7).

Tab. 7 Triplettenergien und Triplettlebensdauern von Diphenylpolyenen in EPA bei 77°K.

Nr.	Substanz 	$E_T^a)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau$ (msec)	$k_N$ ( $\text{sec}^{-1}$ )
1	Stilben ( $n=1$ )	17750 <sup>b)</sup>	22	45.5
2	1.4-Diphenyl-1.3-butadien ( $n=2$ )	14800	2.45	408
3	1.6-Diphenyl-1.3.5-hexatrien ( $n=3$ )	12000	0.4	2500
4	1.8-Diphenyl-1.3.5.7-octatetraen ( $n=4$ )	--	< 0.05 <sup>c)</sup>	> 20000

- a) Die Triplettenergien werden aus Absorptionsmessungen unter Sauerstoffdruck (200 atm) in Chloroform bei Zimmertemperatur bestimmt. Angegen ist der jeweils langwelligste  $S_0 \rightarrow T_1$  Übergang.
- b) Literaturwert: Ref. (74).
- c) Beim 1.8-Diphenyl-1.3.5.7-octatetraen kann keine Triplett-Triplett Absorption nachgewiesen werden. Der angegebene Wert für die Lebensdauer ist ein oberer Grenzwert aufgrund der zeitlichen Auflösungsgrenze der Blitzapparatur.

Bei den Diphenylpolyenen nimmt die Triplettenergie mit zunehmender Kettenlänge ab. Parallel mit der Abnahme der Triplettenergie nimmt die Triplettlebensdauer ab.

#### 4 Stilben

Stilben phosphoresziert nicht. Mit Hilfe der Blitzlichttechnik kann beim trans-Stilben in festem EPA bei  $77^\circ\text{K}$  eine Triplett-Triplett-Absorption (Abb. 24) mit den Maxima bei 379, 360 und 343 nm und eine Lebensdauer des absorbierenden Triplettzustandes  $T_1$  von 22 msec gefunden werden.

Die cis-Form des Stilbens wird beim Blitzen in EPA bei tiefer Temperatur photochemisch so schnell in die trans-Form überführt, daß von der Ausgangssubstanz keine Absorption zu entdecken ist. Die Intensität der Absorption des photochemisch erzeugten trans-Stilbens wächst mit steigender Blitzzahl bis zu einem Grenzwert an. Die Lage der Triplett-Triplett Absorption und die Lebensdauer des absorbierenden Triplettzustandes entsprechen dabei den Ergebnissen beim trans-Stilben.

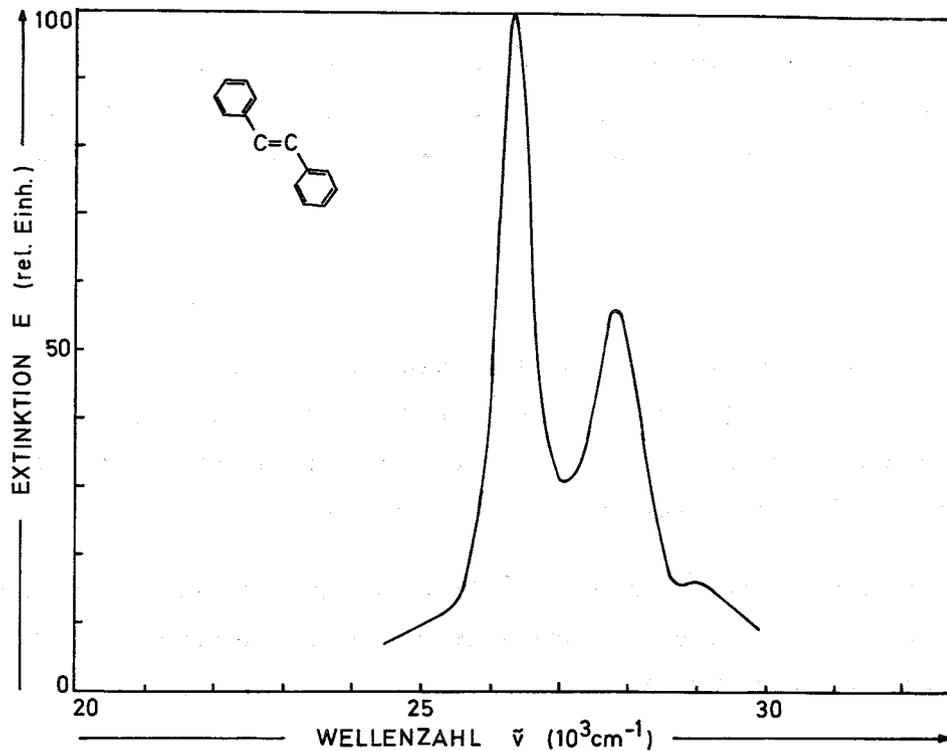


Abb. 24 Triplet- Triplet Absorptionsspektrum von trans-Stilben in EPA bei 77°K.

Ganz ähnliche Ergebnisse wie beim Stilben erhält man von 4- Methoxystilben und 4- Methoxy-4'-nitrostilben (Tab. 8).

Tab. 8 Triplet- Triplet Absorption und Lebensdauer in EPA bei 77°K.

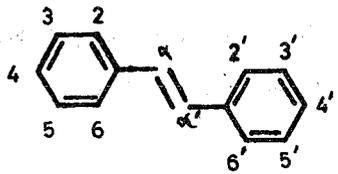
Nr.	Substanz	Absorptionsmaxima $\lambda_{\max}^a)$ (nm)	Lebensdauer $\tau$ (msec)
1	Stilben	<u>379</u> , 360, 343	22
2	4-Methoxystilben	<u>400</u> , 382.5, (365)	23.5
3	4-Methoxy-4'-nitro- stilben	<u>645</u> , 612, (540), (490), 450	15

a) Die maximale Absorption ist unterstrichen, schwache Absorptionsschultern sind in Klammern gesetzt.

5 Deuterierte Stilbene

Die Triplettlebensdauern und die Geschwindigkeitskonstanten der deuterierten Stilbene sind in Tab. 9 enthalten.

Tab. 9 Triplettlebensdauern und Geschwindigkeitskonstanten deuterierter Stilbene in EPA bei 77°K.

Nr.		$\tau$ (msec)	$k_N$ (sec <sup>-1</sup> )	
			experimentell	berechnet
1	Stilben	22	45.5	--
2	Stilben-2,2'-d <sub>2</sub>	22	45.5	43.9
3	Stilben-3,3'-d <sub>2</sub>	20	50.0	43.9
4	Stilben-4,4'-d <sub>2</sub>	22	45.5	43.9
5	Stilben-2,3,4,5,6-d <sub>5</sub>	24	41.7	41.5
6	Stilben-2,3,4,5,6, 2',3',4',5',6'-d <sub>10</sub>	26	38.5	37.5
7	Stilben- $\alpha$ -d <sub>1</sub>	31	32.3	32.2
8	Stilben-2,3,4,5,6, $\alpha$ -d <sub>6</sub>	41	24.4	28.2
9	Stilben- $\alpha$ , $\alpha'$ -d <sub>2</sub>	53	18.9	--
10	Stilben-d <sub>12</sub>	92	10.9	--

Die Triplettlebensdauer steigt beim Übergang vom Stilben (Nr. 1) auf das vollständig deuterierte Stilben (Nr. 10) von 22 msec auf 92 msec. Die Lebensdauer hängt von der Zahl und der Position der Deuteriumatome ab. Innerhalb des aromatischen Ringes gibt es keine Ungleichheit der substituierten Position der Deuteriumatome (Nr. 2,3,4) und sogar die Deuterierung aller zehn aromatischen Wasserstoffatome (Nr. 6) übt nur einen kleinen Einfluß auf die Triplettlebensdauer aus. Der Effekt eines einzigen olefinischen Deuteriums (Nr. 7) ist größer als der von zehn

aromatischen Deuteriumatomen (Nr. 6). Diese Unterschiede in der Zahl und der Position der Deuteriumatome sind die Grundlage zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten in der letzten Spalte der Tab. 6 (s. IV.2).

### 6 Naphthalin

Mit Hilfe der Blitzlichtspektroskopie wird beim Naphthalin in EPA bei  $77^{\circ}\text{K}$  eine Triplet-Triplett Absorption (Abb. 25) mit den Maxima bei 416, 393 und 373 nm beobachtet und eine Lebensdauer des Tripletzustandes von 2,6 sec gemessen.

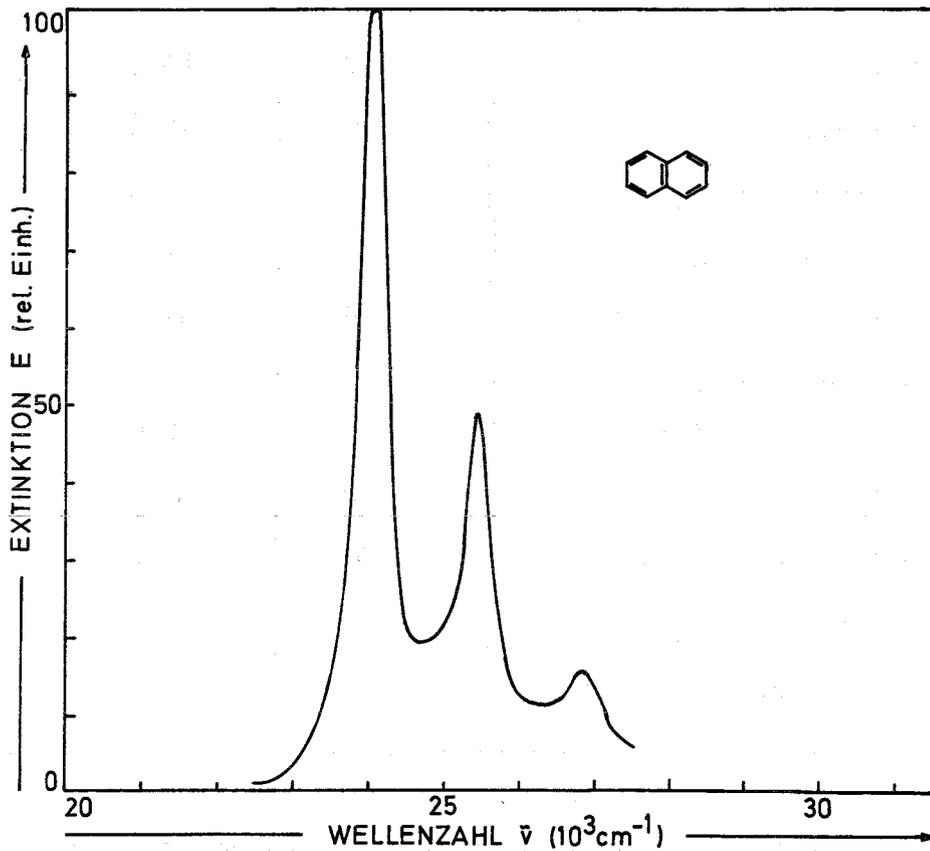


Abb. 25 Triplet-Triplett Absorptionsspektrum von Naphthalin in EPA bei  $77^{\circ}\text{K}$ .

Naphthalin fluoresziert und phosphoresziert bei tiefer Temperatur (Abb. 26). Aus dem Abklingen der Phosphoreszenz ergibt sich wie bei der Messung der Triplet-Triplett Absorption eine Lebensdauer des Tripletzustandes von 2,6 sec. Die mit beiden Methoden gemessene Lebensdauer ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur (8,46,48 - 50,75,76).

Aus den gemessenen Quantenausbeuten der Fluoreszenz  $\phi_F = 0,41$  und der Phosphoreszenz  $\phi_P = 0,04$  und dem Wert der Lebensdauer  $\tau = 2,6$  sec berechnen sich die Komponenten  $k_P$  und  $k_N$  der Geschwindigkeitskonstanten  $k_T$  unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der strahlungslose Übergang vom niedrigsten angeregten Singlettzustand zum Grundzustand zu vernachlässigen ist (III.2 und III.7), zu  $k_P = 0,026 \text{ sec}^{-1}$  und  $k_N = 0,359 \text{ sec}^{-1}$ . Der weitaus größte Teil der Desaktivierung des niedrigsten Triplettzustandes erfolgt strahlungslos in den Grundzustand. Dem Wert für  $k_P$  entspricht in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen (77,78) eine strahlende Lebensdauer der Phosphoreszenz von 38,5 sec.

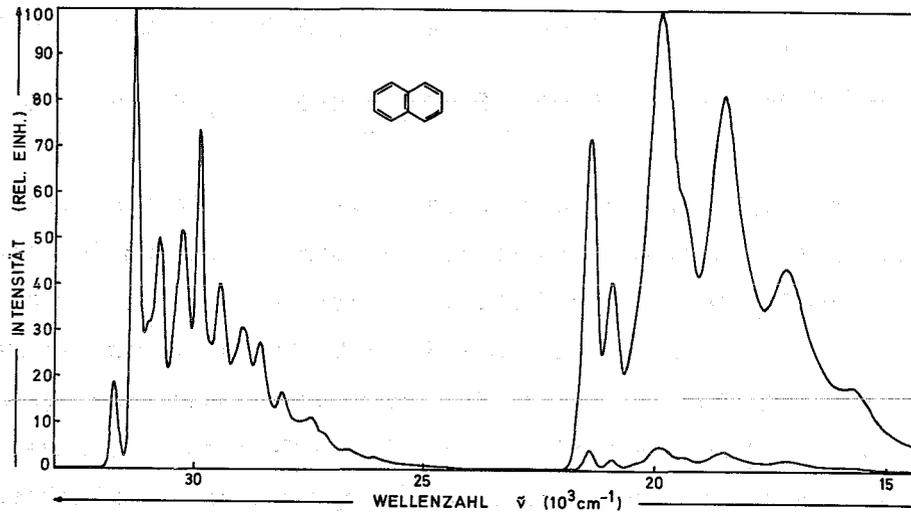
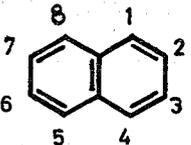


Abb. 26 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum von Naphthalin in EPA bei 77°K.

#### 7 Deuterierte Naphthaline

Die gemessenen Fluoreszenz-, Phosphoreszenzquantenausbeuten und die Geschwindigkeitskonstanten des Triplett- Singlett Übergangs sind in der Tab. 10 enthalten.

Tab. 10 Quantenausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten deuterierter Naphthaline in EPA bei 77°K.

Nr.		$\phi_F$	$\phi_P$	$k_T$ (sec <sup>-1</sup> )	$k_P$ (sec <sup>-1</sup> )	$k_N$ (sec <sup>-1</sup> )
1	Naphthalin	0.41	0,04	0.385	0.026	0.359
2	Naphthalin-1-d <sub>1</sub>	0.41	0.04	0.333	0.023	0.31
3	Naphthalin-2-d <sub>1</sub>	0.4	0.04	0.371	0.025	0.346
4	Naphthalin-1,2, 3,4,5,6,7-d <sub>7</sub>	0,41	0.145	0.0855	0.021	0.0645
5	Naphthalin-d <sub>8</sub>	0.43	0.23	0.046	0.019	0.027

Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind bei allen deuterierten Verbindungen gleich groß. Diese Tatsache läßt wieder den Schluß zu, daß der strahlungslose  $S_1 \rightarrow S_0$  Übergang im Naphthalin nicht existiert, der strahlungslose  $S_1 \rightarrow T_1$  und der strahlende  $S_1 \rightarrow S_0$  Übergang von der Deuterierung unabhängig sind (s. IV.1). Die Phosphoreszenzquantenausbeuten nehmen mit dem Grad der Deuterierung zu. Diese Tatsache hat ihre Ursache nicht in einer Erhöhung der strahlenden Übergangswahrscheinlichkeit des  $T_1 \rightarrow S_0$  Übergangs, denn  $k_P$  bleibt konstant, sondern in einer Abnahme der strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeit. Die Änderung der strahlungslosen Geschwindigkeitskonstanten  $k_N$  hängt nicht nur von der Zahl der Deuteriumatome, sondern auch von ihren Positionen im Molekül ab. Der Effekt der Deuterierung in 1- Stellung ist größer als der in 2- Stellung.

### 8 Substituierte Naphthaline

In der Tab. 11 sind die Triplettlebensdauern  $\tau$  und die Triplettenergien  $E_T$  einiger substituierter Naphthaline gegeben.

Tab. 11 Triplettelebensdauern und Triplettenenergien substituierter Naphthaline in EPA bei 77°K.

Nr.	Substanz	$\tau$ (sec)	$E_T$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )
1	Naphthalin	2.6	21.4
2	1-Chlornaphthalin	0.35	20.7 <sup>a)</sup>
3	2-Chlornaphthalin	0.4	21.0 <sup>a)</sup>
4	1-Methylnaphthalin	2.5	21.2 <sup>a)</sup>
5	2-Methylnaphthalin	2.15	20.8 <sup>a)</sup>
6	1-Dimethylaminonaphthalin	0.8	20.3
7	2-Dimethylaminonaphthalin	1.9	20.3 <sup>b)</sup>
8	1-Methoxynaphthalin	1.9	20.9
9	2-Methoxynaphthalin	2.4	21.65
10	1-Carboäthoxynaphthalin	1.45	20.15
11	2-Carboäthoxynaphthalin	2.4	20.7
12	1-Cyanonaphthalin	1.5	20.1
13	2-Cyanonaphthalin	2.45	20.7
14	1-Phenylnaphthalin	1.7	19.4
15	2-Phenylnaphthalin	2.7	20.25
16	Benzanthren	0.4	18.15

a) Literaturwert: Ref. (6).

b) Literaturwert: Ref. (79).

Bei den monosubstituierten Verbindungen wird durch die Substituenten wie Cl, CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und CN (Nr. 2 - 13) die Triplettelebensdauer von Naphthalin (Nr. 1) verkürzt. Ganz erheblich ist die Änderung der Lebensdauer bei den Halogenverbindungen (Nr. 2 und 3). Bei der Substitution in 1- Stellung ist die Abklingzeit - mit Ausnahme der Methylnaphthaline (Nr. 4 und 5) - stets kleiner als in 2- Stellung. Dies gilt auch für die Phenylnaphthaline (Nr. 14 und 15) und die disubstituierten Naphthaline der Tab. 12.

Verbunden mit der Abnahme der Lebensdauer ist fast immer eine Abnahme der Triplettenergie. Von den Verbindungen, die sich nur durch die Stellung des Substituenten unterscheiden, besitzen - wieder mit Ausnahme der Methylnaphthaline - die in 1- Stellung substituierten Naphthaline die kleinere Energie.

Tab. 12 Triplettlebensdauern disubstituierter Naphthaline in EPA bei 77°K.

Nr.	Substanz	$\tau$ (sec)
1	1.4-Dimethoxynaphthalin	1.0
2	2.6-Dimethoxynaphthalin	2.3
3	1.4-Dicyanonaphthalin	0.8
4	2.6-Dicyanonaphthalin	2.2
5	1-Cyano-4-methoxynaphthalin	2.2
6	2-Cyano-6-methoxynaphthalin	3.0
7	1-Cyano-4-dimethylaminonaphthalin	0.75

Einige monosubstituierte Naphthaline mit polaren Substituenten werden im folgenden mit Hilfe der Phosphoreszenzspektroskopie näher untersucht. Die Abb. 27-30 zeigen die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Methoxy- und Cyanonaphthalin. Die Ergebnisse sind in der Tab. 13 enthalten. Dabei wird auch bei diesen Verbindungen wie beim Naphthalin vorausgesetzt, daß die strahlungslose Umwandlung des Singlettzustandes  $S_1$  nach  $S_0$  nicht stattfindet.

Tab. 13 Quantenausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten  
monosubstituierter Naphthaline in EPA bei 77°K.

Nr.	Substanz	$\phi_F$	$\phi_P$	$k_T$ (sec <sup>-1</sup> )	$k_P$ (sec <sup>-1</sup> )	$k_N$ (sec <sup>-1</sup> )
1	Naphthalin	0.41	0.04	0.385	0.026	0.359
2	1-Dimethylamino- naphthalin	0.73	0.04	1.250	0.185	1.065
3	1-Methoxynaphthalin	0.50	0.04	0.527	0.042	0.485
4	2-Methoxynaphthalin	0.41	0.06	0.417	0.042	0.375
5	1-Carboäthoxy- naphthalin	0.07	0.08	0.690	0.059	0.631
6	2-Carboäthoxy- naphthalin	0.51	0.03	0.417	0.026	0.391
7	1-Cyanonaphthalin	0.40	0.035	0.667	0.039	0.628
8	2-Cyanonaphthalin	0.53	0.02	0.408	0.017	0.391

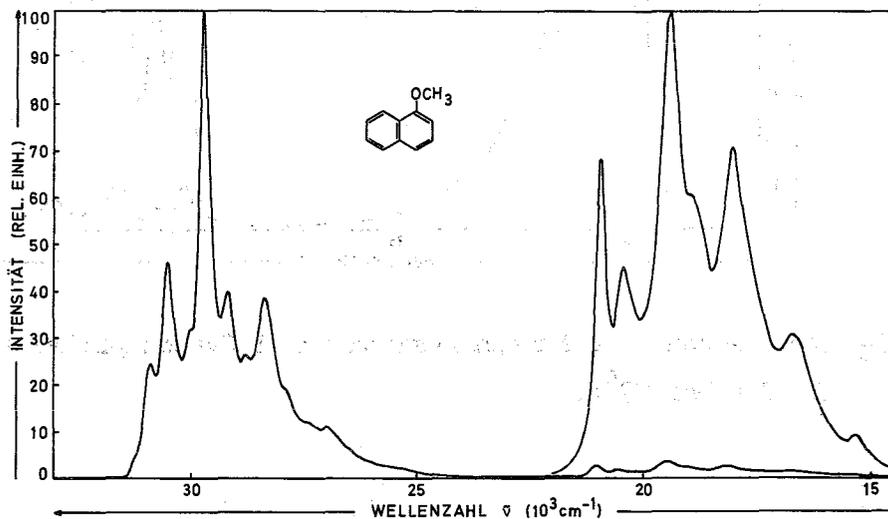


Abb. 27 Fluoreszenz und Phosphoreszenz von 1-Methoxynaphthalin  
in EPA bei 77°K.

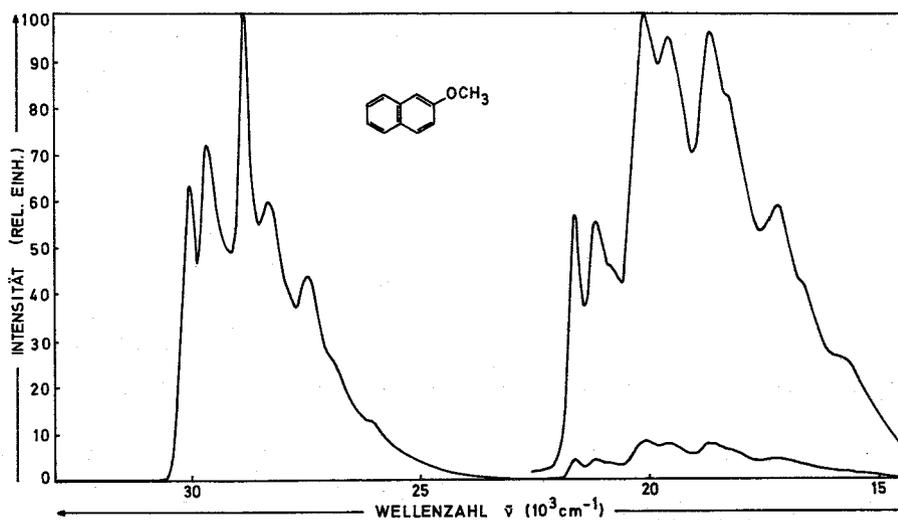


Abb. 28 Fluoreszenz und Phosphoreszenz von 2-Methoxynaphthalin in EPA bei  $77^\circ \text{K}$ .

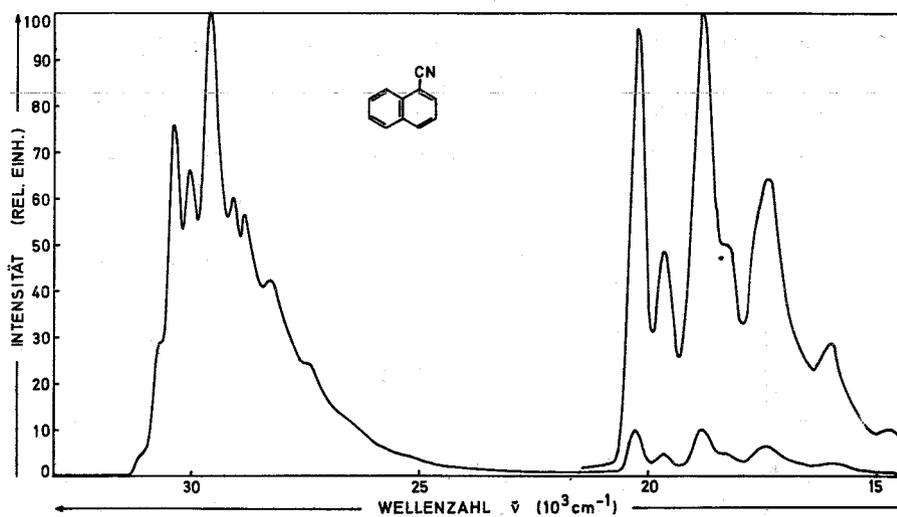


Abb. 29 Fluoreszenz und Phosphoreszenz von 1-Cyanonaphthalin in EPA bei  $77^\circ \text{K}$ .

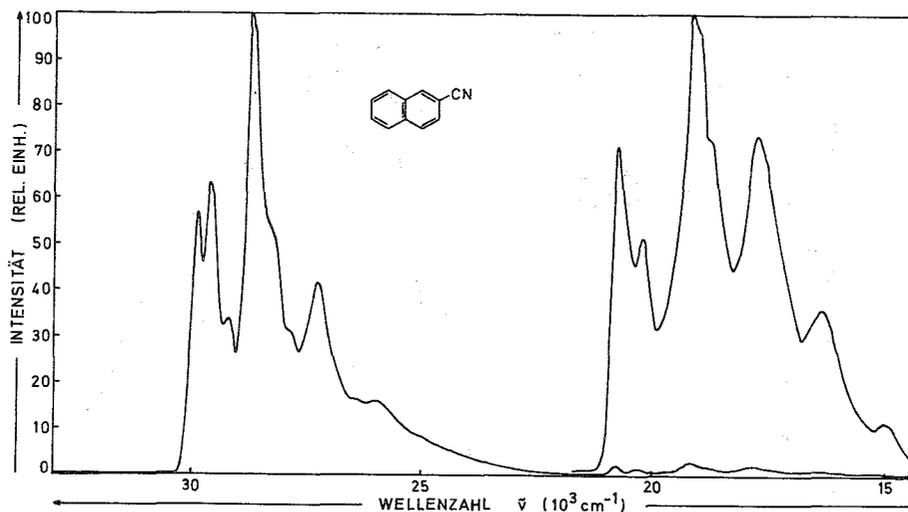


Abb. 30 Fluoreszenz und Phosphoreszenz von 2-Cyanonaphthalin in EPA bei 77°K.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten dieser Verbindungen schwanken sehr stark, während die Phosphoreszenzquantenausbeuten nahezu konstant bleiben und nur geringe Werte erreichen. Die strahlungslose Energieabgabe des Triplettzustandes dominiert in allen diesen Molekülen. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_N$  ändert sich bei den Naphthalinderivaten mit Substituenten in 2-Stellung im Vergleich zu Naphthalin nicht, während sie bei den in 1-Stellung substituierten Verbindungen ansteigt. Unterschiede zwischen den in 1- und 2-Stellung substituierten Naphthalinderivaten zeigen auch die Triplett-Triplett Absorptionsspektren (Abb. 31, 32). So entsprechen die Absorptionsspektren der in 2-Stellung substituierten Verbindungen im wesentlichen dem des Naphthalins (Abb. 25), die der Verbindungen mit den Substituenten in 1-Stellung erstrecken sich dagegen über größere Wellenlängenbereiche und besitzen die größere Zahl von Absorptionsbanden. So hat das Absorptionsspektrum von 2-Cyanonaphthalin (Abb. 32) drei Maxima wie das des Naphthalins (Abb. 25), dagegen kommen beim 1-Cyanonaphthalin (Abb. 32) deutlich sechs Banden zum Vorschein.

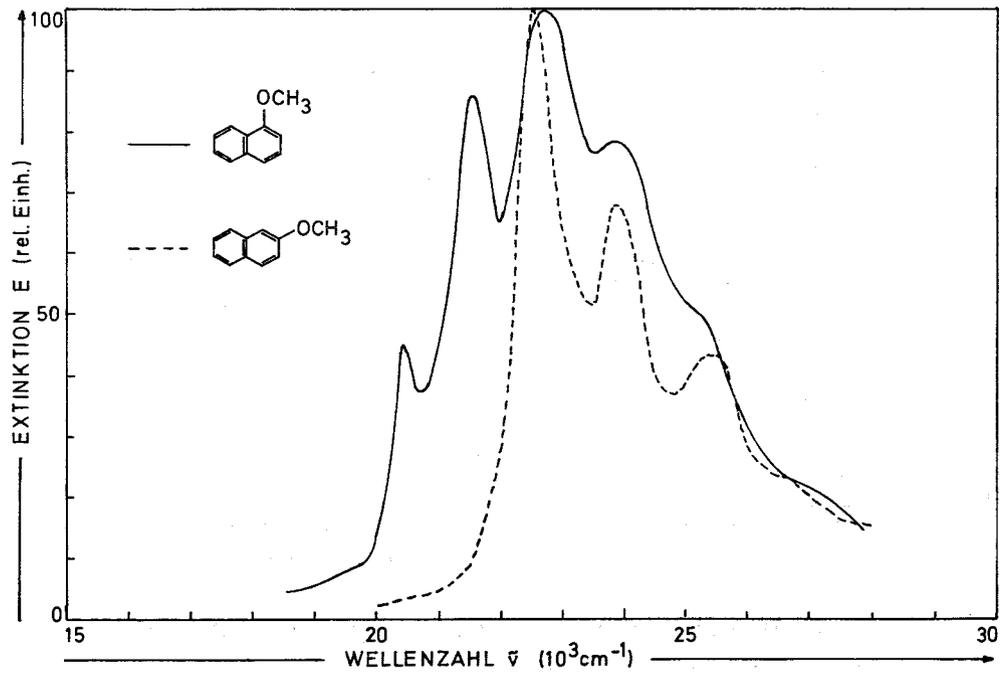


Abb. 31 Triplet- Triplet Absorptionsspektren von 1- und 2-Methoxy-naphthalin in EPA bei 77°K.

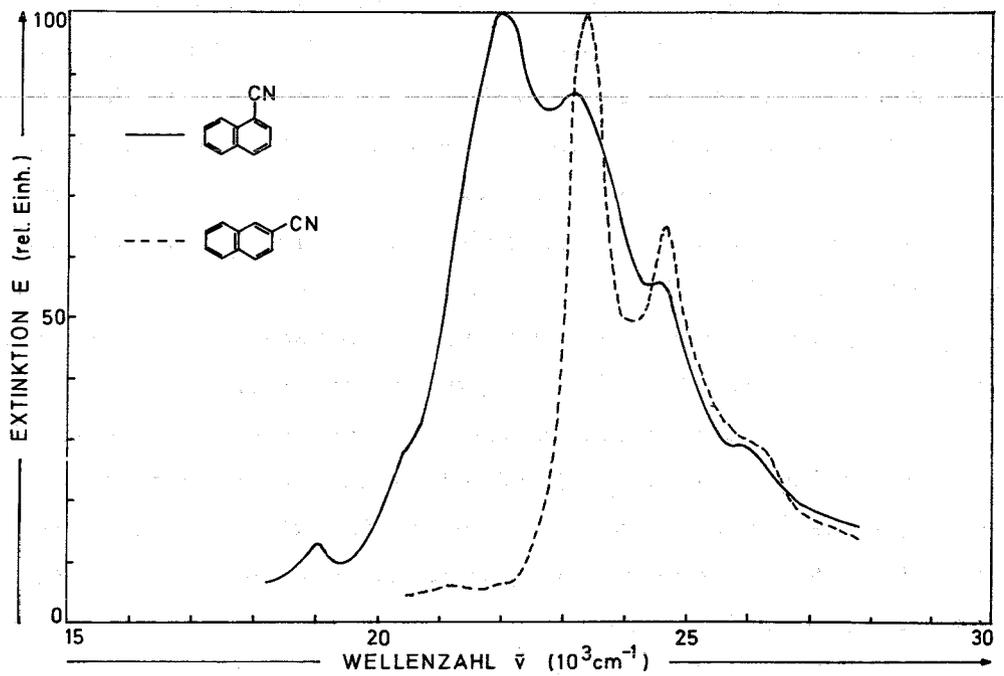


Abb. 32 Triplet- Triplet Absorptionsspektren von 1- und 2-Cyano-naphthalin in EPA bei 77°K.

Schon früher wurde in Lösung bei Zimmertemperatur gefunden, daß gerade solche Substituenten, die in 1- Stellung zum aromatischen Ring des Naphthalinmoleküls stehen, einen großen Einfluß auf die Struktur und die energetische Lage der Triplet- Triplet Absorption bewirken (26). Es konnte auch gezeigt werden, daß die drei Absorptionsmaxima des Naphthalins Schwingungsbanden eines elektronischen Übergangs sind (26).

Nach theoretischen Berechnungen (80), die sich auf Naphthalin, 1-Naphthol und 2-Naphthol beziehen und mit den Triplet- Triplet Absorptionsspektren von Naphthalin, 1-Methoxynaphthalin und 2-Methoxynaphthalin verglichen werden (Abb. 33), ist es offensichtlich, daß in den Spektren von 1- und 2-Naphthol zwei neue Elektronenübergänge enthalten sind, die verbotenen Übergängen im Naphthalin entsprechen. Die Intensitäten der neuen Übergänge im 2-Naphthol sind gering, wahrscheinlich zu gering, um sie experimentell nachweisen zu können. Beim 1-Naphthol dagegen besitzt einer der neuen Übergänge eine große Intensität und sollte daher im experimentellen Spektrum erscheinen und dessen Charakter ändern, d.h. das Triplet- Triplet- Absorptionsspektrum sollte durch das Auftreten des neuen Übergangs und dessen Schwingungsbanden verbreitert werden. Gerade das ist der Fall beim 1-Methoxynaphthalin (Abb. 31) und beim 1-Cyanonaphthalin (Abb. 32).

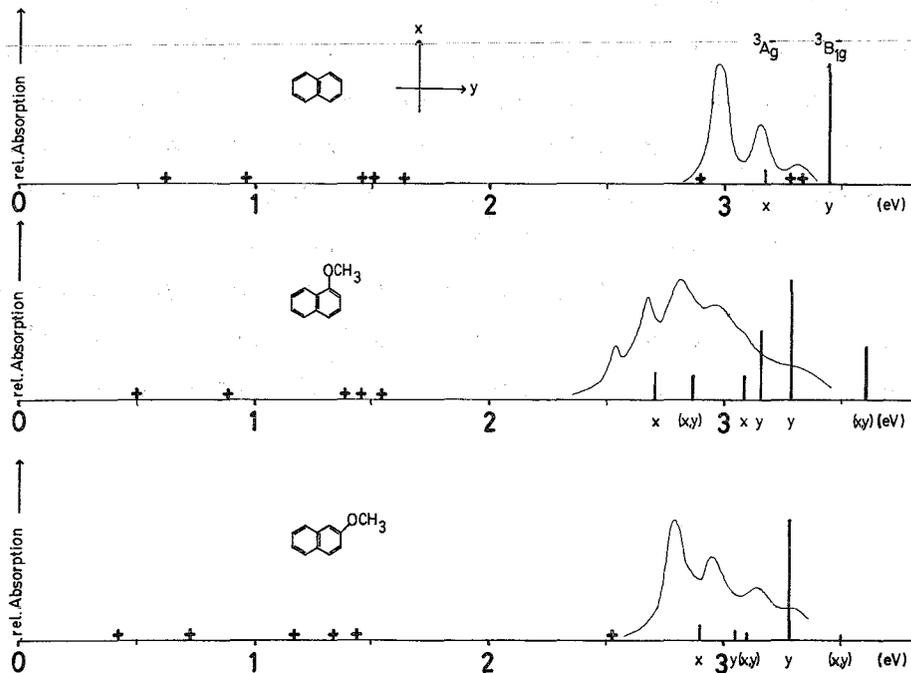


Abb. 33 Berechnete und experimentelle Triplet- Triplet Absorption.

#### IV DISKUSSION

##### 1 Strahlungslose Triplet- Singlett Übergänge aromatischer Kohlenwasserstoffe

Ein strahlungsloser Übergang ist ein Prozeß, bei dem elektronische Energie irreversibel in Schwingungsenergie umgewandelt wird, mit anderen Worten, Licht wird in Wärme umgewandelt (s. I.4). Nach den Theorien von Robinson und Frosch (15 - 17) und Siebrand (18 - 23) finden strahlungslose Übergänge zwischen energetisch nahezu entarteten Zuständen des Systems statt. Im Falle des Triplet- Singlett Übergangs ist der Ausgangszustand der Schwingungsgrundzustand des niedrigsten Tripletzustandes. Der Endzustand setzt sich aus dem Elektronengrundzustand, den Schwingungsenergien des Moleküls und den Schwingungsenergien des Lösungsmittelmoleküls zusammen. Die addierten Energien aller möglichen Schwingungen bilden ein breites Band von Zuständen, die mit dem Ausgangszustand gekoppelt sind. Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt von der Größe der elektronischen Übergangsmatrixelemente und der Franck- Condon Faktoren ab, letztere stellen die Überlappungsintegrale der Gesamtschwingungen des Endzustandes mit dem Nullterm des Ausgangszustandes dar.

Mit den Ergebnissen der Tab. 6 läßt sich zeigen, daß bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen der strahlungslose Triplet- Singlett Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  die Phosphoreszenzemission überwiegt. Dabei wird gefunden, daß die Geschwindigkeitskonstante  $k_N$  des strahlungslosen Übergangs mit wachsender Tripletenergie  $E_T$  rasch abnimmt (Abb. 34). Die Logarithmen der  $k_N$ - Werte zeigen einen linearen Zusammenhang mit der Energie  $E_T$ . Das gilt auch noch nach der Deuterierung der Moleküle, allerdings nimmt danach die Geschwindigkeitskonstante  $k_N$  bei konstanter Tripletenergie  $E_T$  rasch ab. Diese Abnahme macht sich umso stärker bemerkbar, je größer die Tripletenergie ist.

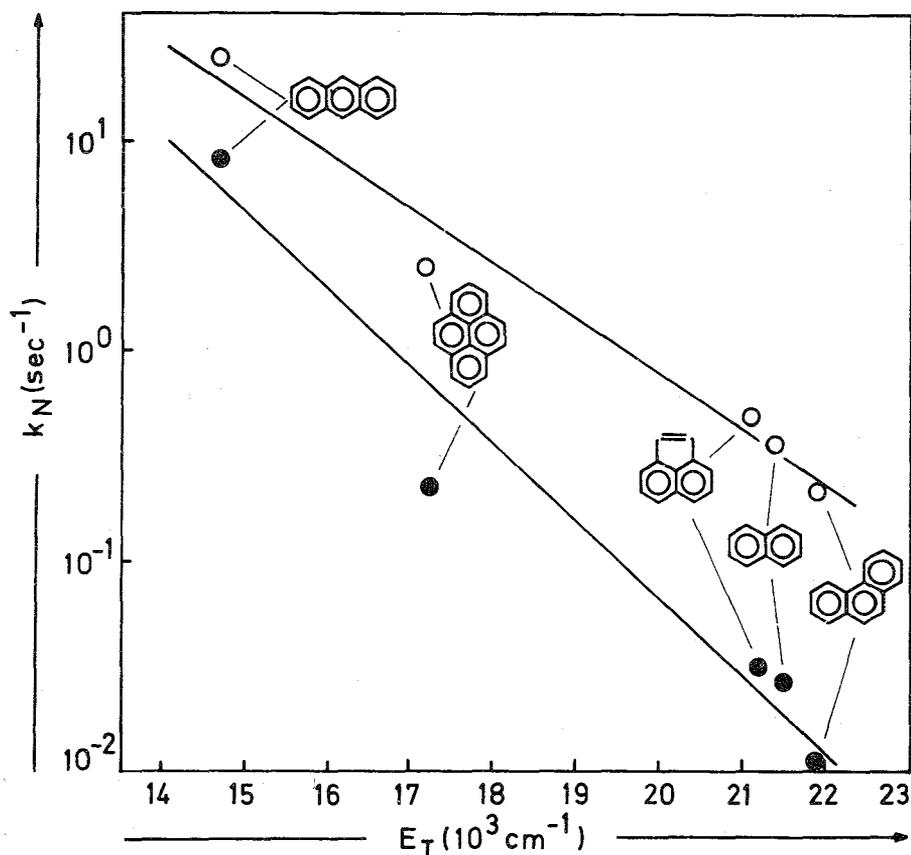


Abb. 34 Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten  $k_N$  und der Triplettenergie  $E_T$  bei aromatischen Kohlenwasserstoffen.

offene Kreise:  $C H_{m n}$ , geschlossene Kreise:  $C D_{m n}$ .

Nach der Theorie können alle diese Beobachtungen auf der Grundlage des Franck- Condon Prinzips erklärt werden. Es sagt aus, daß die Aufteilung eines elektronischen Energiequants in kleinere Schwingungsquanten von Schwingungsüberlappungsintegralen (Franck- Condon Faktoren) bestimmt wird. Die Umwandlung von Elektronen- in Schwingungsenergie verläuft umso langsamer, je größer die Zahl der dabei anzuregenden Schwingungsquanten ist. Die Franck- Condon Faktoren nehmen dabei exponentiell mit der Zahl der Schwingungsquanten ab (20), was qualitativ die logarithmische Abhängigkeit der Größe  $k_N$  von  $E_T$  erklärt.

Nach Siebrand (21 - 23) sind vorwiegend hochfrequente C-H- Streckerschwingungen an der strahlungslosen Desaktivierung beteiligt, da sie die energiereichsten Quanten besitzen und nur wenige davon bei der Energieumwandlung anzuregen sind. Bei der Deuterierung verringert sich wegen der größeren Masse des Deuteriumatoms die Schwingungsfrequenz. Damit wird

die Zahl der Schwingungsquanten, die zur energetischen Entartung mit dem energetisch unveränderten Triplettzustand führen, beträchtlich erhöht, was den Deuteriumeffekt auf  $k_N$  erklärt.

Bei kleineren Triplettenergien spielen die hochfrequenten C-H- Streck-schwingungen nicht mehr diese entscheidende Rolle, andere Schwingungen kleinerer Frequenzen, z.B. C=C- Schwingungen, treten in den Vordergrund, da jetzt auch von ihnen nur wenige Quanten beim Übergang anzuregen sind. Mit der Zunahme dieses Einflusses kann die geringe Änderung der  $k_N$ - Werte nach der Deuterierung bei kleinen Energien gedeutet werden.

Die Beteiligung der hochfrequenten C-H- Schwingungen am strahlungslosen Übergang erklärt auch die in verschiedenen Abschnitten dieser Arbeit (III.2, III.6, III.7) gemachte Annahme des Nichtauftretens des strahlungslosen Übergangs  $S_1 \rightarrow S_0$ . Wegen der großen Energiedifferenz  $S_1 - S_0$  sollte gerade dieser Übergang einem Deuteriumeffekt unterliegen, wenn die C-H-Schwingungen die Energie aufnehmen. Die Fluoreszenzquantenausbeute müßte nach der Deuterierung der Moleküle höhere Werte annehmen, so wie das bei der Phosphoreszenzquantenausbeute der Fall ist. Da sich die Fluoreszenzquantenausbeute (Tab. 6) jedoch nicht ändert, ist der strahlungslose Übergang  $S_1 \rightarrow S_0$

bei den untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen überhaupt nicht vorhanden. Der zweifellos vorhandene strahlungslose Übergang  $S_1 \rightarrow T_1$  unterliegt nicht dem Deuteriumeffekt, weil die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen zu gering ist, vor allem wenn zwischen  $S_1$  und  $T_1$  noch weitere Triplettzustände wie z.B.  $T_2$  liegen, also wieder vorwiegend niederfrequente Schwingungen für die Energieaufnahme in Frage kommen.

Nach Siebrand (18 - 23) sollten alle C-H- Bindungen in aromatischen Molekülen gleichwertig am strahlungslosen Übergang beteiligt sein, d.h. der Beitrag der einzelnen C-H- Bindungen sollte im wesentlichen von der Struktur der Moleküle unabhängig sein. Beim strahlungslosen Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  wird die Geschwindigkeitskonstante  $k_N$  nur von dem C/H- Verhältnis der Moleküle bestimmt, und zwar so, daß bei gegebener Energie  $E_T$  zu einem großen C/H- Verhältnis ein kleiner  $k_N$ - Wert gehört. Vergleicht man jedoch die Diphenylpolyene (III.3) mit den reinen Aromaten (III.2), so zeigt sich, daß die Polyene bei gleichen Energien  $E_T$  größere Geschwindigkeitskonstanten  $k_N$  besitzen als die Aromaten, d.h. der Triplettzustand der Diphenylpolyene wird schneller desaktiviert als es nach dem für Aromaten geltenden  $\log k_N/E_T$ - Zusammenhang zu erwarten ist (Abb. 35).

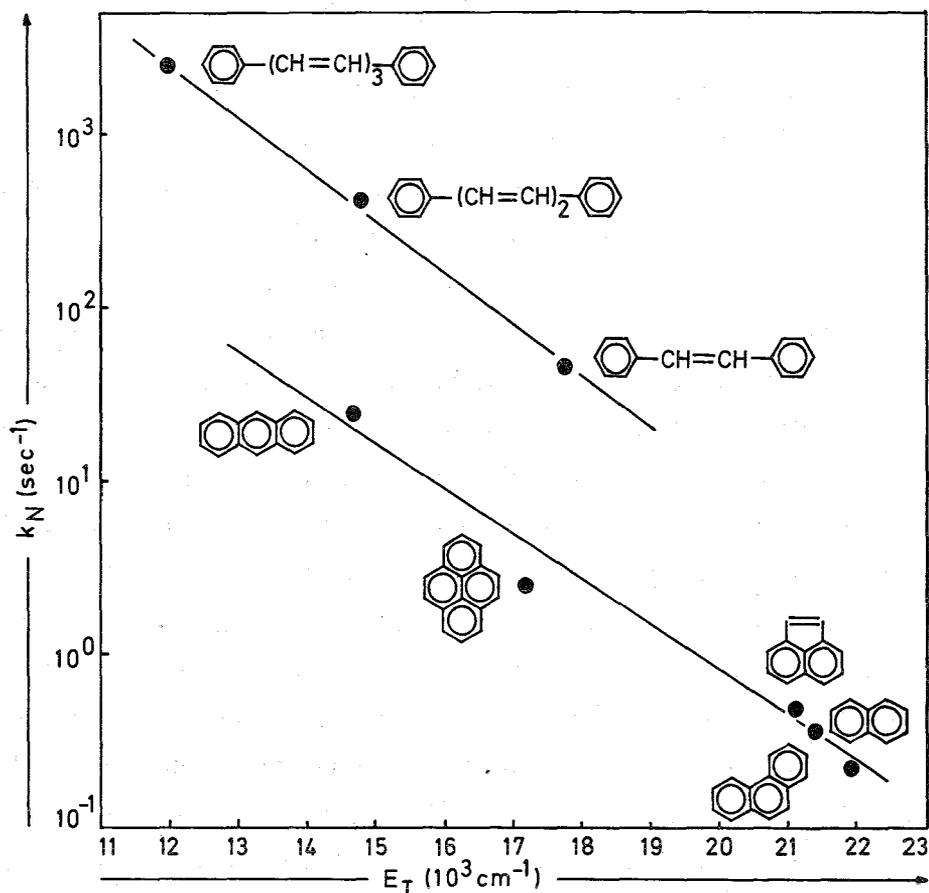


Abb. 35 Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten  $k_N$  und der Triplettenergie  $E_T$  bei reinen Aromaten und Diphenylpolyenen.

Zur Erklärung kann angenommen werden, daß in den Diphenylpolyenen C-H-Bindungen vorkommen, die einen größeren Beitrag zur strahlungslosen Desaktivierung des Triplettzustandes leisten als aromatische C-H-Bindungen. Aufgrund der Struktur kann es sich hier nur um die olefinischen C-H-Bindungen handeln.

Um diese Annahme zu prüfen, wird die Natur des strahlungslosen Triplett-Singlett Übergangs beim Stilben näher untersucht.

## 2 Strahlungsloser Triplet- Singlett Übergang beim Stilben

Beim Stilben ist das Verständnis der strahlungslosen Desaktivierung des Tripletzustandes in photochemischer Sicht von besonderer Bedeutung. So wird die Beteiligung des Tripletzustandes an der direkten und sensibilisierten Photoisomerisierung häufig postuliert<sup>+</sup> (81 - 92), der direkte Nachweis seiner Existenz und die Untersuchung seiner Kinetik mißlingen jedoch bisher. Lewis und Kasha (1944) berichteten zwar von einer Emission des cis- Stilbens, die sie als Phosphoreszenz identifizierten (6), doch Kasha und McGlynn (1956) konnten zeigen, daß die gemessene Emission mit dem Phosphoreszenzspektrum von Phenanthren, das photochemisch gebildet wird, übereinstimmt (96). Dagegen fand Evans (1957) bei beiden Isomeren, beim cis- und trans- Stilben, mit Hilfe der Sauerstoffdruckmethode (s. I.3) eine Singlett- Triplet Absorption (74). Beim trans- Stilben bestimmten Dyck und McClure (1962) diesen Übergang mittels des heavy-atom Effektes (82). Schulte-Frohlinde, Güsten und Blume (1962) berichteten, daß eine Phosphoreszenz weder beim cis- noch beim trans- Stilben nachzuweisen sei (83). Ebenso schlugen Versuche von Porter, eine Triplet- Triplet Absorption zu finden, fehl (97). Stegemeyer und Perkampus (1963) beobachteten beim cis- Stilben wieder eine Lumineszenz (98), die von Malkin und Fischer (1964) bestätigt (86), und als Phosphoreszenz gedeutet wurde. Aurich, Hauser, Lippert und Stegemeyer (1964) konnten diese Deutung nicht aufrecht erhalten, sie betrachteten die Lumineszenz als eine Fluoreszenzemission (99). Lamola, Hammond und Mallory (1965) bestätigten schließlich diese Annahme (100). Herkstroeter und Hammond (1966) konnten beim Stilben wieder keine Triplet- Triplet Absorption finden (88).

Beim Stilben ist es auch mit der beschriebenen empfindlichen Apparatur nicht möglich, eine Phosphoreszenz zu sehen (III. 4). Es muß angenommen werden, daß die strahlende Lebensdauer um Größenordnungen länger ist als die strahlungslose Lebensdauer. Der Nachweis des Tripletzustandes gelingt nur über die Beobachtung seiner Absorption (III.4). Die Triplet- Triplet Absorption ist nur bei Verwendung einer festen Lösung zu messen, weil dann die Triplet-

<sup>+</sup>Nach einer anderen Auffassung soll die direkte Photoisomerisierung des Stilbens über den ersten angeregten Singlettzustand ablaufen (93 - 95).

Lebensdauer bis zu dem Punkt anwächst, bei dem sie mit der Blitzlichtmethode erfaßt werden kann. Wenn das Lösungsmittel flüssig wird, ist die Absorption nicht mehr zu sehen.

Die Tatsache, daß die Absorption nur bei der trans- Form und nicht bei der cis- Form des Stilbens beobachtet wird (III.4), läßt den Schluß zu, daß die Absorption nicht durch die photochemische Bildung von 4a,4b-Dihydrophenanthren (99, 100) verursacht wird. Daher muß es sich bei dem gefundenen Zustand um den lange gesuchten Triplettzustand des trans-Stilbens handeln. In Übereinstimmung mit dieser Deutung sind die ganz ähnlichen Absorptionsspektren substituierter (Tab. 8) und deuterierter Stilbene und die geringe Abhängigkeit der Lebensdauer von der polaren Substitution (Tab. 8), die auch beim Naphthalin (Tab. 11) gefunden wird. Eine starke Unterstützung der Identifikation des Triplettzustandes beim Stilben wird durch den Deuteriumeffekt, d.h. die Verlängerung der Lebensdauer durch die Deuterierung des Moleküls, gegeben (Tab. 9).

Da beim Stilben ausschließlich der strahlungslose Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  auftritt, kann dieser Übergang mit Hilfe der partiellen Deuterierung des Moleküls weiter untersucht werden, ohne Berücksichtigung eines parallel verlaufenden strahlenden Übergangs. Es gilt die Frage zu beantworten, ob es im Stilben C-H-Bindungen, und damit verbunden C-H-Schwingungen gibt, die für die im Gegensatz zu den reinen Aromaten extrem schnelle Desaktivierung des Triplettzustandes verantwortlich sind.

Das Ergebnis der Messungen (Tab. 9) zeigt, daß der strahlungslose Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  beim Stilben nicht nur von der Zahl der Wasserstoffatome, sondern auch von ihren Positionen im Molekül abhängt. Die Deuterierung an einem olefinischen Kohlenstoffatom, also an der C=C-Doppelbindung, hat einen etwa 16 mal größeren Einfluß auf die strahlungslose Umwandlung des Triplettzustandes als die an einem aromatischen Kohlenstoffatom an einem der beiden Ringe. Dies folgt aus einem einfachen Ansatz für die Geschwindigkeitskonstante  $k_N$ , wobei die Voraussetzung gemacht wird, daß jeder einzelnen C-H- bzw. C-D-Bindung eine partielle Geschwindigkeitskonstante zugeordnet werden kann. Ein Unterschied zwischen den einzelnen Positionen am aromatischen Ring wird nicht berücksichtigt, weil hier kein Effekt gefunden wird (Tab. 9, Nr. 2, 3 und 4).

$$37) \quad k_N = N_{ar} k_{ar}^H + (10 - N_{ar}) k_{ar}^D + N_{ol} k_{ol}^H + (2 - N_{ol}) k_{ol}^D + k_r$$

$N_{ar}$  und  $N_{ol}$  bedeuten die Zahl der Wasserstoffatome am aromatischen Ring bzw.

an der olefinischen Brücke. Zu den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ar}^H$  und  $k_{ar}^D$  tragen die aromatischen C-H- bzw. C-D- Bindungen, zu  $k_{ol}^H$  und  $k_{ol}^D$  tragen die olefinischen C-H- bzw. C-D- Bindungen bei, während  $k_r$  den Beitrag aller restlichen Bindungen beschreibt. Zusammenfassend ergibt sich aus Gl. 37:

$$38) \quad k_N = N_{ar} \Delta k_{ar} + N_{ol} \Delta k_{ol} + k_0.$$

Hier stellen  $\Delta k_{ar}$  und  $\Delta k_{ol}$  die Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten dar, wenn ein H- atom durch ein D- atom in einer aromatischen oder einer olefinischen Position ersetzt wird.  $k_0$  ist die Geschwindigkeitskonstante des vollständig deuterierten Moleküls, denn es ist:

$$39) \quad k_0 = 10k_{ar}^D + 2k_{ol}^D + k_r.$$

Die Gleichung 38) enthält noch zwei unbekannte Größen, nämlich  $\Delta k_{ar}$  und  $\Delta k_{ol}$ . Sie können durch Einsetzen der experimentellen  $k_N$ - Werte für Stilben (Tab. 9, Nr. 1) und Stilben  $\alpha, \alpha'$ -d<sub>2</sub> (Tab. 9, Nr. 9) in Gl. 38 bestimmt werden. Die Lösung der beiden linearen Gleichungen führt zu den Werten  $\Delta k_{ar} = 0,8 \text{ sec}^{-1}$  und  $\Delta k_{ol} = 13,3 \text{ sec}^{-1}$  und zu dem Verhältnis  $\Delta k_{ar} / \Delta k_{ol} = 16,6$ .

Mit den Werten von  $k_0$ ,  $\Delta k_{ar}$  und  $\Delta k_{ol}$  können die Geschwindigkeitskonstanten  $k_N$  für die anderen Stilbene berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen werden (Tab. 9). Diese einfache Interpretation der Daten wird in Abb. 36 gezeigt, wo die berechneten Geschwindigkeitskonstanten gegen die gemessenen aufgetragen sind. In Anbetracht der bei der Herleitung der Gl. 38 gemachten Vereinfachungen ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen  $k_N$  aus der Rechnung und  $k_N$  aus dem Experiment.

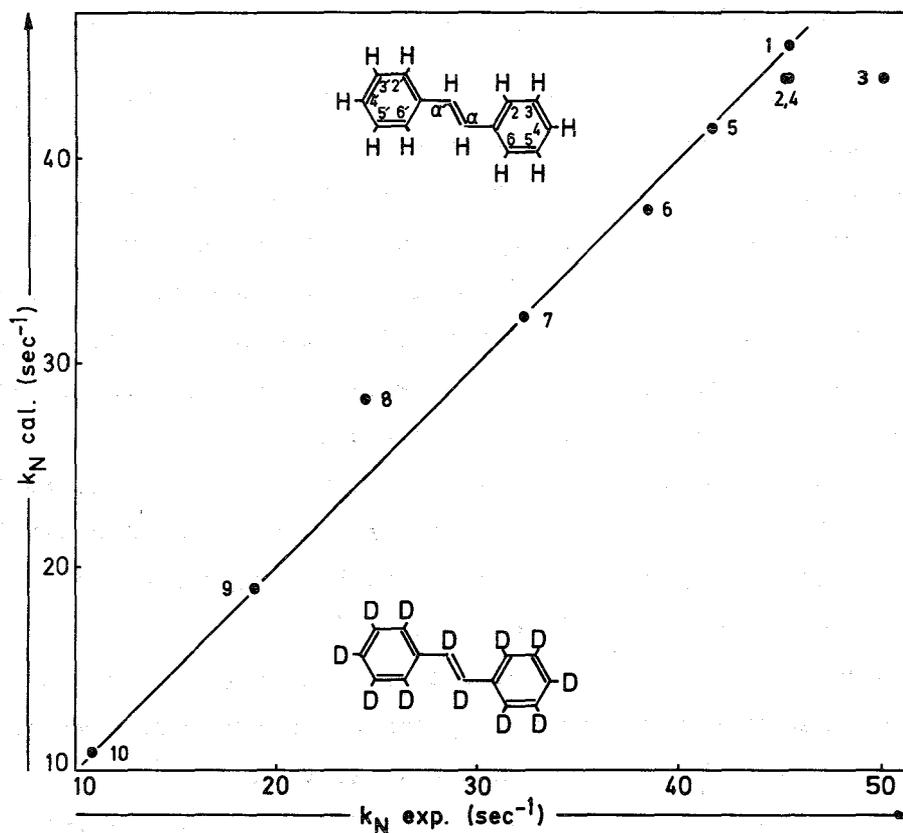


Abb. 36 Geschwindigkeitskonstante  $k_N$ , berechnet und experimentell gemessen.

- 1 Stilben, 2 Stilben-2,2'-d<sub>2</sub>, 3 Stilben-3,3'-d<sub>2</sub>, 4 Stilben-4,4'-d<sub>2</sub>, 5 Stilben-2,3,4,5,6-d<sub>5</sub>, 6 Stilben-2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'-d<sub>10</sub>, 7 Stilben- $\alpha$ -d<sub>1</sub>, 8 Stilben-2,3,4,5,6, $\alpha$ -d<sub>6</sub>, 9 Stilben- $\alpha,\alpha'$ -d<sub>2</sub>, 10 Stilben-d<sub>12</sub>.

Die verschiedene Wirksamkeit der 4- und  $\alpha$ - Position im Stilben haben Fischer et al. zur Deutung der Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute der cis- trans Umlagerung von Fluorstilbenen vorgeschlagen (91). Eine unterschiedliche Wirksamkeit der Wasserstoffatome beim  $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang im 2-Naphthaldehyd wurde von Yang et al. gefunden (101). Die Deuterierung der Aldehydgruppe ist danach um den Faktor 35 wirksamer als die Deuterierung am aromatischen System.

### 3 Strahlungsloser Triplet- Singlett Übergang beim Naphthalin

Auch bei rein aromatischen Kohlenwasserstoffen gibt es Anzeichen, daß der strahlungslose Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  nicht nur von der Zahl der Wasserstoffatome, sondern auch von ihren Stellungen im Molekül abhängt (24,25,76,101-114). So zeigen Messungen an partiell deuterierten Benzolen, daß die Triplettlebensdauer mit der Zahl der Deuteriumatome anwächst, doch ist die Zunahme der Lebensdauer nicht konstant (105). Andere Arbeiten ergaben die Abhängigkeit der Lebensdauer von der relativen Position der Substitution wie auch von der Zahl der Deuteriumatome (111).

Beim Naphthalin gibt es widersprüchliche Aussagen. Lin und Behrson fanden, daß die Triplettlebensdauer des Naphthalins von der Position der Deuteriumsubstitution unabhängig ist (24). Watts und Strickler stellten dagegen eine Ungleichheit der 1- und 2- Position fest (25).

In dieser Arbeit erfolgt nun zum ersten Mal über die Messung der Quantenausbeuten die Bestimmung der strahlungslosen Desaktivierung allein und ihre Abhängigkeit von der Position der Deuteriumsubstitution.

Die Ergebnisse bestätigen die Verschiedenheit der 1- und 2- Position des Naphthalins (Tab. 10). Wie beim Stilben kann man einen Ansatz für die Geschwindigkeitskonstante  $k_N$  machen:

$$40) \quad k_N = N_1 \Delta k_1 + N_2 \Delta k_2 + k_0$$

$N_1$  und  $N_2$  bedeuten die Zahl der Wasserstoffatome in 1- bzw. 2- Stellung,  $\Delta k_1$  und  $\Delta k_2$  repräsentieren die Änderung der strahlungslosen Geschwindigkeitskonstanten, wenn ein H- atom durch ein D- atom ersetzt wird,  $k_0$  ist die Geschwindigkeitskonstante des voll deuterierten Moleküls. Durch Einsetzen der experimentellen  $k_N$ - Werte für Naphthalin-1-d<sub>1</sub> und Naphthalin-2-d<sub>1</sub> (Tab. 10, Nr. 2 und 3) in Gl. 40 findet man  $\Delta k_1 = 0,056 \text{ sec}^{-1}$ ,  $\Delta k_2 = 0,029 \text{ sec}^{-1}$  und  $\Delta k_1 / \Delta k_2 = 1,93$ . Wasserstoffatome in 1- Stellung beeinflussen den strahlungslosen Triplet- Singlett Übergang doppelt so stark wie solche in 2- Stellung.

#### 4 Erweiterung des Mechanismus der strahlungslosen Desaktivierung des Triplettzustandes

Franck- Condon Faktoren allein können die strahlungslose Desaktivierung des Triplettzustandes nicht ausreichend erklären, denn sie hängen nur von der Zahl der Wasserstoffatome eines Moleküls und nicht von ihrer Position ab. Vielmehr müssen die elektronischen Übergangsmatrixelemente die neben den Franck- Condon Faktoren die strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit bestimmen, einem Einfluß der Molekülschwingungen und damit einem Deuteriumeffekt unterliegen.

Nach der Theorie von Robinson und Frosch (15 - 17), die auch die Grundlage der Theorie von Siebrand (18 - 23) ist, bewirkt die Spin- Bahn- Kopplung eine Störung des Triplettzustandes, die noch zu einem stationären Zustand führt. Erst die Kopplung dieses Zustandes mit den Schwingungstermen des Grundzustandes verursacht den strahlungslosen Übergang. Diese Trennung muß jetzt aufgegeben werden, weil die Spin- Bahn Störung selbst mit den Schwingungen des Systems gekoppelt ist (vibronic spin-orbit coupling) (115 - 122). Da es sich bei dem Einfluß der Molekülschwingungen auf die Größe der Spin- Bahn Kopplung um Störungen handelt, die bei Aromaten zwischen Elektronenzuständen des  $\pi$ - Systems auftreten, können alle diejenigen Schwingungen ausgeschlossen werden, die keine Änderung des  $\pi$ - Systems hervorrufen. Dies betrifft alle Valenz- und Deformationsschwingungen innerhalb der Molekülebene (116). Schwingungen, die Änderungen am  $\pi$ - System eines aromatischen Moleküls hervorrufen, sind solche, die senkrecht zur Molekülebene schwingen (out- of-plane vibrations). Schwingungen dieser Art ändern die relative Lage der C- Atome gegeneinander. Die entscheidenden Abweichungen werden von den Schwingungen der Wasserstoffatome verursacht, da sie im Vergleich zu den Schwingungen der Kohlenstoffatome die größten Amplituden besitzen. Die Störung und damit die Übergangswahrscheinlichkeit ist am größten, wenn die größte  $\pi$ - Elektronenamplitude mit der größten lokalen Schwingungsamplitude zusammenfällt. Die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung des Triplettzustandes ist danach am größten, wenn an ein Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom anstelle eines Deuteriumatoms gebunden ist. Da die  $\pi$ - Elektronenamplituden und damit die  $\pi$ - Elektronendichten an den Kohlenstoffatomen eines Moleküls ganz verschiedene Werte annehmen können, ist der Deuteriumeffekt von der Position des Deuteriums im Molekül abhängig.

### 5 Einfluß der Schwingungs- Spin- Bahn Kopplung beim Stilben

Die Elektronendichten des Grund- und Anregungszustandes des Stilbens erreichen nach einer Berechnung von Jaffe und Orchin ihre größten Werte an den Kohlenstoffatomen der C=C- Doppelbindung (123). Trifft dies auch für den ersten angeregten Triplettzustand zu, so sollten nach Abschnitt IV.4 die olefinischen C-H- Schwingungen senkrecht zur Molekülebene bei der strahlungslosen Desaktivierung wirksamer sein als die aromatischen C-H- Schwingungen. Dies ist genau das Ergebnis des Abschnitts IV.2.

Eine CNDO- Berechnung für Stilben, wobei in einem Fall die zwei para H- Atome, im zweiten Fall die zwei Brückenwasserstoffatome um  $10^\circ$  aus der Molekülebene gehoben werden, wurde von Mark durchgeführt (124). Die Ergebnisse sind in Abb. 37 gezeigt.

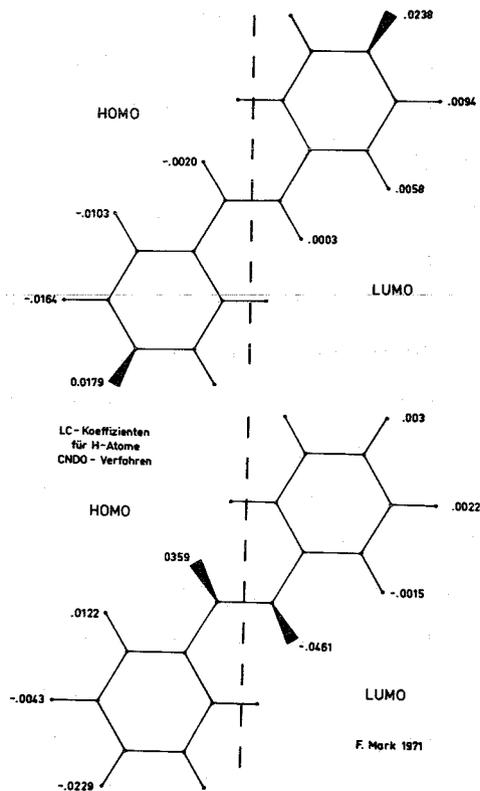


Abb. 37  $\pi$  - Elektronenamplituden des Stilbens.

oben: Auslenkung der beiden para Wasserstoffatome,  
unten: Auslenkung der beiden Brückenwasserstoffatome.

Jedes Diagramm enthält zwei Berechnungen für die  $\pi$ -Elektronenamplituden mit der Angabe der linear-combination-Koeffizienten (LC-Koeffizienten). Auf der linken Seite sind die LC-Koeffizienten für den Grundzustand, auf der rechten Seite die für den angeregten Zustand angegeben. Das Ergebnis zeigt, daß die Werte für das Auslenken der olefinischen Wasserstoffatome beträchtlich größer sind im Vergleich zu denen für das Anheben der para Wasserstoffatome. Die stärksten Änderungen des  $\pi$ -Systems rufen danach die olefinischen C-H-Schwingungen senkrecht zur Molekülebene hervor, sie beeinflussen den strahlungslosen Übergang wirksamer als die aromatischen C-H-Schwingungen.

Eine weitere mögliche Erklärung für die schnelle strahlungslose Desaktivierung des Triplettzustandes des Stilbens ist die Rotation der aromatischen Ringe um die C-Ringbindung oder die Verdrillung um die zentrale C=C-Doppelbindung. Die Abb. 38 zeigt die Berechnungen von Olbrich und Mark (125), im oberen Diagramm für den Fall einer Drehung der aromatischen Ringe und im unteren Bild für eine Drehung um die C=C-Bindung, in beiden Fällen um etwa  $15^\circ$  gegeneinander.

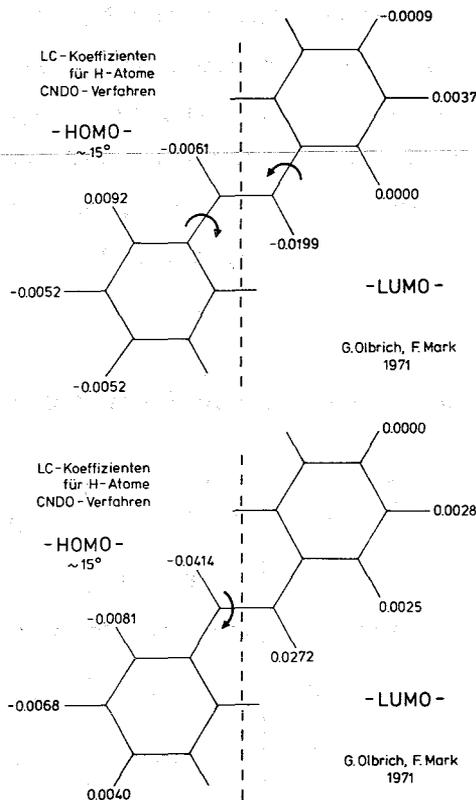


Abb. 38  $\pi$ -Elektronenamplituden des Stilbens.

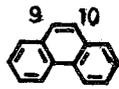
oben: Drehung der aromatischen Ringe,  
unten: Drehung der zentralen C=C-Bindung.

Auf der linken Seite jedes Bildes ist wieder der nicht angeregte, auf der rechten Seite der angeregte Zustand gegeben. Bei der Verdrillung um die C=C- Bindung ergeben sich für die LC- Koeffizienten an den Kohlenstoffatomen der olefinischen Brücke die größten Werte. Die Elektronendichte ist dort sehr viel größer als an den beiden Ringen. Die Drehung der aromatischen Ringe um die C- Ringbindung beeinflusst die Ladungsverteilung der Elektronen zugunsten der olefinischen Position weniger stark.

Die physikalische Ursache dieser Ergebnisse der beiden Berechnungen scheint darin zu liegen, daß eine senkrecht zur Molekülebene schwingende C-H- Bindung, wegen der größeren Beweglichkeit der olefinischen C- Atome gegenüber den fest in einem Ring eingebauten aromatischen C- Atomen, auch über eine Verdrillung eine starke Wirkung auf das  $\pi$ - Elektronensystem ausüben kann. Die starke Viskositätsabhängigkeit der Triplettlebensdauer des Stilbens - in flüssigen Lösungen läßt sich der Triplettzustand nicht nachweisen - und der geringe Deuteriumeffekt in weniger festen Lösungsmitteln (126) kann durch die Beteiligung einer Rotation um die zentrale Doppelbindung erklärt werden. In einem weniger viskosen Medium erreichen die Drehbewegungen des Moleküls größere Auslenkungen als in einem hoch viskosen Lösungsmittel. Die Rotation wird beim Übergang zu festen Lösungen mehr oder weniger eingefroren.

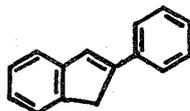
Zur Klärung dieser Annahme wird die Untersuchung auf Phenanthren ausgedehnt. Im Phenanthren, das einem in 2,2'- Stellung verbundenen Stilben entspricht, ist die Verdrillung der C=C- Bindung durch das gesamte Molekülgerüst gehindert.

Tab. 14 Fluoreszenz- und Phosphoreszenz von Phenanthren in EPA bei 77°K.

Nr.	Substanz 	$\phi_F$	$\phi_P$	$k_T$ (sec <sup>-1</sup> )	$k_P$ (sec <sup>-1</sup> )	$k_N$ (sec <sup>-1</sup> )
1	Phenanthren	0.20	0.16	0.263	0.053	0.210
2	Phenanthren-9-d <sub>1</sub>	0.19	0.22	0.204	0.055	0.149
3	Phenanthren-d <sub>10</sub>	0.20	0.66	0.065	0.054	0.011

Das Ergebnis zeigt, daß das Wasserstoffatom in 9- Position, also an der Stelle, die im Stilben der olefinischen Brücke zuzuordnen ist, mehr zur strahlungslosen Desaktivierung ( $k_N$ ) des Triplettzustandes beiträgt als es das bei Gleichwertigkeit aller Wasserstoffatome tun sollte. Eine Deuteriumsubstitution in 9- oder 10- Position des Phenanthrens hat nach der gleichen rechnerischen Betrachtung wie beim Stilben (IV.2) und Naphthalin (IV.3) einen etwa 6 mal größeren Einfluß auf den strahlungslosen Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  als die an einer anderen Position des Moleküls.

Eine Verbindung, die der Struktur nach dem Stilben sehr ähnlich ist, bei der ein aromatischer Ring über eine  $CH_2$ - Brücke starr mit einem Kohlenstoffatom der olefinischen  $C=C$ - Bindung verbunden ist, stellt das 2-Phenylinden dar:



In diesem Molekül wird die Verdrillung um die zentrale  $C=C$ - Bindung verhindert und nur ein Wasserstoffatom an dem noch freien Kohlenstoffatom dieser Bindung bleibt erhalten. Die Triplett- Triplett Absorptionsmessung ergibt wie beim Stilben (Tab. 8) ein Spektrum mit drei Banden bei 390, 368 und 352 nm und eine Triplettlebensdauer von 40 msec. Der  $k$ - Wert von  $25 \text{ sec}^{-1}$  stimmt gut mit dem von  $32,3 \text{ sec}^{-1}$  des Stilbens- $\alpha$ - $d_1$  (Tab. 2, Nr. 7) überein.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine Verdrillung beim Stilben um die zentrale Doppelbindung in schwach viskosen Lösungsmitteln zwar einen Beitrag zur strahlungslosen Desaktivierung des Triplettzustandes leisten kann - Sharafy und Muszkat erklären damit die strahlungslose Desaktivierung des ersten angeregten Singlettzustandes (127) -, daß dieser Anteil jedoch beim Übergang in ein festes Medium durch die geringere Beweglichkeit des Moleküls sehr stark abnimmt. Im festen Medium überwiegt der Einfluß der senkrecht zur Molekülebene oszillierenden olefinischen  $C-H$ - Schwingungen auf die Übergangswahrscheinlichkeit.

#### 6 Einfluß der Schwingungs- Spin- Bahn Kopplung beim Naphthalin

Nach Abschnitt IV.3 beeinflussen Wasserstoffatome in 1- Stellung den strahlungslosen Triplett- Singlett Übergang doppelt so stark wie solche in 2- Stellung. Unter der Annahme einer Schwingungs- Spin- Bahn Kopplung nach

Abschnitt IV.4 können diese verschiedenen Wirksamkeiten mit den verschiedenen großen Elektronendichten an den betreffenden Positionen und der Beteiligung senkrecht zur Molekülebene schwingender C-H-Schwingungen erklärt werden.

So sind die Amplituden der elektronischen Wellenfunktion an der 1-Position stets größer als in der 2-Position (122). Kombinieren diese großen Amplituden mit den großen Schwingungsamplituden, so erreicht die Übergangswahrscheinlichkeit ihren höchsten Wert.

Die Annahme einer Schwingungs-Spin-Bahn-Kopplung wird durch ESR-Messungen von Sixl und Schwoerer am Naphthalin unterstützt (128).

Wie verhält sich ein Substituent, der sich nicht nur durch seine Masse vom Wasserstoff, sondern auch durch seine elektronischen Eigenschaften von ihm unterscheidet? Es ist zu erwarten, daß verschiedene Substituenten nicht nur die Schwingungen eines Moleküls beeinflussen, sondern auch seine elektronischen Eigenschaften - deutlich sichtbar gemacht durch die Änderung der energetischen Lage des Triplettzustandes - ändern.

Die Verkürzung der Triplettlebensdauer durch Halogensubstitution (Tab. 11) wurde schon mehrfach untersucht (8,9, 129 - 144) und hat ihre Ursache in einer größeren Spin-Bahn Wechselwirkung, hervorgerufen durch die hohe Kernladungszahl des Substituenten (heavy atom effect).

Bei den Phenyl-substituierten Verbindungen (Tab. 11) sind die Zusammenhänge schwer erkennbar. Hier kann die Übergangswahrscheinlichkeit durch Verdrillungen zusätzlich beeinflusst werden. Die Klärung dieser Frage erfordert weitere Untersuchungen.

Betrachtet man die Verbindungen mit den polaren Substituenten genauer, wie das für die monosubstituierten Naphthalinderivate in Tab. 13 getan wird, so zeigt sich, daß der strahlungslose  $T_1 \rightarrow S_0$  Übergang in allen untersuchten Molekülen überwiegt und nicht von der Substitution in 2-Stellung abhängt. Dabei spielt es keine Rolle, welche zusätzlichen Schwingungen durch den Einbau des Substituenten auftreten, auch nicht, ob der Substituent Donator- oder Acceptor-Eigenschaften, also elektronenabstoßend oder elektronenanziehend wirkt. Die Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Desaktivierung  $k_N$  wächst jedoch an, wenn ein Wasserstoffatom in 1-Stellung des Naphthalins durch eine polare Gruppe ersetzt wird. Dabei hängt die Zunahme von  $k_N$  von der Triplettenergie  $E_T$  ab (Abb. 39)<sup>+</sup>. Naphthalinderivate

<sup>+</sup>Der von der Geraden abweichende Wert für 1-Dimethylaminonaphthalin kann durch die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen hervorgerufen werden (145).

mit Substituenten in 2- Stellung zeigen dagegen keine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_N$  von der Triplettenergie  $E_T$  (Abb. 40). Mit der Annahme, daß der hauptsächliche Effekt der Substitution - sichtbar durch die Verschiebung der Triplettenergie - eine Umverteilung der Elektronenladung in dem Molekül ist, während die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Desaktivierung des Triplettzustandes die Wechselwirkung mit der Elektronendichte darstellt, überrascht der Zusammenhang von  $k_N$  und  $E_T$  nicht. Die geringste Elektronendichte in der 2- Position des Naphthalins erklärt die Unabhängigkeit der Größe  $k_N$  von  $E_T$ , die hohe Dichte in der 1- Position dagegen die starke Abhängigkeit der Größe  $k_N$  von  $E_T$ .

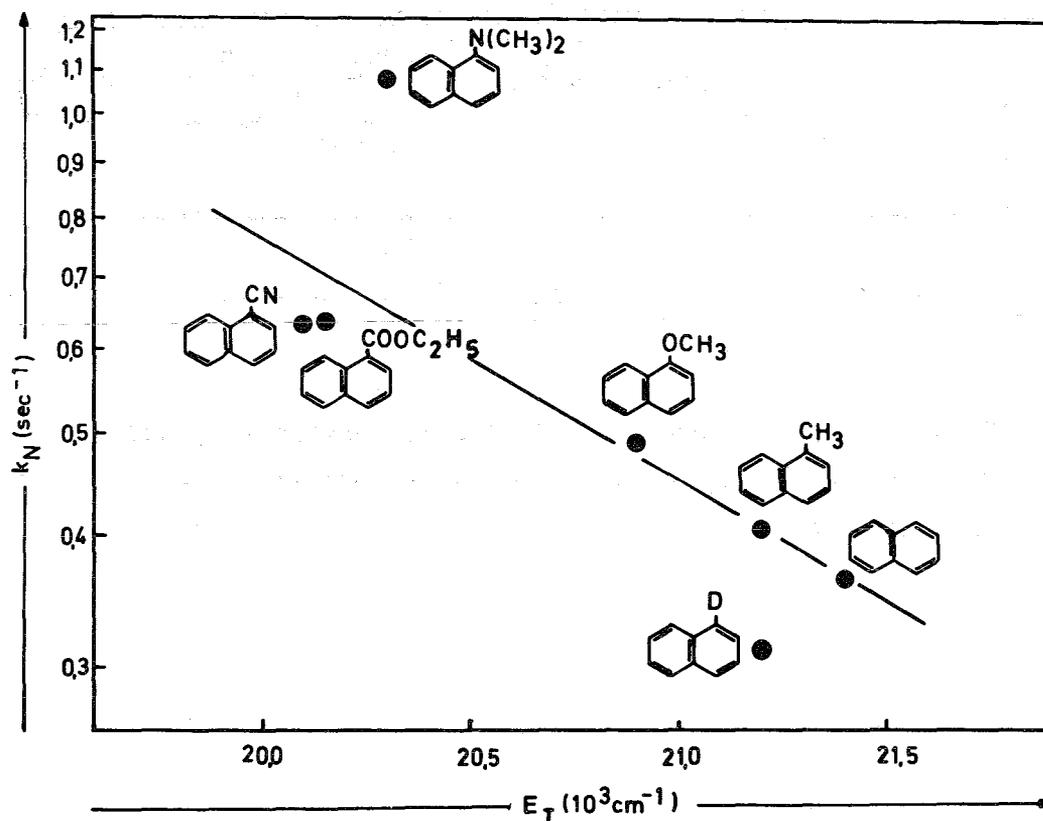


Abb. 39 Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante  $k_N$  und Triplettenergie  $E_T$  bei in 1- Stellung substituierten Naphthalinen.

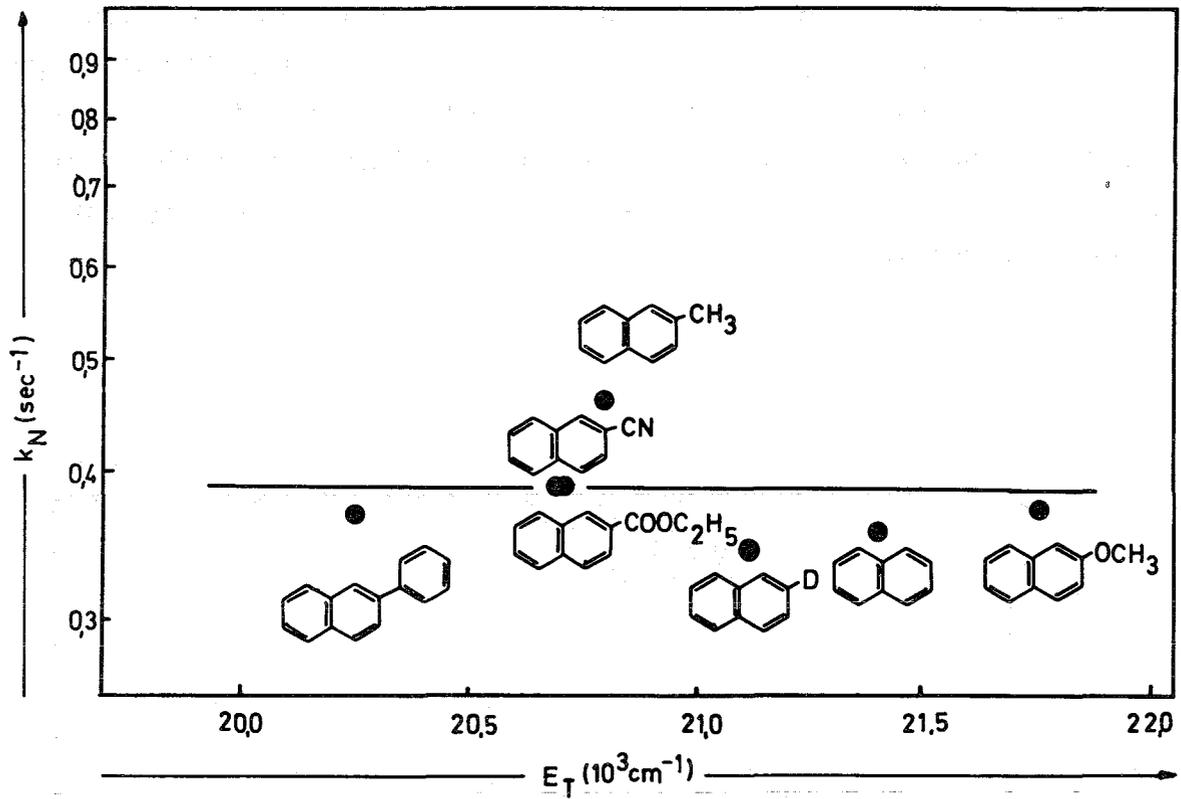


Abb. 40 Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante  $k_N$  und Triplettenergie  $E_T$  bei in 2- Stellung substituierten Naphthalinen.

## V ZUSAMMENFASSUNG

1. Eine Blitzlichtapparatur wurde aufgebaut und in Betrieb genommen. Mit ihr können die Triplet- Triplet Absorption und die zeitliche Änderung dieser Absorption von aromatischen Kohlenwasserstoffen gemessen werden.
2. Eine Phosphoreszenzapparatur wurde aufgebaut und in Betrieb genommen. Sie dient zur Messung der Fluoreszenz und Phosphoreszenz von aromatischen Kohlenwasserstoffen.
3. Mit Hilfe der aufgebauten Apparaturen wurden die Tripletenergien, die Lebensdauer des niedrigsten Tripletzustandes und die Quantenausbeuten der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz bestimmt.
4. Aus den Meßdaten können die strahlenden und die strahlungslosen Anteile des Triplet- Singlett Übergangs getrennt ermittelt werden.
5. Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen Triplet- Singlett Übergangs und der Tripletenergie wurde an nicht phosphoreszierenden und phosphoreszierenden aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren deuterierten Vertretern überprüft. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten  $k_N$  und den Tripletenergien  $E_T$ . Die Theorien von Robinson und Frosch (15 - 17) und Siebrand (18 - 23) können dieses Ergebnis mittels des Einflusses der Franck- Condon Faktoren der C-H- Molekülschwingungen qualitativ richtig erklären. Nicht erklärt werden kann die im Vergleich zu den reinen Aromaten sehr viel schnellere strahlungslose Desaktivierung bei den Diphenylpolyenen mit ihrem teils aromatischen und teils olefinischen Charakter.
6. Beim Stilben, einem Vertreter der Diphenylpolyene, wurde erstmals der Tripletzustand experimentell bestimmt und seine Kinetik verfolgt. Mittels der partiellen Deuterierung des Stilbens kann gezeigt werden, daß die olefinischen C-H- Bindungen wesentlich mehr zum strahlungslosen Triplet- Singlett Übergang beitragen als die aromatischen C-H- Bindungen. Die Geschwindigkeitskonstante hängt nicht nur von der Zahl der Wasserstoffatome - was nach der Theorie zu erwarten ist - sondern auch von ihren Positionen im Molekül ab.

7. Auch bei der Untersuchung des Naphthalins, einem reinen Aromaten, wird eine verschiedene Wirksamkeit der Wasserstoffatome in 1- und 2- Stellung des Moleküls auf den strahlungslosen Triplet- Singlett-Übergang gefunden.
8. Franck- Condon Faktoren allein können diese Befunde nicht ausreichend erklären. Vielmehr muß angenommen werden, daß die elektronischen Übergangsmatrixelemente, die neben den Franck- Condon Faktoren den strahlungslosen Übergang bestimmen, einem Einfluß der Molekülschwingungen unterliegen. Schwingungen, die solche Einflüsse haben können, sind C-H- Schwingungen senkrecht zur Molekülebene. Die Wechselwirkung ist am größten, wenn die größte  $\pi$ - Elektronendichte mit der größten lokalen Schwingungsamplitude zusammenfällt.
9. Beim Stilben ist nach Berechnungen die  $\pi$ - Elektronendichte bei einer Auslenkung der Wasserstoffatome senkrecht zur Molekülebene an der olefinischen C=C- Doppelbindung größer als die bei einer Auslenkung der aromatischen Wasserstoffatome an den Ringen. Dies erklärt die starke Wirksamkeit der olefinischen C-H- Schwingungen am strahlungslosen Triplet- Singlett Übergang beim Stilben und bei den Diphenylpolyenen. Zusätzlich kann beim Stilben eine Verdrillung der C=C- Bindung einen Beitrag zur strahlungslosen Desaktivierung leisten, doch wird angenommen, daß dieser Beitrag beim Übergang zu tiefen Temperaturen im Gegensatz zu den C-H- Schwingungen eingefroren wird.
10. Am Naphthalin kann die verschiedene Wirksamkeit der Wasserstoffatome in 1- und 2- Stellung bei der strahlungslosen Desaktivierung des Tripletzustandes mit den verschieden großen  $\pi$ - Elektronendichten an diesen Positionen erklärt werden. Auch die Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Desaktivierung bei den in 1- Stellung substituierten Naphthalinen von der Tripletenergie abhängt, die bei den in 2- Stellung substituierten Verbindungen jedoch nicht, kann mit der Wechselwirkung der Substituenten mit der  $\pi$ - Elektronendichte, die in 1- Stellung größer ist als in 2- Stellung, gedeutet werden.

VI LITERATUR

- 1) Jablonski, A.  
Nature 131, 839 (1933)
- 2) Wiedemann, E.  
Annalen der Physik 34, 446 (1888)
- 3) Lewis, G.N., Lipkin, D. und Magel, T.T.  
J. Amer. Chem. Soc. 63, 3005 (1941)
- 4) Terenin, A.  
Acta Physicochim. URSS 18, 210 (1943)
- 5) Terenin, A.  
Zh. Fiz. Khim. 18, 1 (1944)
- 6) Lewis, G.N. und Kasha, M.  
J. Amer. Chem. Soc. 66, 2100 (1944)
- 7) Lewis, G.N. und Calvin, M.  
J. Amer. Chem. Soc. 67, 1232 (1945)
- 8) McClure, D.S.  
J. Chem. Phys. 17, 905 (1949)
- 9) Kasha, M.  
J. Chem. Phys. 20, 71 (1952)
- 10) Evans, D.F.  
Nature 178, 534 (1956)
- 11) Hutchison, C.A. und Mangum, B.W.  
J. Chem. Phys. 29, 952 (1958)
- 12) Kellog, R.E. und Bennett, R.G.  
J. Chem. Phys. 41, 3042 (1964)
- 13) Kellog, R.E. und Wyeth, N.C.  
J. Chem. Phys. 45, 3156 (1966)
- 14) Hutchison, C.A. und Mangum, B.W.  
J. Chem. Phys. 32, 1261 (1960)
- 15) Robinson, G.W.  
J. Mol. Spectry. 6, 58 (1961)
- 16) Robinson, G.W. und Frosch, R.P.  
J. Chem. Phys. 37, 1962 (1962)
- 17) Robinson, G.W. und Frosch, R.P.  
J. Chem. Phys. 38, 1187 (1963)

- 18) Siebrand, W.  
J. Chem. Phys. 44, 4055 (1966)
- 19) Siebrand, W. und Williams, D.F.  
J. Chem. Phys. 46, 403 (1967)
- 20) Siebrand, W.  
J. Chem. Phys. 46, 440 (1967)
- 21) Siebrand, W.  
J. Chem. Phys. 47, 2411 (1967)
- 22) Siebrand, W.  
Proc. Intern. Symp. Triplet States, Beirut (1967)
- 23) Siebrand, W. und Williams, D.F.  
J. Chem. Phys. 49, 1860 (1968)
- 24) Lin, S.H. und Bersohn, R.  
J. Chem. Phys. 48, 2732 (1968)
- 25) Watts, R.J. und Strickler, S.J.  
J. Chem. Phys. 49, 3867 (1968)
- 26) Heinrich, G.  
Diplomarbeit (Karlsruhe) (1965)
- 27) Medinger, T. und Wilkinson, F.  
Trans. Faraday Soc. 61, 620 (1965)
- 28) Parker, C.A. und Joyce, T.A.  
Trans. Faraday Soc. 62, 2785 (1966)
- 29) Porter, G. und Wright, F.J.  
Trans. Faraday Soc. 51, 1205 (1955)
- 30) Porter, G. und Windsor, M.W.  
J. Chem. Phys. 21, 2088 (1953)
- 31) Hilpern, J.W., Porter, G. und Stief, L.J.  
Proc. Roy. Soc. A277, 437 (1964)
- 32) Norrish, R.G.W. und Porter, G.  
Nature 164, 658 (1949)
- 33) Porter, G.  
Proc. Roy. Soc. A200, 284 (1950)
- 34) Norrish, R.G.W., Porter, G. und Trush, B.A.  
Proc. Roy. Soc. A216, 165 (1953)
- 35) Claesson, S. und Lindqvist, L.  
Arkiv Kemi 11, 535 (1957)
- 36) Linschitz, H. und Sarkanen, K.  
J. Amer. Chem. Soc. 80, 4826 (1958)

- 37) Livingston, R. und Tanner, D.W.  
Trans. Faraday Soc. 54, 765 (1958)
- 38) Witt, H.T., Morav, R. und Müller, A.  
Z. Physik. Chem. N.F. 20, 193 (1959)
- 39) Breitschwerdt, K. und Weller, A.  
Z. Physik. Chem. N.F. 20, 353 (1959)
- 40) Norrish, R.G.W.  
Am. Scientist 50, 131 (1962)
- 41) Novak, J.R. und Windsor, M.W.  
Proc. Roy. Soc. A308, 95 (1968)
- 42) Porter, G. und Topp, M.R.  
Proc. Roy. Soc. A315, 163 (1970)
- 43) Norrish, R.G.W.  
Angew. Chem. 80, 868 (1968)
- 44) Porter, G.  
Angew. Chem. 80, 882 (1968)
- 45) McClure, D.S.  
J. Chem. Phys. 19, 670 (1951)
- 46) Craig, D.P. und Ross, J.G.  
J. Chem. Soc. (London) 1589 (1954)
- 47) Livingston, R. und Ware, W.R.  
J. Chem. Phys. 39, 2593 (1963)
- 48) Gilmore, E.H., Gibson, G.E. und McClure, D.S.  
J. Chem. Phys. 20, 829 (1952)
- 49) Gilmore, E.H., Gibson, G.E. und McClure, D.S.  
J. Chem. Phys. 23, 399 (1955)
- 50) Parker, C.A. und Hatchard, C.G.  
Analyst 87, 664 (1962)
- 51) Lentz, P.  
Diplomarbeit (Karlsruhe) (1965)
- 52) Melhuish, W.H.  
J. Opt. Soc. Am. 54, 183 (1964)
- 53) Haugen, G.R. und Marcus, R.J.  
Appl. Optics 3, 1049 (1964)
- 54) Cravitt, S. und van Duuren, B.L.  
Chem. Instr. 1, 71 (1968)
- 55) Cundall, R.B. und Evans, G.B.  
J. Scient. Instr. (J. Physics E) 1, 305 (1968)

- 56) Hollifield, H.C. und Winefordner, J.D.  
Chem. Instr. 1, 341 (1969)
- 57) Langelaar, J., de Vries, G.A. und Bebelaar, D.  
J. Scient. Instr. (J. Physics E) 2, 149 (1969)
- 58) Lipsett, F.R., Bechthold, G., Blair, F.D., Cairns, F.V. und O'Hara, D.H.  
Appl. Optics 9, 1312 (1970)
- 59) Parker, C.A.  
Photoluminescence of Solutions (1968)
- 60) Höfert, H.J.  
Zeiss Informationen 60, 59 (1966)
- 61) Hamilton, T.D.S.  
J. Sci. Instr. 36, 809 (1965)
- 62) Parker, C.A.  
Nature 182, 1002 (1958)
- 63) Parker, C.A. und Rees, W.T.  
Analyst 85, 587 (1960)
- 64) Benford, F., Lloyd, G.P. und Schwarz, S.  
J. Opt. Soc. Am. 38, 445 und 964 (1948)
- 65) Borresen, H.C. und Parker, C.A.  
Anal. Chem. 38, 1073 (1966)
- 66) Stair, R., Schneider, W.E. und Jackson, J.K.  
Appl. Optics 2, 1151 (1963)
- 67) Krefft, H., Rössler, F. und Rüttenauer, A.  
Z. Techn. Phys. 18, 20 (1937)
- 68) Melhuish, W.H.  
J. Phys. Chem. 65, 229 (1961)
- 69) Melhuish, W.H.  
J. Phys. Chem. 64, 762 (1960)
- 70) Lippert, E.  
Z. Anal. Chem. 170, 1 (1959)
- 71) Cohen, B.J. und Goodman, L.  
J. Chem. Phys. 46, 713 (1967)
- 72) Lim, E.C., Laposa, J.D. und Yu, J.M.H.  
J. Mol. Spectry. 19, 412 (1966)
- 73) Blume, H.  
Dissertation (Karlsruhe) (1965)
- 74) Evans, D.F.  
J. Chem. Soc. (London) 1351 (1957)

- 75) Kellog, R.E. und Schwenker, R.P.  
J.Chem.Phys. 41, 2860 (1964)
- 76) Rabalais, J.W., Maria, H.J. und McGlynn, S.P.  
J.Chem.Phys. 51, 2259 (1969)
- 77) Adrian, F.J.  
J.Chem.Phys. 52, 622 (1970)
- 78) Henry, B.R. und Siebrand, W.  
J.Chem.Phys. 51, 2396 (1969)
- 79) Jackson, G. und Porter, G.  
Proc.Roy.Soc. A260, 13 (1961)
- 80) Klasinc, L. und Sommer, U.  
Chem.Phys.Letters 3, 107 (1969)
- 81) Förster, T.  
Z.Elektrochem. 56, 1716 (1952)
- 82) Dyck, R.H. und McClure, D.S.  
J.Chem.Phys. 36, 2326 (1962)
- 83) Schulte-Frohlinde, D., Güsten, H. und Blume, H.  
J.Phys.Chem. 66, 2486 (1962)
- 84) Stegemeyer, H.  
J.Phys.Chem. 66, 2555 (1962)
- 85) Hammond, G.S., Saltiel, J., Lamola, A.A., Turro, N.J., Bradshaw, J.S.  
Cowan, D.O., Counsell, R.C., Vogt, V. und Dalton, C.  
J.Amer.Chem.Soc. 86, 3197 (1964)
- 86) Malkin, S. und Fischer, E.  
J.Phys.Chem. 68, 1153 (1964)
- 87) Lippert, E.  
Z.Physik.Chem. N.F. 42, 125 (1964)
- 88) Herkstroeter, W.G. und Hammond, G.S.  
J.Amer.Chem.Soc. 88, 4769 (1966)
- 89) Muszkat, K.A., Gegiou, D. und Fischer, E.  
J.Amer.Chem.Soc. 89, 4814 (1967)
- 90) Gegiou, D., Muszkat, K.A. und Fischer, E.  
J.Amer.Chem.Soc. 90, 12 (1968)
- 91) Gegiou, D., Muszkat, K.A. und Fischer, E.  
J.Amer.Chem.Soc. 90, 3907 (1968)
- 92) Bylina, A. und Grabowski, Z.R.  
Trans.Faraday Soc. 65, 458 (1969)
- 93) Saltiel, J., Megarity, E.D. und Kneipp, K.G.  
J.Amer.Chem.Soc. 88, 2336 (1966)

- 94) Saltiel, J.  
J. Amer. Chem. Soc. 89, 1037 (1967)
- 95) Saltiel, J.  
J. Amer. Chem. Soc. 90, 6394 (1968)
- 96) Kasha, M. und McGlynn, S.P.  
Ann. Rev. Phys. Chem. 7, 403 (1956)
- 97) Porter, G.  
private Mitteilung, zitiert in 83)
- 98) Stegemeyer, H. und Perkampus, H.H.  
Z. Physik. Chem. N.F. 39, 125 (1963)
- 99) Aurich, F., Hauser, M., Lippert, E. und Stegemeyer, H.  
Z. Physik. Chem. N.F. 42, 123 (1964)
- 100) Lamola, A.A., Hammond, G.S. und Mallory, F.B.  
Photochem. Photobiol. 4, 259 (1965)
- 101) Yang, N.C., Murov, S.L. und Shieh, T.C.  
Chem. Phys. Letters 3, 6 (1969)
- 102) Hirota, N. und Hutchison, C.A.  
J. Chem. Phys. 46, 1561 (1967)
- 103) Lamola, A.A.  
J. Chem. Phys. 47, 4810 (1967)
- 104) Martin, T.E. und Kalantar, A.H.  
Chem. Phys. Letters 1, 623 (1968)
- 105) Martin, T.E. und Kalantar, A.H.  
J. Chem. Phys. 48, 4996 (1968)
- 106) Simpson, J.D., Offen, H.W. und Burr, J.G.  
Chem. Phys. Letters 2, 383 (1968)
- 107) Rabalais, J.W., Maria, H.J. und McGlynn, S.P.  
Chem. Phys. Letters 3, 59 (1969)
- 108) Martin, T.E. und Kalantar, A.H.  
Chem. Phys. Letters 4, 235 (1969)
- 109) Laposa, J.D. und Singh, H.  
Chem. Phys. Letters 4, 288 (1969)
- 110) Gierke, T.D., Watts, R.J. und Strickler, S.J.  
J. Chem. Phys. 50, 5425 (1969)
- 111) Martin, T.E. und Kalantar, A.H.  
Molecular Luminescence (1969)
- 112) Simpson, J. und Offen, H.  
Mol. Photochem. 2, 115 (1970)

- 113) Singh, H. und Laposa, J.D.  
J. Luminescence 3, 287 (1970)
- 114) Lim, E.C., Li, Y.H. und Li, R.  
J. Chem. Phys. 53, 2443 (1970)
- 115) Albrecht, A.C.  
J. Chem. Phys. 38, 354 (1963)
- 116) Sommer, U.  
Diplomarbeit (Stuttgart) (1965)
- 117) Lin, S.H.  
J. Chem. Phys. 44, 3759 (1966)
- 118) Bixon, M. und Jortner, J.  
J. Chem. Phys. 48, 715 (1968)
- 119) Henry, B.R. und Siebrand, W.  
Chem. Phys. Letters 3, 327 (1969)
- 120) Siebrand, W.  
J. Luminescence 1,2, 122 (1970)
- 121) Henry, B.R. und Siebrand, W.  
J. Chim. Phys. Sonderheft der 20. Sitzung der Société de Chimie Physique  
Paris (1969)
- 122) Henry, B.R. und Siebrand, W.  
J. Chem. Phys. 54, 1072 (1971)
- 123) Jaffé, H.H. und Orchin, M.  
J. Chem. Soc. (London) 1078 (1960)
- 124) Mark, F.  
private Mitteilung
- 125) Olbrich, G. und Mark, F.  
private Mitteilung
- 126) Herkstroeter, W.G. und McClure, D.S.  
J. Amer. Chem. Soc. 90, 4522 (1968)
- 127) Sharafy, S. und Muszkat, K.A.  
J. Amer. Chem. Soc. 93, 4119 (1971)
- 128) Schwoerer, M. und Sixl, H.  
Z. Naturforsch. 24a, 952 (1969)
- 129) McClure, D.S., Blake, N.W. und Hanst, P.L.  
J. Chem. Phys. 22, 255 (1954)
- 130) Ermolaev, V.L.  
Opt. Spectry. 6, 417 (1959)
- 131) Ermolaev, V.L. und Svitashv, K.K.  
Opt. Spectry. 7, 399 (1959)

- 132) Wright, M.R., Frosch, R.P. und Robinson, G.W.  
J. Chem. Phys. 33, 934 (1960)
- 133) McGlynn, S.P., Sunseri, R. und Cristodouleas, N.  
J. Chem. Phys. 37, 1818 (1962)
- 134) McGlynn, S.P., Reynolds, M.J., Daigre, C.W. und Cristodouleas, N.D.  
J. Phys. Chem. 66, 2499 (1962)
- 135) Nag-Chaudhuri, J., Stoessel, L. und McGlynn, S.P.  
J. Chem. Phys. 38, 2027 (1963)
- 136) McGlynn, S.P., Daigre, J. und Smith, F.J.  
J. Chem. Phys. 39, 675 (1963)
- 137) El-Sayed, M.A. und Pavlopoulos, T.  
J. Chem. Phys. 39, 1899 (1963)
- 138) McGlynn, S.P., Azumi, T. und Kasha, M.  
J. Chem. Phys. 40, 507 (1964)
- 139) Pavlopoulos, T. und El-Sayed, M.A.  
J. Chem. Phys. 41, 1082 (1964)
- 140) Siegel, S. und Judeikis, H.S.  
J. Chem. Phys. 42, 3060 (1965)
- 141) El-Sayed, M.A.  
J. Chem. Phys. 43, 2864 (1965)
- 142) Ramakrishnan, V., Sunseri, R. und McGlynn, S.P.  
J. Chem. Phys. 45, 1365 (1966)
- 143) Giachino, G.G. und Kearns, D.R.  
J. Chem. Phys. 54, 3248 (1971)
- 144) Webber, S.E.  
J. Phys. Chem. 75, 1921 (1971)
- 145) Lim, E.C. und Chakrabarti, S.K.  
J. Chem. Phys. 47, 4726 (1967)