

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

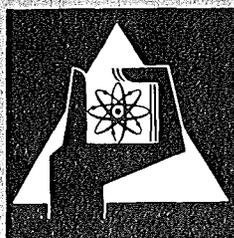
September 1973

KFK 1837

Institut für Radiochemie

**Photophysikalische Untersuchungen des ersten angeregten
Singlettzustandes substituierter Anthrazene**

S. Schoof



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

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1837

Institut für Radiochemie

PHOTOPHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN DES ERSTEN ANGEREGTEN

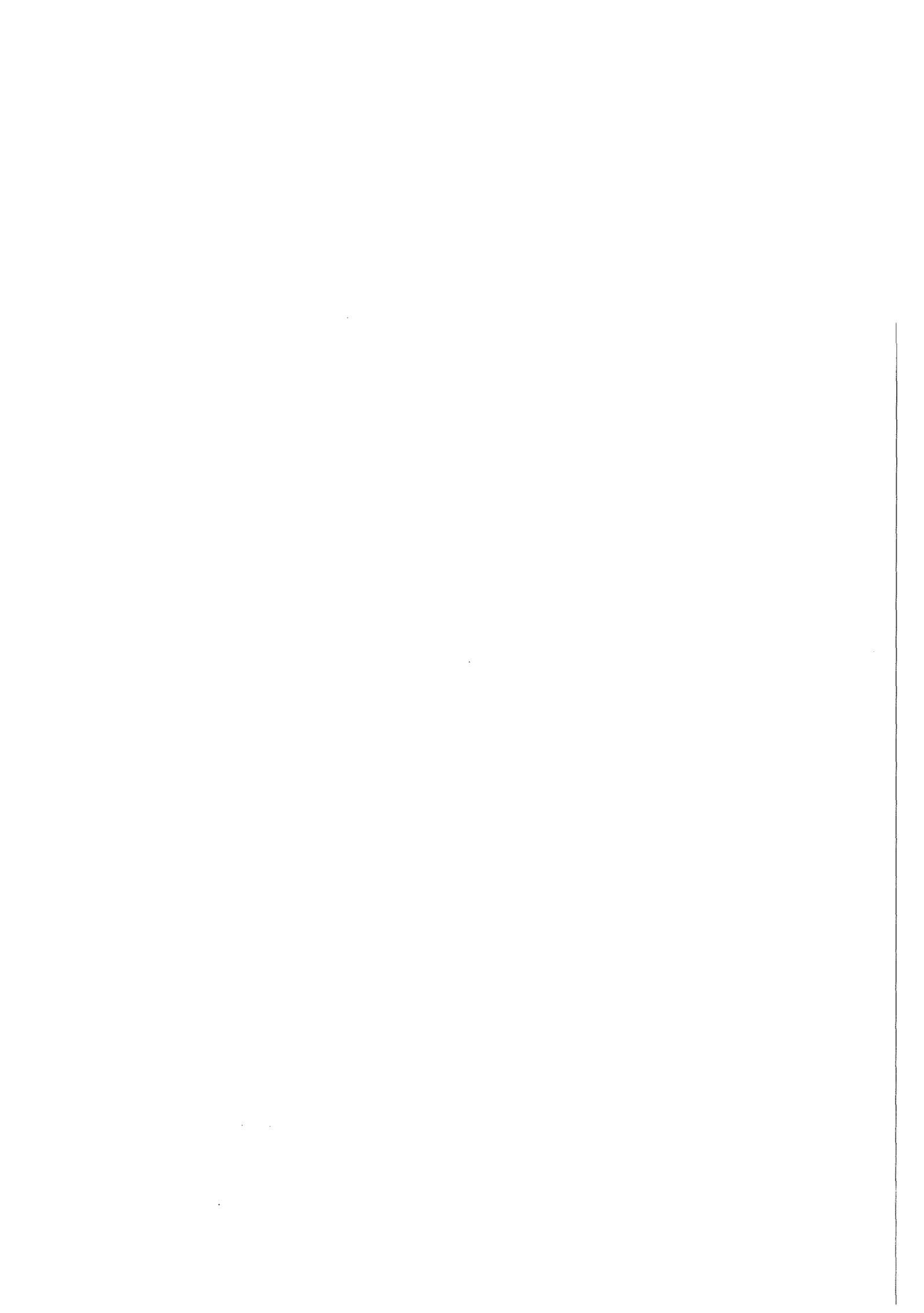
SINGLETTZUSTANDES SUBSTITUIERTER ANTHRAZENE ⁺)

von

Sabine Schoof

⁺) Von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



Zusammenfassung

Von 30 substituierten Anthrazenen wurden Fluoreszenzquantenausbeuten und Fluoreszenzlebensdauern in Abhängigkeit von der Temperatur, sowie Fluoreszenzspektren bei Zimmertemperatur in Heptan bestimmt. An einigen Anthrazenderivaten wurde die Temperaturabhängigkeit der Besetzung des Triplettzustandes durch Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen bestimmt.

Aus diesen Temperaturabhängigkeiten lassen sich die Aktivierungsenergie der strahlungslosen Desaktivierung des Singlettzustandes und die Aktivierungsenergie der Besetzung des Triplettzustandes bestimmen. Diese beiden auf unabhängigem Wege bestimmten Aktivierungsenergien sind für 9-Methoxy-anthrazen in Heptan nicht identisch. Daraus muß gefolgert werden, daß hier, im Gegensatz zu den meisten Anthrazenderivaten, neben Desaktivierung durch Singlett-Triplett-Übergang auch Desaktivierung durch innere Umwandlung stattfindet. Ebenfalls innere Umwandlung ist bei einigen t-Butyl- und Äthoxy-anthrazen-derivaten wahrscheinlich.

Die Aktivierungsenergien der übrigen Anthrazenderivate steigen mit den durch Substitution hervorgerufenen energetischen Verschiebungen des ersten angeregten Singlettzustandes nach niedrigeren Energien. Daraus folgt: je stärker die energetische Verschiebung, desto größer ist die Fluoreszenzquantenausbeute. Zwischen der Wahrscheinlichkeit des Singlett-Triplett-Überganges und der Ordnungszahl des Substituenten besteht eine eindeutige Zuordnung (Schweratomeffekt), aus der gefolgert werden muß, daß für Anthrazene die temperaturunabhängige und für substituierte Anthrazene die temperaturabhängige strahlungslose Desaktivierung des ersten angeregten Singlettzustandes zu dem gleichen Triplettzustand führt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff ist bei cyan-substituierten Anthrazenderivaten nur ein Viertel so groß wie bei den übrigen Anthrazenderivaten. Diese Tatsache kann mit der Bildung eines Ladungsübertragungskomplexes zwischen angeregtem Molekül und Sauerstoff geklärt werden.

Anthrazen-9-carbonsäure und 9-Anthraldehyd zeigen ein anomales Fluoreszenzverhalten.

Abstract

Photophysical investigations of the first excited singlet state of anthracene derivatives

The temperature effects of the fluorescence quantum yield, of fluorescence lifetime, and fluorescence spectra of 30 anthracene derivatives have been investigated in heptane. The temperature dependence of the relative triplet quantum yield as measured by triplet-triplet-absorption has been determined for some chosen anthracene derivatives.

From these temperature dependencies the activation energies of the deactivation of the first excited singlet state and of the singlet-triplet intersystem crossing were derived. Different values are found for them in the case of 9-methoxyanthracene in heptane, which means that the first excited singlet state is deactivated not only by intersystem crossing but also by internal conversion. Most probably this applies also to some t-butyl- and ethoxyanthracene derivatives.

For the remaining derivatives the activation energies increase with the magnitude of the red shift of the absorption spectra caused by substitution; the larger the shift the higher the fluorescence quantum yield.

From the correlation between the transition probability of the singlet-triplet-intersystem crossing and the atomic number of the substituent (heavy atom effect) it must be deduced, that for anthracene the temperature independent and for the substituted anthracenes the temperature dependent radiationless deactivation of the first excited singlet state leads to the same triplet state.

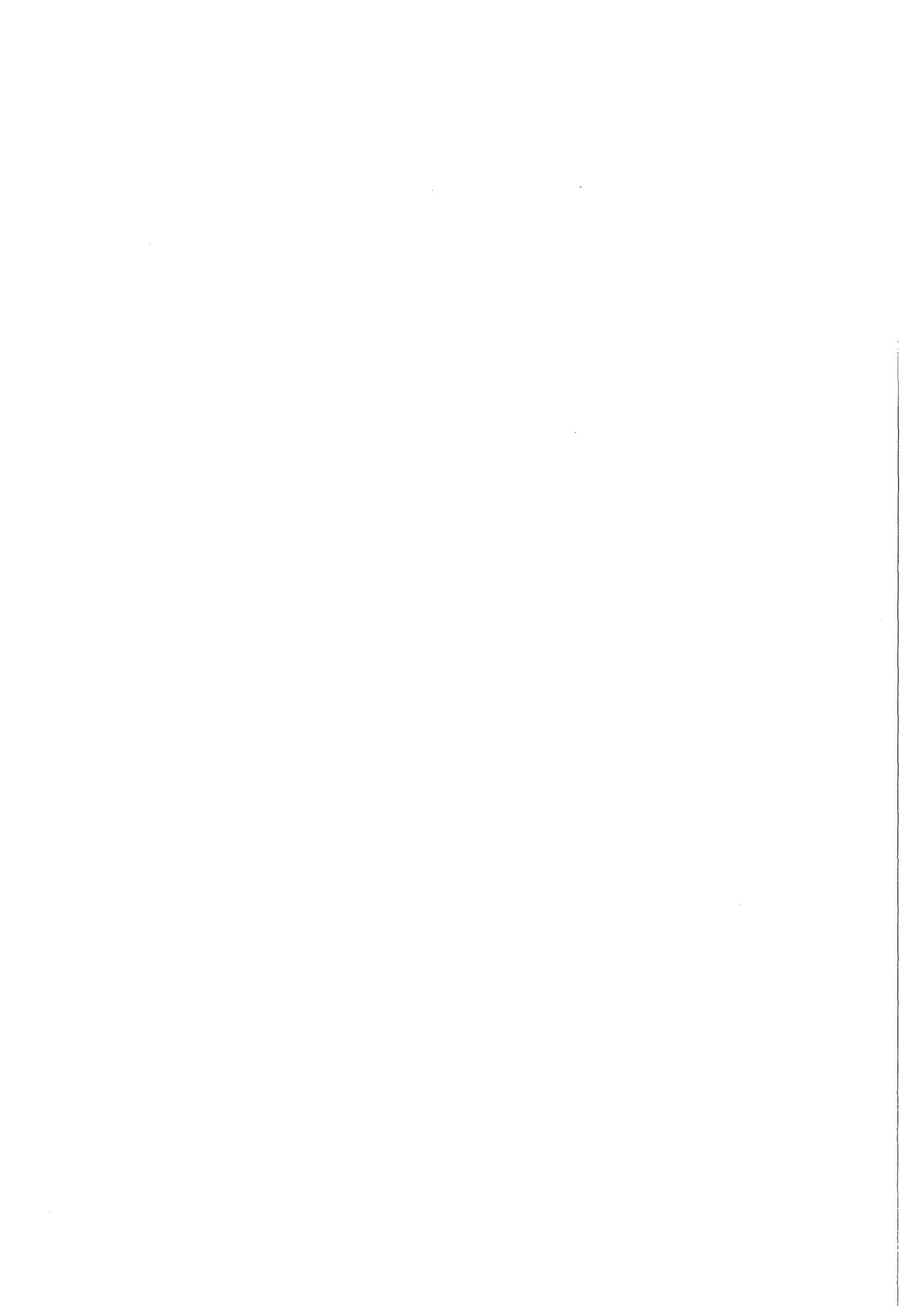
The reaction rate constant of the fluorescence quenching by oxygen for cyano-substituted anthracene derivatives is one fourth that of the remaining anthracene derivatives. This fact is explained by the formation of a charge-transfer complex between the excited molecule and oxygen. 9-Anthracene carboxylic acid and 9-anthraldehyde show an anomalous fluorescence behavior.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	5
3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	9
3.1. Fluoreszenz- und Tripletquantenausbeute	11
3.2. Das Fluoreszenzspektrum	13
3.3. Abklingzeit und Lebensdauer	13
3.4. Stern-Volmer-Gleichung	14
3.5. Theoretische Berechnung der natürlichen Lebensdauer der Fluoreszenz	15
3.6. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute, der Fluoreszenzabklingzeit und der strahlungslosen Desaktivierung	16
3.7. Stokes'sche Verschiebung und Dipolmoment im angeregten Zustand	18
4. EXPERIMENTELLER TEIL	20
4.1. Fluoreszenzquantenausbeute und Fluoreszenzspektren	20
4.1.1. Meßmethode	20
4.1.2. Das registrierende Spektralphotometer	22
4.1.3. Küvette und Küvettentemperaturierung	26
4.1.4. Durchführung der Messung	28
4.1.5. Fehler	30
4.2. Lebensdauer des ersten angeregten Singlettzustandes	31
4.2.1. Meßmethoden	31
4.2.2. Fluoreszenzabklingapparatur	32
4.2.3. Zeitliche Abhängigkeit zwischen Anregungsblitz und Fluoreszenzabklingen	37
4.2.4. Durchführung der Messung	42
4.2.5. Genauigkeit der Fluoreszenzabklingdauermessung	42
4.3. Blitzlichtspektroskopie	44
4.3.1. Blitzlichtapparatur	45
4.3.2. Durchführung der Messung	46
4.3.3. Genauigkeit der Triplet-Triplett-Absorptions- messung	48

4.4.	Einfluß der Temperaturänderung auf die Messung der Fluoreszenzquantenausbeuten, der Fluoreszenzabklingdauer und der Triplett-Triplett-Extinktion	48
4.4.1.	Einfluß auf die Messung der Fluoreszenzquantenausbeute	48
4.4.2.	Einfluß der Temperaturänderung auf die Berechnung der Abklingdauer	50
4.4.3.	Einfluß der Temperaturänderung auf die Berechnung der Triplett-Triplett-Extinktion	51
4.5.	Herkunft und Reinheit von Substanzen und Lösungsmitteln	52
4.6.	Herstellung der Lösungen	52
4.7.	Berechnung der natürlichen Lebensdauer der Fluoreszenz	54
5.	ERGEBNISSE	56
5.1.	Absorptions- und Fluoreszenzspektren	56
5.2.	Fluoreszenzquantenausbeuten	61
5.3.	Molare Extinktion, Oszillatorstärke und Fluoreszenzlebensdauer	67
5.4.	Sauerstofflöschung	71
5.5.	Bestimmung der Triplett-Triplett-Absorption	71
5.5.1.	Triplett-Triplett-Absorptionsspektren und Abklingkurven	71
5.5.2.	Temperaturabhängigkeit der Triplett-Triplett-Absorption	72
5.6.	Fluoreszenzuntersuchungen an Anthrazen-9-carbonylverbindungen	74
5.6.1.	Anthrazen-9-carbonsäure	74
5.6.2.	9-Anthraldehyd	76
6.	DISKUSSION	80
6.1.	Substituenteneinfluß und Spektren	80
6.1.1.	Struktur der Spektren	80
6.1.2.	Energetische Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren	82
6.1.3.	Stokes'sche Verschiebung und Dipolmomente	83
6.2.	Oszillatorstärke und Fluoreszenzlebensdauer	87
6.2.1.	Oszillatorstärke	87
6.2.2.	Lebensdauer der Fluoreszenz	87

6.3. Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff	91
6.4. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute	101
6.4.1. Berechnung der Aktivierungsenergie	101
6.4.2. Deutung der Aktivierungsenergie und der Größe k_{ST}^1	104
6.4.3. Triplet-Triplet-Absorptionsmessungen	113
6.4.4. 9-Nitro- und 9,10-Dinitro-anthrazen	121
6.5. Spezielle Substanzen	122
6.5.1. 9-Anthraldehyd	122
6.5.2. Anthrazen-9-carbonsäure	125
7. ZUSAMMENFASSUNG	129
8. LITERATUR	133



1. EINLEITUNG ^{†)}

Das Studium der Lumineszenz liefert Aufschlüsse über das emittierende System und die photophysikalischen Prozesse, die nach der Energieabsorption ablaufen. Diese physikalischen Prozesse wiederum sind wichtig für das Verständnis der photochemischen Prozesse.

In der Mehrzahl besitzen Moleküle eine gerade Anzahl von Elektronen, von denen im Grundzustand des Moleküls jeweils zwei die Molekülorbitale paarweise besetzen und daher aufgrund des Pauli-Prinzips antiparallele Spins $s = + 1/2$ und $s = - 1/2$ besitzen. Das Gesamtspin des Moleküls ist $S = 0$.

Bei Anregung der Moleküle durch ein Lichtquant gelangt eines der beiden am schwächsten gebundenen Elektronen der Valenzschale in ein angeregtes Orbital. Unter gewissen Voraussetzungen ist bei einer solchen Anregung Spinumkehr möglich; das Molekül besitzt dann zwei Elektronen mit parallelem Spin und damit einen Gesamtspin $S = + 1/2 + 1/2 = 1$. Quantenmechanisch betrachtet hat der Spin $S = 1$ nur 3 Orientierungsmöglichkeiten in einem äußeren oder auch intramolekularen Magnetfeld: parallel, senkrecht oder antiparallel zum Magnetfeld. Die 3 Orientierungsmöglichkeiten bedingen eine Aufspaltung eines Energieniveaus in 3 Unterniveaus, der Molekülzustand wird daher als Triplettzustand T bezeichnet. Ist die Aufspaltung im inneren Magnetfeld schwach, so besteht der Triplettzustand nur aus einem 3-fach entarteten Energieniveau (1).

Allgemein berechnet sich die Multiplizität eines energetischen Zustandes zu $2n + 1$, wobei n den Betrag des elektronischen Gesamtspins angibt. Für den Spin $S = 0$ errechnet sich somit eine Multiplizität 1, ein solcher Zustand wird als Singlettzustand S bezeichnet.

Der Gesamtzustand eines Moleküls wird beschrieben durch den elektronischen Zustand (i.a. Singlett oder Triplett), durch den Schwingungszustand und den Rotationszustand der Atome im Molekül. Jeder einzelne Zustand trägt additiv zur Gesamtenergie des Moleküls bei, wobei die elektronische Energie größer als die Schwingungsenergie, diese wiederum größer als die Rotationsenergie ist. Abbildung 1 zeigt das Energieschema eines Moleküls, das in ähnlicher Art zum ersten Male von JABLONSKI (2) angegeben wurde. Die starken waagerechten Striche bedeuten die Niveaus S_q ($q = 0, 1, 2, \dots$) und T_q ($q = 1, 2, \dots$), die

^{†)} zum Druck eingereicht am 16. August 1973

schwächer gezeichneten Niveaus deuten die Schwingungsniveaus an.

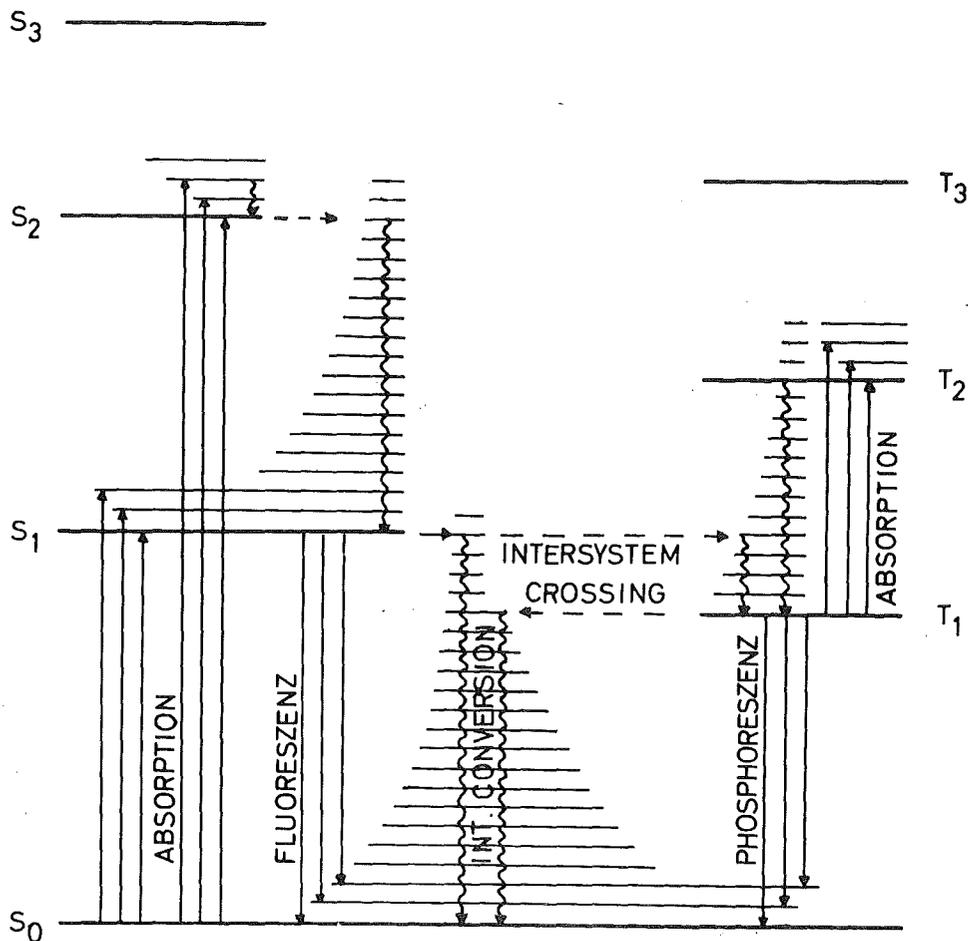


Abb. 1 Energetisches Termschema eines Moleküls

S_q ($q = 0, 1, 2, \dots$) Singlettzustände,

T_q ($q = 1, 2, \dots$) Triplettzustände

In Lösung verschwindet die Rotation der Moleküle gewöhnlich infolge von Stößen mit den Lösungsmittelmolekülen (3). Nach der Hund'schen Regel (1) liegt der Triplettzustand T_1 tiefer als der Singlettzustand S_1 .

Bei Zimmertemperatur befindet sich die Mehrzahl der Moleküle im niedrigsten Schwingungszustand ($v = 0$) des elektronischen Grundzustandes S_0 . Ein Triplettgrundzustand T_0 (parallele Spin und gleiche Orbitale der beiden ungepaarten Elektronen) existiert aufgrund des Pauli-Prinzips nicht. Durch Absorption eines Lichtquants geht ein Molekül innerhalb

von 10^{-15} s in einen höherangeregten elektronischen Energiezustand S_q ($q = 1, 2, 3$) erhöhter Schwingungsquantenzahl über. Durch Stöße wird die überschüssige Schwingungsenergie an die Umgebung abgegeben, das Molekül befindet sich im niedrigsten Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustandes, aus dem ein isoenergetischer Übergang in ein hochangeregtes Schwingungsniveau des energetisch niedrigerliegenden elektronischen Zustandes möglich ist.

Dieser Übergang wird als innere Umwandlung (engl. internal conversion) bezeichnet. Die beschriebene Desaktivierung wiederholt sich, bis sich das Molekül etwa 10^{-12} s nach der Anregung im Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Singlettzustandes S_1 befindet. Die Energiedifferenz zwischen den Singlettzuständen S_1 und S_0 ist so groß, daß innere Umwandlung erschwert ist, die Lebensdauer des Zustandes S_1 beträgt etwa 10^{-9} s für $\pi\pi^*$ -Zustände. Diese Zeit ist so lang, daß Desaktivierung in Form von Fluoreszenzstrahlung und Löschung durch Fremdmoleküle (z.B. O_2) mit strahlungsloser Desaktivierung durch innere Umwandlung konkurrieren kann. Eine dritte Möglichkeit der Desaktivierung besteht im Übergang zu einem isoenergetischen Schwingungsniveau eines Triplettzustandes T_q ($q = 1, 2, 3, \dots$), Interkombination (engl. intersystem crossing) genannt. Obwohl Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität theoretisch verboten sind (Interkombinationsverbot), ist ein Singlett-Triplett-Übergang bei größeren Molekülen infolge starker Spin-Bahn-Kopplung möglich; die Wahrscheinlichkeit eines solchen Überganges ist gering im Vergleich zu einem Singlett-Singlett-Übergang und stark abhängig von der Energiedifferenz zwischen Singlett- und Triplettzustand. Ein Molekül in einem höher angeregten Triplettzustand T_q ($q = 2, 3, \dots$) kann durch innere Umwandlung bis in den niedrigsten Triplettzustand T_1 desaktiviert werden. Ein Übergang von T_1 nach S_0 ist wiederum durch das Interkombinationsverbot erschwert, dies hat eine Lebensdauer des Triplettzustandes T_1 von 10^{-4} s bis 10^{+2} s zur Folge. Die Desaktivierung kann strahlend als Phosphoreszenz oder strahlungslos durch Interkombination in den Singlettzustand S_0 verlaufen oder zu photochemischen Prozessen führen (3,4).

Infolge der langen Lebensdauer des Triplettzustandes T_1 ist es möglich, durch Einstrahlung von Licht eine Absorption $T_1 \leftarrow T_q$ ($q = 2, 3, \dots$) zu induzieren.

LIM et al. (5) fanden, daß die Wahrscheinlichkeit der Interkombination $S_1 \rightarrow T_q$ bei solchen Molekülen (z.B. Anthrazenderivaten) erhöht werden kann, bei denen ein Triplettzustand T_q energetisch wenig höher liegt als der

Singlettzustand S_1 : durch thermische Aktivierung werden höhere Schwingungsniveaus des S_1 besetzt, von denen ein isoenergetischer Übergang in den Triplettzustand möglich ist.

Bei Molekülen, deren Kernkonfiguration im Grundzustand S_0 und im angeregten Zustand S_1 sich ähneln, sind die energetischen Abstände der Schwingungsniveaus etwa gleich. Aus Abb. 1 ergibt sich, daß dann Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum (in Energieeinheiten aufgetragen) spiegelsymmetrisch zur $0,0$ -Bande der S_0 - S_1 -Energiedifferenz liegen müssen, das Fluoreszenzspektrum liegt auf der langwelligen Seite des Absorptionsspektrums (Stokes'sches Gesetz).

Bei genauer Analyse der Spektren ist jedoch auch ersichtlich, daß die $0,0$ -Banden von Absorption und Fluoreszenz nicht genau zusammenfallen. Diese als Stokes'sche Verschiebung bezeichnete Energiedifferenz wird bei unpolaren Molekülen durch die Dispersionswechselwirkung mit dem Lösungsmittel hervorgerufen. Bei polaren Molekülen tritt eine bedeutend stärkere Verschiebung durch das im $\pi\pi^*$ -Singlettzustand S_1 gegenüber S_0 erhöhte Dipolmoment des Moleküls und die dadurch bedingte stärkere Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel hinzu. Diese Wechselwirkung macht sich im Absorptionsvorgang noch nicht bemerkbar, weil die Relaxationszeit der Lösungsmittelmoleküle mit 10^{-12} s und die Einstellungszeit der neuen Kernkonfiguration lang im Vergleich zur Absorptionszeit von 10^{-15} s sind (Franck-Condon-Prinzip), sie ist jedoch fast immer kurz verglichen mit der Lebensdauer des Singlettzustandes S_1 von 10^{-9} s.

Die Feinstruktur von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum geht bei starker Wechselwirkung zwischen Molekül und Lösungsmittel verloren.

2. PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG

Das Fluoreszenzvermögen eines Moleküls hängt von seiner Struktur und der Umgebung ab (Aggregatzustand, Art des Lösungsmittels, Temperatur usw.). Deshalb stellte sich schon sehr früh die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Fluoreszenzvermögen und Molekülstruktur. Die ersten zusammenfassenden Arbeiten auf diesem Gebiet von PRINGSHEIM (6) und FÖRSTER (7) versuchten, die damals bekannten Ergebnisse zu ordnen und Gesetzmäßigkeiten abzuleiten. Neuere Zusammenfassungen veröffentlichten u.a. VAN DUUREN (8) und WEHRY (9). BERLMAN (10) unternahm als erster die systematische Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens (Fluoreszenzspektren, Fluoreszenzintensität und -lebensdauer) einiger hundert organischer Substanzen unterschiedlichster Grundstruktur und Substitution.

Über den Einfluß von Substituenten auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften organischer Moleküle im elektronischen Grundzustand wurden zahlreiche Untersuchungen angestellt. Der Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität fand quantitativ Ausdruck in der von HAMMETT (11) formulierten Gleichung, wonach ein linearer Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und der Substitution besteht.

Weit weniger ist über den Einfluß der Molekülstruktur und den Einfluß von Substituenten auf das physikalische und chemische Verhalten organischer Moleküle im ersten elektronisch angeregten Zustand bekannt. Quantitative Zusammenhänge zwischen Fluoreszenzemission und der Substitution, wie sie die Hammett-Gleichung im Grundzustand beschreibt, sind bisher nicht gefunden worden. Ein Grund hierfür ist das Fehlen ausreichender quantitativer Informationen über das Verhalten angeregter Moleküle innerhalb einer homologen Reihe gleicher Grundstruktur. Aus den bisherigen Untersuchungen lassen sich für das Fluoreszenzverhalten organischer Moleküle einige allgemeine Regeln für die Grundstruktur ableiten, während für den Substituenteneinfluß nur grobe Faustregeln aufgeführt werden können, die wegen der großen Zahl der Ausnahmen nur mit großer Vorsicht anzuwenden sind:

1. Nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe, besonders aromatische Verbindungen, bei denen ein Elektron eines π -Orbitals in ein anti-bindend-

des π^X -Orbital angeregt werden kann, zeigen Fluoreszenz. Die Bindungsenergien der σ -Elektronen sind so hoch, daß bei Anregung dieser Elektronen fast immer Dissoziation zu beobachten ist, daher fluoreszieren gesättigte Kohlenwasserstoffe selten und dann sehr schwach (s. neuere Arbeiten von LIPSKI (12,13)). Kohlenwasserstoffe, bei denen ein nicht-bindendes Elektron eines n-Orbitals in ein π^X -Orbital angeregt wird, und bei denen dieser $n\pi^X$ -Zustand der energetisch niedrigste Zustand ist, fluoreszieren nicht, weil die Interkombination zwischen $n\pi^X$ -Singlett- und $\pi\pi^X$ -Triplettzuständen sehr viel stärker ist als zwischen $\pi\pi^X$ -Zuständen verschiedener Multiplizität (14).

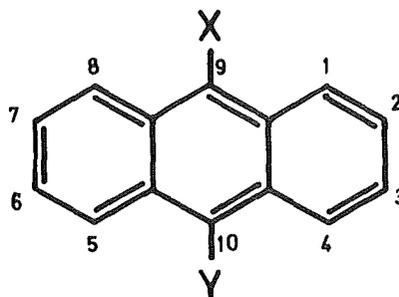
2. Mit zunehmender Länge des konjugierten π -Systems steigt das Fluoreszenzvermögen. Die Bindungsenergie der π -Elektronen wird geringer, damit verschieben sich Absorption und Fluoreszenz zu längeren Wellen.
3. Eine starre und planare Struktur erhöht die Fluoreszenzfähigkeit.
4. Elektronendonatoren (z.B. OH, OCH₃) erhöhen häufig die Fluoreszenzintensität.
5. Elektronenakzeptoren (z.B. NO₂, CHO, COOH) erniedrigen häufig die Fluoreszenzintensität.
6. Schweratomsubstituenten erniedrigen das Fluoreszenzvermögen. Durch erhöhte Spin-Bahn-Kopplung wird die Wahrscheinlichkeit des Singlett-Triplett-Überganges vergrößert. Dieser Einfluß wird als Schweratom-effekt (engl. heavy-atom-effect) bezeichnet.

Bei Mehrfachsubstitution ist eine Voraussage des Fluoreszenzvermögens jedoch nicht mehr möglich; die einzelnen Substituenten können ihre Wirkung verstärken oder gegenseitig auslöschen (15).

Die Mehrzahl der aufgeführten Regeln, die den Substituenteneinfluß beschreiben, wurde aus Fluoreszenzmessungen an Benzol- und Naphthalinderivaten abgeleitet. Gegenüber diesen beiden Substanzklassen besitzen die Anthrazenderivate den großen Vorteil, daß ihre Fluoreszenzintensitäten höher liegen (Fluoreszenzquantenausbeuten in Cyclohexan:

Benzol $\phi_F = 0,07$, Naphthalin $\phi_F = 0,27$, Anthrazen $\phi_F = 0,36$ (10)).

Damit sind die Einflüsse von Substituenten, die das Fluoreszenzvermögen erniedrigen, bei Anthrazenderivaten genauer zu bestimmen. CHERKASOW et al. haben eine größere Anzahl von 9- und 10-substituierten Anthrazenderivaten auf den Zusammenhang zwischen Substitution und Fluoreszenzspektrum untersucht (16,17,18,19):



Wohl wurden auch Fluoreszenzquantenausbeuten, die ein Maß für das Fluoreszenzvermögen der betreffenden Substanz sind, und Fluoreszenzlebensdauern bestimmt, jedoch ohne Berücksichtigung der Meßtemperatur. BOWEN und SAHU (20) haben später jedoch gezeigt, daß die Fluoreszenzquantenausbeuten einiger Anthrazenderivate (s. 3.6) temperaturabhängig sind. Deshalb darf den von CHERKASOW gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten und Fluoreszenzlebensdauern keine zu große Aussagekraft zugesprochen werden. Eine Temperaturerniedrigung erhöht fast immer die Fluoreszenzquantenausbeute der 9- und 10-substituierten Anthrazenderivate. Der Temperatureinfluß ist jedoch von Substituent zu Substituent verschieden.

Aus Fluoreszenzlöschversuchen (21) ist bekannt, daß bei einigen Anthrazenderivaten neben der Fluoreszenzemission eine Desaktivierung des ersten elektronisch angeregten Zustandes nur durch Interkombination (s. Abb 1, intersystem crossing) stattfindet. Dies bedeutet, daß für diese Anthrazenderivate innere Umwandlung keine entscheidende Rolle bei der Desaktivierung in den Grundzustand spielt.

Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute und der Triplettquantenausbeute konnte gezeigt werden (5,22), daß die Interkombination in den Triplettzustand durch thermische Aktivierung bei manchen Anthrazenderivaten erhöht werden kann.

In dieser Arbeit soll versucht werden zu erhellen, wie Substitution den physikalischen Zustand der Anthrazenderivate im angeregten Zustand S_1 beeinflußt. Speziell soll der Einfluß der Temperatur auf die Fluoreszenz-

quantenausbeute und die Fluoreszenzlebensdauer in Abhängigkeit vom Substituenten untersucht werden.

Durch Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen soll der Zusammenhang zwischen Desaktivierung des Singlettzustandes und Besetzung des Triplettzustandes geprüft werden, um eine Aussage über die innere Umwandlung zu gewinnen. Der Schweratomeffekt ist an einigen Anthrazenderivaten genauer zu prüfen.

3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Zur besseren Übersicht sollen hier die wichtigsten Größen tabellarisch zusammengefaßt werden, deren exakte Definition später erfolgt.

I	Intensität
i	Fluoreszenzintensität
λ (nm)	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Wellenzahl
ν (s^{-1})	Frequenz
t (s, ns)	Zeit
T ($^{\circ}\text{C}$, K)	Temperatur
n	Brechungsindex
E	Extinktion
ϵ (l/Mol \cdot cm)	molarer Extinktionskoeffizient
ϵ'	Dielektrizitätskonstante
E_a (cm^{-1})	Aktivierungsenergie
E_{ST} (cm^{-1})	Aktivierungsenergie für den Singlett-Triplett-Übergang
E_{IC} (cm^{-1})	Aktivierungsenergie für die innere Umwandlung von S_1 nach S_0
f	Oszillatorstärke
$\phi_{F,Q}$	Quantenausbeute der Fluoreszenz bei Anwesenheit von löschenden Molekülen
ϕ_F	Quantenausbeute der Fluoreszenz bei Abwesenheit von löschenden Molekülen
ϕ_{ST}	Quantenausbeute der Bildung von Molekülen im Triplettzustand
τ (ns)	Abklingzeit des ersten angeregten Singlettzustandes S_1
τ_0 (ns)	Abklingzeit des S_1 bei Abwesenheit von löschenden Molekülen
τ_f (ns)	Lebensdauer des S_1 bei Abwesenheit von nichtstrahlenden Prozessen (= die natürliche Lebensdauer der Fluoreszenz)
1_A	Singlettgrundzustand S_0 des Moleküls A
1_A^x	erster angeregter Singlettzustand S_1 des Moleküls A
3_A^x	niedrigster Triplettzustand T_1 des Moleküls A
3_A^{xx}	höher angeregte Triplettzustände T_q des Moleküls A
k_f (s^{-1})	Geschwindigkeitskonstante für den Prozess der Fluoreszenz-emission
k_{IC} (s^{-1})	Geschwindigkeitskonstante für die innere Umwandlung von S_1 nach S_0

k_{ST} (s^{-1})	Geschwindigkeitskonstante für den Singlett-Triplett-Übergang
k_D (s^{-1})	Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Desaktivierung des S_1 bei Abwesenheit von löschenden Molekülen
k_Q ($1/\text{Mol}\cdot\text{s}$)	Geschwindigkeitskonstante für die Löschung der Fluoreszenz durch eine Löschesubstanz Q

In der Einleitung wurden anhand des Jablonski-Diagrammes (Abb. 1) die möglichen Wege der Energieverteilung nach der Absorption eines Lichtquantens $h\nu$ durch ein Molekül A beschrieben. Hier seien die wichtigsten Reaktionen in Form von Reaktionsgleichungen zusammen mit den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aufgeführt. Photochemische Reaktionen sollen vernachlässigt werden, da nur die photophysikalischen Prozesse betrachtet werden.

Reaktion	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
1 $^1A + h\nu \rightarrow ^1A^x$	k_a	Absorption
2 $^1A^x \rightarrow ^1A + h\nu_f$	k_f	Fluoreszenz
3 $^1A^x \rightarrow ^1A$	k_{IC}	innere Umwandlung $S_1 - S_0$ (internal conversion)
4 $^1A^x \rightarrow ^3A^{xx} \rightarrow ^3A^x$	k_{ST}	Interkombination (intersystem crossing)
5 $^1A^x + Q \rightarrow ^1A + Q$	k_Q	Fluoreszenzlöschung
6 $^3A^x \rightarrow ^1A + h\nu_p$	k_p	Phosphoreszenz
7 $^3A^x \rightarrow ^1A$	k_{TS}	Interkombination $T_1 \rightarrow S_0$
8 $^3A^x + h\nu' \rightarrow ^3A^{xx}$	k_T	$T_1 - T_q$ -Absorption
9 $^3A^x + Q \rightarrow ^1A + Q$	k_{QT}	Triplet-Löschung

Zur vollständigen Beschreibung dieses Reaktionssystems benötigt man die Angabe von Konzentrationen und Reaktionsgeschwindigkeiten, die zwar größtenteils nicht meßbar, aber doch aus Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-

messungen ableitbar sind.

Sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz gestatten prinzipiell je 4 charakteristische Größen zu bestimmen, nämlich:

Quantenausbeute ϕ
Spektrum $i(\nu)$
Lebensdauer τ
Polarisation der Lumineszenz in Abhängigkeit von der Molekülachse.

Auf die Fluoreszenzparameter, mit Ausnahme der Polarisation, soll hier näher eingegangen werden, für die Phosphoreszenz gelten analoge Beziehungen. Ausführliche Übersichten über die theoretischen Grundlagen geben BIRKS (3) und PARKER (4).

3.1. Fluoreszenz- und Tripletquantenausbeute

Die Quantenausbeute $\phi_{F,Q}$ der Fluoreszenz ist definiert als das Verhältnis der Zahl der emittierten Quanten zur Zahl der absorbierten Quanten:

$$10 \quad \phi_{F,Q} = \frac{\text{Zahl der emittierten Quanten aus dem } S_1}{\text{Zahl der absorbierten Quanten}}$$

Für kontinuierliche Fluoreszenzerregung bedeutet dies:

$$10a \quad \phi_{F,Q} = \frac{\text{Intensität der Fluoreszenz}}{\text{Intensität des absorbierten Lichtes}}$$

Die Definition nach Gl. 10a übertragen auf die Reaktionen 1 - 5 ergeben somit für die Quantenausbeute:

$$11 \quad \phi_{F,Q} = \frac{k_f \cdot [1_A^x]}{k_a \cdot I \cdot [1_A]}$$

I = Intensität des eingestrahnten Lichtes

Die zeitliche Abhängigkeit der Konzentration von angeregten Molekülen $^1A^x$ ergibt sich ebenfalls aus den obigen Reaktionsgleichungen:

$$12 \quad \frac{d [^1A^x]}{dt} = k_a \cdot I \cdot [^1A] - (k_f + k_{IC} + k_{ST} + k_Q \cdot [Q]) [^1A^x]$$

Bei kontinuierlicher Lichteinstrahlung bildet sich ein Gleichgewichtszustand (engl. steady state) aus, bei dem die Zahl der gebildeten Moleküle $^1A^x$ gleich der Zahl der zerfallenden in der Zeiteinheit ist, es gilt $d [^1A^x] / dt = 0$. Unter dieser Bedingung läßt sich aus den Gleichungen 11 und 12 die folgende Beziehung für die Quantenausbeute ableiten:

$$13 \quad \phi_{F,Q} = \frac{k_f}{k_f + k_{IC} + k_{ST} + k_Q \cdot [Q]}$$

Analog läßt sich die Quantenausbeute der Triplett-Bildung ϕ_{ST} ableiten zu:

$$14 \quad \phi_{ST} = \frac{k_{ST}}{k_f + k_{IC} + k_{ST} + k_Q \cdot [Q]}$$

Gleichung 13 bedeutet, daß die Quantenausbeute $\phi_{F,Q}$ der Fluoreszenz höchstens den Wert 1 annehmen kann. Infolge von desaktivierenden Konkurrenzreaktionen innerhalb des Moleküls (Reaktion 3 und 4) und von Löschreaktionen mit Fremdmolekülen (Reaktion 5) ist die Fluoreszenzquantenausbeute fast immer geringer als 1.

Bei Abwesenheit einer Löschsubstanz Q erhöhen sich die Quantenausbeuten $\phi_{F,Q}$ und ϕ_{ST} auf

$$15a \quad \phi_F = \frac{k_f}{k_f + k_{IC} + k_{ST}}$$

$$15b \quad \phi_{ST} = \frac{k_{ST}}{k_f + k_{IC} + k_{ST}}$$

wobei $k_D = k_{IC} + k_{ST}$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Gesamtheit der intramolekularen strahlungslosen Desaktivierungsprozesse bedeutet.

3.2. Das Fluoreszenzspektrum

Das Fluoreszenzspektrum wird beschrieben durch $i(\tilde{\nu})$, die relative Fluoreszenzintensität oder entsprechend die Zahl der Quanten im Wellenzahlintervall $d\tilde{\nu}$ bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$; $i(\tilde{\nu})$ ist durch folgende Relation mit der absoluten Größe $\phi_{F,Q}$ verknüpft:

$$16 \quad \phi_{F,Q} = \int_0^{\infty} i(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

3.3. Abklingzeit und Lebensdauer

Zur Vereinfachung sei zunächst angenommen, durch Anregung in Form eines δ -Impulses sei die Konzentration angeregter Moleküle zur Zeit $t = 0$ $[^1A^x]_0$ und die einzige Möglichkeit der Energieabgabe sei Emission von Fluoreszenz (Reaktion 2). In diesem Fall klingt die Konzentration von $^1A^x$ nach einer Reaktion 1. Ordnung ab und für die Konzentration zur Zeit t erhält man:

$$17 \quad [^1A^x]_t = [^1A^x]_0 \cdot e^{-k_f \cdot t}$$

Die Fluoreszenzintensität $i(t)$ ist proportional der Zahl der angeregten Moleküle, die in der Zeiteinheit emittieren:

$$18 \quad i(t) = - \frac{d[^1A^x]}{dt} = k_f \cdot [^1A^x]_0 \cdot e^{-k_f t} = i_0 \cdot e^{-k_f t}$$

Die Fluoreszenzintensität $i(t)$ klingt demnach exponentiell ab, die natürliche Fluoreszenzlebensdauer ist definiert:

$$19 \quad \tau_f = \frac{1}{k_f}$$

Im Normalfall wird ein angeregtes Molekül seine Energie nicht nur durch Fluoreszenz sondern auch durch strahlungslose Desaktivierungsprozesse (Reaktion 3 und 4) verlieren, die Reaktionswahrscheinlichkeit k_f ist durch die Summe aller Reaktionswahrscheinlichkeiten zu ersetzen; für die Fluoreszenzabklingdauer oder Lebensdauer des Singlettzustandes S_1 gilt dann:

$$20 \quad \tau_o = \frac{1}{k_f + k_D}$$

Gleichung 19 und 20 in Gleichung 15a eingesetzt ergibt einen wichtigen Zusammenhang zwischen den meßbaren Größen τ_o und ϕ_F und der theoretisch interessanten natürlichen Fluoreszenzlebensdauer τ_f :

$$21 \quad \tau_f = \frac{\tau_o}{\phi_F}$$

Berücksichtigt man neben intramolekularen Desaktivierungsprozessen auch Löschprozesse, und ist die Löscherkonzentration $[Q]$ sehr groß gegenüber der Konzentration an angeregten Molekülen $[A^*]$, dann ergibt sich die Fluoreszenzabklingdauer in Gegenwart von Löschermolekülen zu

$$22 \quad \tau = \frac{1}{k_f + k_D + k_Q \cdot [Q]}$$

3.4. Die Stern-Volmer-Gleichung

Eine häufig benutzte Relation, die Stern-Volmer-Gleichung, läßt sich aus Gleichung 20 und 22 ableiten. Es sei $L_q = \tau_o/\tau$ bzw. $L_q = \phi_F/\phi_{F,Q}$ die Löschkonstante. Dann gilt

$$23 \quad L_q = \frac{k_f + k_D + k_Q \cdot [Q]}{k_f + k_D} = 1 + k_Q \cdot \tau_o \cdot [Q]$$

Die Löschkonstante steht in linearem Zusammenhang mit der Löscherkonzentration. Aus der Steigung und der bekannten Fluoreszenzabklingdauer τ_o läßt sich die Reaktionskonstante k_Q der Löschung berechnen. Umgekehrt läßt sich bei Annahme einer diffusionskontrollierten Reaktion die Fluoreszenzlebensdauer τ_o aus L_q und der Löscherkonzentration $[Q]$ berechnen.

3.5. Theoretische Berechnung der natürlichen Lebensdauer der Fluoreszenz

Die Oszillatorstärke f ist die Wahrscheinlichkeit für einen elektronischen Übergang bei optischer Anregung und ist definiert zu

$$24 \quad f = \frac{4,39 \cdot 10^{-9}}{n} \cdot \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

n = Brechungsindex

ϵ = molarer Extinktionskoeffizient

Die Integration erfolgt über die Absorptionsbande des betrachteten elektronischen Überganges. In dem Zahlenfaktor sind als wichtigste Größen die Elektronenmasse, die Elektronenladung, die Lichtgeschwindigkeit und die Loschmidtsche Zahl enthalten (3).

Ausgehend vom Planckschen Strahlungsgesetz und den von Einstein angegebenen Übergangswahrscheinlichkeiten für spontane und induzierte Emission sind eine Reihe von Formeln zur Berechnung der natürlichen Fluoreszenzlebensdauer τ_f abgeleitet worden.

Eine der umfassendsten Formeln wurde von STRICKLER und BERG (23), in modifizierter Form von BIRCKS und DYSON (24) geliefert. Wird die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in Einheiten $[\text{cm}^{-1}]$ ausgedrückt, so ergibt sich die folgende Formel (23):

$$25 \quad \frac{1}{\tau_f} = 2,88 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \langle \tilde{\nu}_f^{-3} \rangle^{-1} \int \frac{\epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}} \quad [s^{-1}]$$

wobei $\langle \tilde{\nu}_f^{-3} \rangle^{-1}$ definiert ist zu:

$$26 \quad \langle \tilde{\nu}_f^{-3} \rangle^{-1} = \frac{\int i(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int \frac{i(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^3}}$$

Für den Fall, daß Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum mit der Spiegelachse bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ besteht, vereinfacht sich die Formel 25 zu der von FÖRSTER (7) angegebenen Beziehung:

$$27 \quad \frac{1}{\tau_f} = 2,88 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \int \frac{(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^3}{\tilde{\nu}} \cdot \epsilon(\tilde{\nu}) \cdot d\tilde{\nu} \quad [s^{-1}]$$

Diese Formel gestattet es, τ_f für Substanzen auf theoretischem Wege abzuschätzen.

3.6. Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute, Fluoreszenzabklingzeit und strahlungslosen Desaktivierung

Nach Gleichung 15a wird die Fluoreszenzquantenausbeute durch die Reaktionskonstanten für die strahlende (k_f) und die strahlungslose ($k_D = k_{IC} + k_{ST}$) Desaktivierung bestimmt:

$$15a \quad \phi_F = \frac{k_f}{k_f + k_{IC} + k_{ST}}$$

Durch Messung der Quantenausbeute ϕ_F und der Fluoreszenzabklingzeit in Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich nachweisen, daß die natürliche Fluoreszenzlebensdauer $\tau_f = \tau_0 / \phi_F$ temperaturunabhängig ist. Eine Temperaturabhängigkeit von ϕ_F oder τ_0 kann demnach nur von $k_D = k_{IC} + k_{ST}$ herühren. BOWEN und SAHU (20) gelang es als ersten an Anthrazenderivaten (9-Methyl-, 9-Äthyl-, 9-Methoxy-, 9-Chlor- und 9,10-Dichloranthrazen) nachzuweisen, daß die Quantenausbeute mit steigender Temperatur abnimmt. Sie fanden dabei folgende Gesetzmäßigkeit für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten k_D :

$$28 \quad k_D = k_D^0 + k_D^1 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right)$$

k = Boltzmann-Konstante

T = Temperatur (K)

wobei k_D^0 temperaturunabhängig ist. E_a bezeichnet eine Aktivierungsenergie. Mit Gleichung 28 ergeben sich aus Gleichung 15a bzw. 20 für die Quantenausbeute und die Fluoreszenzabklingzeit die folgenden Temperaturabhängigkeiten:

$$29 \quad \frac{1}{\phi_F} - 1 = \frac{k_D^0}{k_f} + \frac{k_D^1}{k_f} \cdot \exp \left(- \frac{E_a}{k \cdot T} \right)$$

$$30 \quad \frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_f} = k_D^0 + k_D^1 \cdot \exp \left(- \frac{E_a}{k \cdot T} \right)$$

Es bleibt im Einzelfall nachzuweisen, ob der temperaturabhängige Teil der Desaktivierungskonstanten k_D von der strahlungslosen Desaktivierung in den Grundzustand (k_{IC}) oder von der strahlungslosen Desaktivierung in den Triplettzustand (k_{ST}) herrührt.

Genauere Aussagen lassen sich über Anthrazen und eine Reihe von Anthrazen-derivaten machen. MEDINGER und WILKINSON (21) konnten durch Fluoreszenzlöschung mit Brombenzol nachweisen, daß für Anthrazen, 9-Phenyl-, 9-Methyl- und 9,10-Diphenyl-anthrazen die Summe aus Fluoreszenzquantenausbeute und Triplettquantenausbeute eins beträgt, spätere Untersuchungen (5,25,26,27, 28,29) erweiterten die Reihe der Anthrazen-derivate (9,10-Dimethyl-, 9-Brom- und 9,10-Dibrom-anthrazen). Es gilt dann:

$$\phi_F + \phi_{ST} = \frac{k_f}{k_f + k_{IC} + k_{ST}} + \frac{k_{ST}}{k_f + k_{IC} + k_{ST}} = 1$$

Aus dieser Gleichung folgt

$$31 \quad k_{IC} = 0 \text{ oder } k_D = k_{ST} \text{ und } k_D^0 = k_{ST}^0$$

Dies bedeutet, der erste angeregte Singlettzustand S_1 wird nur durch Fluoreszenz und strahlungslos durch Interkombination (intersystem crossing) desaktiviert. BENNETT und McCARTIN (22) stellten fest, daß die bei -196°C gemessenen Fluoreszenzabklingdauern τ_0 von 9-Methyl- und 9,10-Dichlor-anthrazen mit den nach der Beziehung $\tau_f = \tau_0 / \phi_F$ bei Zimmertemperatur bestimmten natürlichen Lebensdauern τ_f übereinstimmen ($\tau_0(-196^\circ\text{C}) = \tau_f$). Daraus mußte geschlossen werden, daß temperatur-unabhängige strahlungslose Desaktivierungsprozesse für diese Substanzen vernachlässigt werden können ($k_D^0 = 0$), sich Gleichung 30 folgendermaßen vereinfachen läßt:

$$32 \quad \frac{1}{\tau_o} - \frac{1}{\tau_f} = k_{ST}^1 \cdot \exp \left(- \frac{E_{ST}}{k \cdot T} \right)$$

3.7. Stokes'sche Verschiebung und Dipolmoment im angeregten Zustand

Während in der Gasphase die 0,0-Banden von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zusammenfallen, treten in Lösung Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Molekül auf, die eine Verschiebung nach längeren Wellenlängen bewirken. Gewöhnlich wird das Fluoreszenzspektrum stärker als das Absorptionsspektrum verschoben, die Differenz wird als Stokes'sche Verschiebung $\Delta \tilde{\nu}_{ST}$ bezeichnet. Die Größe dieser Verschiebung ist von der Polarität des Lösungsmittels und der Differenz der Dipolmomente des Moleküls im Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand abhängig. Der quantitative Zusammenhang wurde aus der Onsager-Theorie der Dielektrika von BAYLISS und McREA (30,31), OSHIKA (32) und LIPPERT (33) abgeleitet und von NEPORENT und BAKHSHIEV (34) und BILOT und KAWSKI (35) modifiziert und auf Spezialfälle erweitert.

Die Onsager-Theorie beschreibt die Polarisierung des Lösungsmittels durch ein Molekül mit dem Dipolmoment $\vec{\mu}$, das Molekül befindet sich in einem Hohlraum mit dem Radius a . Das so polarisierte Lösungsmittel bildet in dem Hohlraum ein elektrisches Feld aus, das die Energie des Moleküls im Lösungsmittel im Vergleich zur Energie des gleichen Moleküls in der Gasphase erniedrigt. Die Energiedifferenz ist gleich der potentiellen Energie des Dipoles im induzierten elektrischen Feld.

Unter der Voraussetzung, daß die Relaxationszeit der Lösungsmittelmoleküle lang gegenüber der Dauer des Anregungs- und Emissionsvorgangs und kurz gegenüber der Lebensdauer des ersten elektronisch angeregten Zustandes S_1 ist, gilt Gleichung 33 (36), wenn man Glieder höherer Ordnung vernachlässigt:

$$33 \quad \Delta \tilde{\nu}_{ST} = \frac{2(\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_o)^2}{h \cdot c \cdot a^3} \cdot d(\epsilon', n)$$

$$d(\epsilon', n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \cdot \left(\frac{\epsilon' - 1}{2\epsilon' + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right)$$

$$\vec{\mu}_o = \text{Dipolmoment des Moleküls im Grundzustand}$$

- $\vec{\mu}_1$ = Dipolmoment des Moleküls im angeregten Zustand
- h = Plancksche Konstante
- c = Lichtgeschwindigkeit
- ϵ' = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
- n = Brechungsindex des Lösungsmittels
- a = Radius des Hohlraumes

Die Beziehung 33 erlaubt es, bei bekanntem Dipolmoment $\vec{\mu}_0$ das Dipolmoment im angeregten Zustand $\vec{\mu}_1$ zu berechnen, falls $\vec{\mu}_0$ und $\vec{\mu}_1$ gleichgerichtet sind.

Aus Gleichung 33 wird deutlich, daß die Stokes'sche Verschiebung null wird, wenn die Dipolmomente im Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand einander gleich sind oder wenn das Lösungsmittel unpolar ist ($\epsilon' = n^2$).

Die Dispersionswechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Molekül, die in Gleichung 33 vernachlässigt wurden, bewirken jedoch, daß in unpolaren Lösungsmitteln dennoch eine sehr geringe Stokes'sche Verschiebung auftritt.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

Im folgenden soll auf die in dieser Arbeit angewandten experimentellen Methoden eingegangen werden, die die Bestimmung der Quantenausbeute, der Fluoreszenzspektren, der Lebensdauer und der Triplet-Triplet-Absorption als Maß für die Tripletquantenausbeute gestatten.

4.1. Fluoreszenzquantenausbeute und Fluoreszenzspektren

4.1.1. Meßmethode

Zur Bestimmung der absoluten Quantenausbeute sollte nach Gleichung 10a neben der absorbierten Lichtmenge auch die gesamte pro Zeiteinheit emittierte Lichtmenge gemessen werden, die in den vollen Raumwinkel und über alle Wellenlängen des Fluoreszenzspektrums ausgestrahlt wird. VAVILOV (37) veröffentlichte 1924 eine Methode, bei der die Fluoreszenzintensität unter 90° gegen die Einfallrichtung des Erregerlichtes bestimmt wurde. Anschließend wurde die Erregerlichtintensität unter gleichen apparativen Bedingungen gemessen, indem anstelle der Fluoreszenzprobe eine Probe mit matter Oberfläche (z.B. Magnesiumoxid) gebracht wurde, die das Licht gleichmäßig in alle Richtungen streute. Schwierigkeiten bei dieser Meßanordnung bereitet vor allem die Bestimmung der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit des Detektorsystems. Vervollkommnungen der Vavilovschen Methode lieferten FORSTER und LIVINGSTON (38), die die Fluoreszenzprobe in eine Ulbrichtsche Kugel setzten. BOWEN und SAWTELL (39) benutzten einen Quantenzähler als Detektor und umgingen damit die Bestimmung der Detektorempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Bedeutend einfacher gestaltet sich die Messung der Quantenausbeute relativ zur bekannten Quantenausbeute einer Standardsubstanz (40,41).

In dieser Arbeit wurde die relative Quantenausbeute nach dem Verfahren von PARKER und REES (42) bestimmt, die Methode soll im folgenden näher erläutert werden.

Nach Gleichung 10a ist die Fluoreszenzintensität i mit der Quantenausbeute ϕ über die Intensität I_{abs} des absorbierten Lichtes bei kontinuierlicher Lichteinstrahlung verknüpft:

$$10a \quad i = \phi \cdot I_{\text{abs}}$$

Es sei I_0 die Intensität des eingestrahelten Lichtes, E die Extinktion der Fluoreszenzprobe, dann gilt für die Intensität I des durch die Probe hindurchtretenden Lichtes nach Absorption entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$\begin{aligned} 34 \quad I &= I_0 \cdot 10^{-E} \\ \text{mit} \quad E &= \epsilon \cdot c \cdot d \\ \epsilon &= \text{molarer dekadischer Extinktionskoeffizient} \\ c &= \text{Konzentration der Fluoreszenzprobe} \\ d &= \text{optische Schichttiefe der Probe} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich für I_{abs} :

$$35 \quad I_{\text{abs}} = I_0 - I = I_0 (1 - 10^{-E})$$

und für die Fluoreszenzintensität i :

$$36 \quad i = \phi \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-E})$$

Die Fläche F des über die Wellenzahl integrierten Fluoreszenzspektrums ist der Fluoreszenzintensität i proportional. Mißt man 2 Fluoreszenzproben unter gleichen apparativen Bedingungen (gleiche geometrische Anordnung, gleiche Erregerlichtintensität, gleiche Detektorempfindlichkeit), dann gilt mit a =Proportionalitätskonstante:

$$37 \quad \frac{F_1}{F_2} = \frac{a \cdot \phi_1 \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-E_1})}{a \cdot \phi_2 \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-E_2})}$$

Werden beide Fluoreszenzlösungen auf gleiche Extinktion eingestellt ($E_1 = E_2$), so vereinfacht sich Gleichung 37 zu

$$38 \quad \frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{F_1}{F_2}$$

Ist die Quantenausbeute einer Substanz bekannt, so läßt sich die der anderen aus dem Verhältnis der Fluoreszenzspektrenflächen berechnen.

Da hier nur das Verhältnis bestimmt wird, ist die absolute Größe der Flächen uninteressant. Statt die in den ganzen Raumwinkel emittierte Fluoreszenzintensität zu messen, genügt es, nur noch die in einen kleinen Raumwinkel ausgestrahlten Intensitäten zu vergleichen. Sollen Fluoreszenzlösungen verschiedener Brechung verglichen werden, so sind die Fluoreszenzintensitäten mit den Quadraten der Brechungsindices zu multiplizieren (3).

Als Standardsubstanz wird Chininsulfat in 1n H₂SO₄ benutzt. Die Quantenausbeute des Chininsulfats wurde von MELHUISE (43) zu $\phi_2 = 0,55$ bei 25°C bestimmt. Die Quantenausbeute ϕ der Fluoreszenzprobe berechnet sich damit nach der folgenden Gleichung:

$$39 \quad \phi = \phi_{\text{Chin.}} \cdot \frac{F_F \cdot n_F^2}{F_{\text{Chin.}} \cdot n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2}$$

Der große Vorteil des Chininsulfats liegt darin, daß seine Fluoreszenz nicht durch Sauerstoff gelöscht wird. Der Überlappungsbereich von Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum ist sehr klein (verschwindende Selbstabsorption, s. Abb. 2), und die Substanz ist außerdem photochemisch sehr stabil. Die Temperaturabhängigkeit beträgt 0,2 - 0,3 %/1°C zwischen +10 und +40°C (43). Das Maximum der Fluoreszenz liegt bei 457 nm.

4.1.2. Das registrierende Fluoreszenzspektrometer

Das Fluoreszenzspektrometer wurde am Kernforschungszentrum Karlsruhe gebaut (44). Abbildung 3 zeigt die schematische Anordnung der Apparatur. Als Erregerlichtquelle dient eine Quecksilberniederdrucklampe (Gränzel, Karlsruhe), die hauptsächlich Licht der Wellenlänge 253,7 nm emittiert. Die restlichen unerwünschten Linien werden durch ein Interferenzfilter (254 nm, Balzers, Geisenheim) eliminiert. Bei photochemisch aktiven Substanzen wurde die Linie 365 nm einer Quecksilberhochdrucklampe (Hg 3, Osram), gefiltert durch ein Interferenzfilter (365 nm, Balzers, Geisenheim) eingestrahlt.

Die Erregerlichtquelle wird durch eine Linse in die Küvette mit der Fluoreszenzlösung abgebildet. Senkrecht zum Lichteinfall wird ein Teil

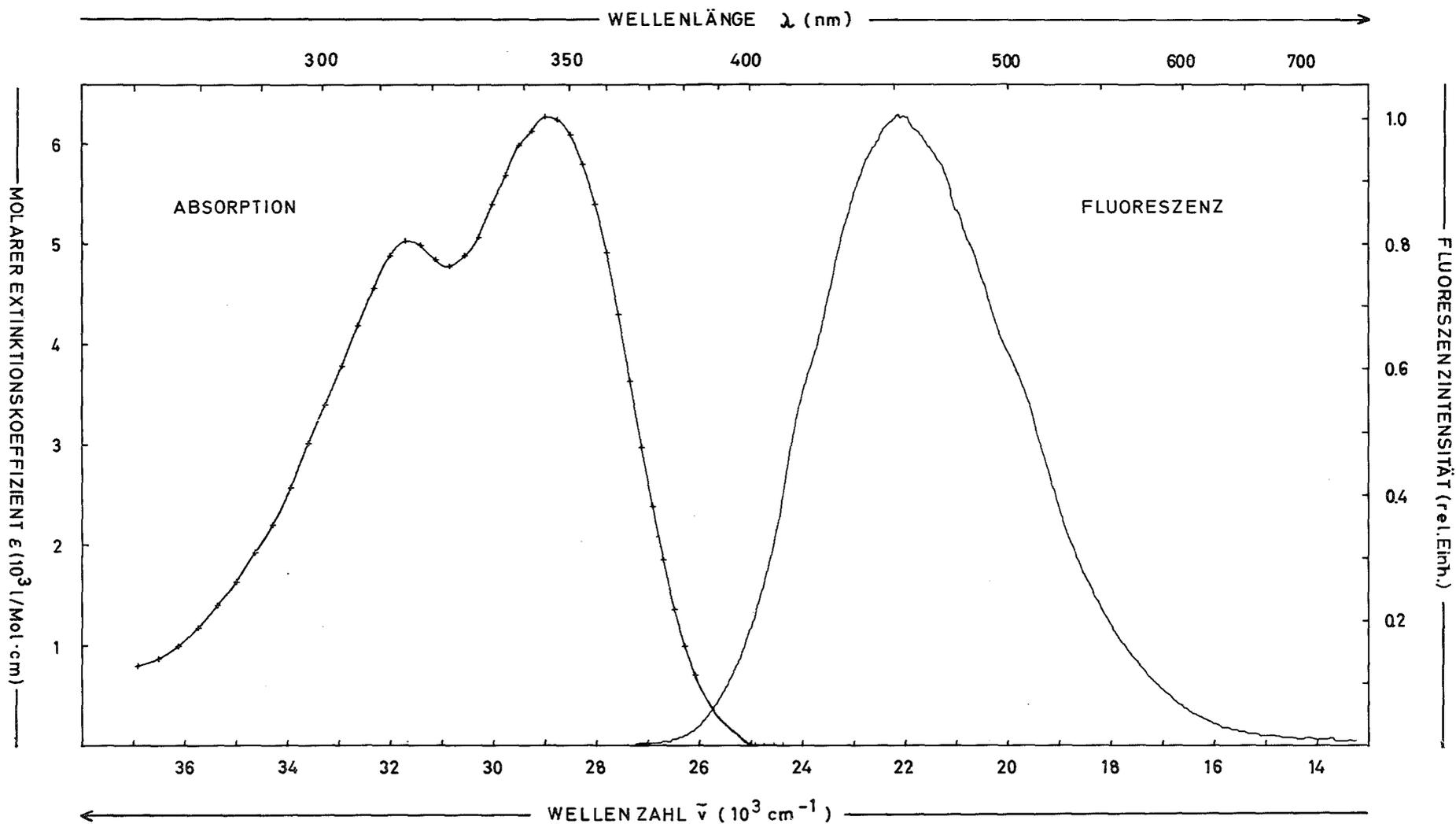


Abb. 2 Absorptions- und absolutes Fluoreszenzspektrum von Chininsulfat in $\text{ln H}_2\text{SO}_4$ bei Zimmertemperatur

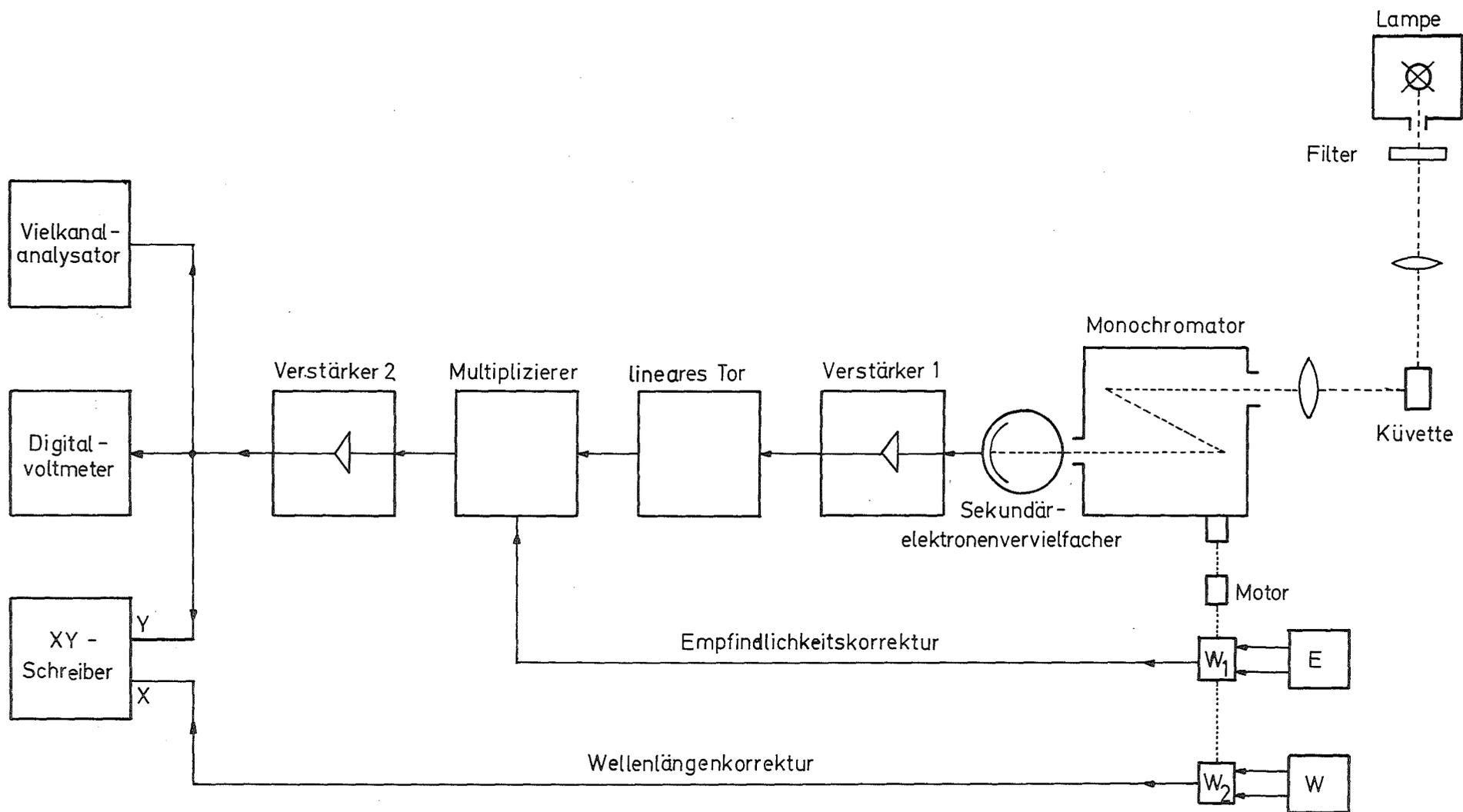


Abb. 3 Blockschaltbild des registrierenden Fluoreszenzspektrometers
 W_1 , W_2 10-Wendelpotentiometer, E "Empfindlichkeitspotentiometer", W "Wellenlängenpotentiometer"

des Fluoreszenzlichtes durch eine Linse auf den Eintrittsspalt des Monochromators (D 285, Hilger und Watts) abgebildet. Ein Synchronmotor ist mit dem Wellenlängenantrieb des Monochromators verbunden. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt im Normalfall 100 nm/min. Das aus dem Monochromator austretende Licht fällt auf einen Photovervielfacher (9558 BQ, EMI). Das elektrische Signal am Ausgang des Photovervielfachers wird im Verstärker 1 um den Faktor 10 verstärkt und gelangt in das lineare Tor (415, Brockdeal), das von einem Impuls-generator (B 16, Rutherford) gesteuert wird. Bei geöffnetem Zustand des linearen Tores wird das Signal gespeichert, anschließend verstärkt und gemittelt. Das Ausgangssignal des linearen Tores wird im Multiplizierer mit einem Korrekturfaktor multipliziert, der der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit der gesamten Apparatur entspricht. Die Korrekturfunktion wird angenähert durch ein mit zusätzlichen Abgriffen versehenes 10-Wendelpotentiometer W_1 , das mit dem Wellenlängenantrieb des Monochromators verbunden ist. Die elektrische Spannung an jedem Abgriff wird proportional dem Korrekturfaktor bei der Wellenlänge an dem Empfindlichkeitspotentiometer E eingestellt. Im Verstärker 2 wird das korrigierte Signal nochmals verstärkt und den Eingängen eines Digitalvoltmeters (PM 2421, Philips), des XY-Schreibers (7005 AM, Moseley) und des Vielkanalanalysators (SA 40 B, Intertechnique) zugeführt. Das Digitalvoltmeter dient der Anzeige einzelner Intensitäten, der XY-Schreiber zeichnet die Fluoreszenzspektren in linearer Abhängigkeit von der Wellenzahl auf. Diese lineare Abhängigkeit der X-Achse des Schreibers erfolgt über ein 10 Wendelpotentiometer W_2 mit zusätzlichen Abgriffen, das mechanisch mit dem Empfindlichkeitspotentiometer gekoppelt ist. Der Vielkanalanalysator speichert das Spektrum in 400 Kanälen. Ein Zeitgenerator (HC 40, Intertechnique), der zusammen mit dem Wellenlängenantrieb gestartet wird, steuert die Zeitbasis des Vielkanalanalysators. Der Speicherinhalt der 400 Kanäle wird am Ende einer Messung über einen Lochstreifendrucker (Tally Corporation) auf Lochstreifen übertragen und mit Hilfe des Computerprogramms PHOSPLOT⁺ nach der unter 4.1.1. beschriebenen Methode ausgewertet.

⁺ Das Programm PHOSPLOT wurde von Dr. A. Voss erstellt.

4.1.3. Küvette und Küvettentemperaturierung

Abbildung 4 zeigt die verwendete Küvette aus Suprasil (Hellma, Müllheim). Die Schichttiefe beträgt 10 mm. Das angeschmolzene Vorratsgefäß und der Vakuumbahn dienen zum Entgasen der Lösung unter Vakuum. Eine Fettfalle verhindert das Eindringen von Schliff fett in die Lösung.

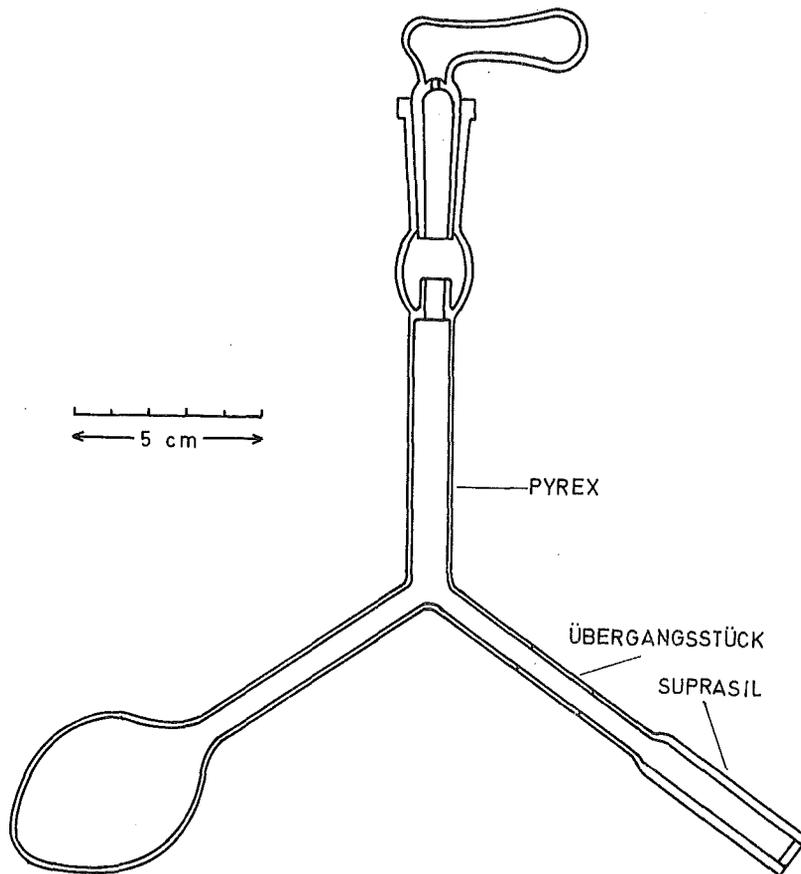


Abb. 4 Fluoreszenzküvette für Messungen unter Luftabschluß

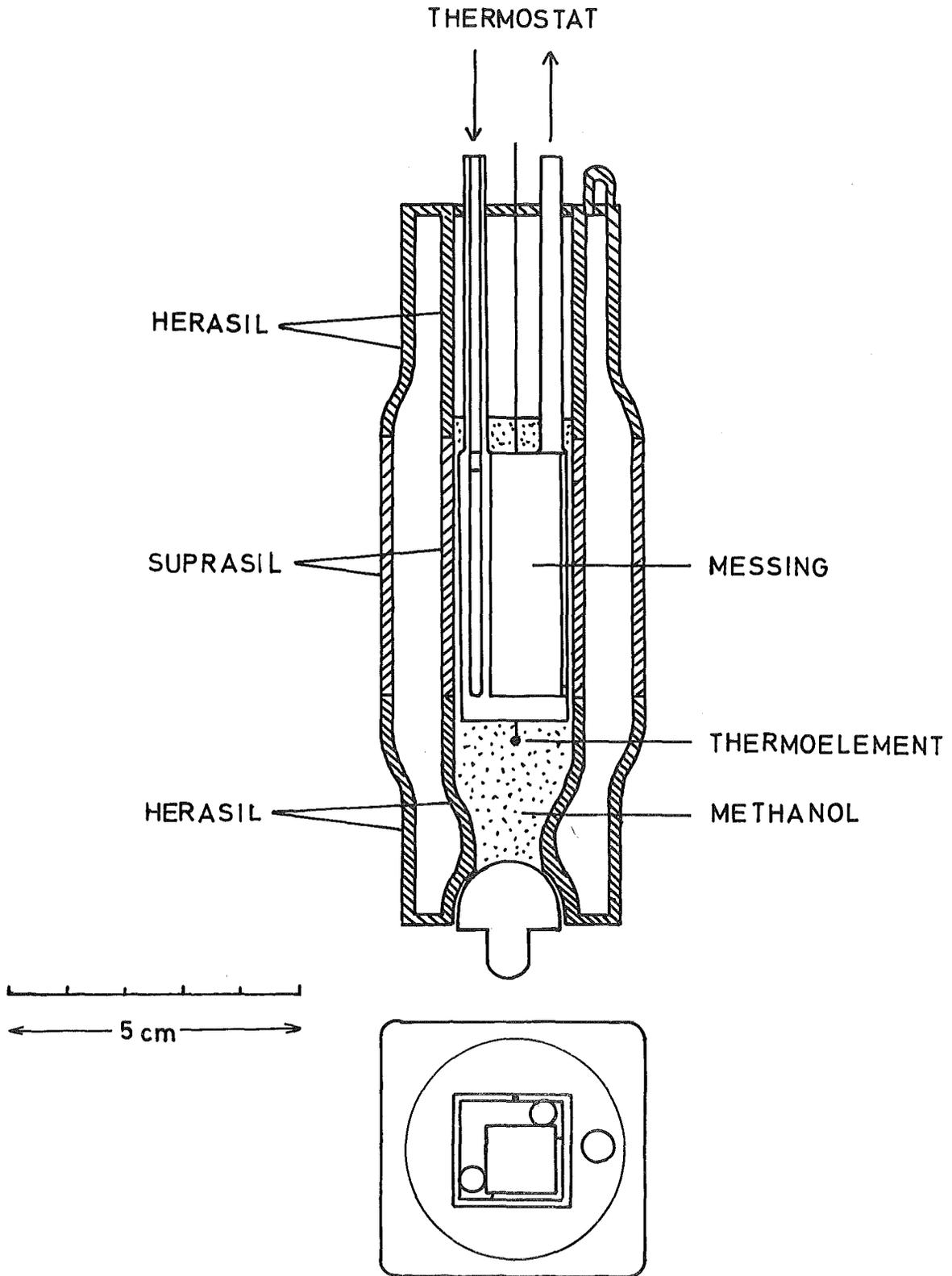


Abb. 5 Quarzdewar mit Küvettenhalterung für temperaturabhängige Lumineszenzmessungen.

Die Temperiereinrichtung der Küvette zeigt Abb. 5. Der Quarzdewar (Hellma, Müllheim) besteht im Küvettenbereich aus Suprasil, der Rest aus Herasil. Er ermöglicht eine bessere Temperaturkonstanz und verhindert bei tiefen Temperaturen das Beschlagen der Küvettenfenster mit kondensiertem Wasser. Die Küvette sitzt in einer Messinghalterung, die von einer Temperierflüssigkeit durchströmt wird. Ein Thermostat (Typ U3 S8, Meßgerätewerk Lauda) regelt die Temperaturen zwischen +20°C und +50°C, ein Kryostat (Ultrakryomat K 80, Meßgerätewerk Lauda) die Temperaturen von +20°C bis -70°C.

Die Temperaturen werden mit einem geeichten Eisen-Konstantan-Thermoelement (Heraeus, Hanau) an einem Galvanometer (Mikrova, AC4, Kipp und Zonen) gegen Eiswasser von 0°C gemessen. Die Temperaturdifferenz zwischen Küvetteninnerem und dem Ort des Thermoelementes war geringer als 1°C bei -60°C. Zum besseren Temperatúrausgleich in der Küvette wurde das Dewargefäß zusätzlich mit Methanol gefüllt.

4.1.4. Durchführung der Messung der Fluoreszenzquantenausbeuten

Die Bestimmung der Quantenausbeute nach Gleichung 39 beruht auf der Bedingung, daß Fluoreszenzprobe und Fluoreszenzstandard Chininsulfat unter gleichen experimentellen Bedingungen und gleichen Extinktionen bei der Wellenzahl des Erregerlichtes gemessen werden. Die Messung bei gleichen experimentellen Bedingungen ist bei kleinen Quantenausbeuten sehr erschwert. Daher wurden alle Fluoreszenzspektren und damit die Flächen F in Gleichung 39 unter optimalen Gerätebedingungen aufgenommen. Die Flächen wurden normiert auf den Wert 1. Der Absolutwert der Fläche wurde durch Messung der Fluoreszenzintensitäten im Maximum der Fluoreszenzkurve bei gleichen apparativen Bedingungen aufgenommen. Dieses Verfahren ist erlaubt, weil die Form der Fluoreszenzkurve unabhängig von Verstärkung und, in gewissen Grenzen, unabhängig von der Spaltbreite des Monochromators ist. Gleichung 39 gilt dann in modifizierter Form:

$$40 \quad \phi = \phi_{\text{Chin.}} \cdot \frac{F_F^0 \cdot n_F^2}{F_{\text{Chin.}}^0 \cdot n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2} \cdot \frac{I_F^{\text{max}}}{I_{\text{Chin.}}^{\text{max}}}$$

F_F° , $F_{\text{Chin.}}^{\circ}$ normierte Flächen der Fluoreszenzspektren von Fluoreszenzprobe bzw. Chininsulfat bei optimalen apparativen Bedingungen

I_F^{max} , $I_{\text{Chin.}}^{\text{max}}$ Fluoreszenzintensitäten im Maximum der Fluoreszenzkurve von Probe bzw. Chininsulfat bei gleichen apparativen Bedingungen.

Die Fläche $F_{\text{Chin.}}^{\circ}$ des Chininsulfatspektrums wurde einmal bestimmt und normiert im Computer gespeichert. Für jede Fluoreszenzprobe wurde die Fläche F_F° und für gleiche Extinktionen das Verhältnis der maximalen Fluoreszenzintensitäten gemessen.

Die Extinktion, bei der die Fluoreszenzintensität am größten ist, hängt von der Geometrie der Anordnung ab. Sie wurde experimentell mit Chininsulfat/ $\ln \text{H}_2\text{SO}_4$ verschiedener Konzentrationen bestimmt. Abbildung 6 zeigt die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Extinktion. Die Kurve

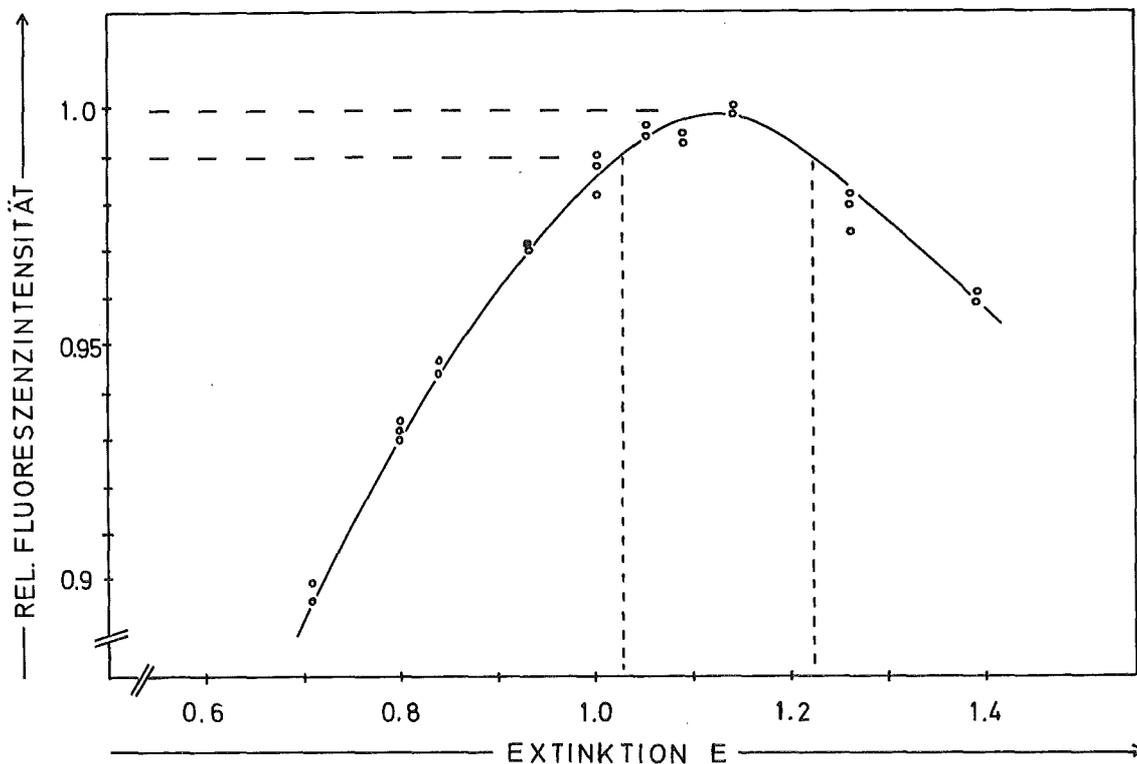


Abb. 6 Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Extinktion der Fluoreszenzprobe.

gilt für beide Einstrahlwellenlängen $\lambda_0 = 253,7$ nm und 365 nm. Die optimale Extinktion liegt danach bei $E = 1,1/\text{cm}$. Aus der Abbildung ist außerdem zu entnehmen, daß die Variation der Extinktion zwischen $1,05 \leq E \leq 1,23$ eine Intensitätsänderung von ≤ 1 % nach sich zieht. Eine kleine Abweichung bei der Angleichung der Extinktionen von Fluoreszenzprobe und Chininsulfat in diesem Bereich spielt keine Rolle. Die Extinktionen der Anthrazenderivate wurden gewöhnlich auf $E = 1,0/\text{cm}$ bei Zimmertemperatur eingestellt (vgl. 4.4.1). Das entspricht bei $\lambda_0 = 253,7$ nm einer Konzentration von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l, bei $\lambda_0 = 365$ nm einer Konzentration von etwa 10^{-4} Mol/l. Im zweiten Fall ist die Konzentration so hoch, daß Selbstabsorption im Überlappungsbereich von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum auftritt, die zur Verfälschung des Fluoreszenzspektrums führt. Die Fluoreszenzspektren wurden deshalb in stark verdünnten Lösungen ($E \leq 0,1/\text{cm}$) bei großer Verstärkung aufgenommen. Die Fluoreszenzintensitäten wurden bei gleicher Verstärkung wie die des Chininsulfats gemessen, da die Fluoreszenzmaxima der Anthrazenderivate außerhalb des beschriebenen Überlappungsbereiches liegen.

4.1.5. Fehlerbetrachtung

Fehlerquellen, wie Streulicht, Falschlicht, Selbstabsorption, Sauerstofflöschung und photochemische Zersetzung, können bei sorgfältigem Messen weitgehend vermieden werden und sollen hier nicht berücksichtigt werden. Nicht zu vermeiden sind dagegen Fehler, die nach der Bestimmungsgleichung

$$39 \quad \phi = \phi_{\text{Chin.}} \cdot \frac{F_F \cdot n_F^2}{F_{\text{Chin.}} \cdot n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2} \cdot \frac{(1 - 10^{-E_F})}{(1 - 10^{-E_{\text{Chin.}}})}$$

den Fehler bei der Bestimmung der Quantenausbeute beeinflussen:

1. Ungenauigkeit der Quantenausbeute des Chininsulfats: ± 2 % (45)
2. Fehler beim Abgleichen der Extinktionen: ± 1 % (vgl. 4.1.4.)
3. Fehler bei der Bestimmung der Fluoreszenzflächen F
4. Ungenauigkeit der Brechungsindices der Lösungen im Wellenlängenbereich der Fluoreszenz. Eingesetzt werden die Brechungsindices der Lösungsmittel bei einer Wellenlänge.

HEINRICH (44) schätzte den Absolutfehler auf $\pm 5\%$. Bei Vergleichen der Quantenausbeuten verschiedener Anthrazenderivate, gemessen an der gleichen Apparatur, spielt der Reproduzierbarkeitsfehler eine ebenso wichtige Rolle. Er wurde von OSER (46) zu $\pm 4,2\%$ bestimmt.

4.2. Lebensdauer des ersten angeregten Singlettzustandes

4.2.1. Meßmethoden

Prinzipiell lassen sich zwei Methoden zur direkten Bestimmung der Fluoreszenzabklingdauer unterscheiden: Phasenfluorometrie und Impulsfluorometrie. Das Phasenfluorometer wurde 1926 von GAVIOLA (47,48) entwickelt und in der Folgezeit vervollkommen. (Eine gute Übersicht über verschiedene Typen von Phasenfluorometern geben BIRKS und MUNRO (49)). Hier wird die Erregerlichtquelle phasen- bzw. amplitudenmoduliert, die Phasenverschiebung bzw. das Verhältnis der Modulationsstärke zwischen Erregerlicht und Fluoreszenzlicht ist ein direktes Maß für die Fluoreszenzabklingzeit τ . Der größte Nachteil des Phasenfluorometers liegt darin, daß die Messungen bei nicht-exponentiellem Abklingen (z.B. bei Dimerenbildung) der Fluoreszenz keine eindeutigen Ergebnisse liefern. Prinzipiell einfacher ist die Impulsfluorometrie: Die Fluoreszenzprobe wird mit einem Lichtblitz angeregt, der kürzer als die Fluoreszenzabklingzeit ist. Der Fluoreszenzimpuls wird mit einem schnellen Photovervielfacher aufgenommen und auf einem Oszillographen sichtbar gemacht. Da die meisten Fluoreszenzabklingzeiten organischer Moleküle im Nanosekundenbereich liegen, müssen Lichtblitzdauer und Anstiegszeiten von Photovervielfacher und Oszillograph noch kürzer sein. Die Entwicklung einer Wasserstoffentladungslampe durch MALMBERG (50) und die Konstruktion schneller elektronischer Bauteile führte 1957 zum ersten Impulsfluorometer (51).

Zwei Methoden zur Registrierung des Fluoreszenzimpulses werden heute hauptsächlich verwendet:

1. "Single-Photon"-Methode. Einzelne Lichtquanten lösen einzelne Fluoreszenzquanten aus, die Häufigkeit der Zeitintervalle zwischen beiden Quanten wird gemessen, die Häufigkeitsverteilung ist ein Abbild des Fluoreszenzimpulses. Es handelt sich also um eine reine Zeitmessung, die Pulsform und damit die Verzerrung des Impulses durch einen langsamen Oszillographen spielt keine Rolle.

2. "Sampling"-Methode. Die Fluoreszenzprobe wird mit repetierenden Lichtimpulsen bestrahlt. Der Photovervielfacher wird mit der gleichen Frequenz für kurze Zeit auf "offen" geschaltet und registriert während der Öffnungszeit die Intensität eines kleinen Teiles der Fluoreszenzabklingkurve. Das Zeitintervall zwischen Lichtblitz und Öffnung wird variiert. Die einzelnen Stücke der Abklingkurve werden in einem Samplingoszillographen gespeichert. Aufgezeichnet als Funktion des Zeitintervalles ergibt sich die Fluoreszenzkurve. Der Vorteil dieser Methode: Die Ansprechzeit des Oszillographen muß zwar kurz gegenüber dem Zeitintervall zwischen 2 Blitzen (10^{-3} s) sein, sie kann aber lang im Vergleich zu Fluoreszenzabklingdauer sein (10^{-9} s). Eine bedeutend größere Genauigkeit wird durch Addition vieler Abklingkurven erreicht.

4.2.2. Fluoreszenzabklingapparatur

In dieser Arbeit wurde die Sampling-Methode mit einer Abänderung angewandt: Der Photovervielfacher registriert jedes Signal vollständig, der Samplingoszillograph zerlegt die Fluoreszenzabklingkurve in Einzelteile, die wiederum gespeichert werden.

Den schematischen Aufbau der Apparatur⁺ zeigt Abb. 7. Das Licht einer Wasserstoffentladungslampe wird gefiltert und durch eine Linse in die Fluoreszenzküvette abgebildet. Das Fluoreszenzlicht senkrecht zur Erregerlichtrichtung wird gefiltert und auf das Eintrittsfenster eines Photovervielfachers fokussiert. Das Signal am Ausgang des Photovervielfachers gelangt in den Samplingoszillographen (Typ 1S1 Sampling Unit in Verbindung mit Typ 545A Oscilloscope, Tektronix). Die einzelnen Teile der Abklingkurve werden verstärkt und in je einem Kanal des Vielkanalanalysators (SA 40 b, Inter-technique) gespeichert; pro Messung werden je nach Fluoreszenzintensität 400 - 600 Abklingkurven gespeichert. Durch die Summierung wird das starke statistische Rauschen des Photovervielfachers und der Verstärker zu einem großen Teil geglättet, wie der Vergleich eines einzelnen Fluoreszenzimpulses (Abb. 8) und der Summe vieler Fluoreszenzimpulse (Abb. 11) zeigt.

⁺Die Apparatur wurde am Kernforschungszentrum Karlsruhe von Herrn Dipl.-Phys. P. Lentz gebaut. Ihm gilt mein besonderer Dank für die Überlassung der Apparatur.

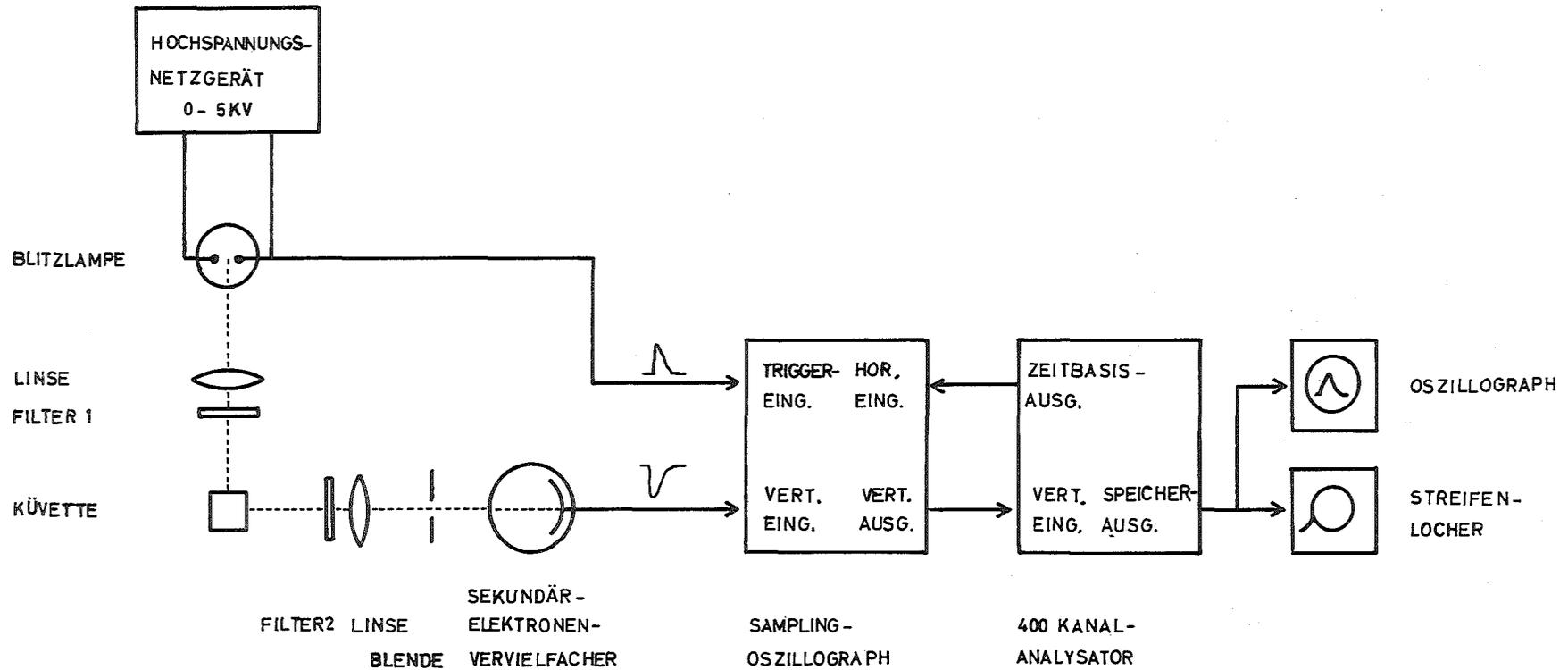


Abb. 7 Blockschaltbild des Impulsfluorometers

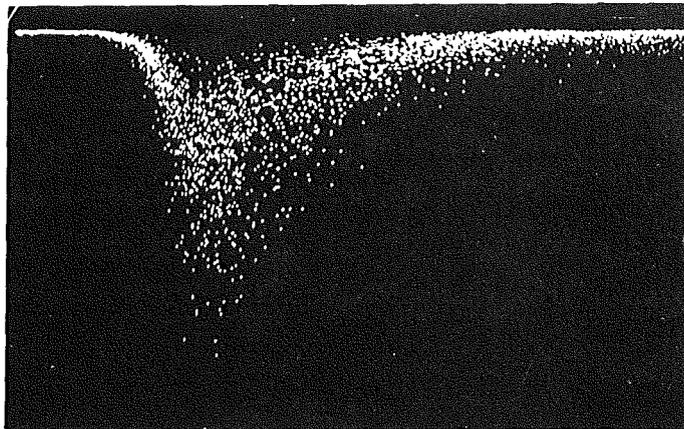


Abb. 8 einzelner Fluoreszenzimpuls, abphotographiert vom Samplingoszillographen, X-Ablenkung: 2ns/cm, Y-Ablenkung: 100 mV/cm, Photovervielfacherspannung 1670 V

Die Samplingeinheit wird von einem elektrischen Signal gesteuert, das durch den Lampenstrom an einem Widerstand entsteht. Ein Zeitgenerator (HC 40, Intertechnique) steuert die Horizontalablenkung des Vielkanalanalysators. Der Speicherinhalt des Vielkanalanalysators kann auf einem Oszillographen sichtbar gemacht oder auf Lochstreifen übertragen (Lochstreifendrucker Tally Corporation) und in einem Computer (IBM/360-65 bzw. /370-165) ausgewertet werden.

4.2.2.1. Die Blitzlampe

Die Blitzlampe (Abb. 9) besteht aus einem Reaktionsraum für die Gasentladung und einem elektrischen Teil. Der Reaktionsraum aus V4A-Stahl birgt zwei amalgamierte Kupferelektroden und ein Quarzfenster für den Austritt des Blitzlichtes. In dem druckdichten Lampengehäuse herrscht ein Wasserstoffdruck von 10 - 12 atü. Ein Vorratsgefäß gleicht bei Undichtigkeit mögliche Wasserstoffverluste aus. Eine der beiden Elektroden liegt über einem Widerstand von 100 M-ohm an der positiven Hochspannung (HS-Netzgerät NSHV-5, Knott, München), die andere Elektrode

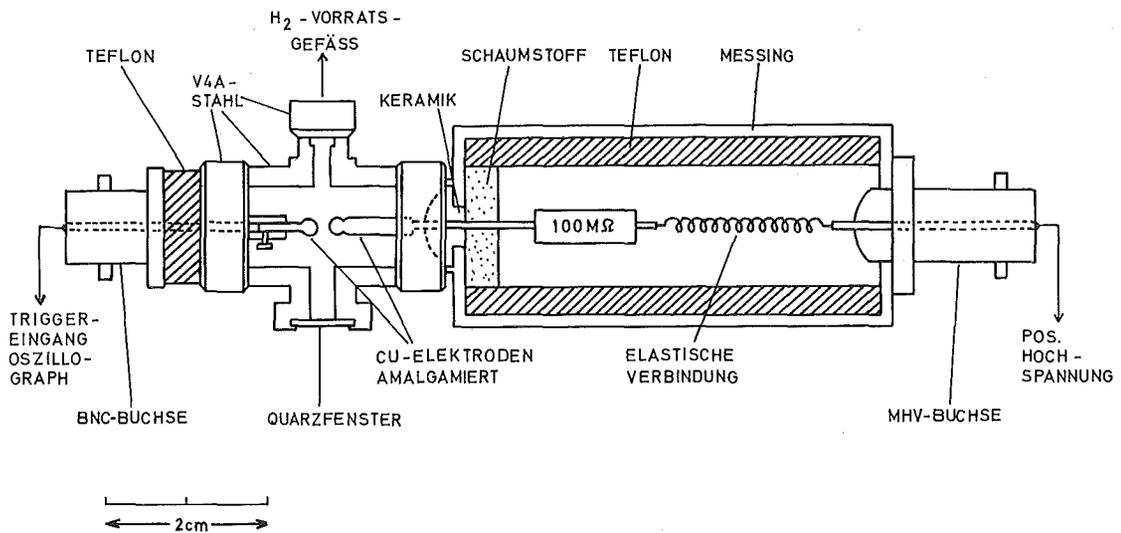


Abb. 9 Blitzlampe

liegt über einem elektrischen Abschwächer (60 dB) an Erde. Die Funktionsweise der Blitzlampe beruht auf dem Prinzip der Gasentladung. Bei einer Hochspannung von 5 kV, einem H₂-Druck von 12 atü und einem Elektrodenabstand von ca. 1 mm zündet die Lampe, ein Strom von $i = 5 \cdot 10^3 \text{ V} / 10^8 \text{ Ohm} = 0,5 \text{ } \mu\text{A}$ fließt dabei durch den 100 M-Ohm-Widerstand. Dadurch wird an diesem ein so hoher Spannungsabfall erzeugt, daß die Lampe erlöscht. Da kein Strom mehr fließt, liegt die volle Hochspannung erneut an den Elektroden, die Lampe zündet wieder. Die Zündfrequenz ist bestimmt durch das Produkt aus eingebautem Widerstand und der Kapazität zwischen den Elektroden und zwischen Elektroden und Gehäuse. Die Frequenz beträgt etwa 10^3 s^{-1} . Der Stromimpuls während des Brennens der Lampe erzeugt an dem elektrischen Abschwächer einen Spannungsimpuls, der in abgeschwächter Form die Horizontalablenkung des Samplingoszillographen steuert.

Die Halbwertsdauer eines Dunkelstromimpulses des Photovervielfachers (ausgelöst durch ein Elektron) und des Lampenblitzes gemessen mit dem Photovervielfacher sind einander gleich. Daraus muß geschlossen werden, daß die Dauer eines Anregungsblitzes sehr viel kürzer ist.

4.2.2.2. Die Filter

Filter 1 (7-51, Corning) (s. Abb. 7) wurde so gewählt, daß nur der Teil des Anregungslichtes in die Küvette fällt, der im Absorptionsbereich der Anthrazene (etwa 310 - 400 nm) liegt. Filter 2 (3-74, Corning) sollte das gestreute Anregungslicht absorbieren und möglichst das gesamte Fluoreszenzlicht hindurchlassen. Die Transmission beider Filter kombiniert sollte daher im ganzen Wellenlängenbereich null sein. Die benutzten Filter erfüllen diese Bedingung sehr gut.

4.2.2.3. Der Photovervielfacher

Verwendet wurde der Photovervielfacher XP 1023 (Valvo, Hamburg). Er besitzt 12 Dynoden, das Kathodenmaterial ist Antimon-Caesium (SbCs), das Maximum seiner spektralen Empfindlichkeit liegt bei 400 ± 30 nm, die Anstiegszeit ist kürzer als 1,8 ns, die Halbwertsbreite beträgt etwa 3 ns. Der Spannungsteiler für den Photovervielfacher ist in Abb. 10 dargestellt. Die Kathode liegt normalerweise auf etwa -1600 V. Eine obere Grenze von -1900 V ist für schwachfluoreszierende Substanzen durch zu starkes Rauschen gesetzt. (Netzgerät NU 1250 B, Nukletron, München). Die Linearitätsgrenze des Photovervielfachers liegt bei -1300 V.

Die Spannung der Anode A wird aus Linearitätsgründen von einem zweiten stabilisierten Netzgerät (NGU, Rhode und Schwartz, München) geliefert. Die Anode liegt daher auf einem positiven Potential gegenüber Erde; das Anodensignal wird kapazitiv von dieser Gleichspannung durch einen 0,1 μ F-Kondensator entkoppelt und dem 50 Ohm-Eingangswiderstand des Samplingoszillographen zugeführt. Das Eingangssignal beträgt 0,5 bis 1 V.

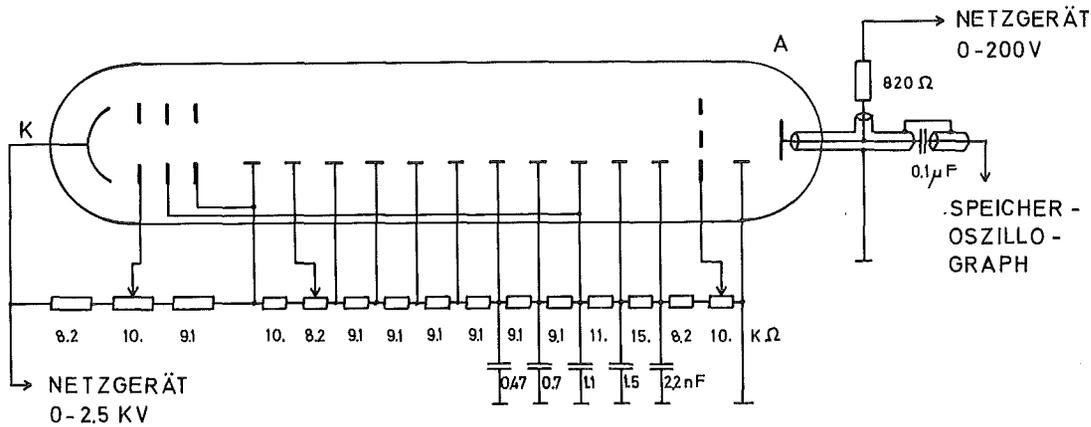


Abb. 10 Spannungsteiler für Photovervielfacher XP 1023

K = Kathode, A = Anode

4.2.3. Zeitliche Abhängigkeit zwischen Anregungsblitz und Fluoreszenzabklingen

Da die Anregungsblitzdauer sehr kurz gegenüber der Halbwertszeit des Photovervielfachers ist, sei seine Form als δ -Impuls angenommen. Die Fluoreszenzintensität zur Zeit t nach dem Anregungsblitz werde durch $i(t)$ beschrieben, $i(t)$ ist linear abhängig von der Intensität des Anregungsblitzes. Die Fluoreszenzintensität wird gemessen durch einen Photovervielfacher und einen Oszillographen, deren Ansprechzeiten von endlicher Dauer sind, dadurch wird die Anregungsimpulsform verzerrt in der Form $I(t)$ wiedergegeben. Das Detektorsystem zeichnet eine verzerrte Fluoreszenzabklingkurve $F(t)$, deren Abhängigkeit von der Fluoreszenzfunktion $i(t)$ durch ein Superpositionsintegral (3) gegeben ist:

$$41 \quad F(t) = \int_0^t I(X) \cdot i(t-X) dX$$

Läßt man Dimerenfluoreszenz, verzögerte Fluoreszenz und ähnliche

Prozesse außer Betracht, dann wird die Fluoreszenzfunktion $i(t)$ nach Gleichung 18 durch eine Exponentialfunktion beschrieben, aus der sich die Fluoreszenzabklingdauer τ berechnen läßt:

$$18 \quad i(t) = i_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

$i(t)$ ist über die Integralgleichung 41 durch die Funktionen $I(t)$ und $F(t)$ bestimmt; $I(t)$ und $F(t)$ werden unter gleichen experimentellen Bedingungen gemessen. Abbildung 11 zeigt ein typisches Beispiel für Anregungsimpuls $I(t)$ (Halbwertsbreite 4,5 ns) und Fluoreszenzabklingfunktion $F(t)$. Beide Kurven sind auf den Wert 1 normiert, da wegen der linearen Abhängigkeit zwischen $i(t)$ und $I(t)$ und wegen Gleichung 41 die Absolutwerte bei der Bestimmung von τ keine Rolle spielen.

Im allgemeinen ist die Größe $I(t)$ nicht in der Form einer mathematischen Funktion darstellbar, deshalb läßt sich Gleichung 41 nicht mathematisch geschlossen lösen.

Es existieren 2 Methoden zur numerischen Lösung der Gleichung 41:

1. Methode der sukzessiven Näherung.

Es werden Werte für τ in Gleichung 18 angenommen. Eine Funktion $F(t)$ wird nach Gl. 41 aus $I(t)$ und $i(t)$ berechnet und mit den experimentell gemessenen Funktionswerten $F'(t)$ verglichen. τ wird variiert und die Berechnung von $F(t)$ wiederholt, bis die Abweichung zwischen $F(t)$ und $F'(t)$ ein Minimum erreicht.

2. "Phase-Plane"-Methode nach DEMAS und ADAMSON (52).

Unter der Voraussetzung, daß exponentielles Abklingen der Fluoreszenz (Gl. 18) erfüllt ist, läßt sich Gl. 41 umformen:

$$42 \quad F(t) = i_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot \int_0^t I(x) \cdot e^{\frac{x}{\tau}} dx$$

Durch Integration über die Zeit im Zeitintervall 0 bis t und anschließende partielle Integration ergibt sich:

$$43 \quad \int_0^t F(x) dx = -\tau \cdot F(t) + i_0 \cdot \tau \cdot \int_0^t I(x) dx$$

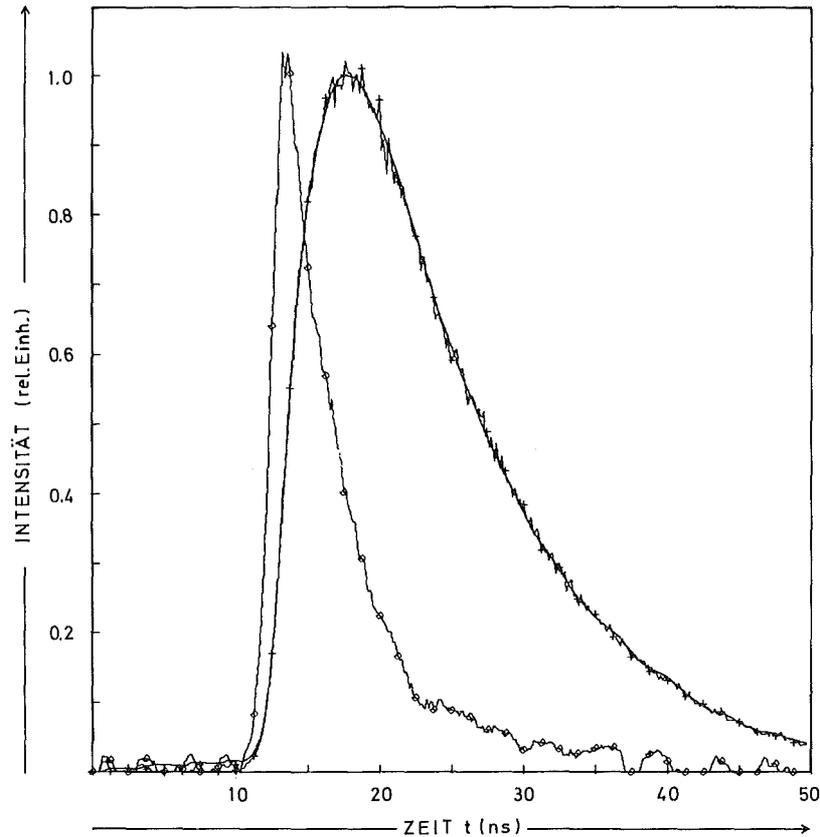


Abb. 11 Anregungsimpuls $I(t)$ (gemittelt aus 400 Einzelimpulsen) $\diamond-\diamond-\diamond$, Fluoreszenzimpuls $F'(t)$ (gemittelt aus 400 Einzelimpulsen) $+---+---+$, berechnete Kurve des Fluoreszenzimpulses $F(t)$ $————$, berechnete Abklingzeit (nach Gl. 41) $\tau = 6,85$ ns, Fehler = 0,0093.

Die Schwankungen des Anregungsimpulses zwischen 0 ns und 10 ns bzw. zwischen 35 ns und 50 ns sind auf Reflexionen des elektrischen Signales zurückzuführen.

Setzt man

$$D(I, F, t) = \frac{\int_0^t F(x) dx}{\int_0^t I(x) dx}$$

44

$$E(I, F, t) = \frac{F(t)}{\int_0^t I(x) dx}$$

so läßt sich Gleichung 43 umformen zu

$$45 \quad D(t) = -\tau \cdot E(t) + i_0 \cdot \tau$$

Die Größen $D(I, F, t)$ und $E(I, F, t)$ können durch Summation aus den Größen $I(t)$ und $F(t)$ berechnet werden. Gleichung 45 beschreibt eine Gerade, deren Steigung die gesuchte Fluoreszenzabklingzeit τ ist.

Abbildung 12 demonstriert die Auswertung einer Messung (Anthrazen in Heptan, ohne Sauerstoff, 22°C) nach den beiden Methoden. Abbildung 12a zeigt neben dem Anregungsimpuls $I(t)$ und der Fluoreszenzabklingkurve $F'(t)$ eine Schar von berechneten Abklingkurven $F(t)$ für verschiedene Fluoreszenzabklingdauern τ . Die Kurve mit dem kleinsten Fehlerquadrat wurde für $\tau = 5,0$ ns berechnet. Abbildung 12b gibt die für verschiedene Zeiten t nach DEMAS und ADAMSON berechneten Größen E und D wieder. Aus der Steigung wurde eine Abklingzeit $\tau = 4,97$ ns berechnet. Die Abweichung der nach beiden Methoden berechneten Werte ist kleiner als 1 %.

Der Vorteil von Methode 1 liegt darin, daß man aus der direkten Aufzeichnung der Kurven $I(t)$, $F(t)$ und $F'(t)$ die Güte der Messung, wie Rauschen, unsaubere Triggerung oder Streulicht im Fluoreszenzimpuls, abschätzen kann. Die Methode funktioniert nur so lange, als die Fluoreszenz exponentiell abklingt.

Methode 2 benötigt bedeutend weniger Rechenzeit. Es läßt sich auf den ersten Blick feststellen, ob die Fluoreszenz exponentiell abklingt.

Für die Berechnung nach beiden Methoden wurden Computerprogramme entwickelt. Bei der ersten Methode werden Grenzen für τ vorgegeben. Das Intervall wird gedrittelt, die Funktionen $F(t)$ für den Mittelpunkt jedes Intervalles berechnet. Das Intervall mit der kleinsten Abweichung $\sum |F'(t) - F(t)|^2$ wird wiederum gedrittelt und das Verfahren wiederholt, bis die Intervallgröße einen vorgegebenen Wert (meistens 1/800 der gesamten Zeitablenkung) unterschreitet. Dies bedeutet bei einer Zeitablenkung von 50 ns (Abb. 12a) eine Rechengenauigkeit von $\pm 0,05$ ns.

Bei Methode 2 wird durch die berechneten Punkte eine Gerade gelegt, für die die Summe der quadratischen Abweichungen aller Punkte von der Gerade am kleinsten ist.

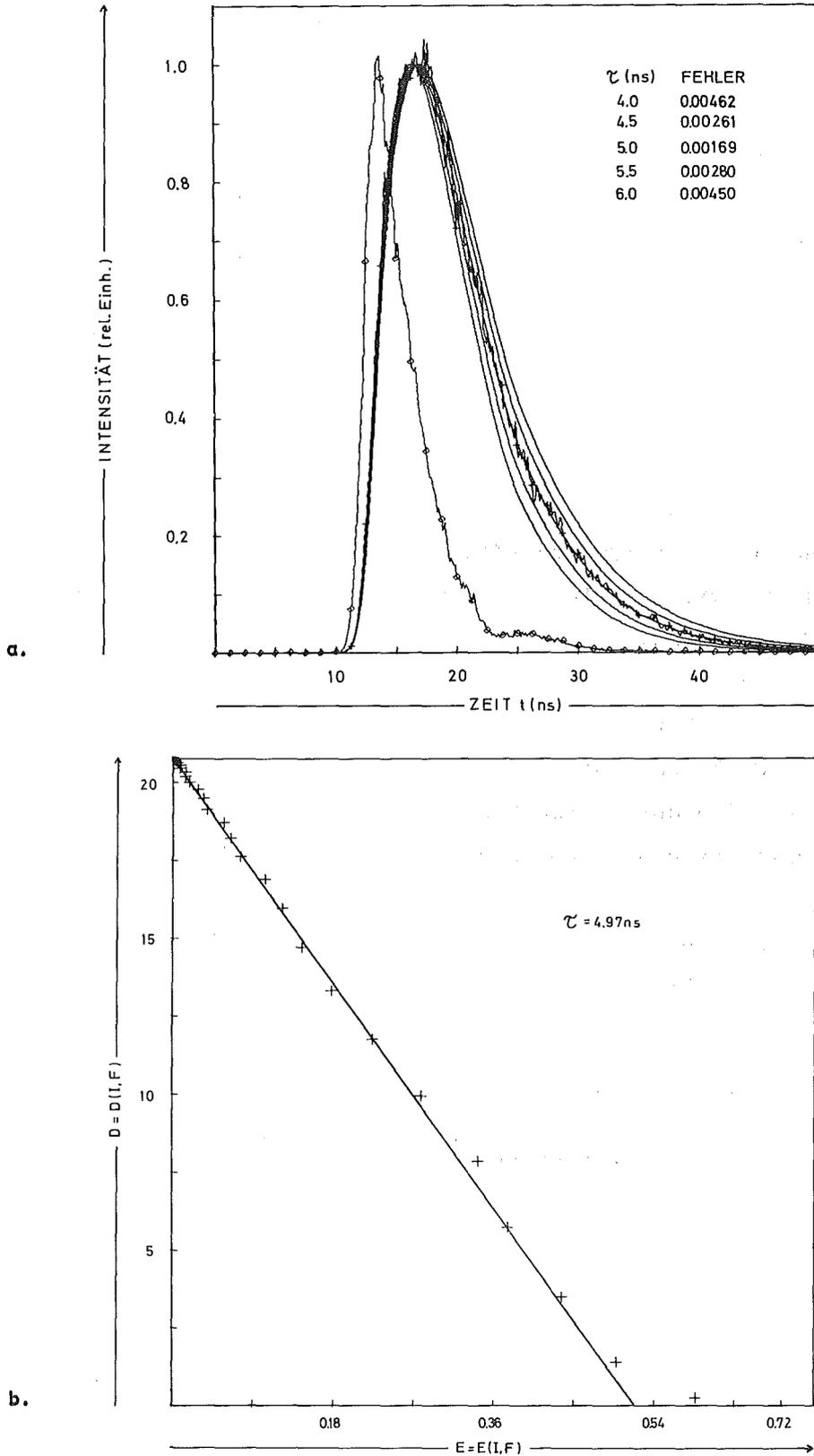


Abb. 12 Berechnung der Fluoreszenzabklingzeiten von Anthrazen in Heptan

- a. Methode der sukzessiven Näherung. Anregungsimpuls $I(t)$ $\diamond - \diamond - \diamond$,
 Fluoreszenzimpuls $F'(t)$ $+ - + - +$, berechnete Fluoreszenzimpulse $F(t)$ —,
 berechnete Abklingzeit $\tau = 5,00$ ns, Erklärung des Fehlers siehe Text.
- b. Methode nach DEMAS und ADAMSON (52)
 + bezeichnet jeden zehnten berechneten Wert (Zeitintervall $\Delta t = 1,25$ ns),
 berechnete Abklingzeit $\tau = 4,97$ ns.

4.2.4. Durchführung der Messung

Es wurde die gleiche Küvette und die gleiche Küvettentemperaturierung wie bei der Messung der Quantenausbeute (Abschnitt 4.1.3. und Abb. 4 und 5) benutzt. Die Konzentration wurde so gewählt, daß die maximale Extinktion im Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 400 nm etwa 0,9/cm betrug.

Die Fluoreszenzprobe wird auf die gewünschte Temperatur in der Temperier-
vorrichtung gebracht. Die Photovervielfacherspannung wird so geregelt,
daß bei geöffneter Blendenstellung und Benutzung beider Filter das Signal
am Eingang des Samplingoszillographen etwa 0,5 - 1 V beträgt. Die Fluores-
zenzfunktion wird etwa 400 bis 600 mal im Kernspeicher des Vielkanalanaly-
sators aufsummiert und auf Lochstreifen übertragen. Für die Registrierung
des Lampenimpulses wird nur das Filter 1 benötigt. Das Blitzlicht wird an
einer Suspension aus D(+)-Glykogen (Fluka, Buchs) in Wasser gestreut, die
sich am gleichen Ort wie die Fluoreszenzprobe befindet. Die Lösung zeigt
keinerlei Eigenfluoreszenz, ihr Streuvermögen ist über den gesamten Wellen-
längenbereich nahezu konstant. Alle sonstigen apparativen Bedingungen (Photo-
vervielfacherspannung, Oszillographenempfindlichkeit und Oszillographenzeit-
ablenkung) sind die gleichen wie bei der Fluoreszenzmessung. Die Menge des
gestreuten Lichtes wird durch eine Blende so geregelt, daß die gleiche Impuls-
höhe auf dem Oszillographenschirm erscheint. Mehrere Blitzimpulse werden
widerum gespeichert und auf Lochstreifen gestanzt.

Für jede Fluoreszenzprobe werden je nach Fluoreszenzvermögen zwischen 4 und 6
solcher Messungen gemacht.

4.2.5. Die Genauigkeit der Fluoreszenzabklingdauerermessung

Die absolute Genauigkeit läßt sich schwer angeben, da die Fehler vieler
Einzelfaktoren, die bei der Messung eine Rolle spielen, nicht bekannt sind.
Es wurden Lebensdauern zweier Substanzen gemessen, deren Werte aus der
Literatur sehr gut bekannt sind. Die Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt:

Tab. 1 Fluoreszenzabklingdauern τ bei Zimmertemperatur		
Substanz	Lösungsmittel	τ (ns)
2-(1-Naphthyl), 5-phenyl-oxazol (α -NPO) luftgesättigt	Cyclohexan	1,87 (10)
		1,80
Naphthalin entgast	Cyclohexan	96 (10)
		93

Die Abweichung zu den Literaturwerten beträgt etwa 3 %. Im allgemeinen ist ein Vergleich mit Literaturdaten schwierig, da die Fluoreszenzabklingzeiten teilweise temperaturabhängig sind, die Temperatur jedoch selten genau angegeben wird.

Die Schwankung von 4-6 Meßwerten für eine Probe liegt bei $\pm 5\%$ für $\tau \geq 5$ ns. Der Reproduzierbarkeitsfehler wurde an 3 verschiedenen entgasten Lösungen von 9,10-Diphenyl-anthrazen in Cyclohexan bestimmt. Die aus jeweils 4 Meßwerten gemittelten Abklingzeiten betragen:

7,7 ns

7,2 ns

7,8 ns

Daraus folgt ein Reproduzierbarkeitsfehler von $\pm 5\%$. Der Gesamtfehler beträgt damit $\pm 7\%$. Dieser Fehler nimmt für Substanzen mit kleinen Quantenausbeuten und kurzen Abklingzeiten infolge Ansteigens des Streulichtes stark zu. Für 9-Brom-anthrazen mit einer Quantenausbeute von $\phi_F = 0,01$ ($T=21^\circ\text{C}$) und einer nach Gl. 27 und Gl. 21 berechneten Abklingzeit von etwa 1,3-1,5 ns war die Abklingzeit experimentell nicht mehr zu bestimmen. Bei mittleren Quantenausbeuten lassen sich Abklingzeiten bis unter 0,5 ns messen:

p-(Bis-4,5-diphenyl-thiazolyl-2)-benzol hat eine Quantenausbeute $\phi_F = 0,34$ in Toluol, die Abklingzeit $\tau_0 = 0,44$ ns ließ sich noch mit einer Schwankungsbreite von $\pm 15\%$ bestimmen.

4.3. Blitzlichtspektroskopie

Die Blitzlichtspektroskopie (53) gestattet die Messung der Lebensdauer des Tripletzustandes T_1 und der Triplet-Triplet-Absorptionsspektren $T_1 \rightarrow T_q$ ($q = 2, 3, \dots$). Durch einen kurzen intensiven Blitz werden Moleküle angeregt, von denen ein Teil durch Interkombination aus dem Singlettzustand S_1 in z.T. höher angeregte Tripletzustände T_q und durch nachfolgende strahlungslose Desaktivierung in den niedrigsten Tripletzustand T_1 übergehen. Aufgrund des spinverbotenen Überganges $T_1 \rightarrow S_0$ ist die Lebensdauer des T_1 lang im Vergleich zu Absorptionsvorgängen, so daß die Beobachtung derjenigen erlaubten Absorptionen $T_1 \rightarrow T_q$ möglich ist, die im sichtbaren und ultravioletten Bereich des Spektrums liegen.

Die Triplet-Triplet-Absorption gehorcht dem Lambert-Beerschen Gesetz, wobei I_0 die Intensität des eingestrahlichten Lichtes, I die Intensität des Lichtes nach Absorption in der Küvette sei:

$$46 \quad \lg \frac{I_0}{I} = E_t = \epsilon_t \cdot c_t \cdot d$$

$$E_t = T\text{-T-Extinktion}$$

$$\epsilon_t = \text{molarer Extinktionskoeffizient}$$

$$c_t = \text{Konzentration an Molekülen im } T_1$$

Die zeitliche Änderung der Extinktion ist bestimmt durch die Lebensdauer des Tripletzustandes T_1 . Die Extinktion E_t^0 zur Zeit $t=0$, integriert über den gesamten Extinktionsbereich, ist ein Maß für die Konzentration an Tripletmolekülen c_t^0 und damit ein Maß für die Quantenausbeute ϕ_{ST} des Tripletzustandes:

$$47 \quad \phi_{ST} = \text{const} \cdot \int \frac{E_t^0(\nu)}{\epsilon_t(\nu)} d\nu$$

Die Registrierung der Anfangsextinktionen E_t^0 für verschiedene Wellenlängen mit einer Serie von Anregungsblitzen ergibt wegen der Proportionalität zwischen E_t^0 und ϵ_t die T-T-Absorptionsspektren. Voraussetzung hierfür ist, daß die Intensität der Blitze während der Meßreihe, die geometrische Anordnung und alle anderen Versuchsgrößen konstant bleiben und keine photochemischen Zersetzungen der gemessenen Verbindungen stattfinden. Eine andere, hier nicht verwendete Methode, benutzt einen Spektrographen und Registrierung des Spektrums auf Photoplatten. Dabei ist nur ein Anregungsblitz für die Aufnahme des gesamten T-T-Absorptionsspektrums erforderlich.

4.3.1. Blitzlichtapparat

Abbildung 13 zeigt das Blockschaltbild der verwendeten Apparatur (44).

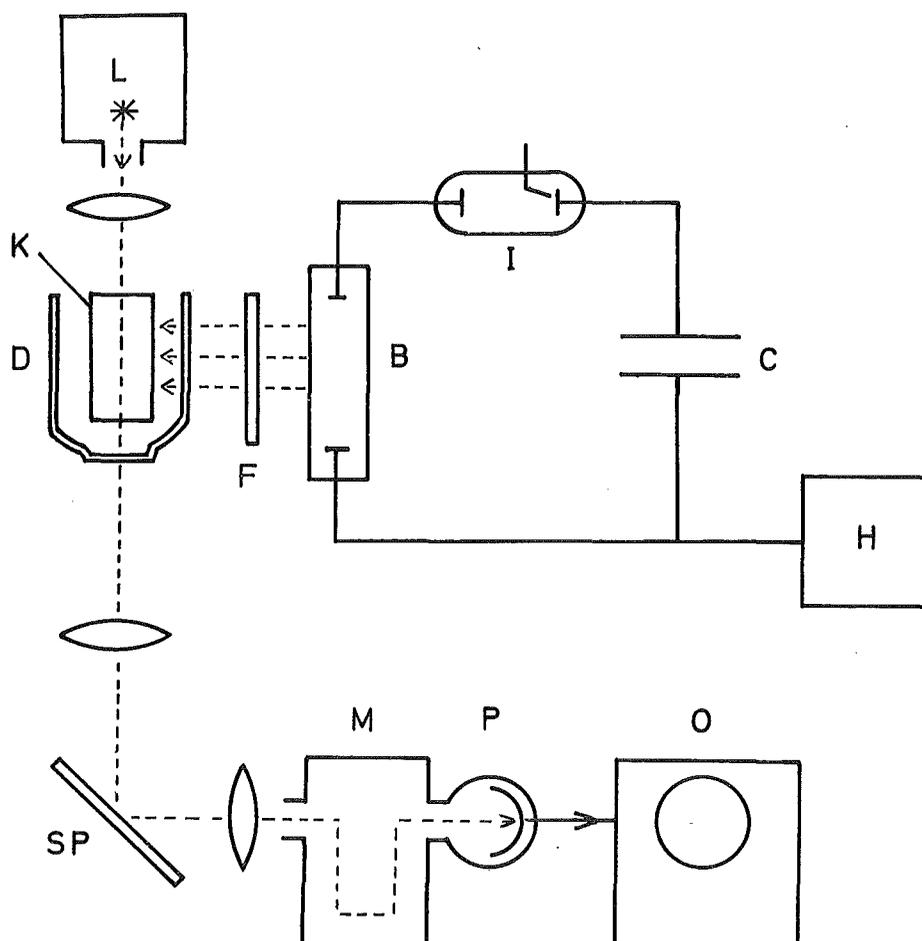


Abb. 13 Blockschaltschema der Blitzlichtspektroskopie

L = Meßlichtquelle, K = Küvette, D = Dewargefäß, SP = Spiegel,
M = Monochromator, P = Photovervielfacher, O = Oszillograph,
H = Hochspannungsquelle, C = Kondensator, I = Ignitron,
B = Blitzlampe, F = Filter

Der Kondensator C ($8 \times 0.5 \mu\text{F}$) wird durch den Hochspannungsgenerator H auf 1100 V geladen. Beim Zünden des Ignitrons I (PL 5551 A, Valvo, Hamburg) entlädt sich der Kondensator C über die Blitzlampe B (Grüntzel, Karlsruhe) und

erzeugt einen intensiven Lichtblitz von einigen 10 μsec Dauer. Das Filter (UG 11, Schott, Mainz) transmittiert das Blitzlicht im Bereich 240 nm-400 nm und erzeugt in der Küvette K (Grüntzel, Karlsruhe) angeregte Moleküle, von denen ein Teil durch innere Umwandlung in den T_1 übergeht. Das Meßlicht der Xenonhochdrucklampe L (XB0 75/2, Osram, Berlin) wird teilweise von den Molekülen im T_1 absorbiert, der Rest des Lichtes wird über einen Spiegel SP in den Monochromator M (M20, Zeiss, Oberkochen) abgelenkt. Das monochromatisch zerlegte Licht wird von einem Photovervielfacher (56 TUVP, Valvo, Hamburg) in einen elektrischen Impuls verwandelt und dem Oszillographen O (RM 547, Tektronix) zugeführt. Das Oszillogramm wird mit einer Polaroidkamera photographiert. Die maximale Empfindlichkeit des Photovervielfachers liegt zwischen 200 nm und 800 nm. Der Arbeitswiderstand beträgt 10 k Ω , überbrückt durch eine Kapazität von 100 pF zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Die Photovervielfacherspannung liegt bei 1000 V.

Die Küvette befindet sich in einem Flüssigkeitsbad (Methanol) im Dewargefäß D (Grüntzel, Karlsruhe). Ein Thermostat (U3 S8, Meßgerätekwerk Lauda) bzw. ein Kryostat (Ultrakryomat K80, Meßgerätekwerk Lauda) temperieren das Flüssigkeitsbad mittels einer Kupferkühlschlange zwischen +50°C und -70°C. Die Temperatur wurde mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement (Heraeus, Hanau) gegen die Temperatur des schmelzenden Eises gemessen (vgl. 4.1.3).

Die Küvette besteht aus einem birnenförmigen Vorratsgefäß und der eigentlichen zylinderförmigen Meßzelle aus Quarzglas. Die Meßzelle hat einen Durchmesser von 15 mm und eine Länge von 110 mm. Das Blitzlicht tritt seitlich in den Zylinder ein, das Meßlicht in Richtung der Zylinderachse. Das Vorratsgefäß mit Vakuumbahn dient zum Entgasen der Lösung.

4.3.2. Durchführung der Messung

Die Konzentration der Lösung wurde so eingestellt, daß die T-T-Extinktion E_t^0 nicht größer als 1.0/cm wurde. Eine Meßreihe für Anthrazenderivate ergab, daß dann die maximale Singulett-Extinktion der ersten Absorptionsbande zwischen 0.1/cm und 0.2/cm liegen muß. Die Lösung wurde entgast und im Temperierbad auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Die Abklingzeiten der T-T-Absorption in flüssigen Lösungen liegen teilweise unter einer Millisekunde, die Halbwertszeit des Blitzes beträgt etwa 5 μsec (44). Durch intensives Streulicht wird der Photovervielfacher stark über-

lastet, die Erholzeit beträgt ca. 0,15 ms. Infolgedessen ist die Extinktion E_t^0 zur Zeit $t=0$ nicht direkt meßbar, sondern muß aus den Abklingkurven auf die Zeit $t=0$ extrapoliert werden.

Für diese Messung wird der Monochromatorspalt so weit geöffnet, daß das Signal am Oszillographen den ganzen Bereich des Schirmes umfaßt (gewöhnlich 600 mV Vollausschlag). Abbildung 14 zeigt eine typische Abklingkurve der Triplet-Triplet-Absorption.

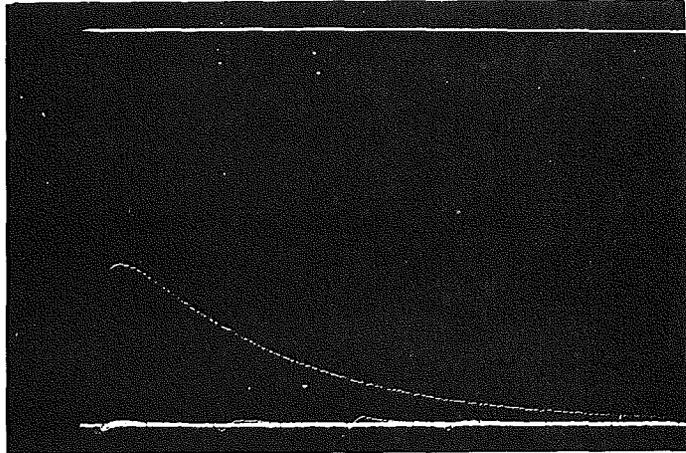


Abb. 14 Abklingkurve der Triplet-Triplet-Absorption von 9-Methoxyanthracen in Heptan bei 0°C, $\lambda = 424 \text{ nm}$, $c = 1,7 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$, X-Ablenkung : 0,2 ms/cm, Y-Ablenkung : 100 mV/cm

Die obere Horizontale entspricht der Intensität $I = 0$, die untere der Intensität I_0 . Die Kurve zeigt die Lichtintensität I in Abhängigkeit von t . Der Einfluß des Streulichtes ist deutlich am zeitlich verzögerten Auftreten der maximalen Absorption zu erkennen. Aus der Absorption $A = I_0/I$ berechnet sich die Extinktion E_t nach Gl. 46. Die Extinktionen E_t werden bei einer Reaktion 1. Ordnung exponentiell, bei Reaktionen 2. Ordnung wird $1/E_t$ über die Zeit aufgetragen. Die Extrapolation auf $t=0$ erfolgt graphisch. Bei Kurven, die sich aus Gemischen von Reaktionen 1. und 2. Ordnung zusammensetzen, wird E_t^0 mit Hilfe von Tabellen (54) aus mehreren Punkten der Kurve berechnet.

Abklingkurven wurden bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen und die extrapolierten Werte E_t^0 über $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ aufgetragen.

Ziel der Messungen ist eine Aussage über die Abhängigkeit der Tripletquantenausbeute ϕ_{ST} von der Temperatur. Abbildung 15 zeigt die T-T-Absorptionsbande

von 9-Methoxy-anthrazen in Heptan bei $+20^{\circ}\text{C}$ und -70°C . Beide Absorptionskurven sind willkürlich auf den Wert 1 normiert, um deutlich zu machen, daß die Flächen unter den Absorptionskurven bei verschiedenen Temperaturen einander ähnlich sind. BENNETT und McCARTIN (22) fanden das gleiche Verhalten an 9-Methyl-anthrazen und 9,10-Dichloranthrazen. Dies bedeutet, daß Triplettausbeute ist in dem untersuchten Temperaturbereich der maximalen Triplet-Extinktion $E_{t,\max}^{\circ}$ zur Zeit $t=0$ proportional. Nimmt man zusätzlich an, daß der molare Extinktionskoeffizient ϵ_t in erster Näherung temperaturunabhängig ist, dann läßt sich Gleichung 47 für die Temperaturabhängigkeit der Triplettausbeute vereinfachen zu;

$$48 \quad \phi_{ST} = \text{const} \cdot E_{t,\max}^{\circ} (T)$$

$$E_{t,\max}^{\circ} = \text{maximale Triplet-Extinktion zur Zeit } t=0 \text{ bei der Temperatur } T$$

Es wurden vollständige T-T-Absorptionsspektren bei einer bestimmten Temperatur aufgenommen. Für die übrigen Temperaturen wurden mehrere Extinktionswerte im Bereich der maximalen Absorption gemessen. Die jeweils höchsten Werte wurden berücksichtigt, da sich die Absorptionsmaxima mit fallender Temperatur zu längeren Wellenlängen verschoben (s. Abb. 15).

4.3.3. Genauigkeit der Triplet-Triplet-Absorptionsmessung

Die Triplet-Extinktion $E_{t,\max}^{\circ}$ ist nach Gl. 48 ein relatives Maß für die Quantenausbeute ϕ_{ST} . Die Proportionalitätskonstante konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden. Zur Fehlerabschätzung von ϕ_{ST} ist aber nicht so sehr der Absolutfehler der Größe $E_{t,\max}^{\circ}$ als vielmehr deren Reproduzierbarkeitsfehler interessant. Er wurde experimentell zu $\pm 7\%$ bestimmt.

4.4. Einfluß der Temperaturänderung auf die Messung der Fluoreszenzquantenausbeuten, der Fluoreszenzabklingdauer und der Triplet-Triplet-Extinktion

4.4.1. Einfluß auf die Messung der Fluoreszenzquantenausbeute

Fluoreszenzintensität und Fläche des Fluoreszenzspektrums werden zu jeder Temperatur experimentell bestimmt. Die Extinktion der Fluoreszenzprobe und der Brechungsindex sind den Temperaturänderungen unterworfen.

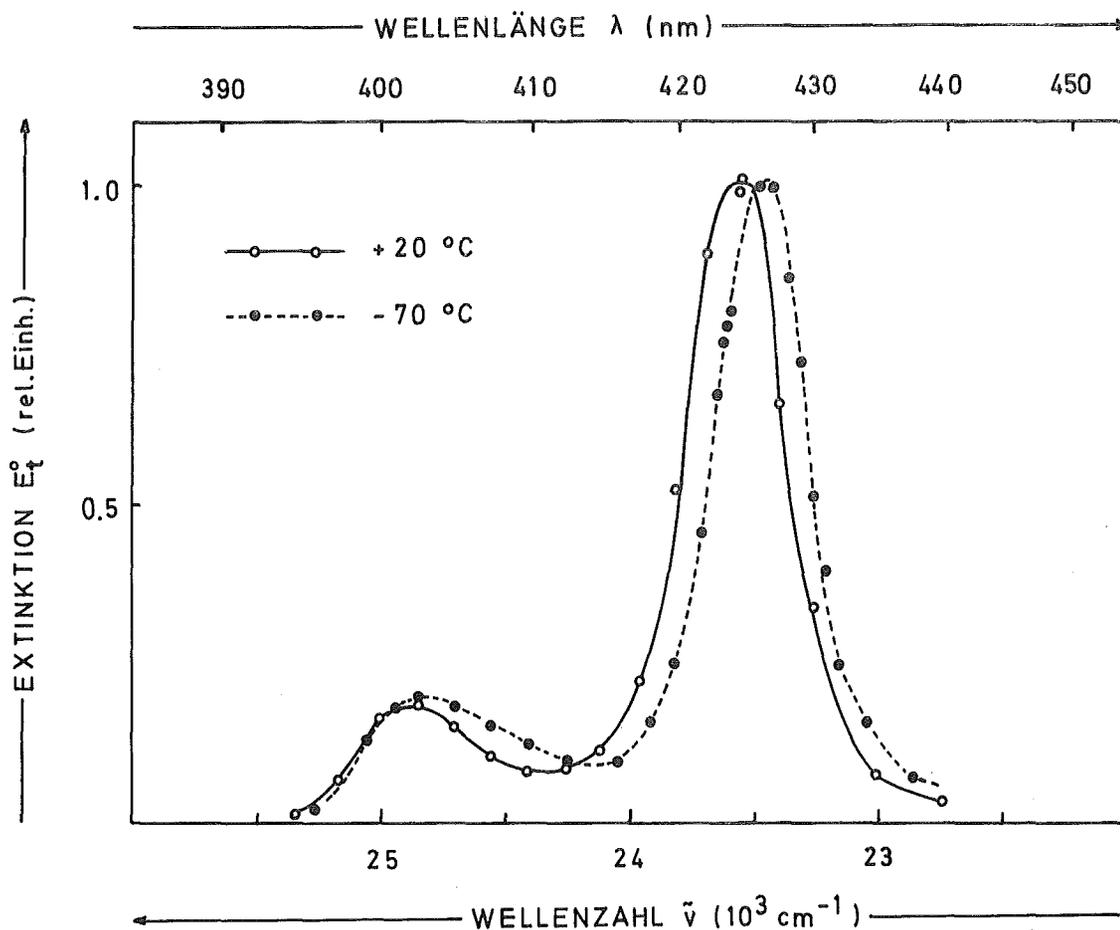


Abb. 15 Triplet-Triplett-Absorptionsspektrum von 9-Methoxy-anthrazen in Heptan bei $+20^{\circ}\text{C}$ und -70°C , $c = 1,7 \times 10^{-5}$ Mol/l, Extinktionen willkürlich auf 1 normiert.

1. Extinktion der S-S-Absorption

Standardsubstanz und Fluoreszenzprobe werden für die Berechnung der Quantenausbeute nach Gl. 40 bei Zimmertemperatur auf gleiche Extinktion bei der Anregungswellenlänge eingestellt. Die Standardsubstanz wird jeweils nach Einbringen in das Temperierbad so schnell gemessen, daß sich die Lösung im Innern der Küvette noch auf Zimmertemperatur befindet. Die Änderung der Extinktion der Fluoreszenzprobe mit der Temperatur rührt von der Volumkontraktion des Lösungsmittels, der Längenkontraktion der Küvette und der Temperaturabhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten her. Die Extinktionsänderung wurde experimentell zwischen $+20^{\circ}$ und -70°C für 9-Methoxy-anthrazen und 9,10-Dichlor-anthrazen in Heptan bestimmt. Da sich die Absorptionsspektren mit fallender Temperatur zu längeren Wellenlängen hin verschieben (ca. $2 \text{ nm}/90^{\circ}\text{C}$, s. Abb. 15), ist die Extinktionsänderung wellenlängenabhängig. Die größten Ände-

rungen ergaben sich an den Flanken der Extinktionskurven, die maximalen Werte betragen:

$$\frac{\Delta E}{E} = + 40 \% \quad \text{für} \quad \Delta T = -90^{\circ}\text{C}$$

Die Extinktionen bei Zimmertemperatur werden auf den Wert 1,0 eingestellt, bei tiefen Temperaturen ändert sich die Extinktion also höchstens auf $E = 1,4$. Abbildung 6 zeigt, daß die Fluoreszenzintensität im Extinktionsbereich 1,0 bis 1,4 maximal um $\pm 2 \%$ schwankt. Die Temperaturabhängigkeit der Extinktion wurde deshalb bei der Berechnung der Quantenausbeute nicht berücksichtigt.

2. Brechungsindex

Der Brechungsindex von Heptan wurde mit einem Abbé-Refraktometer (Zeiss, Oberkochen) im Temperaturbereich von $+48^{\circ}\text{C}$ bis 0°C bestimmt. Für $T = 20^{\circ}\text{C}$ ergibt sich $n = 1,3873$, der Temperaturgradient beträgt $dn/dT = 0,0005$. Gesicherte Literaturwerte (55) sind nur für den Bereich $+15^{\circ}\text{C}$ bis $+80^{\circ}\text{C}$ vorhanden: $n(20^{\circ}\text{C}) = 1,3851$ und $dn/dT = 0,00046$. Experimentell ließ sich der Brechungsindex für Temperaturen unterhalb 0°C nicht mehr bestimmen, weil das Refraktometer vereiste. Der Brechungsindex wurde deshalb aus dem Wert bei 0°C und dem Temperaturgradienten dn/dT extrapoliert. Die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindexes wurde bei der Berechnung der Quantenausbeuten nach Gl. 40 berücksichtigt.

4,4,2. Einfluß der Temperaturänderung auf die Berechnung der Abklingdauer

Die Abklingdauer τ wird nach Gl. 41 bestimmt (vgl. 4.2.3):

$$41 \quad F(t) = \int_0^t I(x) \cdot i(t-x) dx$$

Da die Temperatur von Blitzlampe, Streulösung und Detektorsystem trotz Temperaturänderung der Fluoreszenzprobe konstant bleibt, ändert sich auch die Impulsform $I(t)$ des Anregungsimpulses nicht. Die Impulshöhe von $F(t)$ ist zwar temperaturabhängig, da aber $F(t)$ und $I(t)$ bei der Berechnung normiert werden, sind bei der Lösung der Integralgleichung nach τ keine Temperaturkorrekturen anzubringen.

4.4.3. Einfluß der Temperaturänderung auf die Berechnung der Triplet- Triplet-Extinktion

Die Extinktion der T-T-Absorption ist nach dem Beerschen Gesetz bestimmt zu:

$$46 \quad E_t = \epsilon_t \cdot c_t \cdot d_t$$

Die Temperaturabhängigkeit von E_t wird durch diejenige der einzelnen Faktoren ϵ_t , c_t , d_t bestimmt. Nach Logarithmieren und Differenzieren von Gl. 46 ergibt sich:

$$49 \quad \frac{1}{E_t} \cdot \frac{\partial E_t}{\partial T} = \frac{1}{\epsilon_t} \cdot \frac{\partial \epsilon_t}{\partial T} + \frac{1}{c_t} \cdot \frac{\partial c_t}{\partial T} + \frac{1}{d_t} \cdot \frac{\partial d_t}{\partial T}$$

Die Änderung der Schichttiefe d_t mit T ist bestimmt durch die lineare Kontraktion des Quarzglas, sie beträgt bei einer Temperaturänderung von $+20^\circ\text{C}$ auf -70°C $-1,3\%$ (56). Die Änderung der Schichttiefe wurde deshalb nicht berücksichtigt.

Die Tripletkonzentration c_t an der Stelle x ist dem Produkt aus absorbierter Lichtintensität I_{abs} an der Stelle x und Tripletquantenausbeute ϕ_{ST} proportional:

$$50 \quad c_t(x) \sim \phi_{\text{ST}} \cdot I_{\text{abs}}(x) = a \cdot I_{\text{abs}}(x)$$

Die Intensität des absorbierten Lichtes an der Stelle x wird durch die Extinktion der Singlett-Absorption $E_s(x)$ über das Lambert-Beersche Gesetz bestimmt:

$$35 \quad I_{\text{abs}}(x) = I_0 \cdot \frac{(10^{-E_s(x)}) - 10^{-E_s(x+dx)}}{dx}$$

Aus den Gleichungen 50 und 35 folgt nach Logarithmieren und Differenzieren auf beiden Seiten:

$$51 \quad \frac{1}{c_t} \cdot \frac{\partial c_t}{\partial T} = \frac{1}{c_t} \cdot \frac{\partial c_t}{\partial E_s} \cdot \frac{\partial E_s}{\partial T} = (1 - E_s(x) \cdot \ln 10) \cdot \frac{1}{E_s(x)} \cdot \frac{\partial E_s}{\partial T}$$

Die Stelle x bezeichnet näherungsweise die halbe Schichttiefe in Richtung des Erregerlichtes.

Die Größe $1/E_s(x) \cdot \partial E_s/\partial T$ beschreibt die Extinktionsänderung des gesamten Absorptionsspektrums im benutzten Wellenlängenbereich des Anregungsblitzes. Die Extinktionsänderung wurde gemittelt aus den gemessenen Extinktionsänderungen

(s. 4.4.1) der einzelnen Wellenlängen, sie betrug +30 % im Temperaturintervall von +20°C bis -70°C, oder -0,33 %/1°C,

Über die Temperaturabhängigkeit der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_t ist in der Literatur nichts bekannt. Es mußte daher näherungsweise angenommen werden, daß ϵ_t temperaturunabhängig ist.

Die gemessenen T-T-Absorptionen wurden entsprechend Gl. 49 korrigiert.

4.5. Herkunft und Reinheit von Substanzen und Lösungsmitteln

Die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen sind mit den entsprechenden Schmelzpunkten, Herkunftsnachweisen und Synthesevorschriften in den Tabellen 2a, 2b und 2c aufgeführt.

Zur Reinigung der Substanzen wurden Umkristallisation, Adsorptionschromatographie (Säulen- oder Dünnschichtchromatographie) oder Zonenschmelzen einzeln oder kombiniert angewandt. Die Reinheit wurde durch UV-Absorption, Dünnschichtchromatographie und Schmelzpunktbestimmung geprüft⁺.

Als Lösungsmittel wurden Cyclohexan (Uvasol, Merck, Darmstadt) und n-Heptan (Uvasol, Merck, Darmstadt bzw. n-Heptan für die Spektroskopie, Fluka, Buchs) verwendet. Beide Lösungsmittel wurden auf Eigenfluoreszenz geprüft.

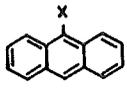
4.6. Herstellung der Lösungen

Die Extinktionen der Lösungen wurden in einem Spektralphotometer (PMQ II, Zeiss, Oberkochen) auf den gewünschten Wert (vgl. 4.1.4., 4.2.4. und 4.3.2) eingestellt. Im Vorratsgefäß der Küvetten wurde die Lösung nach der Methode des "Freeze-Pump" entgast. Die Lösung wird bei geschlossenem Vakuumhahn in flüssigem Stickstoff eingefroren, nach Öffnen des Hahnes wird das Gas in der Küvette an einer Hochvakuumapparatur auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr abgepumpt. Der Vakuumhahn der Küvette wird geschlossen, nach anschließendem Auftauen der Lösung bildet sich ein erneutes Gleichgewicht zwischen Luft in der Gasphase und in der Lösung. Die Lösung wird wiederum eingefroren und die nichtgelöste Luft abgepumpt. Dieser Vorgang des Einfrierens, Abpumpens und Auftauens wird so lange wiederholt, bis der Enddruck des Gases in der Küvette kleiner als $5 \cdot 10^{-6}$ Torr ist.

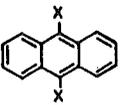
Die Extinktion wird jeweils nach dem Auspumpen und nach den Messungen kontrolliert, um Konzentrationsänderungen bzw. das Auftreten photochemischer Reaktionen zu kontrollieren.

⁺ Synthese und Reinigung der Substanzen wurde von Herrn E. Hellmund durchgeführt.

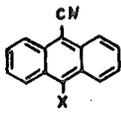
Tab. 2a Schmelzpunkt und Herkunft 9-substituierter Anthrazene

Nr.	 X =	Schmelzpunkt F (°C)		Herkunft bzw. Literaturvorschrift
			umkristallisiert aus	
1	H	215		Merck, Darmstadt, zonen- geschmolzen
2	CH ₃	78-79	Äthanol	(57)
3	t-C ₄ H ₉	103-105	Äthanol	(58)
4	C ₆ H ₅			Ega-Chemie, Steinheim
5	OCH ₃	97-98	Alkohol	(59)
6	OC ₂ H ₅	73	Petroläther	Dr. H.O. Wirth, Ciba-Geigy, Marienberg
7	F	110	Hexan	Prof. J. Michl, University of Utah
8	Cl	105-107	Cyclohexan	(60)
9	Br	101-102	Cyclohexan	(61)
10	CN	174-175	Äthanol	(57)
11	NO ₂	146	Methanol	(62)
12	CHO	111-112	Äthanol	(63)
13	CH(OCH ₃) ₂	145-146	Sublimiert	(64)
14	COOH	215-216	Alkohol/Wasser	(61)

Tab. 2b Schmelzpunkt und Herkunft 9,10-disubstituierter Anthrazene

				
15	CH ₃	183-184	Cyclohexan	(65)
16	C ₆ H ₅			Ega-Chemie, Steinheim
17	CH ₂ -C ₆ H ₅	243-245	Eisessig	(65)
18	OCH ₃	202	Äthanol	(65)
19	OC ₂ H ₅		Äthanol	Dr. H.O. Wirth, Ciba-Geigy, Marienberg
20	O-CO-CH ₃	272-274	Cyclohexan	(66)
21	Cl		Cyclohexan	(59)
22	Br	226	Cyclohexan	(67)
23	CN	334	Cyclohexan	(68)
24	NO ₂	294	Methanol	(69)

Tab. 2c Schmelzpunkt und Herkunft 9-cyan, 10-substituierter Anthrazene

Nr.	 X =	Schmelzpunkt F (°C) umkristallisiert aus		Herkunft bzw. Literaturvorschrift
25	C ₂ H ₅	192	Benzol	Substanzen Nr. 25-32; G. Lohaus, Farbwerke Hoechst, Frankfurt/M.-Hoechst
26	t-C ₄ H ₉	157		
27	C ₆ H ₅	199		
28	OH	288	Cyclohexan	(Literaturvorschrift für Substanzen Nr. 26-29 s. (70))
29	OCH ₃	176		
30	F	212		
31	Cl	232-235		
32	SO ₂ C ₆ H ₅	194	Benzol	

4.7. Berechnung der natürlichen Lebensdauer der Fluoreszenz

Die Absorptionsspektren⁺ wurden in Abhängigkeit von der Wellenlänge in einem registrierenden Spektralphotometer (Cary 15, Cary, Monrovia, Kalifornien, USA) aufgenommen.

Von jeder Substanz wurden gewöhnlich 3 Einwaagen in 50 ml-Meßkolben gelöst. Die Extinktionen der Absorptionsmaxima wurden in einem Spektralphotometer (PMQ II, Zeiss, Oberkochen) gemessen und aus Einwaage und Extinktion der molare Extinktionskoeffizient berechnet.

Zur Berechnung der Oszillatorstärke (Gl. 24) und der natürlichen Fluoreszenzlebensdauer τ_f^{ber} nach Gleichung 25 und 27 werden die Extinktionswerte für verschiedene Wellenlängen aus den Absorptionsspektren entnommen, die Schrittweite beträgt 1,17 nm. Ein Computerprogramm ordnet die Extinktionswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl, normiert die Werte und führt die erforderlichen Integrationen und Berechnungen nach Gl. 24, 25 und 27 aus. Der Computer zeichnet die Absorptionsspektren in Abhängigkeit von der Wellenzahl.

⁺ Da das Spektralphotometer Extinktionen aufzeichnet, wäre die Bezeichnung Extinktionsspektrum exakt. Im allgemeinen Sprachgebrauch bedeutet jedoch Absorptionsspektrum sowohl Extinktion als auch Absorption als Funktion der Wellenlänge oder Wellenzahl.

Der Fehler der Fluoreszenzlebensdauer τ_f^{ber} berechnet sich aus dem Fehler des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ ($\pm 3\%$) und dem Fehler der Fläche des Absorptionsspektrums ($\pm 3\%$) zu $\pm 4,5\%$.

5. ERGEBNISSE

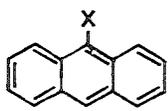
5.1. Absorptions- und Fluoreszenzspektren

Für alle Anthrazene wurden Absorptionsspektren des ersten elektronisch angeregten Zustandes und, soweit die Substanzen fluoreszierten, Fluoreszenzspektren registriert. Abbildung 16 zeigt ein Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des 9-Methyl-anthrazens in Heptan für $T = 20^{\circ}\text{C}$ als einen typischen Vertreter der Anthrazenderivate. Deutlich tritt die Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum hervor. Sämtliche gemessene spektrale Daten von Absorption und Emission der Anthrazene sind in den Tabellen 3a, 3b und 3c erfaßt. Im allgemeinen zeigen die Absorptionsspektren und häufig auch die Fluoreszenzspektren eine ausgeprägte Schwingungsstruktur von drei bis vier Schwingungsbanden, die beim Anthrazen am stärksten ausgebildet ist. Das Absorptionsspektrum des 9-Nitro-anthrazens besitzt zusätzlich zwei langwellige Banden vor dem eigentlichen anthrazenähnlichen Spektrum. Bis auf wenige Ausnahmen ist die zweite Schwingungsbande des Spektrums die stärkste (vgl. Spalte 1 und 2); sie entspricht dem Übergang vom Schwingungszustand $v = 0$ des S_0 nach dem ersten angeregten Schwingungszustand $v = 1$ des S_1 bei Absorption und von $v = 0$ des S_1 nach $v = 1$ des S_0 bei Emission.

Die Form der Fluoreszenzspektren ist unabhängig vom Sauerstoffgehalt der Lösung. In Spalte 3 der Tabellen 3a, 3b und 3c ist die energetische Lage der zweiten Schwingungsbande ($\tilde{\nu}'_a$) der Absorption, in Spalte 4 die Lage der zweiten Schwingungsbande ($\tilde{\nu}'_f$) der Fluoreszenz eingetragen. Zum Vergleich sind in Spalte 10 und 11 die von CHERKASOW et al. (17) vermessenen Wellenzahlen der zweiten Bande von Absorption ($\tilde{\nu}'_a$) und Emission ($\tilde{\nu}'_f$) der Anthrazenderivate in Äthanol angegeben.

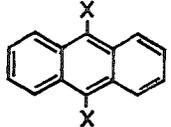
Aus dem Vergleich der energetischen Lagen von Absorption und Fluoreszenz in Heptan und Äthanol zeigt sich deutlich, daß beide Spektren von Anthrazen energetisch am höchsten liegen. Die durch Substitution bewirkten Verschiebungen ($\Delta\tilde{\nu}'_a, \Delta\tilde{\nu}'_f$) zu kleineren Wellenzahlen der Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Heptan sind in Spalte 5 bzw. 6 vermerkt. Die energetische Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}'_{ST}$ der 0,0-Bande (1. Bande) zwischen Fluoreszenz und Absorption, die sogenannte Stokes'sche Verschiebung, ist in Spalte 7 aufgeführt. Da in schwächer strukturierten Fluoreszenzspektren (z.B. 9-Methoxy-anthrazen) eine genaue Bestimmung der 0,0-Bande nicht möglich war, wurde für diese Substanzen $\Delta\tilde{\nu}'_{ST}$ aus der Stokes'schen Verschiebung von Anthrazen ($\Delta\tilde{\nu}'_{ST}(\text{Anth.}) = 0.10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) und der Verschiebung der Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzspektren dieser Substanzen gegenüber den entsprechenden Spektren des Anthrazens berechnet:

Tabelle 3a Spektrale Daten der Absorption und Emission 9-substituierter Anthrazene in Heptan bei Raumtemperatur

Nr.		1 2		3 4		5 6		7	8 9		10 11	
		Banden-Nr. d Maximums		Wellenzahl der 2. Bande		Verschiebung gg. Anthrazen		$\Delta\tilde{\nu}_{St}$	Fluoreszenz- spektrum	V^x	Äthanol ^{xx} Wellenzahl der 2. Bande	
		Abs.	Fl.	$\tilde{\nu}'_a$ Abs.	$\tilde{\nu}'_f$ Fl.	$\Delta\tilde{\nu}_a$ Abs.	$\Delta\tilde{\nu}_f$ Fl.	$(10^3 \cdot \text{cm}^{-1})$	Struktur			$\tilde{\nu}'_a$ Abs.
				(10^3 cm^{-1})		(10^3 cm^{-1})		$(10^3 \cdot \text{cm}^{-1})$			(10^3 cm^{-1})	
1	H	1+2	2	28.09	25.10	0.0	0.0	0.10	sehr stark	4.1	28.05	25.03
2	CH ₃	1+2	2	27.31	24.4	0.78	0.70	0.08	stark	3.7 3.4 3.3	27.33	24.3
3	t-C ₄ H ₉	2	2	26.88	23.05	1.21	2.05	0.94	keine	---		
4	C ₆ H ₅	2	2	27.50	24.10	0.59	1.00	0.55	schwach	1.6	27.57	24.20
5	OCH ₃	2	2	27.20	24.15	0.89	0.95	0.16	schwach	2.0 1.3	27.17	24.05
6	OC ₂ H ₅	2	2	27.09	24.00	1.00	1.10	0.20	schwach	1.7		
7	F	2	2	27.48	24.60	0.61	0.50	0.10	stark	3.6		
8	Cl	1+2	2	27.16	24.25	0.93	0.85	0.12	gut	2.6 2.1	27.13	24.10
9	Br	2	2	27.09	24.15	1.00	0.95	0.14	schwach -gut	2.0 1.7	27.10	24.05
10	CN	2	2	26.46	23.40	1.60	1.70	0.20	gut	2.2		
11	NO ₂	4	-	27.62	--	0.47	keine	Fluoreszenz				
12	CHO	1	-	27.0	---	1.09	keine	Fluoreszenz				
13	CH(OCH ₃) ₂	2	2	27.5	24.55	0.59	0.55	0.14	gut	2.1		
14	COOH	2	2	27.69	21.85	0.40	3.25	2.90	keine	---	27.63	24.33

x, xx Erklärung s. Tabelle 3b

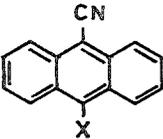
Tabelle 3b Spektrale Daten der Absorption und Emission 9,10-disubstituierter Anthrazene in Heptan bei Raumtemperatur

Nr.		1 2		3 4		5 6		7	8 9		10 11 Äthanol ^{xx}	
		Banden-Nr.d. Maximums		Wellenzahl der 2.Bande		Verschiebung gg. Anthrazen		$\Delta \tilde{\nu}_{St}$	Fluoreszenz- spektrum	V^x	Wellenzahl der 2.Bande	
		Abs.	Fl.	$\tilde{\nu}'_a$ Abs.	$\tilde{\nu}'_f$ Fl.	$\Delta \tilde{\nu}_a$ Abs.	$\Delta \tilde{\nu}_f$ Fl.	(10^3 cm^{-1})	Struktur			$\tilde{\nu}'_a$ Abs.
				(10^3 cm^{-1})		(10^3 cm^{-1})		(10^3 cm^{-1})			(10^3 cm^{-1})	
15	CH ₃	1	2	26.55	23.52	1.54	1.62	0.18	gut	2.2 2.4	26.53	23.47
16	C ₆ H ₅	2	2	26.90	23.30	1.19	1.80	0.71	sehr schwach	1.2 ---	26.87	23.38
17	CH ₂ C ₆ H ₅	1	2	26.51	23.45	1.58	1.65	0.17	gut	2.2 2.5		
18	OCH ₃	2	2	26.27	23.15	1.82	1.95	0.23	s. schwach	1.5	26.30	23.05
19	OC ₂ H ₅	2	2	26.13	22.90	1.96	2.20	0.34	s. schwach	1.5		
20	OCOCH ₃	2	2	26.95	23.95	1.14	1.15	0.11	stark	2.8	26.93	23.88
21	Cl	1+2	2	26.38	23.35	1.71	1.75	0.14	stark	2.5 2.8	26.35	23.30
22	Br	1+2	2	26.38	23.25	1.81	1.85	0.14	stark	2.9 3.1		
23	CN	1	1	25.38	22.35	2.71	2.75	0.16	gut	2.2 2.9		
24	NO ₂	2+3	-	25.77	---	2.32	keine Fluoreszenz					

^x V = Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten des Maximums zu den benachbarten Minima

^{xx} Werte aus Ref. 17

Tabelle 3c Spektrale Daten der Absorption und Emission 9-cyan,10-substituierter Anthrazene in Heptan bei Raumtemperatur

Nr.		1 2		3 4		5 6		7	8 9	
		Banden-Nr.d. Maximums Abs.	Fl.	Wellenzahl der 2. Bande $\tilde{\nu}'_a$ Abs. $\tilde{\nu}'_f$ Fl. (10^3 cm^{-1})		Verschiebung gg. Anthrazen $\Delta \tilde{\nu}'_a$ Abs. $\Delta \tilde{\nu}'_f$ Fl. (10^3 cm^{-1})		$\Delta \tilde{\nu}'_{St}$ (10^3 cm^{-1})	Fluoreszenz- spektrum Struktur	v^x
10	H	2	2	26.46	23.40	1.63	1.70	0.17	gut	2.2
25	C ₂ H ₅	2	2	25.90	22.90	2.19	2.20	0.26	gut	1.9
26	t-C ₄ H ₉	2	-	25.37	---	2.72	keine Fluoreszenz			
27	C ₆ H ₅	2	2	25.93	22.4	2.16	2.70	0.64	s. schwach	1.3 1.6
28	OH	2	2	24.88	21.35	3.21	3.75	0.64	s. schwach	1.6 1.3
29	OCH ₃	2	3	25.62	22.25	2.47	2.85	0.48	fast keine	---
30	F	2	2	26.03	22.95	2.06	2.15	0.19	schwach	1.8 1.6
31	Cl	2	2	25.90	22.85	2.11	2.25	0.24	gut	1.9
32	SO ₂ -C ₆ H ₅	1	2	24.75	21.55	3.35	4.00	0.75	s. schwach	1.3 1.5
23	CN	1	1	25.38	22.35	2.71	2.75	0.16	gut	2.2 2.9

^x v = Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten des Maximums zu den benachbarten Minima

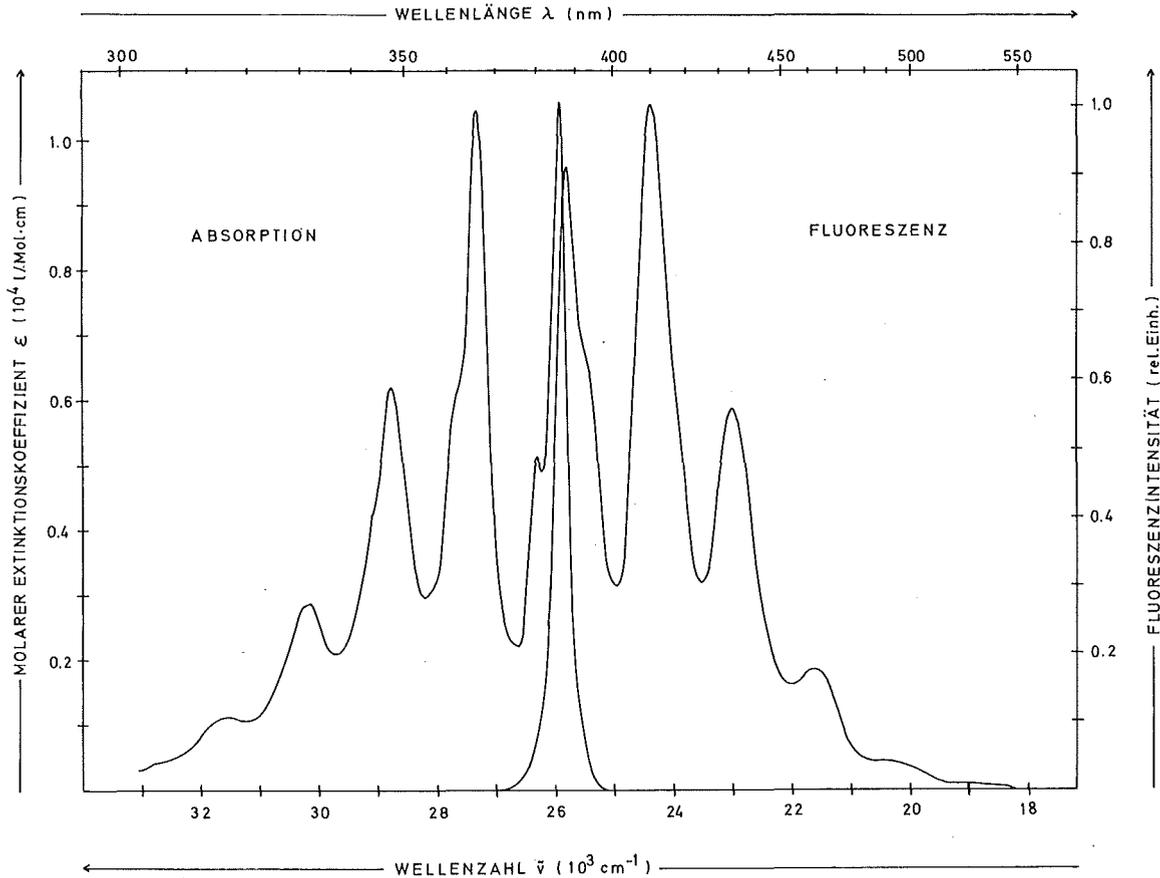


Abb. 16 Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 9-Methyl-anthrazen in Heptan bei +20°C

$$52a \quad \Delta\tilde{\nu}_{ST} = (\tilde{\nu}'_a - \tilde{\nu}'_f)_{\text{Anth.}} - (\tilde{\nu}'_a - \tilde{\nu}'_f) + \Delta\tilde{\nu}_{ST}(\text{Anth.})$$

$$52b \quad \Delta\tilde{\nu}_{ST} = \Delta\tilde{\nu}_a - \Delta\tilde{\nu}_f + \Delta\tilde{\nu}_{ST}(\text{Anth.})$$

Für stark strukturierte Spektren stimmen die so bestimmten Stokes'schen Verschiebungen mit den direkt gemessenen Werten gut überein. Die Verschiebungen variieren sehr stark, eine besonders große Stokes'sche Verschiebung zeigt Anthrazen-9-carbonsäure (Nr. 14) mit $\Delta\tilde{\nu}_{ST} = 2.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

In den Spalten 8 und 9 soll schließlich noch die Art des Fluoreszenzspektrums charakterisiert werden. Als grobe Maßzahl für die Stärke der Struktur ist in Spalte 9 das Verhältnis V der Intensität der zweiten Bande zu den Intensitäten der benachbarten Minima angegeben; bei gleichem V wird nur ein Wert angegeben. Deutlich zeigen die Werte von Anthrazen mit 4,1 und 3,7 die stärkste Struktur an, während beispielsweise für 9-*t*-Butyl-anthrazen (Nr. 3) und Anthrazen-9-carbonsäure (Nr. 14) wegen Fehlens jeglicher Minima kein Wert für V angegeben

werden kann,

Die Fluoreszenzspektren wurden bei verschiedenen Temperaturen registriert. Allgemein läßt sich bei einer Temperaturerniedrigung um 60°C eine Verschiebung des Fluoreszenzspektrums um 100 cm^{-1} nach kürzeren Wellenzahlen beobachten. Dies ist verbunden mit einer stärkeren Ausprägung der Struktur. Keine spektrale Verschiebung erfolgt bei Anthrazen, 9-Methyl-anthrazen und 9-Fluor-anthrazen; alle 3 Substanzen zeigen schon bei Zimmertemperatur eine stark ausgeprägte Struktur. Eine weitere Ausnahme bildet Anthrazen-9-carbonsäure (Nr. 14) mit einer Verschiebung um 800 cm^{-1} zu kürzeren Wellenzahlen im gleichen Temperaturbereich.

5.1.2. Lösungsmittelabhängigkeit der Spektren disubstituierter Anthrazenderivate

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Stokes'schen Verschiebung wurde an einigen disubstituierten Anthrazenderivaten untersucht. Die Wellenzahlen der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima $\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_f$ von 9,10-Dimethoxy-anthrazen, 9,10-Dicyano-anthrazen und 9-Cyano,10-methoxy-anthrazen in Heptan und Methanol bei Zimmertemperatur sind in Tabelle 4 aufgeführt. Für 9-Cyano,10-methoxy-anthrazen, einer Substanz mit einem stark elektronenziehenden und einem stark elektronenschiebenden Substituenten, wurden die gleichen Größen in 8 verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Die Werte in Tabelle 5 zeigen, daß die Differenz der Wellenzahlen $\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$ stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängt, wobei die Dielektrizitätskonstante ϵ' als Maß für die Polarität angegeben wird. In stark polaren Lösungsmitteln ist keinerlei Struktur des Fluoreszenzspektrums mehr vorhanden. Der Lösungsmiteleinfluß auf die Struktur der Absorptionsspektren ist bedeutend geringer.

5.2. Fluoreszenzquantenausbeuten

Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F der Anthrazene wurden in entgastem Heptanlösungen zwischen Zimmertemperatur und -30°C bestimmt. In den Tabellen 6a, 6b und 6c sind in Spalte 1 die Fluoreszenzquantenausbeuten und in Spalte 2 die zugehörigen Temperaturen angegeben. Mit Ausnahme des 9-Cyano-anthrazens (Nr. 10) und der Anthrazen-9-carbonsäure (Nr. 14) zeigen die Fluoreszenzquantenausbeuten der 9-substituierten Anthrazene eine starke Temperaturabhängigkeit. Die Quantenausbeuten steigen mit fallender Temperatur. Die Quantenausbeuten der disubstituierten Anthrazenderivate und besonders der 9-cyano-10-substituierten Derivate liegen im allgemeinen bedeutend höher, z.T. nahe

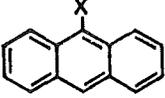
Tabelle 4 Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ der Absorptionsmaxima, Wellenzahl $\tilde{\nu}_f$ der Fluoreszenzmaxima einiger disubstituierter Anthrazenderivate in Heptan und Methanol bei Raumtemperatur

Substanz		Heptan (10^3 cm^{-1})	Methanol (10^3 cm^{-1})	$(\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f)^{\text{Meth.}}$ $-(\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f)^{\text{Hept.}}$ (10^3 cm^{-1})
9,10-Dimethoxy-anthrazen	$\tilde{\nu}_a$	26.27	26.38	0.16
	$\tilde{\nu}_f$	23.15	23.10	
	$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$	3.12	3.28	
9,10-Dicyano-anthrazen	$\tilde{\nu}_a$	23.91	23.69	0.48
	$\tilde{\nu}_f$	23.75	23.05	
	$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$	0.16	0.64	
9-Cyano,10-methoxy-anthrazen	$\tilde{\nu}_a$	25.62	25.40	0.78
	$\tilde{\nu}_f$	21.40	20.40	
	$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$	4.22	5.00	

Tabelle 5 Wellenzahl $\tilde{\nu}_a$ der Absorptionsmaxima und Wellenzahl $\tilde{\nu}_f$ der Fluoreszenzmaxima von 9-Cyano,10-methoxy-anthrazen in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_a$ (10^3 cm^{-1})	$\tilde{\nu}_f$ (10^3 cm^{-1})	$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$ (10^3 cm^{-1})	ϵ'
Heptan	25.62	21.40	4.22	1.97
Cyclohexan	25.63	21.30	4.33	2.023
Benzol	25.34	21.08	4.26	2.28
Dioxan	25.41	20.96	4.45	3.00
Diäthyläther	25.61	21.04	4.57	4.4
Tetrahydrofuran	25.38	20.61	4.77	7.39
Aceton	25.45	20.38	5.07	21.45
Äthanol	25.45	20.83	4.62	25.8
Methanol	25.41	20.40	5.00	31.2

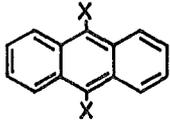
Tabelle 6a Fluoreszenzquantenausbeuten 9-substituierter Anthrazene in Heptan in Abhängigkeit von der Temperatur

Nr.	 X =	1 ϕ_F	2 $T(\phi_F)$ (°C)	3 E_a (cm ⁻¹)
1	H	0.30 0.35	20 -23	805 ^x
2	CH ₃	0.29 0.42	20 -22	720
3	t-C ₄ H ₉	0.011 0.059	21 -25	1880
4	C ₆ H ₅	0.46 0.76	20 -71	740
5	OCH ₃	0.34 0.69	21 -23	2100 ^{xx} 1200
6	OC ₂ H ₅	0.39 0.75	21 -26	2120
7	F	0.12 0.16	18 -20	410
8	Cl	0.11 0.27	21 -30	1040
9	Br	0.011 0.029	21 -30	935
10	CN	0.93 0.94	20 -25	---
11	NO ₂	0.0 0.0	20 -30	---
12	CHO	0.0 0.0	20 -30	---
13	CH(OCH ₃) ₂	0.092	23	---
14	COOH	0.89 0.84	40 -30	---

^x berechnet nach Gl.29 mit $\phi_F(77\text{ K}) = 0.40$

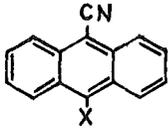
^{xx} Erklärung s. Kapitel 6.4.3.

Tabelle 6b Fluoreszenzquantenausbeuten 9,10-disubstituierter Anthrazene in Heptan in Abhängigkeit von der Temperatur

Nr.	 X =	1 ϕ_F	2 $T(\phi_F)$ (°C)	3 E_a (cm ⁻¹)
15	CH ₃	0.93	20 -30	---
16	C ₆ H ₅	0.89 0.93	20 -32	---
17	CH ₂ -C ₆ H ₅	0.89	21 -25	---
18	OCH ₃	0.87 0.92	20 -27	---
19	OC ₂ H ₅	0.89 0.93	31 -26	--
20	OCOCH ₃	0.84 0.89	20 -25	---
21	Cl	0.53 0.82	20 -32	1570
22	Br	0.094 0.33	21 -30	1470
23	CN	0.90 0.94	20 -23	(3000) ^x
24	NO ₂	0.0	20 -30	---

^x Erklärung s. Kapitel 6.4.1.

Tabelle 6c Fluoreszenzquantenausbeuten 9-cyan,10-substituierter Anthrazene in Heptan in Abhängigkeit von der Temperatur

Nr.	 X =	1 ϕ_F	2 $T(\phi_F)$ (°C)	3 E_{a1} (cm ⁻¹)
10	H	0.93 0.94	20 -25	---
25	C ₂ H ₅	0.95	40 -30	---
26	t-C ₄ H ₉	0.0	20 -25	---
27	C ₆ H ₅	0.67 0.93	40 -30	1980
28	OH	0.70	20	Löslichkeit zu gering
29	OCH ₃	0.028 0.11	21 -25	1700
30	F	0.97	20 -23	---
31	Cl	0.95	40 -25	---
32	SO ₂ -C ₆ H ₅	0.97	20 -30	---
23	CN	0.90 0.94	20 -23	(3000) ^x

^x Erklärung s. Kapitel 6.4.1.

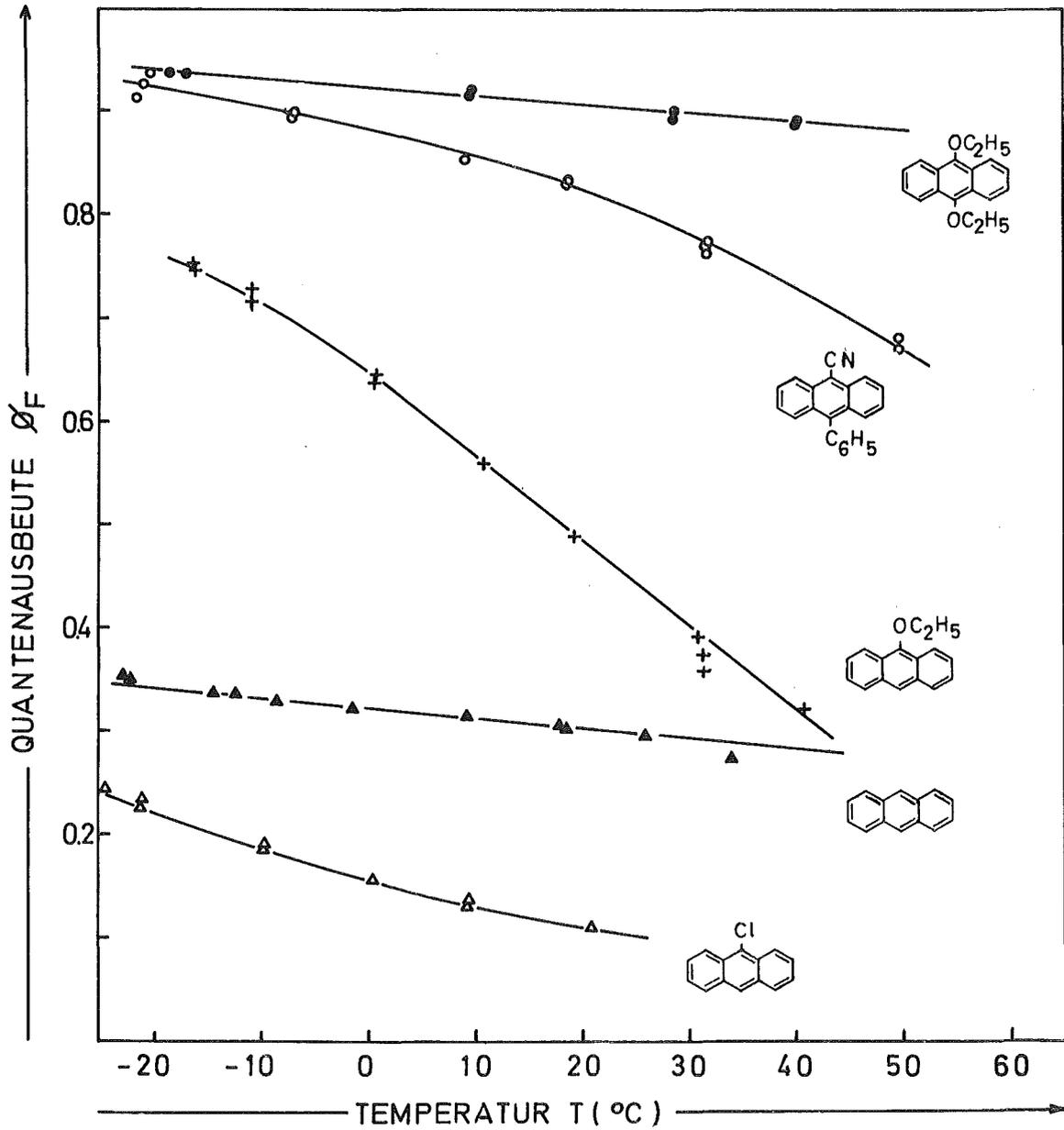


Abb. 17 Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F von Anthrazen und einigen substituierten Anthrazenderivaten in Heptan in Abhängigkeit von der Temperatur

beim Grenzwert 1. Hier ist eine Temperaturabhängigkeit nur noch bei Substanzen mit niedrigen Quantenausbeuten zu beobachten (z.B. 9,10-Dichlor-anthrazen (Nr. 21), 9,10-Dibrom-anthrazen (Nr. 22) und 9-Cyano,10-methoxy-anthrazen (Nr. 29)). Abbildung 17 zeigt die Temperaturabhängigkeit an einigen Beispielen.

Für 9-Cyano,10-hydroxy-anthrazen wäre mit der Quantenausbeute $\phi_F = 0,70$ bei Zimmertemperatur eine Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Messungen unterhalb der Zimmertemperatur waren aber wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit dieser Substanz in Heptan und Cyclohexan nicht möglich.

9-Nitro-anthrazen, 9,10-Dinitro-anthrazen, 9-Anthraldehyd und 9-Cyano,10-*t*-butyl-anthrazen zeigten im gesamten Temperaturbereich keinerlei Fluoreszenz.

Anthrazen-9-carbonsäure zeigt ein anomales Fluoreszenzverhalten; die Quantenausbeute wird mit sinkender Temperatur etwas kleiner.

5.3. Molare Extinktion, Oszillatorstärke und Fluoreszenzlebensdauer

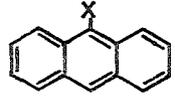
Die bei Zimmertemperatur gemessenen molaren Extinktionskoeffizienten ϵ der Anthrazene sind in der Spalte 1 der Tabellen 7a, 7b und 7c aufgeführt. Die Oszillatorstärken f (Spalte 2) wurden nach Gl. 24 aus den Absorptionsspektren und den molaren Extinktionskoeffizienten berechnet. In den Spalten 3 und 4 sind die gleichfalls aus den Absorptionsspektren und molaren Extinktionskoeffizienten berechneten natürlichen Lebensdauern τ_f^{ber} der Fluoreszenz eingetragen: in Spalte 3 Berechnung nach STRICKLER und BERG (Gleichung 25), in Spalte 4 nach FÖRSTER (Gleichung 27).

Die gemessenen Fluoreszenzabklingdauern τ_o (Spalte 5) wurden in sauerstofffreien Heptanlösungen gemessen. Für Substanzen, deren Fluoreszenzquantenausbeuten temperaturabhängig sind, wurden die Fluoreszenzabklingdauern τ_o zwischen $+20^\circ\text{C}$ und etwa -30°C bestimmt. Die jeweiligen Temperaturen der Messungen sind in Spalte 6 vermerkt.

Die natürlichen Lebensdauern τ_f der Fluoreszenz (Spalte 7) wurden aus den Abklingdauern τ_o und den Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_F (beide Meßwerte bei gleicher Temperatur) nach Gleichung 21 bestimmt:

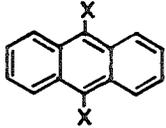
$$21 \quad \tau_f = \frac{\tau_o}{\phi_F}$$

Tabelle 7a Fluoreszenzlebensdauern 9-substituierter Anthrazene in Heptan

Nr.		1 ϵ^x (10^3) l/Mol.cm)	2 f^x	3 $\tau_f^{ber.}$ Gl.25 (ns)	4 $\tau_f^{ber.}$ Gl.27 (ns)	5 τ_o (ns)	6 $T(\tau_o)$ (°C)	7 τ_f (ns)	8 L_q^x $=\phi_F/\phi_{F,Q}$
1	H	9.3	0.103	10.9	11.7	4.7	22.	16.0	1.27
2	CH ₃	10.4	0.105	13.8	14.7	3.5	28	13.3	1.22
3	t-C ₄ H ₉	6.6	0.111	15.2	16.7	0.7	-30	11.8	1.26
4	C ₆ H ₅	11.1	0.138	10.9	11.8	5.2	27	11.8	1.22
5	OCH ₃	9.5	0.110	13.3	14.3	4.9 10.0	20 -20	14.5	1.30
6	OC ₂ H ₅	8.8	0.109	13.9	15.3	5.3 11.0	20 -30	14.7	1.28
7	F	8.3	0.091	15.8	17.4	1.83 2.54	20 -30	15.3	1.14
8	Cl	9.7	0.106	13.8	14.6	2.0 3.85	20 -30	18.1 14.2	1.14
9	Br	10.3	0.115	12.6	13.9	1.5	-30	38.	1.1
10	CN	9.6	0.132	11.4	13.1	14.5	28	15.6	1.22
11	NO ₂	5.6	0.116	keine Fluoreszenz					
12	CHO	7.0		keine Fluoreszenz					
14	COOH	6.7 ^{xx}	0.102 ^{xx}	15.2 ^{xx}	16.2 ^{xx}	12.2	23	14.3	1.34

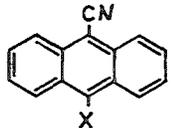
^x in Cyclohexan, ^{xx} in Äthanol

Tabelle 7b Fluoreszenzlebensdauern 9,10-disubstituierter Anthrazene in Heptan

Nr.	 X =	1 ϵ^x (10^3 l/Mol.cm)	2 f^x	3 $\tau_f^{\text{ber.}}$ Gl.25 (ns)	4 $\tau_f^{\text{ber.}}$ Gl.27 (ns)	5 τ_o (ns)	6 T(τ_o) (°C)	7 τ_f (ns)	8 L_q^x = $\phi_F/\phi_{F,Q}$
15	CH ₃	11.3	0.121	12.8	13.7	14.0	22	15.0	1.64
16	C ₆ H ₅	14.1	0.182	8.6	9.3	8.0	29	9.0	1.31
17	CH ₂ -C ₆ H ₅	14.0	0.152	10.3	11.0	9.6	26	10.8	1.43
18	OCH ₃	8.9	0.116	13.5	15.7	14.7	23	16.9	1.78
19	OC ₂ H ₅	9.0	0.121	13.9	15.0	13.8	24	15.3	1.78
20	OCOCH ₃	10.7	0.118	12.8	14.0	9.8	24	11.7	1.55
21	Cl	13.2	0.139	10.9	12.2	6.8	20	12.8	1.29
22	Br	13.8	0.153	9.9	11.1	9.6	-30	11.7	1.05
						0.9	20		
23	CN	14.0	0.139	11.5	13.4	3.7	-28	11.1	1.12
						11.2	24	12.5	
24	NO ₂	Löslichkeit zu gering		keine Fluoreszenz					

^x in Cyclohexan

Tabelle 7c Fluoreszenzlebensdauern 9-cyan, 10-substituierter Anthrazene in Heptan

Nr.	 X =	1 ϵ^x (10^3) l/Mol.cm)	2 f^x	3 $\tau_f^{\text{ber.}}$ Gl.25 (ns)	4 $\tau_f^{\text{ber.}}$ Gl.27 (ns)	5 τ_o (ns)	6 T(τ_o) (°C)	7 τ_f (ns)	8 L_q^x = $\phi_F/\phi_{F,Q}$
10	H	9.6	0.132	11.4	13.1	14.5	28	15.6	1.22
25	C ₂ H ₅	11.8	0.145	12.6	13.7	11.6	23	12.2	1.17
26	t-C ₄ H ₉	8.8	0.166	keine Fluoreszenz					
27	C ₆ H ₅	12.0	0.176	9.8	10.9	7.7	20	10.6	1.12
28	OH	Löslichkeit ist zu gering							
29	OCH ₃	9.9	0.155	12.7	13.0	1.6	-30	13.0	1.04
30	F	7.4	0.115	15.1	16.2	13.1	23	13.5	1.20
31	Cl	10.0	0.139	12.0	12.9	12.1	22	12.8	1.18
32	SO ₂ -C ₆ H ₅	10.4	0.159	13.3	15.9	12.7	25	13.1	1.13
23	CN	14.0	0.139	11.5	13.4	11.2	24	12.5	1.12

^x in Cyclohexan

Für Substanzen mit kurzen Fluoreszenzabklingdauern wurden wegen der höheren Meßgenauigkeit die natürlichen Lebensdauern der Fluoreszenz τ_f aus den Meßwerten bei -30°C berechnet. Der Fehler, berechnet aus dem Fehler der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F und der Abklingdauer τ_o , beträgt $\pm 8\%$.

5.4. Löschung der Fluoreszenz durch Sauerstoff

Die Löschung der Fluoreszenz durch Sauerstoff gehorcht der Stern-Volmer-Gleichung 23:

$$23 \quad L_q = \frac{\phi_F}{\phi_{F,Q}} = \frac{\tau_o}{\tau} = 1 + k_Q \cdot \tau_o \cdot [O_2]$$

Die Größe L_q (Spalte 8, Tabellen 7a, 7b und 7c) wurde in Cyclohexan bei Zimmertemperatur aus dem Verhältnis der Quantenausbeute in sauerstofffreier Lösung ϕ_F und der Quantenausbeute in luftgesättigter Lösung $\phi_{F,Q}$ bestimmt. L_q wurde zusätzlich aus dem Verhältnis der Abklingdauer τ_o in sauerstofffreier Lösung und der Fluoreszenzabklingdauer τ in luftgesättigter Lösung bestimmt. Die Werte stimmen mit den in Spalte 8 angegebenen recht gut überein.

5.5. Bestimmung der Triplet-Triplet-Absorption

5.5.1. Triplet-Triplet-Absorptionsspektren und Abklingkurven

T-T-Absorptionsspektren und T-T-Abklingkurven wurden bei 20°C von Anthrazen, 9-Methyl-anthrazen, 9-Phenyl-anthrazen, 9-Methoxy-anthrazen und 9,10-Dichlor-anthrazen in Heptan aufgenommen. In Abb. 18 ist ein für diese Substanzen typisches T-T-Absorptionsspektrum von 9-Methyl-anthrazen wiedergegeben. Die energetische Lage der Spektren ist nur schwach von der Substitution abhängig. Die Verschiebungen gegen Anthrazen ($\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$) betragen: 9-Methyl-anthrazen + 4 nm, 9-Methoxy-anthrazen + 5 nm (vgl. Abb. 15), 9-Phenyl-anthrazen + 12 nm, 9,10-Dichlor-anthrazen: keine Verschiebung.

9-Nitro-anthrazen zeigte ebenfalls eine starke T-T-Absorption. Die Substanz zersetzte sich jedoch unter der Einwirkung der starken Anregungsblitze; ein Spektrum konnte deshalb nicht aufgenommen werden.

An 9-Cyano,10-methoxy-anthrazen (Nr. 29) konnte nur eine sehr geringe, nicht mehr auszuwertende T-T-Absorption zwischen 420 nm und 430 nm, an 9-t-Butyl- (Nr. 3) und 9-Cyano,10-t-butylanthrazen (Nr. 26) konnte keine T-T-Absorption

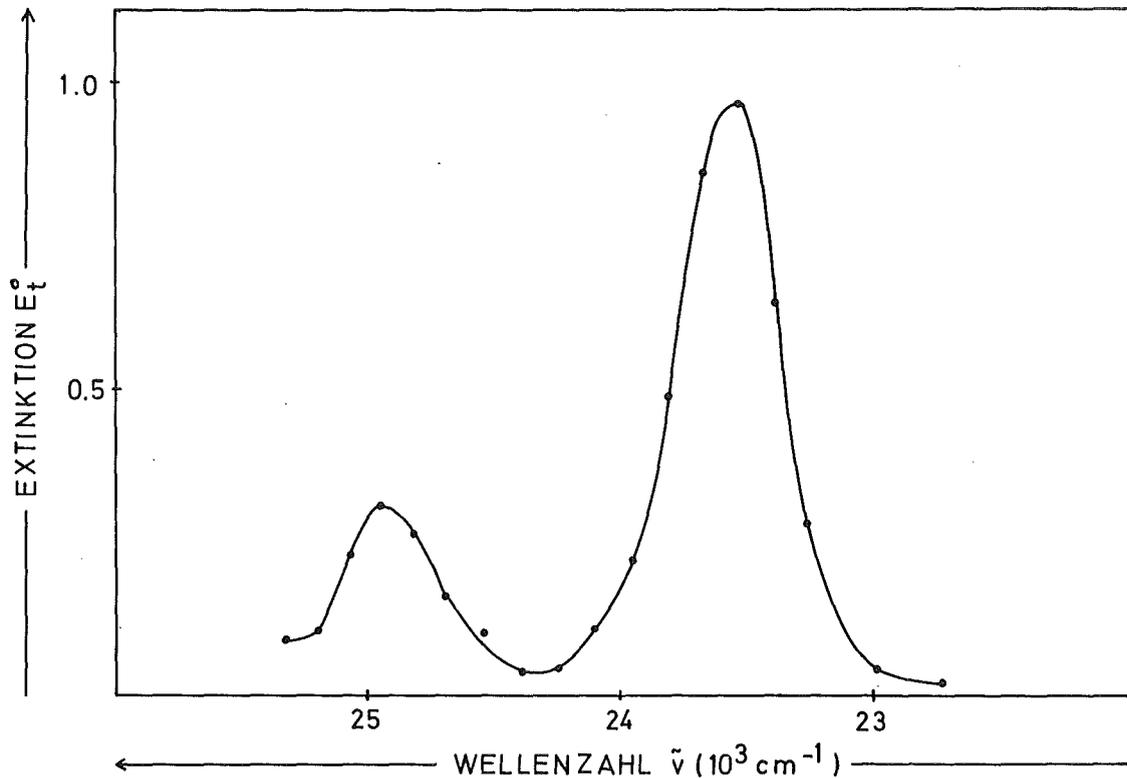


Abb. 18 Triplet-Triplett-Absorptionsspektrum von 9-Methyl-anthrazen in Heptan bei +20°C, $c = 8,7 \times 10^{-5}$ Mol/l

festgestellt werden, obwohl die niedrigen Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_F eine große Tripletquantenausbeute erwarten lassen.

5.5.2. Temperaturabhängigkeit der Triplet-Triplett-Absorption

Die Triplet-Extinktion, $E_{t,\max}^0$, im Maximum der T-T-Absorptionskurve zur Zeit $t=0$ wurde für 9-Phenyl- und 9-Methoxy-anthrazen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. In der Abbildung 19 ist das Ergebnis für 9-Methoxy-anthrazen in Heptan dargestellt. Zusätzlich eingetragen wurde die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F (vgl. 5.2.), um das gegenläufige Verhalten von Fluoreszenzquantenausbeute und T-T-Extinktion zu veranschaulichen. Die Meßergebnisse von 9-Phenyl-anthrazen zeigen das gleiche Temperaturverhalten. Für 9-Methoxy-anthrazen wurde außerdem die Fluoreszenzabklingdauer τ_0 in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen (Abb. 20). Ein Vergleich zwischen den Abbildungen 19 und 20 zeigt die Ähnlichkeit des Temperaturverhaltens von Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F und Fluoreszenzabklingdauer τ_0 , was nach Gleichung 21 zu erwarten ist, weil $\tau_f = \tau_0 / \phi_F$ im allgemeinen temperaturunabhängig ist.

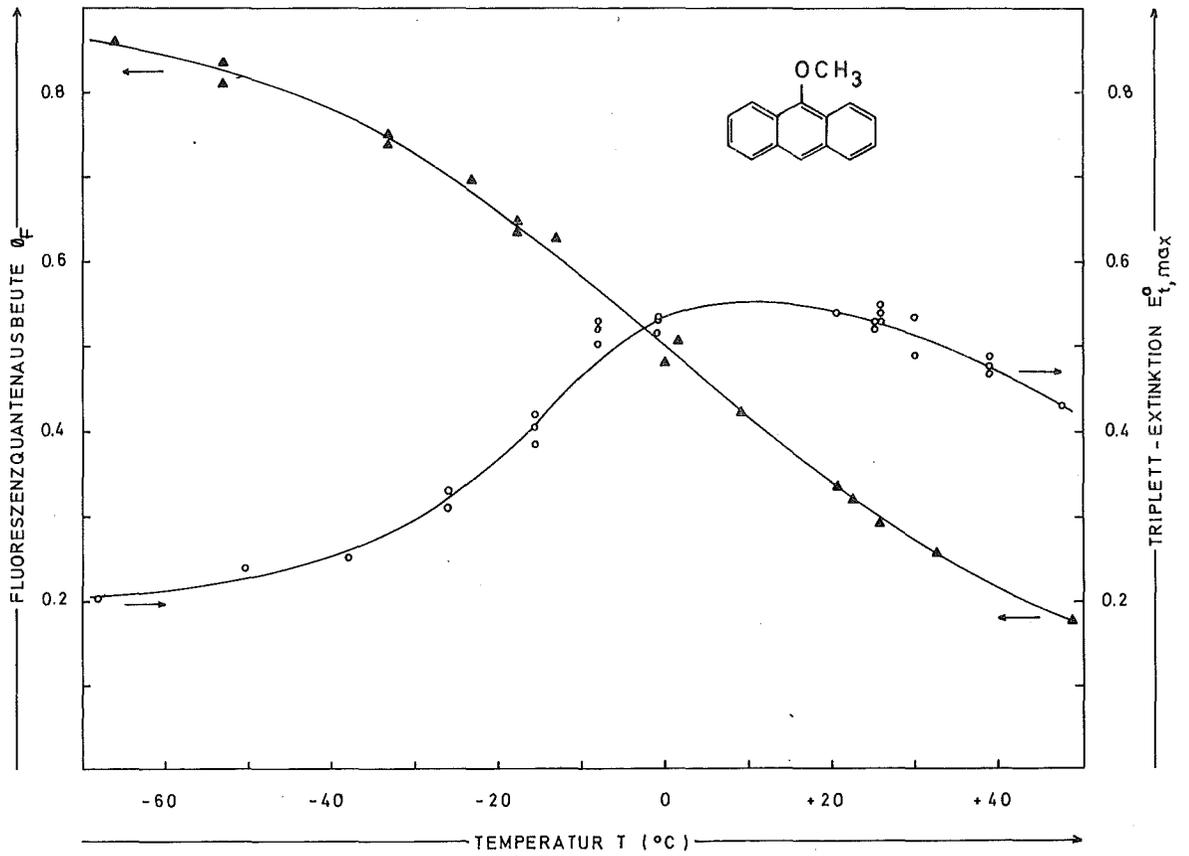


Abb. 19 Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F und Triplet-Extinktion $E_{t,max}^0$ von 9-Methoxy-anthrazen in Heptan in Abhängigkeit von der Temperatur: $\blacktriangle \rightarrow \phi_F$, $c = 1 \times 10^{-4}$ Mol/l, $\circ \rightarrow E_{t,max}^0$, $c = 1,7 \times 10^{-5}$ Mol/l

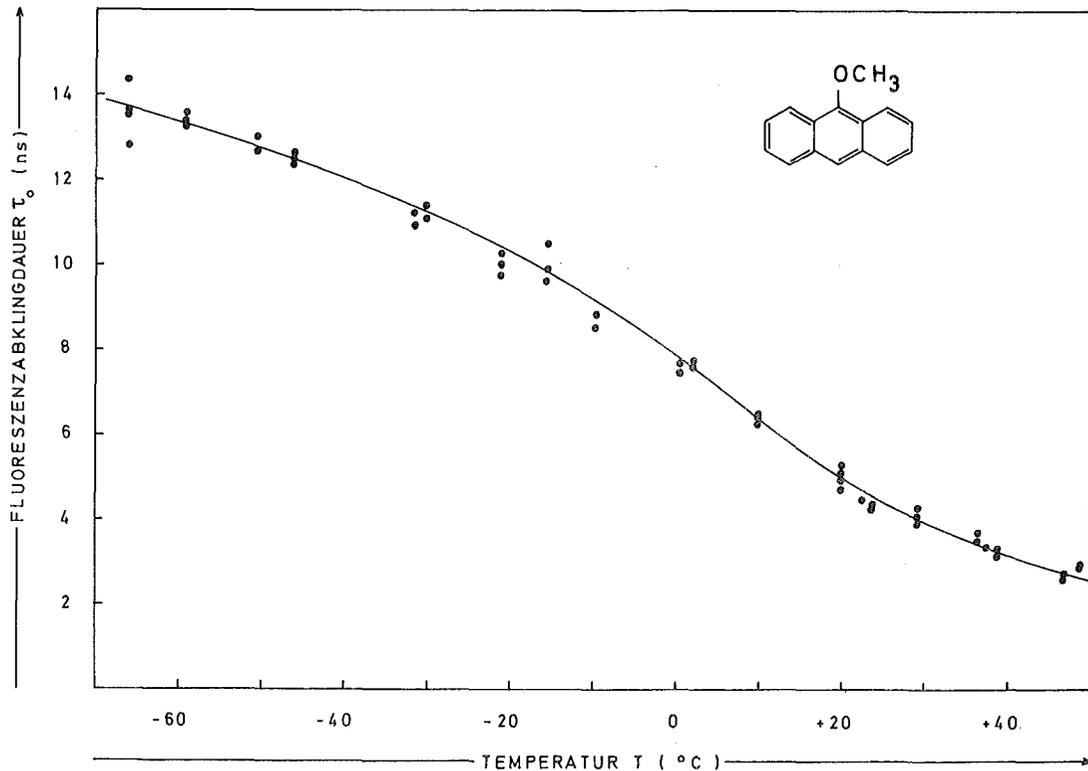


Abb. 20 Fluoreszenzabklingdauer τ_0 von 9-Methoxy-anthrazen in Heptan in Abhängigkeit von der Temperatur, $c = 1 \times 10^{-4}$ Mol/l

5.6. Fluoreszenzuntersuchungen an Anthrazen-9-carbonylverbindungen

5.6.1. Anthrazen-9-carbonsäure

Die große Stokes'sche Verschiebung der Anthrazen-9-carbonsäure in Heptan von $\Delta\tilde{\nu}_{ST} = 2,9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. 5.1., Tabelle 3a) in Verbindung mit der starken Verschiebung des Fluoreszenzspektrums bei Temperaturerniedrigung und die anormale, wenn auch schwache Erniedrigung der Fluoreszenzquantenausbeute mit sinkender Temperatur (vgl. 5.2., Tabelle 6a) gaben den Ausschlag zu einer genaueren Untersuchung dieser Substanz.

Abbildung 21 zeigt das Absorptionsspektrum der Anthrazen-9-carbonsäure in Heptan und die Fluoreszenzspektren bei $+25^\circ\text{C}$ und -30°C einer $1,2 \times 10^{-5}$ molaren Lösung. Weitere Temperaturerhöhungen verändern das Fluoreszenzspektrum von $T = 25^\circ\text{C}$ nur noch sehr wenig. Die Form des Fluoreszenzspektrums ist von der Konzentration abhängig: eine Erniedrigung der Konzentration bei konstanter Temperatur verschiebt die Spektren in der gleichen Weise wie eine Erhöhung der Temperatur bei konstanter Konzentration.

Das Absorptionsspektrum und die Fluoreszenzspektren der Anthrazen-9-carbonsäure in Äthanol sind in Abb. 22 dargestellt. Die Absorptionsspektren in Heptan und Äthanol (vgl. Abb. 21 und 22) gleichen einander, wenn man die unterschiedliche Ausprägung der Schwingungsstruktur nicht berücksichtigt. Stark verdünnte alkoholische Lösungen bei 25°C zeigen die typische Form eines spiegelsymmetrisch zum Absorptionsspektrum gelegenen Anthrazenfluoreszenzspektrums. Eine Erhöhung der Konzentration und gleichzeitige Erniedrigung der Temperatur auf -30°C verschieben das Spektrum zu kleineren Wellenzahlen und lassen die Schwingungsstruktur verschwinden. Bei mittleren Konzentrationen und mittleren Temperaturen ergibt sich eine Überlagerung aus beiden Fluoreszenzspektren, wobei das Verhältnis der Anteile beider Spektren mit der Temperatur und mit der Konzentration variiert werden kann.

Zugabe von Säure verschiebt das Fluoreszenzspektrum völlig zur langwelligen, unstrukturierten Form.

Anthrazen-9-carbonsäure in luftgesättigtem Wasser bei Zimmertemperatur liefert das kurzwellige, anthrazenartige Fluoreszenzspektrum.

In Tabelle 8 sind die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F , die Fluoreszenzabklingdauern τ_0 und die natürlichen Lebensdauern τ_f der Anthrazen-9-carbonsäure in den verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt.

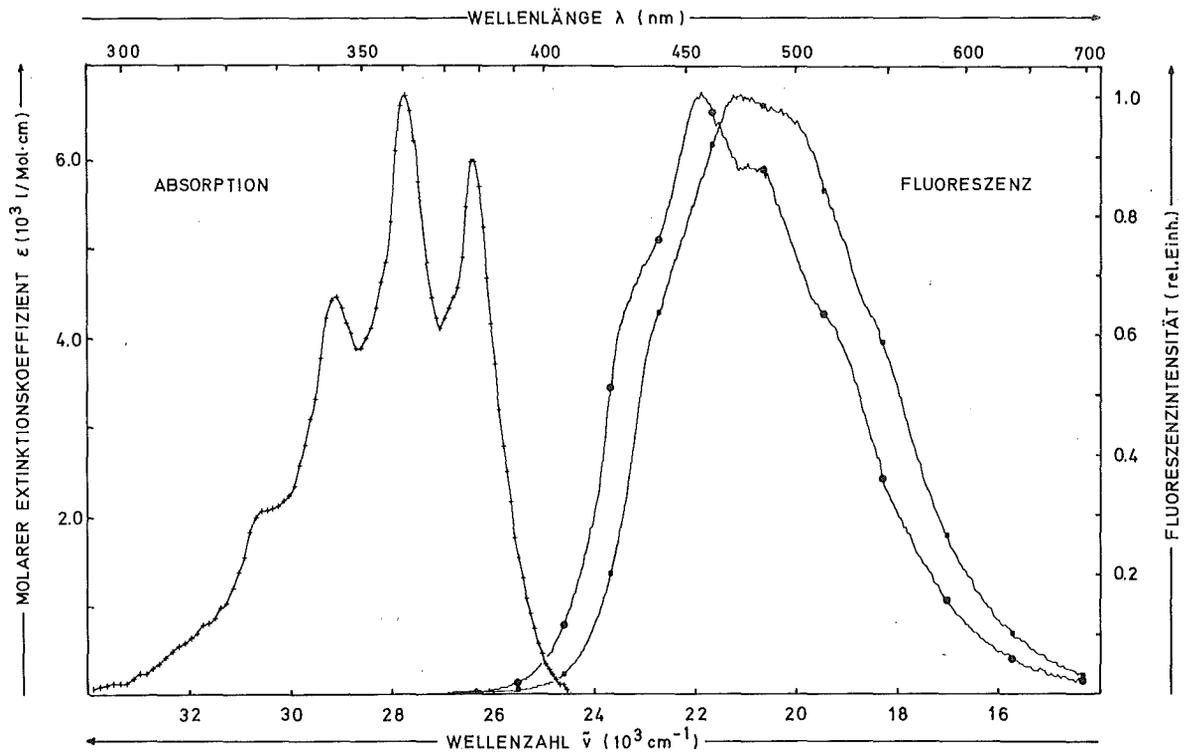


Abb. 21 Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Anthrazen-9-carbonsäure in Heptan. Absorptionsspektrum: Molarer Extinktionskoeffizient gemessen in Äthanol. Fluoreszenzspektren: $c = 1,2 \times 10^{-5}$ Mol/l, $\circ \text{---} \circ$ $T = +25^\circ\text{C}$, $\blacksquare \text{---} \blacksquare$ $T = -30^\circ\text{C}$.

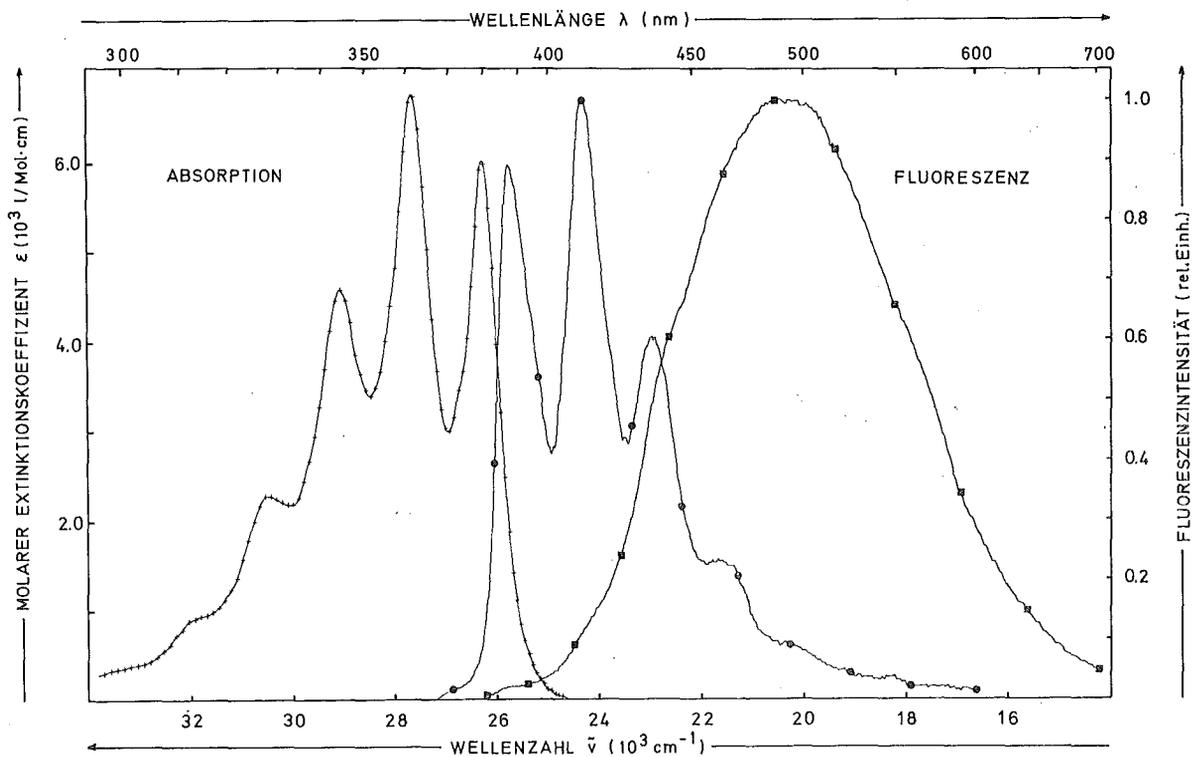


Abb. 22 Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Anthrazen-9-carbonsäure in Äthanol. Fluoreszenzspektren: $\bullet \text{---} \bullet$ $c = 1,2 \times 10^{-6}$ Mol/l, $T = +25^\circ\text{C}$; $\blacksquare \text{---} \blacksquare$ $c = 1,2 \times 10^{-5}$ Mol/l, $T = -30^\circ\text{C}$

Tab. 8 Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F , Fluoreszenzlebensdauer τ_o und natürliche Lebensdauer der Fluoreszenz τ_f der Anthrazen-9-carbonsäure in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Konz. (10^{-6} Mol/l)	ϕ_F	T(ϕ_F) (°C)	τ_o (ns)	T(τ_o) (°C)	τ_f (ns)
Heptan	5	0,89	+40	12,2	+23	14,3
		0,86	+25			
		0,84	-30			
Äthanol	12	0,18	+25	4,4	+20	24,4
		0,42	-30	9,6	-30	22,8
	1,2	0,06	+25	---		16,2 ^{x)}
		0,08	-30			
H ₂ O	5	0,08	+20	---		
		0,08	0			

^{x)} berechnet nach Gl. 27

5.6.2. 9-Anthraldehyd

9-Anthraldehyd, gelöst in Cyclohexan, Heptan oder Benzol, fluoresziert nicht (vgl. Tabelle 6a). Bemerkenswert ist das Absorptionsspektrum, das keinerlei Ähnlichkeit mit der typischen Form der meisten Anthrazenderivate zeigt. Es besteht aus einer breiten Bande mit einem Maximum bei etwa 396 nm und einer Halbwertsbreite von 70 nm, ein zweites spitzeres Maximum bei 370 nm ist dieser breiten Bande überlagert.

Lösungen von 9-Anthraldehyd in Methanol, Äthanol, Isopropanol, t-Butanol und Wasser zeigen das gleiche Absorptionsspektrum (vgl. Abb. 23). Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima und die übrigen spektralen Daten sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

In diesen Lösungsmitteln tritt bei Bestrahlung der Wellenlänge $\lambda_e = 365$ nm eine schwache, breite Fluoreszenzbande auf, deren Lage etwas von der Art des Lösungsmittels abhängt. In Methanol (s. Abb. 23) und Äthanol sind dieser Bande im kurz-

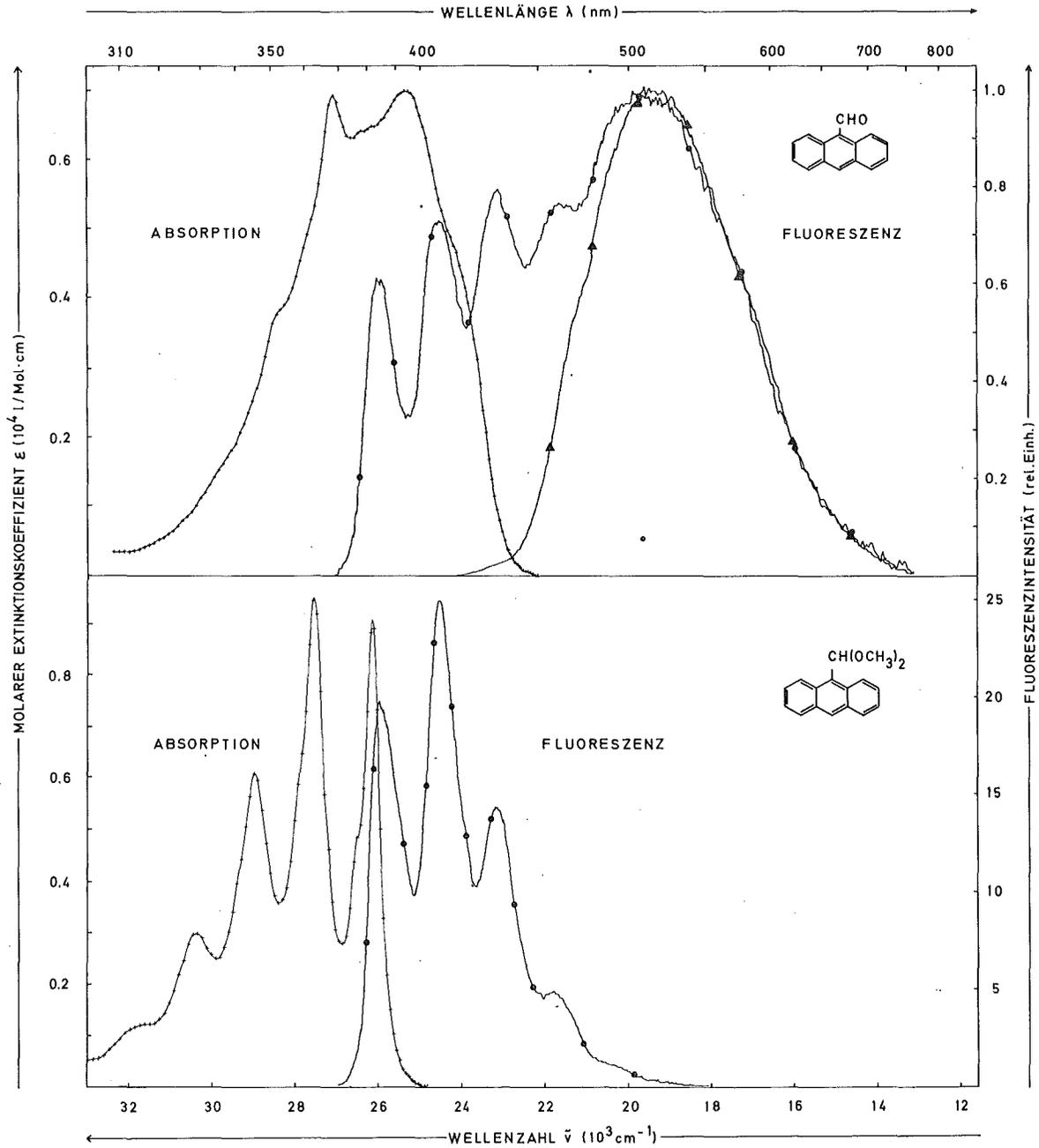


Abb. 23 Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 9-Anthraldehyd in Methanol und Anthrazen-9-dimethylacetal in Heptan bei Zimmertemperatur, $c = 5 \times 10^{-6}$ Mol/l; Absorption +--+; Fluoreszenz: ●—● $\lambda_c = 365$ nm, ▲—▲ $\lambda_c = 407$ nm. Molare Extinktionskoeffizienten von 9-Anthraldehyd und Anthrazen-9-dimethylacetal in Heptan.

Tab. 9 Spektrale Daten des 9-Anthraldehyd in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur					
Lösungsmittel	Absorption			Fluoreszenz	
	Spektrum	Maxima		Spektrum	Maxima
		λ_1	λ_2	$\lambda_e = 365 \text{ nm}$	λ
		(nm)	(nm)		(nm)
Heptan	fast unstrukturiert, sehr breit	370	396	keine Fluoreszenz	--
Benzol	"	371	401	keine Fluoreszenz	--
Benzol angesäuert	"	371	401	breite Bande	~ 564
Methanol	"	370	398	breite Bande + Maxima	~ 510 386,406,437
Methanol $\lambda_e = 407 \text{ nm}$	"	"	"	breite Bande	~510
Äthanol	"	370	399	breite Bande + schwache Maxima	~510 389,406,433
Isopropanol	"	371	399	breite Bande + schwache Maxima nach längerer Bestrahlung	~510 389,406,433
t-Butanol	"	370	399	breite Bande	~ 510
H ₂ O	"	370	406	breite Bande	~ 545
H ₂ O schwach angesäuert	"	"	"	breite Bande	~ 564
Methanol angesäuert	stark strukturiert	328,344,362,381		strukturierte, starke Bande	387,406,433
Äthanol, angesäuert	starke Struktur + schwache, langwellige Bande	329,345,363,382 Schulter: 405		strukturierte, starke Emission	387,406,433
Anthrazen-9-dimethyl-acetal in Heptan	stark strukturiert	328,345,363,382		strukturierte starke Emission	386,407,432 461

welligen Bereich des Spektrums schwache Fluoreszenzmaxima vorgelagert, die in Isopropanol erst nach einigen Stunden Bestrahlungszeit auftreten. In t-Butanol und in Wasser fehlen diese Fluoreszenzmaxima auch nach längerer Bestrahlung. Regt man dagegen 9-Anthraldehyd in Methanol mit der Wellenlänge $\lambda_e = 407$ nm an, so sind keine kurzwelligen Fluoreszenzmaxima zu beobachten, wie aus Abb. 23 zu ersehen ist.

In wässriger Lösung liegt die Fluoreszenzbande bei $\lambda_f = 545$ nm und kann durch Ansäuern mit HCl bis auf $\lambda_f = 564$ nm verschoben werden. Setzt man einer benzolischen Lösung von 9-Anthraldehyd etwas Säure zu, so tritt plötzlich ebenfalls eine schwache Fluoreszenzbande auf und zwar bei $\lambda_f = 564$ nm.

Ein völlig anderes Verhalten zeigen angesäuerte alkoholische Lösungen (Methanol, Äthanol) von 9-Anthraldehyd. In schwach angesäuertem Methanol verschwindet das Absorptionsspektrum des 9-Anthraldehyd, statt dessen tritt ein typisches Anthrazenspektrum mit ausgeprägten Absorptionsmaxima bei 328, 344, 362, 381 nm auf. Das Absorptionsspektrum des 9-Anthraldehyd in schwach angesäuertem Äthanol besteht aus einem stark strukturierten Spektrum, das demjenigen in angesäuertem Methanol entspricht. Hier ist jedoch im langwelligen Teil eine schwache, breite Absorptionsbande überlagert.

Die breiten und schwachen Fluoreszenzspektren in alkoholischen Lösungen schlagen bei Ansäuern in eine stark strukturierte, intensive Emissionsbande um.

Ebenfalls in Tabelle 9 sind die spektroskopischen Daten des Anthrazen-9-dimethylacetals aufgeführt. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Anthrazen-9-dimethylacetal in Heptan bei Raumtemperatur sind in Abb. 23 dargestellt.

6. DISKUSSION

Im folgenden soll der Einfluß der Substituenten am Anthrazenmolekül auf die energetische Lage und die Art der Fluoreszenzemission, der Einfluß auf die Fluoreszenzlebensdauer und der Zusammenhang zwischen Substitution und Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute aus den Meßergebnissen diskutiert werden.

6.1. Substituenteneinfluß und Spektren

6.1.1. Struktur der Spektren

Das hier untersuchte langwellige Absorptionsspektrum der Anthrazenderivate und die Fluoreszenzemission entsprechen dem Übergang ${}^1A_1 (=S_0) \rightleftharpoons {}^1L_a (=S_1)$ in der Bezeichnung von PLATT (3). Das Dipolmoment des Übergangszustandes ist hier in Richtung der kleinen Molekülachse des Anthrazens (9-10-Stellung) gerichtet. Aus diesem Grund ist der Substituenteneinfluß in 9,10-Stellung auf diese Spektren besonders stark ausgeprägt. Der Übergang ${}^1A_1 \rightarrow {}^1L_b (=S_2)$ ist stark symmetrieverboten, er wird deshalb völlig von dem stärkeren Übergang ${}^1A_1 \rightarrow {}^1L_a$ in Absorption verdeckt.

Wie in Kapitel 1 angedeutet wurde, gibt das langwelligste Absorptionsspektrum Aufschluß über die Verteilung der Schwingungszustände im ersten elektronisch angeregten Zustand, wobei sich die Atomkerne aufgrund des Franck-Condon-Prinzips in der Konfiguration des Grundzustandes befinden. Umgekehrt beschreibt ein Fluoreszenzspektrum die Verteilung der Schwingungszustände im Grundzustand mit der Kernkonfiguration des elektronisch angeregten Zustandes. Bei Absorption und Emission ist bis auf wenige Ausnahmen die zweite Schwingungsbande die des intensivsten Überganges (vgl. Tabelle 3a, 3b und 3c). Dies bedeutet, daß sich die Form der Potentialkurven im Grundzustand und im ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 kaum unterscheidet. Es bedeutet außerdem, daß sich die Bindungsabstände der Kohlenstoffatome im Aromatenkern bei Anregung nicht sehr verändern, andernfalls müßte der intensivste Übergang bei Emission bei einer höheren Bandennummer als 2 zu finden sein.

Eine Ausnahme bilden 9-Nitro- (Nr. 11) und 9,10-Dinitro-anthrazen (Nr. 24). Hier sind dem Absorptionsspektrum wahrscheinlich einige Banden des $n\pi^*$ -Überganges, der durch das einsame Elektronenpaar am Stickstoff hervorgerufen wird, überlagert.

Die Analyse der Absorptions- und Fluoreszenzspektren ergab, daß der Bandenabstand, das bedeutet also der energetische Abstand zwischen zwei dominierenden Schwingungsniveaus, 1400 cm^{-1} beträgt. Dies ist die typische, aus Infra-Rot-Absorptionsmessungen bekannte Schwingungsenergie der C-C-Bindungen (3) für das "Atmen" (engl. breathing) des Aromatenkernes. Bis auf wenige Ausnahmen (9-Nitro- und 9,10-Dinitro-anthrazen) zeigen alle Anthrazenderivate diese typische Schwingungsstruktur in Absorption. Die Substituenten beeinflussen demnach die Kernschwingung im Grundzustand nicht.

Die Struktur der Fluoreszenzspektren (Tabelle 3a, 3b und 3c) hingegen zeigt, daß zwar häufig die Schwingungen des Aromatenkernes weiterhin den beherrschenden Einfluß besitzen, daß aber der Substituenteneinfluß deutlicher wird. Die Spektren werden verschmierter und sind teilweise unstrukturiert. Besonders deutlich ist der Einfluß in der Gruppe der 9-substituierten Anthrazen bei 9-t-Butyl-anthrazen (Nr. 3), 9-Phenyl-(Nr. 4), 9-Methoxy-(Nr. 5) und 9-Äthoxy-anthrazen (Nr. 6) und bei den 9,10-disubstituierten Derivaten bei 9,10-Diphenyl-(Nr. 16), 9,10-Dimethoxy-(Nr. 18) und 9,10-Diäthoxy-anthrazen (Nr. 19) und bei 9-CN,10-SO₂-C₆H₅-anthrazen (Nr. 32) zu beobachten. Die t-Butyl-Gruppe ist ein verhältnismäßig großer Substituent mit vielen Schwingungsfreiheitsgraden. Hier besteht die Möglichkeit, einen Teil der Schwingungsenergie des aromatischen Kernes in Schwingungsenergie des Substituenten umzulagern (71). Dies führt zu einer Verringerung der Schwingungsstruktur der Fluoreszenzspektren.

Die Substituenten der anderen Substanzen (Nr. 4, 5, 6, 16, 18, 19, 32) gehören entweder zu einer Gruppe von Verbindungen mit ungesättigten Doppelbindungen (z.B. C₆H₅-) oder zu einer Gruppe, die Atome mit einsamen Elektronenpaaren besitzen (OCH₃, OC₂H₅, SO₂C₆H₅). In beiden Fällen kann der Substituent aufgrund seiner Elektronenkonfiguration mit dem Aromatenkern in Resonanz treten (71). Das konjugative π-System ist nicht mehr das eines 6-Ringes und die für diesen typische Schwingungsstruktur geht verloren. Bei 9,10-Dibenzyl-anthrazen (Nr. 17) ist der Phenylkern durch eine nichtkonjugationsfähige CH₂-Gruppe vom Aromatenkern getrennt, hier ist eine Konjugation im Gegensatz zur SO₂-Gruppe des SO₂-C₆H₅-Substituenten nicht möglich, das Fluoreszenzspektrum ist gut strukturiert. Der Resonanzeffekt zwischen Aromatenkern und Substituenten ist fast nur bei Fluoreszenzemission zu beobachten. Im angeregten Zustand sind die Bindungsabstände zwischen Aromaten und Substituenten erweitert. Die im Grundzustand vorliegende sterische Hinderung (bei 9-Phenyl-anthrazen beträgt der Winkel zwischen Phenylgruppe und Anthrazenmolekül 57° (72)) fällt weitgehend weg, und der Substituent kann sich in die für Resonanz notwendige coplanare Lage

mit dem Aromatenkern drehen (19).

Für die meisten der restlichen Substituenten besteht ebenfalls keine Möglichkeit, das Bindungssystem des Anthrazenmoleküls zu beeinflussen, die Spektren sind deshalb gut bis stark strukturiert. Generelle Ausnahmen bilden die Substituenten NO_2 , CHO, COOH, deren Einfluß in 6.4.4. bzw. 6.5. gesondert abgehandelt wird.

6.1.2. Energetische Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren

Substitution in 9- und 9,10-Stellung des Anthrazenkörpers verschiebt sowohl die S_0-S_1 -Absorption als auch die Fluoreszenzemission zu niedrigeren Energien. Zwischen der Größe der energetischen Verschiebung der Spektren und der σ -Konstante (gemessen an Benzolderivaten) besteht ein eindeutiger Zusammenhang. Je stärker die Elektronendonator- ($\sigma < 0$) oder die Elektronenakzeptor-Eigenschaft ($\sigma > 0$), desto größer ist die energetische Verschiebung gegenüber dem Spektrum der unsubstituierten Substanz. Daß kein befriedigender linearer Zusammenhang zwischen spektraler Verschiebung und σ -Konstante besteht, erklärt sich wohl hauptsächlich daraus, daß aus Mangel an besseren Werten die σ -Konstanten verwendet werden, die an Benzolderivaten abgeleitet wurden. Analoge spektrale Verschiebungen von Benzolderivaten (73) zeigen eine bessere lineare Abhängigkeit von den σ -Konstanten.

Die Verschiebung der Fluoreszenzspektren substituiertes Anthrazenderivate gegenüber dem des Anthrazens zeigen das gleiche Verhalten wie die Absorptionsspektren. Dieser Zusammenhang zwischen spektraler Verschiebung und σ -Konstante zeigt, daß der energetische Abstand zwischen Grundzustand und elektronisch angeregtem Zustand um so geringer wird, je stärker der Einfluß des Substituenten auf das Anthrazengerüst ist. Aus diesen Messungen kann jedoch nicht geschlossen werden, ob die Substitution die energetische Lage des Grundzustandes anhebt, ob sie die Lage des angeregten Zustandes absenkt, oder ob sie beide Niveaus beeinflußt.

Zu erwähnen ist hier noch die von CHERKASOW (17) beobachtete Additivität der Verschiebung von Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrum bei Zweifachsubstitution der Anthrazenderivate. Die Additivitätsregel ist gut erfüllt bei Substitution durch gleiche Substituenten in 9- und 10-Stellung. Eine weniger gute Übereinstimmung ergibt sich in der Gruppe der 9-cyan,10-substituierten Derivate einschließlich des 9,10-Dicyano-anthrazens. CHERKASOW fand Abweichungen haupt-

sächlich bei methyl-substituierten Anthrazenderivaten. Er erklärte diese Abweichungen mit der räumlichen Überlappung der Elektronenhüllen von Substituenten und Anthrazengerüst (17). Da in der Gruppe der cyan-substituierten Derivate die Cyano-Gruppe der Grund für die Abweichung von der Additionsregel sein muß, wird angenommen, daß die Cyano-Gruppe durch ihre starke elektronenziehende Wirkung ($\sigma = 0,63$) das konjugative π -System des Anthrazengerüsts nicht nur durch Resonanz, sondern auch stark induktiv beeinflusst (71). Dieser induktive Effekt, der bei den übrigen Substituenten schwächer ausgebildet ist ($\sigma \leq 0,3$) soll in 6.1.3. näher untersucht werden. Bei der Nitrogruppe ($\sigma = 0,78$) ist dieser Einfluß infolge des wahrscheinlich vorhandenen $n\pi^*$ -Überganges (6.1.1.) nicht zu prüfen.

6.1.3. Stokes'sche Verschiebung und Dipolmomente

Ein Vergleich der Verschiebungen der zweiten Bande der Absorptionsspektren $\Delta\tilde{\nu}_a$ und der Fluoreszenzspektren $\Delta\tilde{\nu}_f$ (vgl. Spalte 5 und 6 der Tabellen 3a, 3b und 3c) zeigt, daß diese Größen häufig nahezu gleich sind. Größere Abweichungen weisen nach Gleichung 52 auf eine höhere Stokes'sche Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{St}$ hin:

$$52 \quad \Delta\tilde{\nu}_{St} = \Delta\tilde{\nu}_a - \Delta\tilde{\nu}_f + \Delta\tilde{\nu}_{St} \text{ (Anthr.)}$$

In Wellenzahlen der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima $\tilde{\nu}_a$, $\tilde{\nu}_f$ beschrieben lautet Gleichung 52:

$$53 \quad \Delta\tilde{\nu}_{St} = \tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f + \text{const.}$$

In der für jede Substanz charakteristischen Konstanten sind die Wellenzahldifferenzen zwischen der zweiten Bande und dem Maximum von Absorption bzw. Emission enthalten. Die Konstante ist unabhängig vom Lösungsmittel.

In Abschnitt 3.7. wurde gezeigt, daß die Stokes'sche Verschiebung von der Differenz der Dipolmomente im Grundzustand $\vec{\mu}_0$ und im angeregten Zustand $\vec{\mu}_1$ und daß sie von der Dielektrizitätskonstante ϵ' und dem Brechungsindex n des Lösungsmittels abhängt:

$$33 \quad \Delta\tilde{\nu}_{St} = \frac{2(\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_0)^2}{h \cdot c \cdot a^3} \cdot d(\epsilon', n)$$

Ein Vergleich der Wellenzahlen $\tilde{\nu}'_a$, $\tilde{\nu}'_f$ in dem unpolaren Lösungsmittel Heptan

(s. Nr. 1, 2, 4, 5, 8, 9, 15, 16, 18, 20 und 21, Tabelle 3a und 3b, Spalte 5 und 6) mit den entsprechenden Wellenzahlen in dem stark polaren Lösungsmittel Äthanol (Tabelle 3a und 3b, Spalte 10 und 11) zeigt, daß sich die Stokes'sche Verschiebung nicht mit der Polarität des Lösungsmittels ändert. Für diese Substanzen ist die Änderung des Dipolmomentes zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand null. LEFEVRE et al. (74) zeigten, daß Anthrazen (Nr. 1), 9,10-Diphenyl-anthrazen (Nr. 16), 9,10-Dichlor-anthrazen (Nr. 21) und 9,10-Dibrom-anthrazen (Nr. 22) im Grundzustand unpolar sind ($\vec{\mu}_0 = 0$).

Die Stokes'sche Verschiebung dieser Substanzen ist in 23 Lösungsmitteln unterschiedlichster Polarität konstant (75), mithin muß wegen Gleichung 33 auch das Dipolmoment $\vec{\mu}_1$ null sein. Die Dipolmomente im Grundzustand betragen von 9-Chlor-anthrazen (Nr. 8) $\vec{\mu}_0 = 1,36$ D und von 9-Brom-anthrazen (Nr. 9) $\vec{\mu}_0 = 1,31$ D (74).

Interessant sind die Substanzen mit großen Stokes'schen Verschiebungen: 9-t-Butyl-(Nr. 3), 9-Phenyl-(Nr. 4), 9,10-Diphenyl-anthrazen (Nr. 16) und die cyan-substituierten Derivate 9-Cyano,10-phenyl-(Nr. 27), 9-Cyano,10-hydroxy-(Nr. 28) und 9-Cyano,10-methoxy-anthrazen (Nr. 29). Anthrazen-9-carbonsäure ist eine Ausnahme und wird in 6.5.2. diskutiert.

Die Substanzen mit t-Butyl- und Phenyl-Substituenten (Nr. 3, 4, 16) zeigen keine Verschiebung der Wellenzahlen beim Wechsel des Lösungsmittels von Heptan zu Äthanol. Hier muß die sterische Hinderung im Grundzustand durch die H-Atome in 1- und in 8-Stellung am Anthrazenkern für die große Stokes'sche Verschiebung verantwortlich gemacht werden. Der Winkel zwischen Phenylring und Anthrazenkern beträgt beispielsweise 57° im Grundzustand (72). Im angeregten Zustand ist infolge Bindungslockerung die sterische Hinderung weitgehend beseitigt, die Substituenten können in einer coplanaren Lage zum Anthrazenkern mit diesem in Wechselwirkung treten. Dies äußert sich in einer Verschiebung der Fluoreszenzemission zu längeren Wellenlängen.

9-n-Butyl-anthrazen zeigt wegen Fehlens sterischer Hinderung keinen Unterschied zwischen $\Delta\hat{\nu}_a$ und $\Delta\hat{\nu}_f$ (17).

Bei den cyan-substituierten Derivaten mit Ausnahme des 9-Cyano,10-phenyl-anthrazens dürfte sterische Hinderung keine Rolle spielen. Jede dieser Substanzen (Nr. 27, 28, 29) besitzt einen stark elektronenschiebenden und einen stark elektronenziehenden (Cyano-Gruppe) Substituenten. Hier liegt die Vermutung nahe, daß bei Anregung eines Elektrons aus einem π -Orbital in ein π^* -Orbital eine veränderte Ladungsverteilung im Molekül induziert wird, die zu einem sogenannten Charge-Transfer-Zustand führt, der energetisch niedriger als der entsprechende $\pi\pi^*$ -Zustand liegt. Fluoreszenzemission aus einem solchen Charge-Transfer-Zustand ist infolge dieses Energieverlustes zu längeren Wellenzahlen verschoben. Durch eine solche Ladungsverschie-

bung sollte das Molekül im elektronisch angeregten Zustand polarer werden.

Die Zunahme des elektrischen Dipolmomentes wurde durch Fluoreszenzmessung am 9-Cyano,10-methoxy-anthrazen (Nr. 29) durch Variation des Lösungsmittels geprüft. Die Größen $[(\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f)^{\text{Methanol}} - (\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f)^{\text{Heptan}}]$ in der letzten Spalte der Tabelle 4 geben wegen Gleichung 53 die Änderung der Stokes'schen Verschiebung $\delta (\Delta\tilde{\nu}_{\text{St}})$ beim Wechsel von Heptan nach Methanol an. Diese Änderung ist für 9,10-Dimethoxy-anthrazen verschwindend klein, wie aus den Messungen von CHERKASOW (17) in Äthanol zu erwarten war. Die für Anthrazenderivate große Veränderung der Stokes'schen Verschiebung bei 9-Cyano,10-methoxy-anthrazen von $\delta (\Delta\tilde{\nu}_{\text{St}}) = 0,78 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ läßt auf eine Änderung des Dipolmomentes im angeregten Zustand schließen. Die Werte $\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$ aus Tabelle 5, die der Stokes'schen Verschiebung proportional sind (s. Gl. 53), sind linear abhängig von $d(\epsilon', n)$, wie die Abbildung 24 zeigt. Die Zahlenwerte $d(\epsilon', n)$ der einzelnen Lösungsmittel wurden der Arbeit von KAWSKI und PASZTOR (75) entnommen. Aus der Steigung der Geraden berechnet sich die Änderung des Dipolmomentes nach Gl. 33 zu:

$$\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_0 = 3,3 \text{ D}$$

Für den Moleküldurchmesser ($= 2a$) wurde ein Wert von 10 \AA in Anlehnung an den von BAKHSHIEV (76) für Acridon gewählten Wert eingesetzt. Da es wahrscheinlich ist, daß die Ladungsverschiebung, hervorgerufen durch elektronische Anregung, in Richtung der kleinen Molekülachse, also von der Methoxy- zur Cyano-Gruppe verläuft, kann man annehmen, daß die Dipolmomente $\vec{\mu}_0$ und $\vec{\mu}_1$ die gleiche Richtung besitzen (76). Für diesen Spezialfall gilt eine in Analogie zu Gl. 33 abgeleitete Formel für die Summe der Wellenzahlen von Absorptions- und Emissionsmaxima (76):

$$54 \quad \frac{\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f}{2} = \frac{\mu_0^2 - \mu_1^2}{h \cdot c \cdot a^3} \cdot f(\epsilon', n)$$

$$\text{mit} \quad f(\epsilon', n) = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \cdot \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} + d(\epsilon', n) \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Mit den Zahlenwerten $f(\epsilon', n)$ aus der Arbeit von BAKHSHIEV (76) berechnete sich $\mu_0^2 - \mu_1^2$ zu:

$$\mu_0^2 - \mu_1^2 = 15,2 \text{ D}^2$$

Zusammen mit dem nach Gl. 33 bestimmten Wert $\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_0$ ließen sich die Dipolmomente des 9-Cyano,10-methoxy-anthrazens im Grund- und im angeregten Zustand getrennt bestimmen:

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_0 &= 0,6 \pm 0,5 \text{ D} \\ \vec{\mu}_1 &= 3,9 \pm 2,0 \text{ D}\end{aligned}$$

Das Dipolmoment des Grundzustandes von 9-Cyano,10-methoxy-anthrazen $\vec{\mu}_0 = 0,6 \text{ D}$ sollte infolge des dipolaren Charakters des Moleküles größer als die Dipolmomente des 9-Chlor-anthrazens ($\vec{\mu}_0 = 1,36 \text{ D}$) oder des 9-Brom-anthrazens ($\vec{\mu}_0 = 1,31 \text{ D}$) sein. Daß dies nicht der Fall ist, liegt an den unterschiedlichen Meßmethoden. Für die beiden Halogen-anthrazene wurde $\vec{\mu}_0$ direkt und damit mit einer größeren Genauigkeit gemessen. Bei der hier benutzten Methode

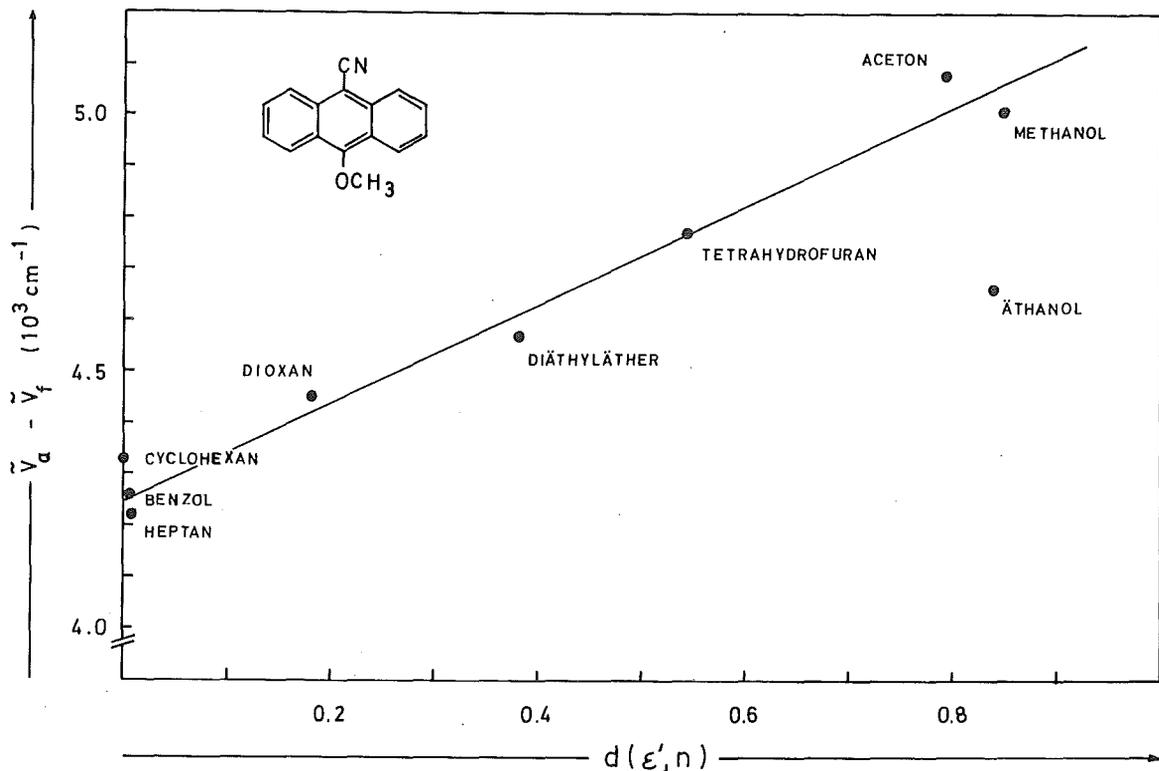


Abb. 24 Differenz der Maxima von Absorption und Fluoreszenz ($\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$) von 9-Cyano,10-methoxy-anthrazen in Abhängigkeit von der Funktion $d(\epsilon', n)$ nach Gl. 33.

ist das Dipolmoment von der Potenz $3/2$ des (geschätzten) Moleküldurchmessers abhängig. Bei Annahme eines Durchmessers $2a = 12 \text{ \AA}$ erhöht sich beispielsweise das Dipolmoment um den Faktor 1,3. Dies erklärt die große Ungenauigkeit des in dieser Arbeit bestimmten Dipolmomentes.

Die Dipoländerung $\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_0$ ist zwar klein im Vergleich zur Änderung ähnlich

substituierter Benzolderivate (z.B. gilt für p-Cyano-dimethyl-anilin in Dioxan: $\vec{\mu}_0 = 6,6 \text{ D}$ und $\vec{\mu}_1 = 23 \text{ D}$ (83)), im Vergleich zur Dipoländerung der übrigen Anthrazenderivate ist sie jedoch schon beachtlich. Aus Tabelle 4 muß weiterhin geschlossen werden, daß auch 9,10-Dicyano-anthrazen eine kleine Dipoländerung im angeregten Zustand erfährt, die jedoch weniger stark ausgeprägt ist als bei 9-Cyano,10-methoxy-anthrazen.

6.2. Oszillatorstärke und Fluoreszenzlebensdauer

6.2.1. Oszillatorstärke

Die Oszillatorstärke f (s. Tabelle 7a, 7b und 7c, Spalte 2) ist ein Maß für die Stärke oder Erlaubtheit des betreffenden elektronischen Überganges. Die Werte für f liegen zwischen 0,09 und 0,18 und sind typisch für die Erlaubtheit des Überganges $^1A(S_0) \rightarrow ^1L_a(S_1)$ (s. 6.1.), der theoretisch verboten ist, weil beide Elektronenzustände Wellenfunktionen gleicher Symmetrie besitzen. Läßt man die Oszillatorstärken der fluor-substituierten Anthrazenderivate unberücksichtigt, so zeigt sich, daß die Substituenten die Symmetrie der Wellenfunktion des Anthrazens etwas stören, dadurch sind die Oszillatorstärken der substituierten Anthrazen größer als die des Anthrazens ($f = 0,103$). Zweifachsubstitution ($0,12 \leq f \leq 0,18$) bringt eine größere Störung als Einfachsubstitution ($0,103 \leq f \leq 0,14$). Die außergewöhnlich niedrigen Oszillatorstärken von 9-Fluor-anthrazen (Nr. 7, $f = 0,09$) und 9-Cyano,10-fluor-anthrazen (Nr. 30, $f = 0,115$) im Vergleich zu Anthrazen ($f = 0,103$) bzw. 9-Cyano-anthrazen (Nr. 10, $f = 0,132$) konnten nicht erklärt werden.

6.2.2. Lebensdauer der Fluoreszenz

Ein Vergleich der Fluoreszenzabklingdauern τ_0 (Tabelle 7a, 7b und 7c, Spalte 5) zeigt eine sehr starke Substituentenabhängigkeit. Die natürliche Lebensdauer der Fluoreszenz τ_f hingegen (Spalte 7 der gleichen Tabellen) ist dem Einfluß der Substituenten kaum unterworfen. Daraus folgt wegen $\tau_f = 1/k_f$ (Gl. 19) und $\tau_0 = 1/(k_f + k_D)$ (Gl. 20), daß die Substituenten fast ausschließlich die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung (k_D) beeinflussen. Diese Abhängigkeit soll zusammen mit dem Substituenteneinfluß auf die Fluoreszenzquantenausbeute diskutiert werden (s. 6.4.).

In Abb. 25 wurden die nach den Formeln von STRICKLER und BERG (Gl. 25, $\triangle \rightarrow \triangle$) und FÖRSTER (Gl. 27, $\circ \rightarrow \circ$) berechneten natürlichen Lebensdauern der Fluoreszenz τ_f^{ber} (Tabelle 7a, 7b und 7c, Spalte 3 und 4) den aus der Fluoreszenzabklingdauer τ_0 und der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f bestimmten Werten τ_f gegenübergestellt.

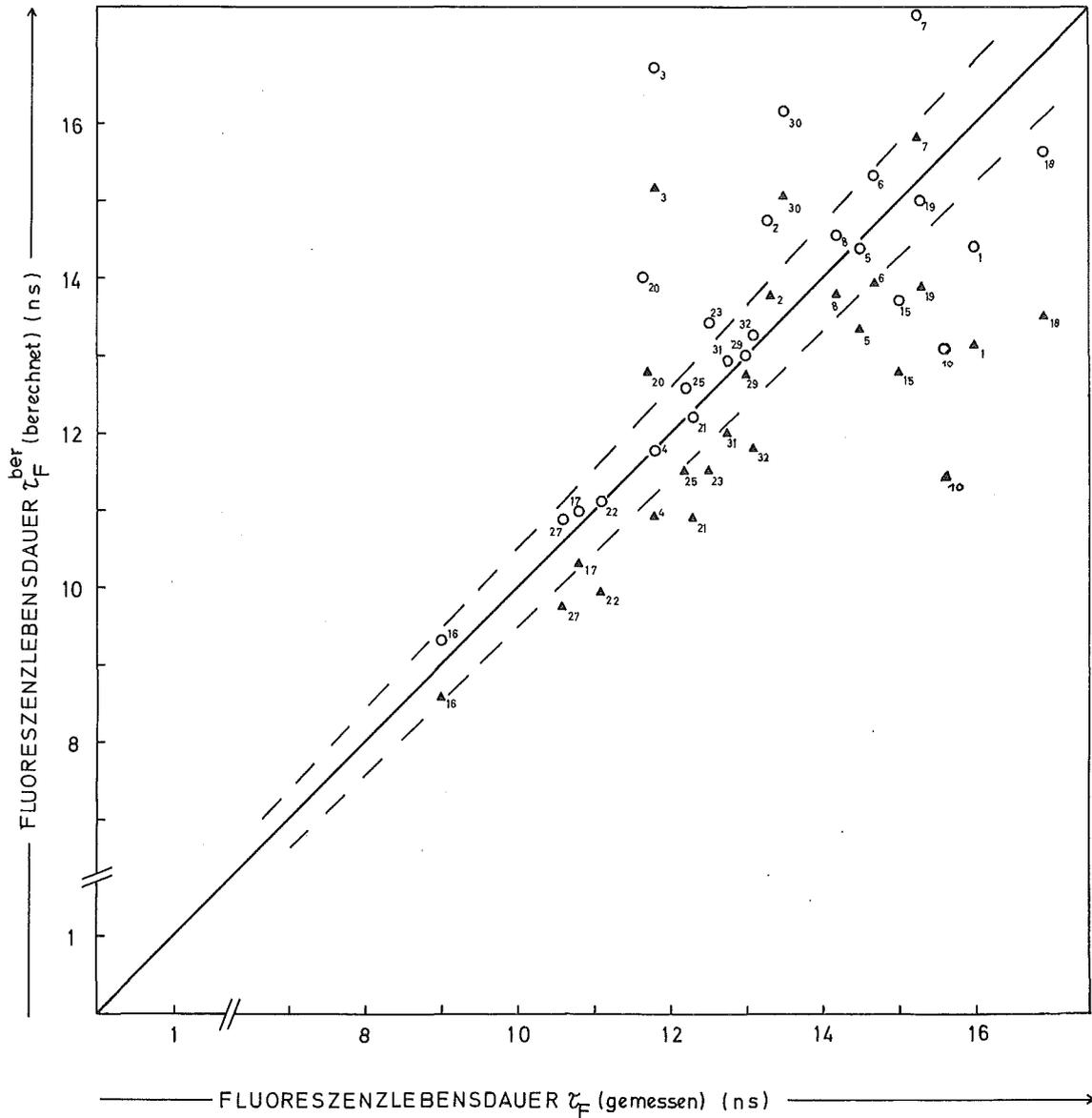


Abb. 25 Korrelation zwischen der natürlichen Fluoreszenzlebensdauer $\tau_f = \tau_o / \phi_F$ und der berechneten natürlichen Fluoreszenzlebensdauer τ_f^{ber} ,
 o berechnet nach FÖRSTER (Gl. 27), ▲ berechnet nach STRICKLER und BERG (Gl. 25).
 - - - Abweichung $\pm 5\%$ von der Geraden (—) mit der Steigung 1

Die gestrichelten Geraden zeigen die Abweichung $\pm 5\%$ von der Korrelationsgeraden mit der Steigung 1. Von den nach FÖRSTER berechneten Werten liegen 58 % innerhalb dieser 5 %-Grenze, von den nach STRICKLER und BERG berechneten nur 29 %. Die Korrelation beider Wertegruppen mit den aus τ_0 bestimmten Werten beträgt 1,03 für Gl. 27 und 0,92 für Gl. 25. Die Formel von FÖRSTER wurde speziell für Substanzen abgeleitet, bei denen eine gute Spiegelsymmetrie zwischen Absorption und Fluoreszenzemission besteht. Da die Anthrazenderivate diese Bedingung im allgemeinen recht gut erfüllen, war eine gute Korrelation mit den Werten τ_f zu erwarten. Die schlechtere Korrelation zwischen τ_f^{ber} (Gl. 25) und τ_f mag teilweise daher rühren, daß in Gleichung 25 die Größe $\langle \frac{\nu_f}{\nu_f} \rangle^{-1}$ aus den Intensitäten und Wellenzahlen der Bandenmaxima näherungsweise berechnet wurde statt durch Integration nach Gleichung 26.

Eine große Diskrepanz wurde bei 9-t-Butyl-anthrazen (Nr. 3) mit τ_f^{ber} (Gl. 27) = 16,7 ns und $\tau_f = 11,8$ ns und ein noch größerer Unterschied bei 9-Brom-anthrazen (Nr. 9) mit $\tau_f^{ber} = 13,9$ ns und $\tau_f = 38$ ns gefunden. CHERKASOW et al. (16) stellten große Abweichungen bei 9-Chlor-(Nr. 8), 9-Brom-(Nr. 9), 9,10-Dibrom-anthrazen (Nr. 22) und Anthrazen-9-carbonsäure (Nr. 14) fest. Da diese Substanzen in Äthanol eine sehr niedrige Fluoreszenzquantenausbeute besitzen, folgerten die Autoren, daß hier zwei Reaktionen der Fluoreszenzlöschung ablaufen. Eine Reaktion ist die für alle Anthrazenderivate charakteristische. Die andere Reaktion verlaufe in einer sehr viel kürzeren Zeit als die Lebensdauer des angeregten Zustandes. Dadurch wirke sich diese Löschreaktion zwar auf die Quantenausbeute, aber nicht auf die Fluoreszenzabklingdauer τ_0 aus. Eine nähere Aussage über die Art dieser Löschreaktion wurde nicht gegeben.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß von den von CHERKASOW vermessenen Substanzen nur 9-Brom-anthrazen Abweichungen zeigt. Der Grund für die von CHERKASOW gefundenen Diskrepanzen liegt sehr wahrscheinlich in der Vernachlässigung der Meßtemperatur von ϕ_F und τ_0 und in der Meßungenauigkeit bei der Bestimmung kleiner Quantenausbeuten und kurzer Fluoreszenzabklingdauern τ_0 (s. 4.2.5.). Durch Streulicht kann der Wert kurzer Abklingzeiten bei geringen Quantenausbeuten zu größeren Werten verfälscht werden, weil die Halbwertszeit des Blitzes dann häufig größer ist als die Abklingzeit der Fluoreszenz. Die Halbwertszeit des Blitzes der hier benutzten Apparatur beträgt 5 ns. Fluoreszenzabklingdauer und Fluoreszenzquantenausbeute von 9-t-Butyl-anthrazen betragen $\tau_0 \approx 0,7$ ns $\pm 50\%$, $\phi_F = 0,06 \pm 20\%$ und von 9-Brom-anthrazen $\tau_0 \approx 1,5$ ns $\pm 100\%$, $\phi_F = 0,03 \pm 20\%$ bei -30°C . Dies erklärt die beobachtete Diskrepanz zwischen τ_f und τ_f^{ber} .

Abschließend soll anhand der wenigen Anthrazenderivate, von denen genügend

Tabelle 10 Fluoreszenzlebensdauer und Fluoreszenzabklingdauer substituierter Anthrazene

Nr.	Substanz	Lösungs- mittel	T (°C)	τ_o (ns)	τ_f (ns)	τ_f^{ber} (ns) Gl.27	Lit.
1	Anthrazen	Heptan	22	4.7	16.0	11.7	
		Hexan	25	5.6	18.8		27
		Cyclohexan		4.9	13.6	12.9	78
		Cyclohexan		5.0	15.0	14.	80
		Benzol			16.7	13.4	70
		Äthanol			5.3	19.6	
2	9-Methyl- anthrazen	Heptan	28	3.5	13.3	14.7	
		Cyclohexan		4.6	13.1	13.6	78
		Äthanol		5.2	18.3	15.5	16
		Äthanol		6.1	15.6		18
		Äthanol		5.8	15.7		22
4	9-Phenyl- anthrazen	Heptan	27	5.2	11.8	11.8	
		Hexan	25	4.2	11.1		27
		Cyclohexan		6.5	13.3	10.6	78
		Äthanol		5.1	11.3	11.5	16
8	9-Chlor- anthrazen	Heptan	-30	3.85	14.2	14.6	
		Äthanol		2.8	25.4	14.6	16
		Äthanol		2.7	22.5		18
16	9,10-Di- phenyl- anthrazen	Heptan	29	8.0	9.0	9.3	
		Cyclohexan		9.4	9.4	8.4	78
		Benzol			8.8	7.9	79
		Äthanol		6.8	8.1	9.0	16
21	9,10-Di- chlor- anthrazen	Heptan	20	6.8	12.8	12.2	
		Heptan	-30	8.5	11.7		
		Hexan	25	6.9	14.3		27
		Cyclohexan		8.5	15.4	10.2	10
		Benzol			15.4	10.2	79
		Äthanol		7.2	15.0	13.3	16
Äthanol	20	7.2	12.9		18		

Literaturdaten vorhanden sind, ein Bild über die absolute Genauigkeit der in dieser Arbeit bestimmten Fluoreszenzlebensdauern vermittelt werden. Tabelle 10 vergleicht die experimentell bestimmten und die nach FÖRSTER (Gl. 27) berechneten natürlichen Lebensdauern der Fluoreszenz mit Literaturwerten. Die Meßtemperatur wird angegeben, soweit sie berücksichtigt wurde. Die Fluoreszenzabklingdauern τ_o wurden in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Da aber die natürliche Lebensdauer der Fluoreszenz des angeregten Moleküles eine von der Umgebung unabhängige und charakteristische Konstante des Moleküles ist (80), sollte dieser Wert annähernd unabhängig vom Lösungsmittel und der Temperatur sein. Dies geht deutlich aus Tabelle 10 hervor. Es zeigt sich außerdem, daß die in dieser Arbeit bestimmten Werte τ_f und τ_f^{ber} gut mit Literaturdaten übereinstimmen.

6.3. Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff

Den Zusammenhang zwischen Fluoreszenzlöschvermögen, gekennzeichnet durch die Löschkonstante L_q , und Sauerstoffkonzentration $[O_2]$ beschreibt die Stern-Volmer-Gleichung 23:

$$23 \quad L_q = 1 + k_Q \cdot \tau_o \cdot [O_2]$$

mit
$$L_q = \phi_F / \phi_{F,Q}$$

Hierbei ist k_Q die Reaktionskonstante für die Reaktion 5 zwischen angeregten Molekülen $^1M^x$ und Sauerstoff.

Die Tabellen 7a, 7b und 7c zeigen, daß Sauerstoff ein recht wirksamer Fluoreszenzlöcher ist. Die Größe L_q wurde für alle fluoreszierenden Substanzen in Cyclohexan bestimmt. Die Lebensdauern wurden zu einem späteren Zeitpunkt in Heptan gemessen, als sich herausgestellt hatte, daß Temperaturabhängigkeiten der Quantenausbeuten und Lebensdauern bis weit unterhalb des Schmelzpunktes von Cyclohexan (+5°C) zu bestimmen waren. Nach BIRKS (3) besteht folgender Zusammenhang zwischen den Lebensdauern einer Substanz in zwei verschiedenen Lösungsmitteln verschiedener Brechungsindizes n_1, n_2 :

$$55 \quad \tau_{o,1} \cdot n_1^2 = \tau_{o,2} \cdot n_2^2$$

Hieraus ergibt sich mit $n_{Heptan} = 1,385$ und $n_{Cyclohexan} = 1,425$ bei $T = 20^\circ C$

$$56 \quad \frac{\tau_{o,Heptan}}{\tau_{o,Cyclohexan}} = 1,06$$

Aus Gleichung 23 läßt sich unter Berücksichtigung von Gleichung 56 die Reaktionskonstante k_Q in Cyclohexan berechnen:

$$57 \quad k_Q = \frac{(L_q - 1)}{\tau_o \cdot [O_2]} \cdot 1,06$$

wobei sich die Lebensdauern auf Heptan, die Löschkonstanten L_q , die Geschwindigkeitskonstante k_Q und die Sauerstoffkonzentration auf Cyclohexan beziehen. In Abbildung 26 sind die Löschkonstanten ($L_q - 1$) in Abhängigkeit von der Lebensdauer τ_o der einzelnen Substanzen aufgetragen. Es wird deutlich, daß die Substanzen in zwei Gruppen zerfallen: die cyan-substituierten Anthrazenderivate, dargestellt durch einen Kreis, und alle anderen Anthrazenderivate einschließlich des Anthrazens selbst, dargestellt durch ein Dreieck. Die Steigungen der beiden Geraden wurden nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates berechnet.

Aus den Steigungen der beiden Geraden und der Sauerstoffkonzentration in Cyclohexan $[O_2] = 2,40 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$ (81) berechnen sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu

$$k_Q^{CN} = 0,58 \times 10^{10} \text{ l/(Mol}\cdot\text{s)} \text{ für cyansubstituierte Derivate}$$

$$k_Q^A = 2,24 \times 10^{10} \text{ l/(Mol}\cdot\text{s)} \text{ für nicht cyansubstituierte Anthrazenderivate}$$

BERLMAN und WALTER (82) bestimmten nach der gleichen Methode die Reaktionskonstanten k_Q für 10 Kohlenwasserstoffe unterschiedlichster Konstitution (u.a. Naphthalin, Anthrazen, m-Terphenyl, 2,5-Diphenyl-oxazol, Fluoren) in Cyclohexan. Mit Ausnahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Naphthalin und m-Terphenyl ergab sich ein Wert von $k_Q = 2,3 \times 10^{10} \text{ l/(Mol}\cdot\text{s)}$ für alle anderen Substanzen, der in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit gemessenen Wert k_Q^A steht. Die Autoren folgerten, daß es sich bei der Fluorezenzlöschung durch Sauerstoff um eine diffusionskontrollierte Reaktion handelt. Es stellt sich die Frage, weshalb die Geschwindigkeitskonstante k_Q^{CN} nur ein Viertel von k_Q^A beträgt. Da man annehmen kann, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten der Anthrazenderivate annähernd unabhängig von der Art des Substituenten sind, muß die niedrige Geschwindigkeitskonstante k_Q^{CN} von einer zusätzlich aufzubringenden Aktivierungsenergie herrühren. Für die Deutung dieser Aktivierungsenergie bietet sich folgende Möglichkeit.

Das Sauerstoffmolekül ist eine der wenigen Ausnahmen, deren Grundzustand ein

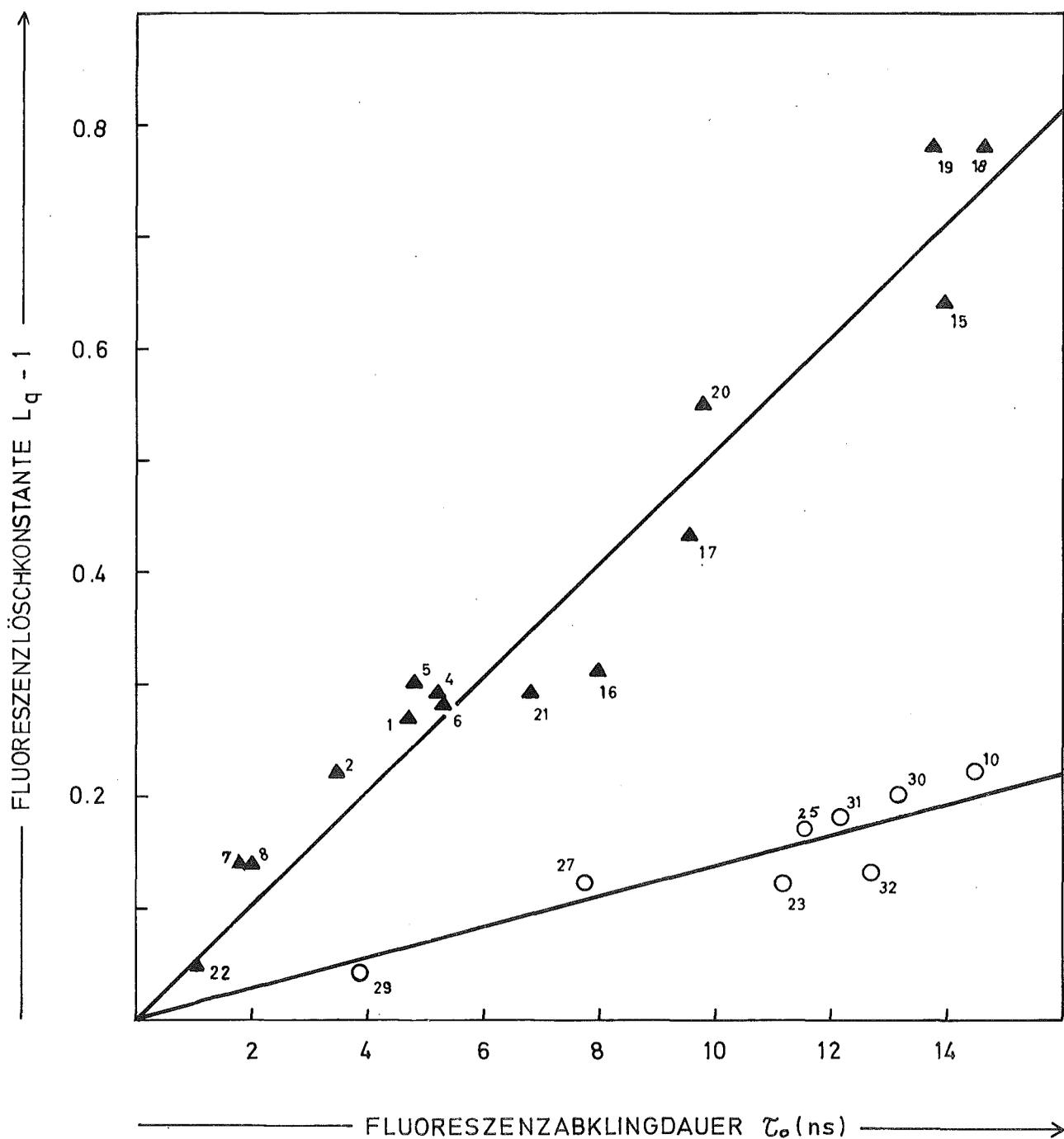


Abb. 26 Fluoreszenzlöschkonstante $L_q - 1$ substituierter Anthrazene in Cyclohexan in Abhängigkeit von der Fluoreszenzabklingdauer τ_0 in Heptan bei Zimmertemperatur:
 o — o cyan-substituierte Anthrazene, \blacktriangle — \blacktriangle nicht-cyan-substituierte Anthrazene. Die Meßwerte für Substanzen mit $\tau_0 < 4$ ns sind infolge der geringen Fluoreszenzquantenausbeuten mit großen Fehlern behaftet.

Tripletzustand ist: $^3\Sigma_g^-$. Durch Energiezufuhr mit gleichzeitiger Spinumkehr kann das O_2 -Molekül in die Singletzustände $^1\Delta_g$ oder $^1\Sigma_g^+$ übergehen, deren Energieniveaus 8000 cm^{-1} bzw. 13000 cm^{-1} über dem Triplettniveau $^3\Sigma_g^-$ liegen.

Unter diesen Voraussetzungen lassen sich bis zu 6 mögliche Löschreaktionen zwischen einem angeregten Molekül $^1M^x$ im Singletzustand S_1 und einem O_2 -Molekül im Tripletzustand aufstellen (83):

	Reaktion:	Energiebedingungen:
1	$^1M^x + ^3O_2 \longrightarrow ^3M^x + ^3O_2$	
2	$^1M^x + ^3O_2 \longrightarrow ^1M + ^3O_2$	
3	$^1M^x + ^3O_2 \longrightarrow ^3M^x + ^1O_2 (^1\Sigma_g)$	$E(^1M^x) - E(^3M^x) > 13000\text{ cm}^{-1}$
4	$^1M^x + ^3O_2 \longrightarrow ^3M^x + ^1O_2 (^1\Delta_g)$	$E(^1M^x) - E(^3M^x) > 8000\text{ cm}^{-1}$
5	$^1M^x + ^3O_2 \longrightarrow ^1M + ^1O_2 (^1\Sigma_g)$	$E(^1M^x) > 13000\text{ cm}^{-1}$
6	$^1M^x + ^3O_2 \longrightarrow ^1M + ^1O_2 (^1\Delta_g)$	$E(^1M^x) > 8000\text{ cm}^{-1}$

Von diesen Reaktionen könnten die Reaktionen 3 - 6 eine Aktivierungsenergie aufgrund der Energiebedingungen erfordern. Da die Energien $E(^1M^x)$ der Cyan-derivate im Vergleich zu Anthrazen und nichtcyansubstituierten Anthrazen-derivaten niedrig liegen (vgl. Tabelle 3c, Spalte 5 und 6) wäre hier eine mögliche Erklärung gegeben. Da die Quantenausbeuten der cyansubstituierten Anthrazen-derivate fast alle zwischen 0,8 und 1,0 bei Zimmertemperatur liegen (vgl. Tabelle 6c), ist die Tripletquantenausbeute ϕ_{ST} so gering, daß die Energien $E(^3M^x)$ des Tripletzustandes durch Phosphoreszenzmessungen bei tiefen Temperaturen nicht zu bestimmen sind. Deshalb ist eine Unterscheidung zwischen Reaktion 3 und 4 bzw. 5 und 6 nicht möglich.

PATTERSON, PORTER und TOPP (84) fanden, daß die Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff bei Chrysen und 3,4,9,10-Dibenzpyren diffusionskontrolliert verläuft, obwohl für beide Substanzen gilt $E(^1M^x) - E(^3M^x) \ll 8000\text{ cm}^{-1}$. Gleiche Ergebnisse wurden für Phenanthren, 1,2,5,6-Dibenzanthrazen, Triphenylen und Coronen gefunden (85). Dies bedeutet, die Reaktionen 3 und 4 sind gegenüber den restlichen Reaktionen für diese Substanzen zu vernachlässigen. Es ist jedoch anzunehmen, daß dieser Befund allgemein gilt.

STEVENS und ALGAR (86) untersuchten die sensibilisierte Photooxydation von 9,10-Dimethyl-anthrazen und 9,10-Dimethyl-1,2-benzanthrazen. Die Photoperoxydation, die bekanntlich nur durch Singlettsauerstoff 1O_2 hervorgerufen

wird, wird durch einen elektronisch angeregten Sensibilisator (Azulen, Anthanthren, Perylen) initiiert. Aus der Analyse der Daten folgerten die Autoren, daß der Triplettzustand des Sensibilisators der einzige Vorläufer von Singlettsauerstoff ist, mithin die Reaktionen 3 - 6 gegenüber den Reaktionen 1 und 2 zu vernachlässigen sind. Ähnliche Untersuchungen von STEVENS (83) an 4 weiteren Kohlenwasserstoffen bestätigen und erweiterten diese Ergebnisse, indem nachgewiesen wurde, daß Reaktion 1 die einzig wichtige Reaktion der Fluoreszenzlöschung ist.

Durch Singlettanregung von Anthrazen, Pyren und anderen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Lasern konnte nachgewiesen werden, daß bei Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff die Triplettquantenausbeute dieser Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln auf $\phi_{ST} = 1$ ansteigt (87), daß also nur die Reaktionen 1,3 und 4 zu berücksichtigen sind.

Aus dem Vergleich der angeführten Daten muß gefolgert werden, daß Reaktion 1 die einzig wichtige Reaktion zwischen fluoreszierendem Molekül und Sauerstoff ist. Aus den Fluoreszenzlöschversuchen an cyansubstituierten Anthrazenderivaten muß deshalb geschlossen werden, daß Reaktion 1 nicht immer diffusionskontrolliert verlaufen muß.

WARE (88) bestimmte experimentell die Sauerstoffdiffusionskonstante D_{O_2} in Lösungsmitteln verschiedener Viskosität und berechnete die Geschwindigkeitskonstante k_{diff} für die Reaktion zwischen Sauerstoff und Kohlenwasserstoff (Anthrazen, 9,10-Dichlor-anthrazen, 9,10-Diphenyl-anthrazen, Perylen). Unter der Annahme, daß die Reaktion diffusionskontrolliert verläuft (Löschung durch Stoß mit der Reaktionswahrscheinlichkeit $p = 1$) wurde von Schmoluchowski die folgende Beziehung für die Geschwindigkeitskonstante k_{diff} aus der Diffusionstheorie abgeleitet:

$$58 \quad k_{diff} = \frac{4 \pi N}{1000} \cdot (D_{KW} + D_{O_2}) \cdot (r_{KW} + r_{O_2}) \cdot p$$

mit D_{KW} = Diffusionskonstante des Kohlenwasserstoffs (entnommen aus Literaturdaten)

D_{O_2} = Diffusionskonstante des O_2

r_{KW} = 4 Å, Radius des Kohlenwasserstoffs

r_{O_2} = 2 Å, Radius des Sauerstoffs

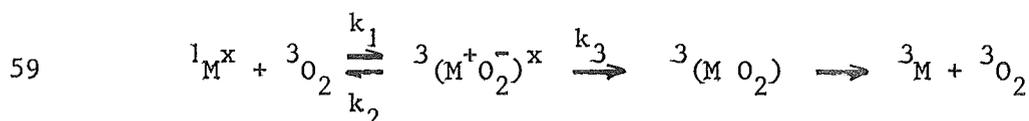
N = Loschmidtsche Zahl

WARE erzielte gute Übereinstimmung zwischen gemessenen Konstanten k_Q und berechneten k_{diff} in Lösungsmitteln mittlerer Viskosität für Anthrazen, 9,10-Diphenyl-anthrazen und Perylen. In Lösungsmitteln niedriger Viskosität gilt $k_Q < k_{diff}$ und für solche hoher Viskosität $k_Q > k_{diff}$. WARE folgerte hieraus: 1. In Lösungsmitteln niedriger Viskosität tritt möglicherweise eine Rückdiffusion ein, bevor die beiden Partner miteinander reagiert haben. 2. Der Reaktionsradius R ist größer als $r_{KW} + r_{O_2}$, damit würde sich ein höherer Wert für k_{diff} berechnen.

Die Fluoreszenz von 9,10-Dichlor-anthrazen wird in allen Lösungsmitteln mit einer Geschwindigkeitskonstanten $k_Q < k_{diff}$ gelöscht. In diesem Fall nahm WARE an, daß die Löschwahrscheinlichkeit p im Augenblick des Zusammenstoßes kleiner als 1 ist.

STEVENS und ALGAR (89) und BIRKS (90) haben unabhängig voneinander die Daten von WARE (88) analysiert. Sie fanden Übereinstimmung von k_Q und k_{diff} im gesamten Viskositätsbereich, wenn man einen Reaktionsradius $R = 11 \text{ \AA}$ und eine Reaktionswahrscheinlichkeit $p < 1$ annimmt. Zur Deutung dieser Reaktionswahrscheinlichkeit wurde von BIRKS (90) folgendes Modell angenommen.

Die Löschung der Kohlenwasserstofffluoreszenz nach Reaktion 1 verläuft über einen Austausch-Komplex (engl. exchange complex) $^3(M^+O_2^-)^x$ zwischen dem angeregten Molekül $^1M^x$ und dem Sauerstoffmolekül 3O_2 , der Abstand R der Reaktionspartner ist dabei größer als der Van-der-Waals-Abstand bei Löschung durch einen Stoß. Die Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_1 des Komplexes ist diffusionsbestimmt. Der Komplex kann in seine Ausgangspartner zerfallen (Geschwindigkeitskonstante k_2) oder in einen Triplettzustand $^3(MO_2)$ niedrigerer Energie umgewandelt werden (Geschwindigkeitskonstante k_3). Gleichung 59 faßt diese Reaktionen zu einem Reaktionsschema zusammen:



Der Komplex $^3(MO_2)$ wird in die Endprodukte Kohlenwasserstoff und Sauerstoff im Triplettzustand desaktiviert. Die Konstante k_Q der Fluoreszenzlöschung ist nach dem Reaktionsschema 59 gegeben zu:

$$60 \quad k_Q = \frac{k_3}{k_2 + k_3} \cdot k_1$$

daraus folgt:

$$61 \quad \frac{k_1}{k_Q} = \frac{k_2}{k_3} + 1$$

Die Konstante k_1 entspricht der berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_{diff} mit dem Reaktionsabstand $R = 11 \text{ \AA}$ und der Reaktionswahrscheinlichkeit $p = 1$. Die Konstante k_2 beschreibt die Geschwindigkeit der Dissoziation des Ladungsaustauschkomplexes in die Ausgangspartner und deren Diffusion aus der gemeinsamen Solvathülle, k_2 kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden (91):

$$62 \quad k_2 = k_{20} \cdot \exp \left((E - E_d) / k \cdot T \right)$$

Hierbei bedeutet $E < 0$ die Bindungsenergie des Ladungsübertragungskomplexes; E_d beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Lösungsmittels. Einsetzen von Gleichung 62 in Gleichung 61 ergibt:

$$63 \quad \frac{k_1}{k_Q} = 1 + \frac{k_{20}}{k_3} \exp \left((E - E_d) / k \cdot T \right)$$

Diese Beziehung gibt den Zusammenhang zwischen meßbarer Geschwindigkeitskonstante k_Q der Fluoreszenzlöschung und der Bindungsenergie E des Komplexes wieder. Dieser nichtfluoreszierende Ladungsübertragungskomplex ${}^3(M^+O_2^-)^x$ ist bisher kaum untersucht worden, im Gegensatz zu solchen Komplexen zwischen angeregten Donatoren D^x und Akzeptoren A bzw. Donatoren D und angeregten Akzeptoren A^x , deren Fluoreszenz beobachtet werden kann. Diese Komplexe bezeichnet man häufig auch als Elektron-Donator-Akzeptor-Komplex (abgekürzt EDA-Komplex). BIRKS (3) gibt eine recht gute Übersicht über die zahlreichen Untersuchungen an angeregten EDA-Komplexen. Die Bindungsenergie E eines solchen EDA-Komplexes im angeregten Zustand ist mit dem Ionisationspotential IP_D des Donators und der Elektronenaffinität EA_A des Akzeptors korreliert (91,92):

$$64 \quad E(D^+A^-) = IP_D - EA_A - C + \Delta H_s(D^+A^-) - E^x$$

C = freiwerdende Coulombenergie, wenn D^+ und A^- aus dem Unendlichen zusammenkommen

$\Delta H_s(D^+A^-)$ = negative Solvatationsenergie des EDA-Komplexes

E^x = Anregungsenergie für den 0,0-Übergang des ersten elektronisch angeregten Zustandes des Donators oder des Akzeptors, je nachdem welcher der beiden Partner angeregt wird.

Berücksichtigt man die Beziehung 64 für die Energie E des EDA-Komplexes in Gleichung 63, dann erhält man folgende Beziehung zwischen der meßbaren Geschwin-

digkeitskonstante k_Q , dem Ionisationspotential IP_D des Donators und der Elektronenaffinität des Akzeptors:

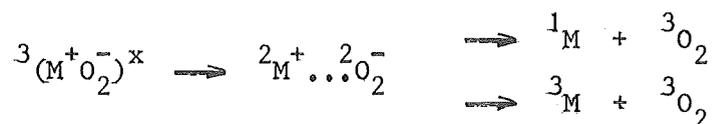
$$65 \quad k_Q = k_1 \cdot \left(\exp \left(\frac{IP_D - E^X}{k \cdot T} \right) \cdot \exp \left(\frac{-EA_A - c'}{k \cdot T} \right) + 1 \right)^{-1}$$

$$c' = \text{const} (T, E_d, k_{20}, k_3, \Delta H_s, C)$$

Die Konstante c' ist von der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängig, sie ist für eine Reihe von EDA-Komplexen nur dann konstant, wenn sowohl deren Solvationsenergien als auch deren Geschwindigkeitskonstanten k_3 etwa konstant sind. Die Ionisationspotentiale sind mit den entsprechenden Halbwellenpotentialen der polarographischen Oxydation korreliert, die Elektronenaffinitäten mit den zugehörigen Halbwellenpotentialen der polarographischen Reduktion verknüpft (93,94).

Messung der Konstanten k_Q für die Löschung der Fluoreszenz des Akzeptors A^X durch verschiedene Donatoren (aromatische Kohlenwasserstoffe, anorganische Ionen) und Bestimmung der Ionisationspotentiale bzw. Oxydationspotentiale bestätigten Gleichung 65 (95,96,97). Ebenso wurde diese Beziehung für die Löschung der Donatorfluoreszenz durch eine Reihe von Akzeptoren verschiedener Elektronenaffinitäten verifiziert (98).

Einen Hinweis, daß die Fluoreszenz angeregter Moleküle durch Sauerstoff über die Zwischenstufe eines Elektron-Donator-Akzeptor-Komplexes verläuft, lieferten POTASHNIK et al. (87). Sie zeigten, daß die Quantenausbeute ϕ_{ST} der durch Sauerstofflöschung gebildeten Triplettmoleküle $^3M^X$ bei einer Reaktion nach Gleichung 59 in polaren Lösungsmitteln niedriger ist als in unpolaren. In polaren Lösungsmitteln können aus dem EDA-Komplex $^3(M^+O_2^-)^X$ intermediär solvatisierte Radikationen $^2M^+$ und $^2O_2^-$ im Dublett-Grundzustand entstehen, wobei die Rückübertragung des Elektrons von $^2O_2^-$ nach $^2M^+$ nicht immer über den Triplettzustand 3M verlaufen muß (92). In polaren Lösungsmitteln gilt eher:



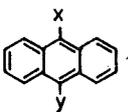
Die Messung der Fluoreszenzlöschung von Alkyl- und Fluorbenzolen in der Gasphase (99) ergab, daß die Fluoreszenzlöschkonstante k_Q mit dem Ionisationspotential des Benzolderivates korreliert ist nach der Beziehung

$$66 \quad \ln k_Q = -IP + \text{const},$$

die mit der Gleichung 65 nach Logarithmieren identisch ist. Damit ist ein direkter Hinweis auf die Bildung eines Ladungsverschiebungskomplexes zwischen Sauerstoff und Aromaten in der Gasphase gegeben. In der flüssigen Phase sollten ähnliche Verhältnisse zu finden sein.

Ionisationspotentiale IP sind nur für sehr wenige Anthrazenderivate gemessen worden. Die den Ionisationspotentialen korrelierbaren Oxydationspotentiale E(ox) sind für die in Tabelle 11 aufgeführten Anthrazenderivate bekannt. Sie wurden in Acetonitril gegen eine Ag/Ag⁺-Elektrode gemessen (100) und auf das Potential einer Kalomelektrode umgerechnet, oder sie wurden im gleichen Lösungsmittel direkt gegen eine Kalomelektrode gemessen (101).

Um den Einfluß des Substituenten auf das Ionisationspotential zu verdeutlichen, wurden die Ionisationspotentiale substituierter Benzolderivate ebenfalls in Tabelle 11 aufgeführt. Man kann ein Anthrazenmolekül als ein Benzolmolekül mit zwei ankondensierten Benzolringen auffassen. Deshalb sollten die Substituenten die Ionisationspotentiale von Benzol und Anthrazen in der gleichen Weise beeinflussen. Die in Tabelle 11 aufgeführten Ionisationspotentiale wurden durch Photoionisation gemessen.

Tab. 11 Oxydations- und Ionisationspotentiale substituierter Anthrazene und Benzole				
Substituent		Anthrazene		Benzole
X	Y	IP (V)	 E(ox) (V)	 IP (V)
OCH ₃				8,20 (102)
t-C ₄ H ₉				8,68 "
CH ₃	CH ₃		0,87 (101)	8,45 "
CH ₃			0,96 "	8,82 "
H		7,40 (102)	1,09 "	9,24 "
Br			1,29 (100)	8,98 "
Cl				9,07 "
F				9,20 "
CN				9,94 "
NO ₂			1,55 (100)	10,15 "

Aus den Daten der Tabelle 11 wird deutlich, daß die Oxydationspotentiale und die Ionisationspotentiale mit zunehmender Elektronegativität des Substituenten steigen. Von allen fluoreszierenden Anthrazenderivaten sollten danach die cyan-substituierten die höchsten Ionisationspotentiale besitzen.

Die mathematische Abhängigkeit der Konstanten k_Q vom Ionisationspotential IP (bei nahezu konstanter Anregungsenergie E^X) nach Gleichung 65 beinhaltet, daß die Konstante für niedrige Ionisationspotentiale von diesem unabhängig und gleich der diffusionskontrollierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 ist. Erst bei höheren Ionisationspotentialen nimmt k_Q exponentiell mit IP ab (s. Abb. 27).

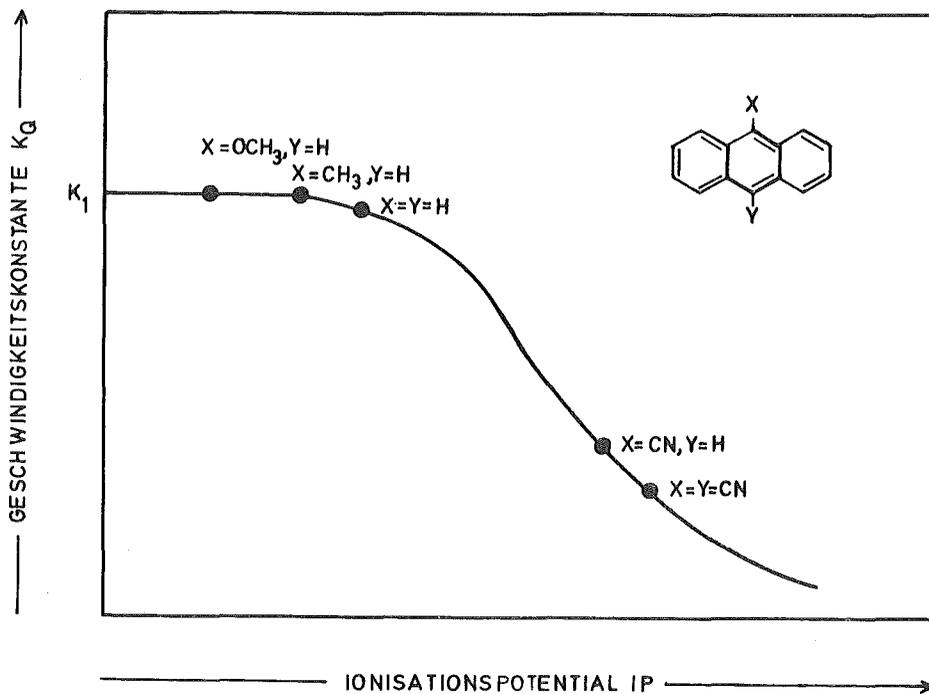


Abb. 27 Schematische Darstellung der Abhängigkeit zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_Q der Fluoreszenzlöschung und dem Ionisationspotential IP des fluoreszierenden Moleküles nach Gl. 65.

Die Geschwindigkeitskonstante k_Q für die Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff ist für Anthrazen nahezu diffusionskontrolliert. Aus der Abhängigkeit zwischen k_Q und dem Ionisationspotential IP wird deshalb deutlich, weshalb die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_Q für substituierte Anthrazenderivate, deren Ioni-

sationspotential bzw. Oxydationspotential kleiner als das des Anthrazens oder diesem vergleichbar ist, einander gleich sind. Dies ist demnach für alle elektronenschiebenden Substituenten der Fall.

Erst stark elektronenziehende Substituenten erhöhen das Ionisationspotential IP und erniedrigen gleichzeitig die Anregungsenergie E^X (vgl. Tabelle 3a, 3b und 3c, Spalte 5) so stark, daß sich eine Erniedrigung der Konstanten k_Q bemerkbar macht. Substitution durch zwei stark elektronenziehende Substituenten erhöht das Ionisationspotential und erniedrigt die Anregungsenergie noch stärker. Aus diesem Grunde ist die Konstante k_Q , die der Steigung der Geraden in Abb. 26 entspricht, für 9,10-Dicyano-anthrazen (Nr. 23) noch geringer als für die restlichen cyan-substituierten Derivate.

Für eine genauere Analyse der Meßdaten würden die Ionisationspotentiale aller Anthrazenderivate und u.U. eine Aussage darüber benötigt, ob die Konstante c' in Gl. 65 tatsächlich für alle Anthrazenderivate konstant ist. Die in dieser Arbeit gefundenen Resultate deuten jedoch darauf hin, daß der Prozeß der Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff über einen Ladungsübertragungskomplex verläuft.

6.4. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute

6.4.1. Berechnung der Aktivierungsenergie

Die Temperaturabhängigkeit der strahlungslosen Desaktivierung kann in der allgemeinsten Form durch die Temperaturabhängigkeit sowohl der inneren Umwandlung (k_{IC}) als auch der Interkombination (k_{ST}) beschrieben werden, hinzu kann noch je ein temperaturunabhängiger Anteil dieser beiden Desaktivierungsprozesse treten:

$$67 \quad k_D = k_{IC} + k_{ST} = k_{IC}^0 + k_{IC}^1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{IC}}{k \cdot T}\right) + k_{ST}^0 + k_{ST}^1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{ST}}{k \cdot T}\right)$$

Zahlreiche Untersuchungen (5,20,22) stellten jedoch experimentell eine vereinfachte Abhängigkeit der Desaktivierungskonstanten k_D für eine große Zahl von Anthrazenderivaten fest (vgl. Kapitel 3.6.):

$$28 \quad k_D = k_D^0 + k_D^1 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right)$$

Dies bedeutet, entweder es findet nur innere Umwandlung statt ($E_a = E_{IC}$) oder die strahlungslose Desaktivierung verläuft nur durch Singlett-Triplett-Übergang ($E_a = E_{ST}$) oder die Aktivierungsenergien für innere Umwandlung und Inter-

kombination sind einander gleich. Der letzte Fall ist als Spezialfall sehr unwahrscheinlich.

In Kapitel 3.6. wurde weiterhin gezeigt, daß für viele Anthrazenderivate die Fluoreszenzquantenausbeute bei tiefen Temperaturen den Wert 1 erreicht ($k_D^0 = 0$). In diesem Fall gilt statt Gleichung 29 die vereinfachte, zu Gleichung 32 analoge Beziehung 68:

$$68 \quad \frac{1}{\phi_F} - 1 = \frac{k_D^1}{k_f} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right)$$

Logarithmieren ergibt zwischen $\ln(1/\phi_F - 1)$ und $1/T$ die Gleichung einer Geraden mit der Steigung $-E_a/k$:

$$69 \quad \ln\left(\frac{1}{\phi_F} - 1\right) = -\frac{E_a}{k \cdot T} + \ln \frac{k_D^1}{k_f}$$

Die in dieser Arbeit gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten (Tabelle 6a, 6b und 6c) wurden nach Gl. 69 ausgewertet. Mit Ausnahme von 9-Methoxy- (Nr. 5) und 9-Äthoxy-anthrazen (Nr. 6) ergibt sich für alle Substanzen, deren Quantenausbeuten temperaturabhängig sind, eine Gerade. Die graphische Auftragung nach Gl. 69 zeigt in Abbildung 28 an einigen Beispielen, daß die Linearität und damit Gl. 68 in dem untersuchten Temperaturintervall gut erfüllt ist. Daraus muß gefolgert werden, daß für die temperaturunabhängige Desaktivierungsgeschwindigkeitskonstante k_D^0 gilt: $k_D^0 = 0$ oder wenigstens $k_D^0 \ll k_f$. Die auf diese Art gewonnenen Aktivierungsenergien E_a wurden in den Tabellen 6a, 6b und 6c vermerkt. Ein Vergleich einiger Aktivierungsenergien mit Literaturdaten (Tabelle 12) zeigt gute Übereinstimmung.

Bei Substanzen, deren Fluoreszenzquantenausbeuten nahe beim Grenzwert 1 liegen (s. z.B. Tabelle 6b und 6c), ließen sich wegen der geringen Meßgenauigkeit der Größe $(1/\phi_F - 1)$ keine Aktivierungsenergien mehr bestimmen. Für 9,10-Dicyanoanthrazen wurde jedoch eine Aktivierungsenergie $E_a \sim 3000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ aus den angegebenen Fluoreszenzquantenausbeuten $\phi_F(20^\circ\text{C}) = 0,90$ und $\phi_F(-30^\circ\text{C}) = 0,94$ nach Gl. 68 berechnet. In dieser Größenordnung dürften die Aktivierungsenergien der anderen stark fluoreszierenden Substanzen liegen. Für nichtfluoreszierende Substanzen ($\phi_F = 0$) gilt Gleichung 68 nicht, daher läßt sich hier ebenfalls keine Aktivierungsenergie angeben.

Aus der Gruppe der Anthrazenderivate ist bisher für Anthrazen als einziger Substanz eine Fluoreszenzquantenausbeute $\phi_F < 1$ bei 77 K gemessen worden. In diesem Fall existiert wegen $\phi_F + \phi_{ST} = 1$ (21) eine temperaturunabhängige und eine temperaturabhängige Interkombination. Für die Fluoreszenzquantenaus-

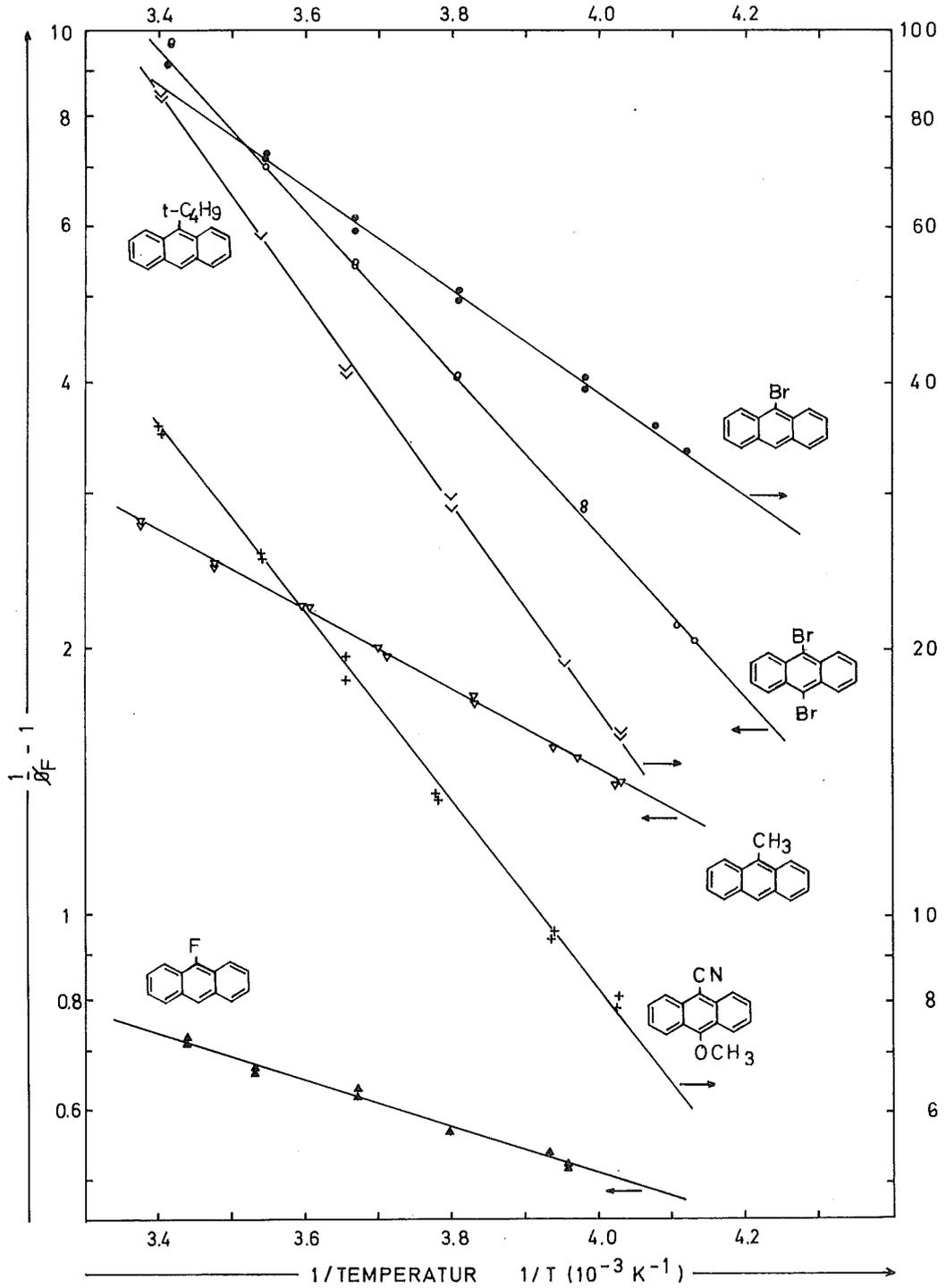


Abb. 28 Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F substituierter Anthrazene in Heptan und der Temperatur nach Gleichung 69.

beute gilt deshalb Gl. 29:

$$29 \quad \left(\frac{1}{\phi_F} - 1 \right) = \frac{k_{ST}^0}{k_f} + \frac{k_{ST}^1}{k_f} \cdot \exp \left(- \frac{E_{ST}}{k \cdot T} \right)$$

daraus folgt:

$$70 \quad k_{ST}^0 = k_f \left(\frac{1}{\phi_F(77 \text{ K})} - 1 \right)$$

Der Wert $\phi_F(77 \text{ K})$ läßt sich in Heptan nicht bestimmen, weil Heptan bei tiefen Temperaturen kein durchsichtiges Glas bildet. Literaturwerte sind $\phi_F(77 \text{ K}) = 0,33$ in Äthanol(27) und $\phi_F(77 \text{ K}) = 0,40$ in Methyltetrahydrofuran (103). Aus den Meßwerten der Fluoreszenzquantenausbeuten von Anthrazen in Heptan ergab sich ein linearer Zusammenhang nach Gl. 29 mit $\phi_F(77 \text{ K}) = 0,40$ und $E_{ST} = 805 \text{ cm}^{-1}$, keine lineare Abhängigkeit war mit $\phi_F(77 \text{ K}) = 0,33$ zu erreichen. HUNTER und WYATT (103) hingegen stellten keine Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von Anthrazen in Methyltetrahydrofuran oberhalb 200° K fest. KEARVELL und WILKINSON (27) (vgl. Tabelle 12) andererseits bestimmten die Aktivierungsenergie von Anthrazen in Äthanol zu $E_{ST} = 930 \text{ cm}^{-1}$. Aus Tabelle 12 ist zu ersehen, daß die Aktivierungsenergien im allgemeinen wenig von der Art des Lösungsmittels abhängen. Die für Anthrazen in Tabelle 12 aufgeführten Schwankungen von E_{ST} und k_{ST}^1 sind daher auf die große Unsicherheit der Werte $\phi_F(77 \text{ K})$ zurückzuführen.

Für 9-Äthoxy-anthrazen ergab sich im Temperaturintervall von $+20$ bis -30° C ein befriedigender linearer Zusammenhang zwischen $\ln(1/\phi_F - 1,1)$ und $1/T$ mit der Aktivierungsenergie $E_a = 2120 \text{ cm}^{-1}$. Dies bedeutet, etwa 10 % der angeregten Moleküle werden möglicherweise über eine temperaturunabhängige Desaktivierung in den Grundzustand oder in den Triplettzustand desaktiviert. Eine Unterscheidung zwischen beiden Desaktivierungen war nicht möglich.

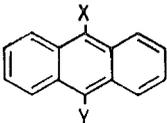
9-Methoxy-anthrazen wurde eingehender durch Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen untersucht (s. 6.4.4.).

Die Größen k_{ST}^1 wurden aus den Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_F , den natürlichen Lebensdauern der Fluoreszenz τ_f und den Aktivierungsenergien E_a nach Gl. 68 bestimmt, unter der Annahme, daß $k_{ST}^1 = k_D^1$ gilt. Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 12 aufgeführt. In den Fällen, für die vermutlich $k_{ST}^1 \neq k_D^1$ gilt, wurden die berechneten Werte in der Spalte k_D^1 vermerkt (s. 6.4.2. und 6.4.3.).

6.4.2. Deutung der Aktivierungsenergie und der Größe k_{ST}^1

Die Aktivierungsenergie E_a wurde von verschiedenen Autoren (5,20,22,27) einstimmig als eine Energie gedeutet, durch die ein Molekül im Schwingungsgrundzustand ($v=1$)

Tabelle 12 Aktivierungsenergien und Singlett-Triplett-Übergangswahrscheinlichkeiten substituierter Anthrazene in Heptan

Nr.					Literaturwerte			Ref.
		E_a (cm^{-1})	k_{ST}^1 ($10^9 \cdot \text{s}^{-1}$)	k_D^1 ($10^9 \cdot \text{s}^{-1}$)	E_a (cm^{-1})	k_{ST}^1 ($10^9 \cdot \text{s}^{-1}$)	Lösungs- mittel	
1	H, H	805	2.6		860	7.9	Äthylen- glykol/ Äthanol	104
					930	3.4	Äthanol	27
2	CH ₃ , H	720	5.5		830	91	Äthanol	20
					790	4.9	Äthanol	27
					780	5.2	Äthanol	22
					830		Äthanol	5
3	C ₄ H ₉ , H	1880		$7.1 \cdot 10^4$				
4	C ₆ H ₅ ,	740	4.2		750	2.9	Äthanol	20
					580	2.4	Äthanol	27
					750		Äthanol	5
5	OCH ₃ , H	2100		$3.0 \cdot 10^3$				
		1200	27					
6	OC ₂ H ₅ , H	2120		$3.4 \cdot 10^3$				
7	F, H	410	3.6					
8	Cl, H	1040	88		1220	39	Toluol	20
					1150		Äthanol	5
9	Br, H	935	610		1010	680	Äthanol	27
21	Cl, Cl	1570	170		1430	72	Äthanol	20
					1540	95	Hexan	27
					1430		Äthanol	5
					780	3.3	Äthanol	22
22	Br, Br	1470	$1.1 \cdot 10^3$		1560	990	Hexan	27
27	CN, C ₆ H ₅	1980	360					
29	CN, OCH ₃	1700		$1.1 \cdot 10^4$				

des ersten elektronisch angeregten Zustandes S_1 in ein höher angeregtes Schwingungsniveau ($v > 1$) des gleichen elektronischen Zustandes S_1^V überführt wird. Nach BOLTZMANN beschreibt der Exponentialausdruck $\exp(-E_a/k \cdot T)$ die Besetzungswahrscheinlichkeit des energetischen Niveaus S_1^V bei der Temperatur T , wobei E_a die Energiedifferenz zwischen S_1^V und S_1 ist.

Ein Molekül im Zustand S_1^V muß durch Vorgänge desaktiviert werden, die nicht zur Fluoreszenz beitragen. BOWEN und SAHU (20) nahmen an, daß das Molekül im Zustand S_1^V einen Kreuzungspunkt zwischen den Potentialkurven S_1 und S_0 erreicht, über den ein isoenergetischer Übergang in ein hochangeregtes Schwingungsniveau des Grundzustandes (innere Umwandlung) mit nachfolgender Desaktivierung der Schwingungsenergie durch Stöße mit Lösungsmittelmolekülen bis in den Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes möglich ist. In diesem Fall ist $E_a = E_{IC}$. Wie in Kapitel 3.6. zusammengefaßt wurde, mußte aus späteren Arbeiten (20,22,27) für die in diesen Arbeiten untersuchten Anthrazenderivate geschlossen werden, daß ein Molekül im Zustand S_1^V nur durch einen Übergang in einen Triplettzustand T_x (Interkombination) desaktiviert wird, damit gilt $E_a = E_{ST}$. Die Konstante k_{ST}^1 stellt in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den isoenergetischen und damit temperaturunabhängigen Singlett-Triplett-Übergang $S_1^V \rightarrow T_x$ dar.

Die energetische Lage der meisten Triplett-niveaus ist unbekannt und kann aufgrund von Auswahlregeln nicht durch Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen beobachtet werden. Es kann daher nicht entschieden werden, ob das schwingungsangeregte Singlettniveau S_1^V die gleiche Energie wie das Triplett-niveau T_x im Schwingungsgrundzustand besitzt, oder ob S_1 und T_x nahezu isoenergetisch sind und ein Singlett-Triplett-Übergang zwischen beiden ("Tunneln") infolge großer Geometrieunterschiede des Moleküls in beiden Zuständen nicht möglich ist. Im letzten Fall muß eine Energie E_{ST} aufgewendet werden, die das Molekül in einen Schwingungszustand anregt, für den ein "Kreuzungspunkt" zwischen Singlett- und Triplett-Potentialkurve besteht.

Für eine große Anzahl von Anthrazenderivaten sind die energetischen Lagen der Singlettzustände S_1 , S_2 , des niedrigsten Triplett-niveaus T_1 (3: Tabelle 6.3) und eines etwa $23,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ oberhalb T_1 liegenden Triplett-niveaus (gemessen durch T-T-Absorption) bekannt, das wahrscheinlich das Triplett-niveau T_8 ist (3: S. 284). Für Anthrazen konnte KELLOGG (105) durch T-T-Absorption das Triplett-niveau T_2 mit $11,2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ oberhalb des Triplettzustandes T_1 und damit $0,55 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ unterhalb des Singlettzustandes S_1 in Äthanol nachweisen. Die meßbare Aktivierungsenergie läßt ein Triplett-niveau T_3 wenig

oberhalb S_1 (oder isoenergetisch zu S_1 , s.o.) vermuten. Damit sollte das Energieschema des Anthrazens mit den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Desaktivierung des Zustandes S_1 folgendermaßen aussehen (s. Abb. 29). Hinter den einzelnen Niveaus sind die Bezeichnungen nach PARISER (106) in Klammern aufgeführt.

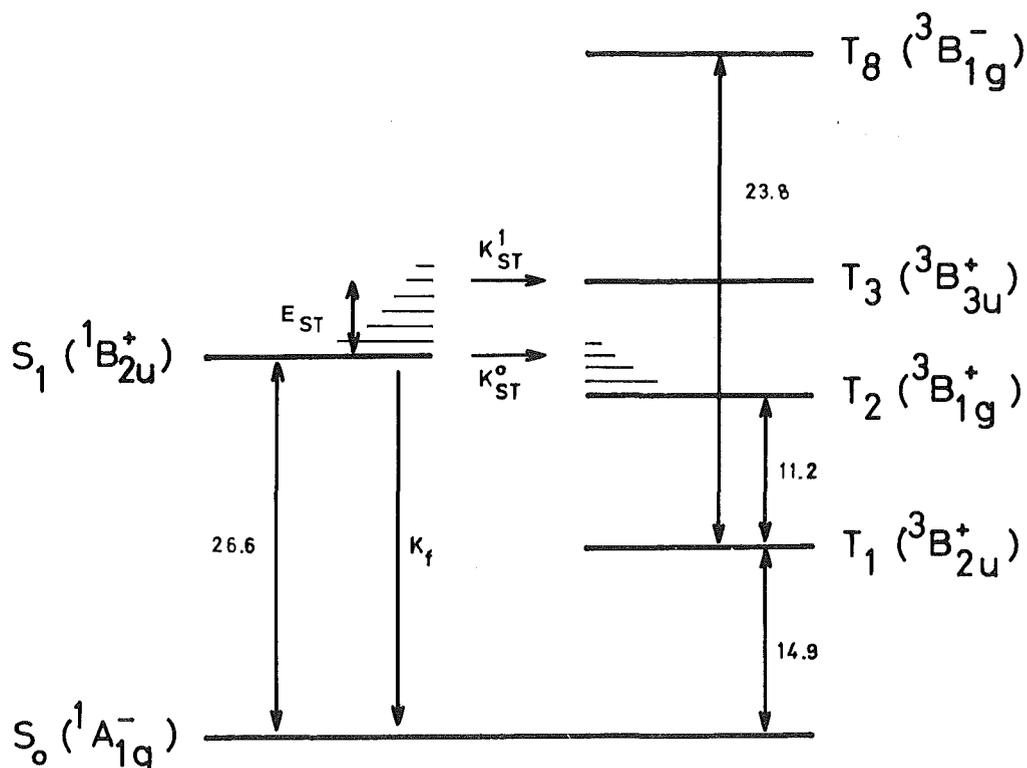


Abb. 29 Energieniveauschema des Anthrazens

In Klammern wurden die Bezeichnungen der Energieniveaus nach PARISER (106) gesetzt. Die Energieabstände (10^3 cm^{-1}) sind nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

Nach KEARVELL und WILKINSON (27) gelten für Interkombinationsübergänge bei Spin-Bahn-Kopplung 1. Ordnung die Auswahlregeln: Erhaltung der Parität ($g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$) und Änderung der Symmetrie ($+ \leftrightarrow -$). Damit wäre der Übergang $S_1 \rightarrow T_2$ doppelt so stark verboten wie der Übergang $S_1 \rightarrow T_3$. Diese Tatsache würde für Anthrazen den großen Unterschied der Konstanten $k_{ST}^0 = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ und $k_{ST}^1 = 3,4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ in Äthanol (27) erklären.

Durch Substitution in 9- und 9,10-Stellung wird das Energieniveau des Singlett-

zustandes S_1 erniedrigt (vgl. 6.1.), während die Triplettzustände bedeutend weniger beeinflusst werden (3: Tabelle 6.3.). Die Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen (s. Kapitel 5.5.1.) zeigten an einigen Beispielen, daß auch die energetische Lage des Triplett-Niveaus T_0 durch Substitution nur sehr schwach verschoben wird. Man sollte deshalb näherungsweise annehmen können, daß auch die energetische Lage der Triplett-Zustände T_2 und T_3 nur sehr wenig durch Substitution beeinflusst wird.

Unter der vereinfachenden Annahme, daß Substitution nur die energetische Lage des Zustandes S_1 erniedrigt und die Triplett-Niveaus unbeeinflusst läßt, müßten die gemessenen Aktivierungsenergien $E_a = E_{ST}$ mit den energetischen Verschiebungen des Singlettniveaus S_1 (gemittelt aus den Verschiebungen von Absorption und Fluoreszenz) in einem eindeutigen Zusammenhang stehen. Abbildung 30 zeigt eine solche Korrelation. Die eingezeichnete Gerade wurde nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates unter Ausklammerung der Werte von Anthrazen (Nr. 1), 9-t-Butyl-(Nr. 3), 9-Methoxy-(Nr. 5), 9-Äthoxy-(Nr. 6) und 9-Cyano,10-methoxyanthrazen (Nr. 29) berechnet, weil die Desaktivierung mit der Aktivierungsenergie E_a dieser Substanzen (mit Ausnahme des Anthrazens) nicht in den Triplettzustand führt (s. 6.4.3.). Die Steigung dieser Geraden beträgt $0,75 \pm 0,13$. Die Korrelation ist in Anbetracht der vereinfachenden Annahmen befriedigend. Aus der von 1 abweichenden Steigung muß geschlossen werden, daß durch Substitution auch die energetische Lage der Triplett-niveaus verschoben wird, aber etwa nur ein Viertel so stark wie die des Singlettniveaus.

KEARVELL und WILKINSON (27) fanden, daß halogensubstituierte Anthrazenderivate das Triplett-niveau nur 1/5 so stark verschieben wie das Singlettniveau. Diese Aussage wurde aus der Messung der Aktivierungsenergien in einer Reihe unterschiedlichster Lösungsmittel gewonnen. Hier beeinflussen Substituenten und Lösungsmittel gleichzeitig die relative energetische Lage von Singlett- und Triplett-niveaus, so daß diese Ergebnisse nicht völlig mit den in dieser Arbeit gefundenen Tatsachen verglichen werden können.

Aus dem Fehlen der temperaturunabhängigen Interkombination bei substituierten Derivaten wurde geschlossen (5,22), daß Substitution das Singlettniveau S_1 unter das Triplett-niveau T_2 verschiebt und damit die Aktivierungsenergie E_{ST} für den Übergang $S_1 \rightarrow T_2$ aufzubringen ist (s. Abb. 31, Schema A). KEARVELL und WILKINSON (27) dagegen halten diesen Fall für unwahrscheinlich, weil die für substituierte Derivate gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{ST}^1 ($> 10^9 \text{ s}^{-1}$, s. Tabelle 12) sehr viel höher als der für Anthrazen bestimmte Wert $k_{ST}^0 = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ des Überganges $S_1 \rightarrow T_2$ ist. Die Autoren nehmen vielmehr an, daß für substituierte Anthrazene ein Termschema gilt, das in Abb. 31 (Schema B)

dargestellt ist, da die Werte k_{ST}^1 für Anthrazen und beispielsweise 9-Methylanthrazen ähnlich sind. Die Interkombination $S_1 \rightarrow T_2$ soll durch Substitution noch stärker verboten werden und deshalb nicht beobachtbar sein.

Die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit k_{ST} des Singlett-Triplett-Überganges vom Substituenten wurde bisher nur für die Übergänge $T_1 \rightarrow S_0$ quantenmechanisch unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung abgeleitet. Für die isoenergetischen Übergänge $S_1 \rightarrow T_q$ existieren keine theoretischen Berechnungen (107: S. 270).

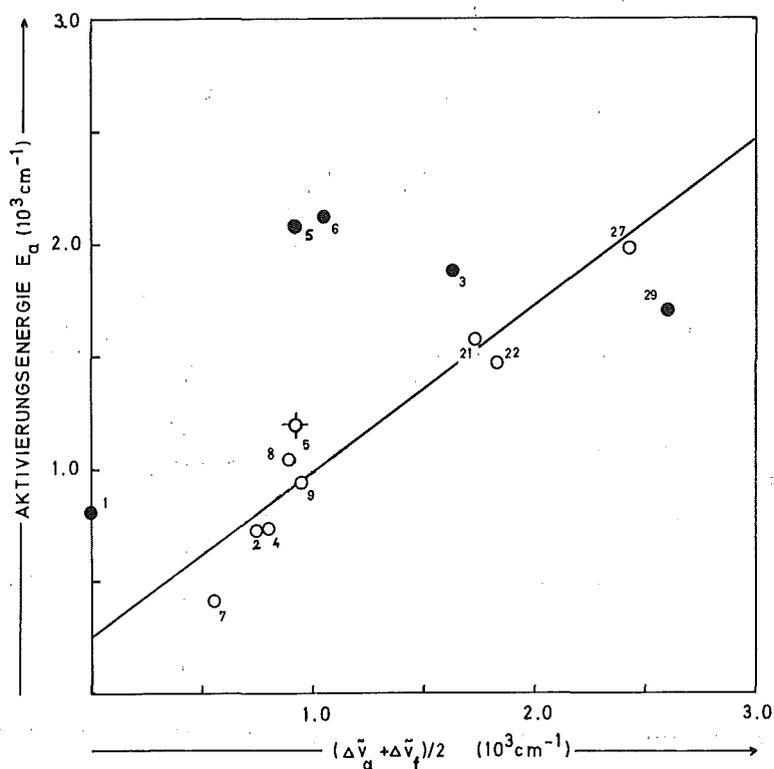


Abb. 30 Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie E_a der strahlungslosen Desaktivierung substituerter Anthrazen in Heptan und der energetischen Verschiebung $(\Delta\tilde{\nu}_a + \Delta\tilde{\nu}_f)/2$ des Singlettzustandes S_1 gegenüber der energetischen Lage des Anthrazens.

⊕ 9-Methoxy-anthrazen $E_a = E_{ST}$,

• Meßwerte nicht berücksichtigt bei der Berechnung der Geraden ———

Empirisch wurde an halogensubstituierten Naphthalinderivaten festgestellt, daß die Wahrscheinlichkeit k_{ST} mit zunehmender Ordnungszahl des Substituenten steigt (3: Tab. 6.4). Dies ist aufgrund des Schweratomeffektes zu erwarten;

Die Spin-Bahn-Kopplung wächst mit zunehmender Anzahl an Elektronen des Substituenten und damit werden Singlett-Triplett-Übergänge erlaubter. Die Übergangswahrscheinlichkeiten k_{ST}^1 der Anthrazenderivate mit den Substituenten CH_3 , F, Cl, Br wurden in Abb. 32 in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Substituenten im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Die Werte $\ln(k_{ST}^1)$ (Tabelle 12), mit Ausnahme desjenigen von Fluoranthrazen, liegen auf einer Geraden. Die Übergangswahrscheinlichkeiten der disubstituierten Derivate sind doppelt so groß wie die der einfachsubstituierten. Dies deutet auf die Additivität des Substituenteneinflusses bei mehreren Substituenten. Für die Übergangswahrscheinlichkeiten k_{ST}^1 der Naphthalinderivate (3) (im Gegensatz zu k_{ST}^1 der Anthrazene) ergibt eine ähnliche graphische Auftragung gleichfalls eine Gerade. Auch hier tritt bei dem Substituenten Fluor eine starke Abweichung auf. Dies ist ein Hinweis dafür, daß es sich bei der Abweichung von k_{ST}^1 von 9-Fluoranthrazen nicht um einen Meßfehler handelt. Der anormale Einfluß des Fluorsubstituenten fiel schon bei der sehr niedrigen Oszillatorstärke (s. 6.2.1.) und durch die niedrige Aktivierungsenergie E_{ST} (s. Abb. 30, Nr. 7) auf. Nimmt man für 9-Fluoranthrazen den Wert $k_{ST}^1 = 1,6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ an, der auf der Korrelationsgeraden in Abb. 32 liegt, so läßt sich eine Aktivierungsenergie $E_{ST} = 720 \text{ cm}^{-1}$ berechnen. Dieser Wert liegt genau auf der Korrelationsgeraden der Abbildung 30. Ein Grund für das anormale Verhalten des Fluorsubstituenten konnte nicht gefunden werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit des Anthrazens liegt mit $k_{ST}^1 = 2,6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ weit oberhalb der Korrelationsgeraden in Abbildung 32, während der Wert $k_{ST}^0 = 9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ für die temperaturunabhängige Interkombination auf der Geraden der disubstituierten Derivate liegt. Dies ist ein sehr starker Hinweis dafür, daß der temperaturunabhängige Singlett-Triplett-Übergang des Anthrazens zum gleichen Triplett-niveau (T_2) führt wie die temperaturabhängige Desaktivierung der substituierten Derivate (s. Abb. 31, Schema A). Hier verläuft also ebenfalls der Übergang $S_1 \rightarrow T_2$, im Gegensatz zu der von KEARVELL und WILKINSON (27) vertretenen Meinung, daß bei substituierten Anthrazenderivaten der Triplettzustand T_3 besetzt wird (Abb. 31, Schema B). Für Anthrazen liegt der Zustand S_1 höher als T_2 , daher ist für diesen Übergang keine Aktivierungsenergie nötig. Das Triplett-niveau T_3 wird bei den substituierten Anthrazenen nicht mehr besetzt trotz der zu erwartenden höheren Übergangswahrscheinlichkeit, weil hier die benötigte Aktivierungsenergie zu hoch ist. Die für Anthrazen gemessene Aktivierungsenergie $E_{ST} = 805 \text{ cm}^{-1}$ ermöglicht den Übergang $S_1 \rightarrow T_3$, aus diesem Grund liegt dieser Wert wahrscheinlich weit außerhalb der Korrelationsgeraden in Abb. 30.

Setzt man für die C_6H_5 -Gruppe als grobe Näherung die Ordnungszahl 6 eines Kohlenstoffatoms, dann ist die Übereinstimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten k_{ST}^1

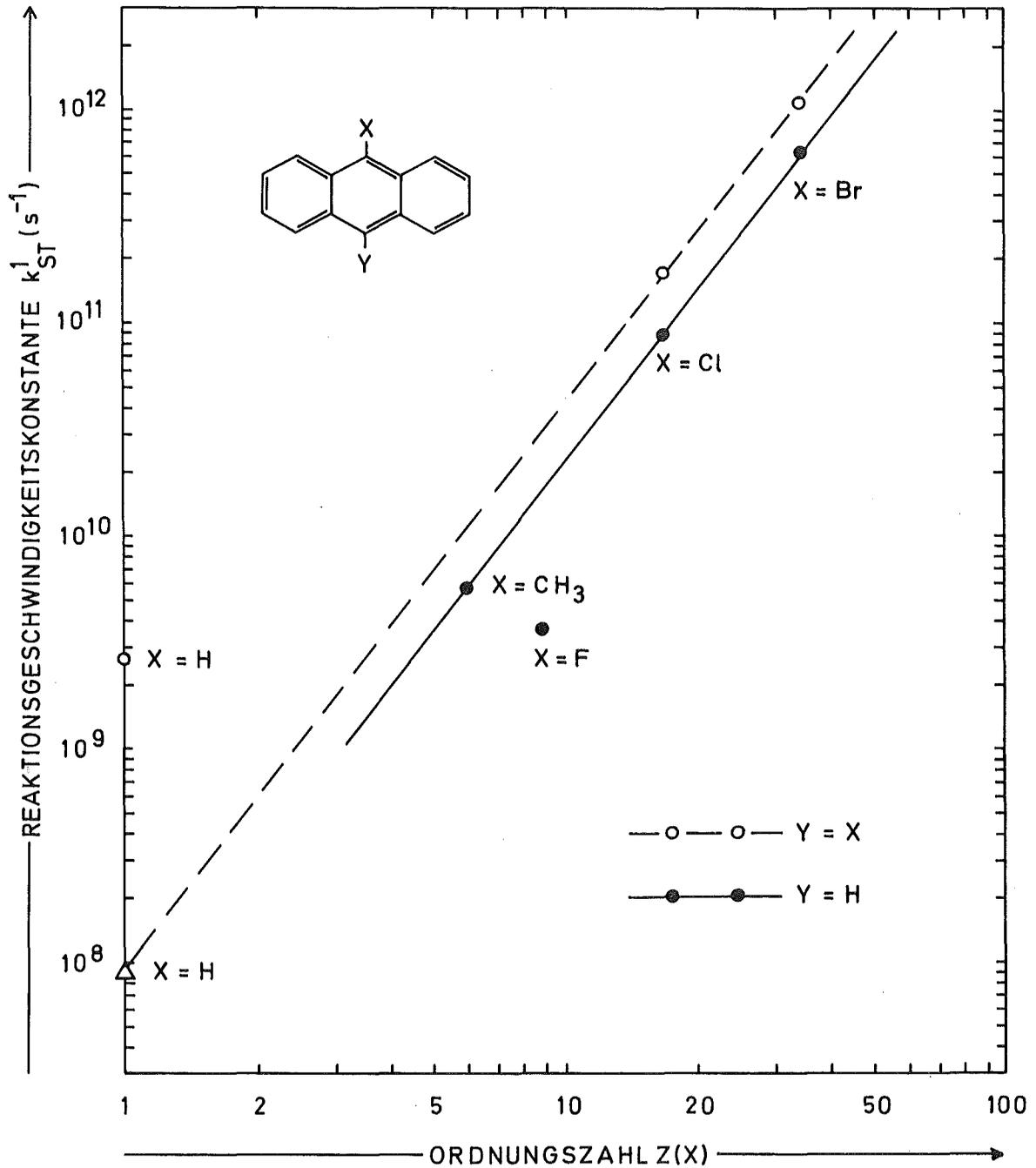


Abb. 32 Reaktionskonstante k_{ST}^1 des isoenergetischen Singlett-Triplett-Überganges in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Substituenten
 o, • k_{ST}^1 für den temperaturabhängigen Übergang
 Δ k_{ST}^0 für den temperaturunabhängigen Übergang des Anthrazens

mit den entsprechenden Werten der Korrelationsgeraden noch recht gut. Für die übrigen Substituenten läßt sich keine Ordnungszahl angeben, daher kann die Gültigkeit der empirischen Beziehung für diese Anthrazenderivate nicht geprüft werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Fluoreszenzquantenausbeute von Anthrazenderivaten, deren Substituenten in Bezug auf den Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung der Methyl-Gruppe vergleichbar sind (z.B. C_6H_5 , C_2H_5 , CN), nur durch die Aktivierungsenergie E_{ST} und damit durch die Erniedrigung der energetischen Lage des Singlettzustandes S_1 gegenüber T_2 bedingt ist. Die energetische Verschiebung steht im Zusammenhang mit der elektronenziehenden bzw. elektronenabstoßenden Wirkung des Substituenten, die durch die Hammett-Konstante σ beschrieben wird (s. 6.1.2.). Hieraus ließe sich eine einfache Faustregel ableiten: die Fluoreszenzquantenausbeute steigt mit zunehmendem Betrag der Hammett'schen σ -Konstante.

Ausnahmen hierzu bilden Substituenten, bei denen der niedrigste elektronische Übergang ein $n\pi^x$ -Übergang ist (z.B. NO_2 , CHO), und Substituenten, die durch ihre Ordnungszahl oder durch eine am Aromatenkern wirksame erhöhte Elektronendichte eine starke Spin-Bahn-Kopplung induzieren.

Aus dieser Regel erklärt sich die hohe Fluoreszenzquantenausbeute der meisten disubstituierten und 9-cyan,10-substituierten Anthrazenderivate. Bei diesen Substanzen ist die energetische Verschiebung des Singlettzustandes so stark (vgl. Tabelle 3b und 3c), daß eine thermische Aktivierung als Voraussetzung für einen Singlett-Triplett-Übergang nur bei hohen Temperaturen möglich ist.

Bei 9-Cyano,10-t-butyl-(Nr. 26), 9-Cyano,10-phenyl-(Nr. 27) und 9-Cyano,10-methoxy-anthrazen (Nr. 29) tritt im angeregten Zustand eine Ladungsverschiebung auf (s. 6.1.3.), die sich unter Umständen in einer erhöhten Wahrscheinlichkeit der inneren Umwandlung ausdrückt. Die fehlende T-T-Absorption bei 9-Cyano,10-methoxy- und 9-Cyano,10-t-butyl-anthrazen deuten ebenfalls auf innere Umwandlung hin (s. 6.4.3.).

6.4.3. Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen

Mit sinkender Temperatur steigt die Fluoreszenzquantenausbeute infolge abnehmender Interkombination. Aus diesem Grunde sollte die Triplettquantenausbeute ϕ_{ST} und wegen $\phi_{ST} = a \cdot E_{t,max}^o$ (Gl. 48) auch die Triplett-Extinktion $E_{t,max}^o$ mit sinkender Temperatur abnehmen. Der quantitative Zusammenhang zwischen ϕ_{ST} und T berechnet sich nach Gl. 15b und Gl. 29 mit $k_{IC} = 0$ und $k_{ST}^o = 0$ zu

$$71 \quad \phi_{ST} = a \cdot E_{t,max}^{\circ} = \frac{k_{ST}}{k_f + k_{ST}} = \frac{k_{ST}^1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{ST}}{k \cdot T}\right)}{k_f + k_{ST}^1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{ST}}{k \cdot T}\right)}$$

Daraus läßt sich durch Bildung des Kehrwertes und Logarithmieren Gl. 72 ableiten:

$$72 \quad \ln\left(\frac{1}{E_{t,max}^{\circ}} - a\right) = -\frac{E_{ST}}{k \cdot T} + \ln\left(\frac{a \cdot k_f}{k_{ST}^1}\right)$$

LIM, LAPOSA und YU (5) bestimmten die Triplett-Extinktion $E_{t,max}^{\circ}$ von 9-Phenyl-anthrazen in Abhängigkeit von der Temperatur. Sie berechneten die Aktivierungsenergie E_{ST} , indem sie in Gl. 72 die Größe a variierten, bis diese Gleichung die beste lineare Abhängigkeit zwischen $\ln(1/E_{t,max}^{\circ} - a)$ und $1/T$ ergab. Dieses Verfahren erscheint bedenklich, vor allem bei hohen Extinktionen, weil dann die Größe $(1/E_{t,max}^{\circ} - a)$ sehr ungenau zu bestimmen ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde der folgende Weg beschritten, bei dem die Konstante a unbestimmt bleibt.

Für die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F gilt Gl. 15a mit $k_D = k_{ST}$:

$$73 \quad \phi_F = \frac{k_f}{k_f + k_{ST}}$$

Aus Gleichung 71 und 73 läßt sich die folgende Gleichung 74 ableiten:

$$74 \quad \frac{\phi_{ST}}{\phi_F} = \frac{a \cdot E_{t,max}^{\circ}}{\phi_F} = \frac{k_{ST}^1}{k_f} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ST}}{k \cdot T}\right)$$

Hieraus folgt nach Logarithmieren:

$$75 \quad \ln\left(\frac{E_{t,max}^{\circ}}{\phi_F}\right) = -\frac{E_{ST}}{k \cdot T} + \ln\left(\frac{k_{ST}^1}{a \cdot k_f}\right)$$

Die Größe $\ln(E_{t,max}^{\circ}/\phi_F)$ in Abhängigkeit von $1/T$ sollte eine Gerade ergeben, deren Steigung $-E_{ST}/k$ die gleiche ist, wie die der Geraden, die nach Gl. 69 aus der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute berechnet wurde. Gleichung 75 gilt unter der Bedingung, daß keine innere Umwandlung ($k_{IC} = 0$) stattfindet. Diese Bedingung ist für 9-Phenyl-anthrazen in den verschiedensten Lösungsmitteln erfüllt, hier gilt $\phi_F + \phi_{ST} = 1$ (26). In Abbildung 33 sind die Auftragungen von $\ln(1/\phi_F - 1) = f(T)$ (Gl. 69) und $\ln(E_{t,max}^{\circ}/\phi_F) = f'(T)$ (Gl. 75) eingezeichnet. Aus den Steigungen

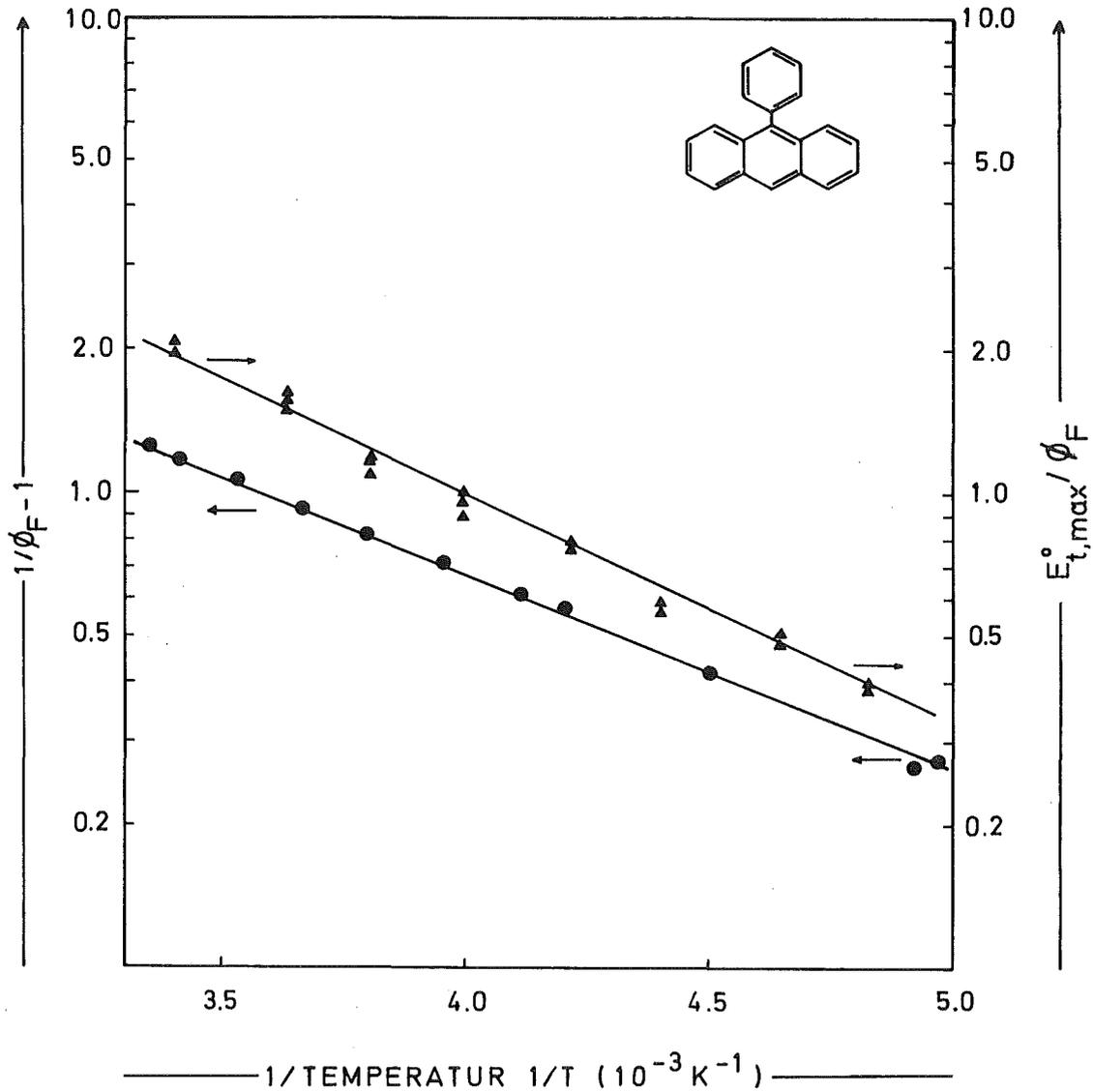


Abb. 33 Abhängigkeit der Größen $\ln(1/\phi_F - 1)$ ●—● nach Gl. 69 und $\ln(E_{t,\max}^0/\phi_F)$ ▲—▲ nach Gl. 75 von $1/T$ für 9-Phenyl-anthrazen in Heptan.

der Geraden folgt:

$$E_{ST} = 740 \pm 45 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Gl. 69}$$

$$E_{ST} = 790 \pm 70 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Gl. 75}$$

Dies ist eine Bestätigung, daß der Singlettzustand nur durch Singlett-Triplett-Übergang strahlungslos deaktiviert wird.

Auf gleiche Weise wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten, Tripletttextinktionen und Fluoreszenzabklingdauern von 9-Methoxy-anthrazen aus Abb. 19 und 20 unter-

sucht. Für die Fluoreszenzabklingdauer $\tau_o = 1/(k_f + k_D)$ gilt nach Logarithmieren der Gl. 32 eine zu Gl. 69 analoge Beziehung:

$$76 \quad \ln \left(\frac{1}{\tau_o} - \frac{1}{\tau_f} \right) = - \frac{E_{ST}}{k \cdot T} + \ln k_{ST}^1$$

daraus folgt die zu Gl. 75 analoge Beziehung:

$$77 \quad \ln \left(\frac{E_{t,max}^o}{\tau_o} \right) = - \frac{E_{ST}}{k \cdot T} + \ln \frac{k_{ST}^1}{a}$$

In Abb. 34 wurden die Größen $\ln(1/\tau_o - 1/\tau_f)$ bzw. $\ln(E_{t,max}^o/\tau_o)$ in Abhängigkeit von $1/T$ eingezeichnet. Es wären bei strahlungsloser Desaktivierung ausschließlich durch Interkombination wiederum zwei Geraden mit der gleichen Steigung $-E_{ST}/k$ zu erwarten. Die Auftragung nach Gl. 76 ergibt jedoch eine geknickte Gerade, deren Steigung im flachen Teil mit $E_{ST} = 1250 \text{ cm}^{-1}$ mit der Steigung der Geraden nach Gl. 77 mit $E_{ST} = 1260 \text{ cm}^{-1}$ sehr gut übereinstimmt. Die Abweichung der Werte $E_{t,max}^o/\tau_o$ von der Geraden bei hohen Werten $1/T$ ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Annahme des konstanten molaren Triplettextinktionskoeffizienten ϵ_t (vgl. 4.3.2.) in diesem Temperaturbereich nicht mehr erfüllt ist.

Aus der abweichenden Steigung mit $E_a = 2200 \text{ cm}^{-1}$ im Hochtemperaturbereich $+20^\circ\text{C}$ bis -10°C der Kurve folgt, daß hier zusätzlich eine temperaturabhängige strahlungslose Desaktivierung stattfindet, die nicht zur Besetzung der Triplettniveaus führt, sondern wahrscheinlich direkt im elektronischen Grundzustand endet. In diesem Fall muß die allgemeine Form für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_D nach Gl. 67 angesetzt werden, wobei die temperaturunabhängige Desaktivierung vernachlässigbar sein soll. Während die Beziehung 77 unverändert bestehen bleibt, wegen $\phi_{ST}/\tau_o = k_{ST}/k_f$, ändert sich Gl. 76 zu

$$78 \quad \ln \left(\frac{1}{\tau_o} - \frac{1}{\tau_f} \right) = \ln \left(k_{IC}^1 \cdot \exp \left(- \frac{E_{IC}}{k \cdot T} \right) + k_{ST}^1 \cdot \exp \left(- \frac{E_{ST}}{k \cdot T} \right) \right)$$

Setzt man $\Delta E = E_{IC} - E_{ST}$, so läßt sich Gl. 78 folgendermaßen umformen:

$$79 \quad \ln \left(\frac{1}{\tau_o} - \frac{1}{\tau_f} \right) + \frac{E_{ST}}{k \cdot T} = \ln \left(k_{IC}^1 \cdot \exp \left(- \frac{\Delta E}{k \cdot T} \right) + k_{ST}^1 \right)$$

Setzt man in Gl. 79 für E_{ST} den aus Triplet-Extinktionsmessungen erhaltenen Wert $E_{ST} = 1260 \text{ cm}^{-1}$ ein, so läßt sich die linke Seite dieser Gleichung als Funktion von $1/T$ graphisch auftragen. Zwei Temperaturbereiche sind zu erwarten. Im Hochtemperaturbereich sollte k_{ST}^1 vernachlässigbar gegen $k_{IC}^1 \cdot \exp(-\frac{\Delta E}{k \cdot T})$ sein,

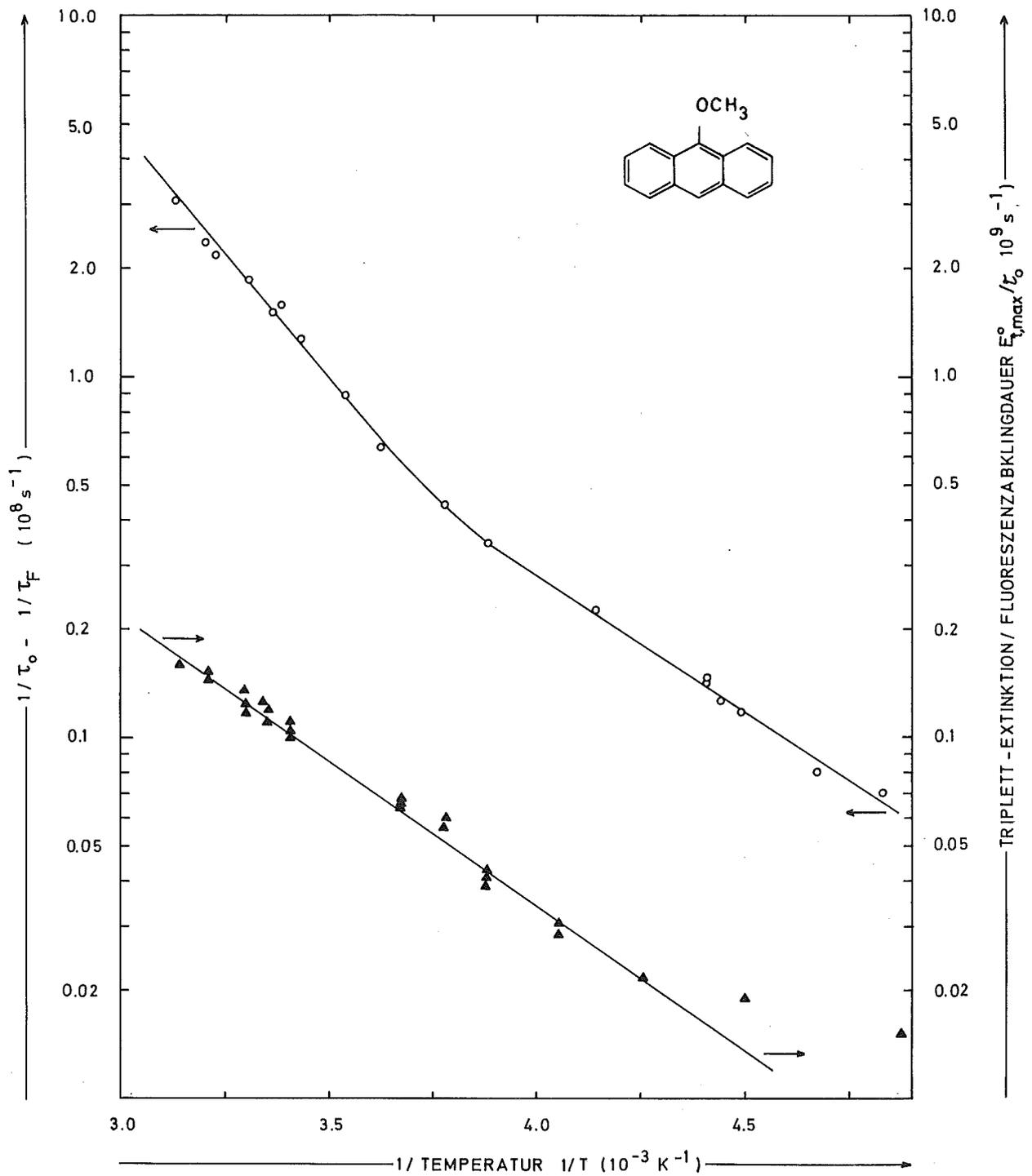


Abb. 34 Abhängigkeit der Größen $\ln(1/\tau_0 - 1/\tau_F)$ \circ nach Gl. 76 und $\ln(E_{t,max}^0/\tau_0)$ \blacktriangle nach Gl. 77 von $1/T$ für 9-Methoxy-anthrazen in Heptan.

Gleichung 79 müßte in diesem Bereich in Abhängigkeit von $1/T$ eine Gerade der Steigung $-\Delta E/k$ ergeben. Im Niedertemperaturbereich ist $\exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right)$ klein gegen 1, die rechte Seite der Beziehung 79 sollte unabhängig von der Temperatur sein.

In Abb. 35 wurde die Auftragung nach Beziehung 79 und eine analoge Beziehung für die Fluoreszenzquantenausbeuten dargestellt. Deutlich unterscheiden sich die beiden Temperaturbereiche. Aus den Steigungen des abfallenden Teiles der Kurven folgt:

$$\Delta E = 840 \text{ cm}^{-1} \quad \text{für Gl. 79}$$

$$\Delta E = 710 \text{ cm}^{-1} \quad \text{für die analoge Beziehung unter Berücksichtigung der Fluoreszenzquantenausbeute}$$

Da bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute im Tieftemperaturbereich Korrekturgrößen für Brechungsindex und Extinktionskoeffizient zu berücksichtigen sind (vgl. 4.4.1.), läßt sich ϕ_F nicht so genau angeben wie die Fluoreszenzabklingdauer. Deshalb soll hier nur der Wert $\Delta E = 840 \text{ cm}^{-1}$ berücksichtigt werden. Aus dem waagerechten Teil der Kurve ließ sich die Konstante k_{ST}^1 berechnen zu

$$k_{ST}^1 = 2,7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

Daraus folgt aus dem abfallenden Teil der Kurve

$$k_{IC}^1 = 3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

Aus der Differenz der Aktivierungsenergien ΔE berechnet sich die Aktivierungsenergie der inneren Umwandlung

$$E_{IC} = 2100 \text{ cm}^{-1}$$

In der Spalte E_a der Tabelle 6a wurden beide Aktivierungsenergien E_{ST} und E_{IC} aufgenommen. Berücksichtigt man den "echten" Wert der Aktivierungsenergie E_{ST} für den Singlett-Triplett-Übergang in der Beziehung zwischen spektraler Verschiebung und E_{ST} in Abb. 30, so sieht man, daß dieser Wert in sehr guter Übereinstimmung mit der Korrelationsgeraden steht. Aus diesen Messungen ist zu erwarten, daß sich die bei 9-Äthoxy-anthrazen (Nr. 6) gefundene Abweichung von Gl. 69 durch Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen auf ähnliche Weise erklären läßt und daß eine bessere Übereinstimmung der Aktivierungsenergie mit der Korrelationsgeraden in Abb. 30 zu erreichen ist. Für die Mehrzahl aromatischer Kohlenwasserstoffe ist strahlungslose Desaktivierung in den Grundzustand zu vernachlässigen (3: S. 201). Für diese Gruppe von Substanzen, zu denen alle

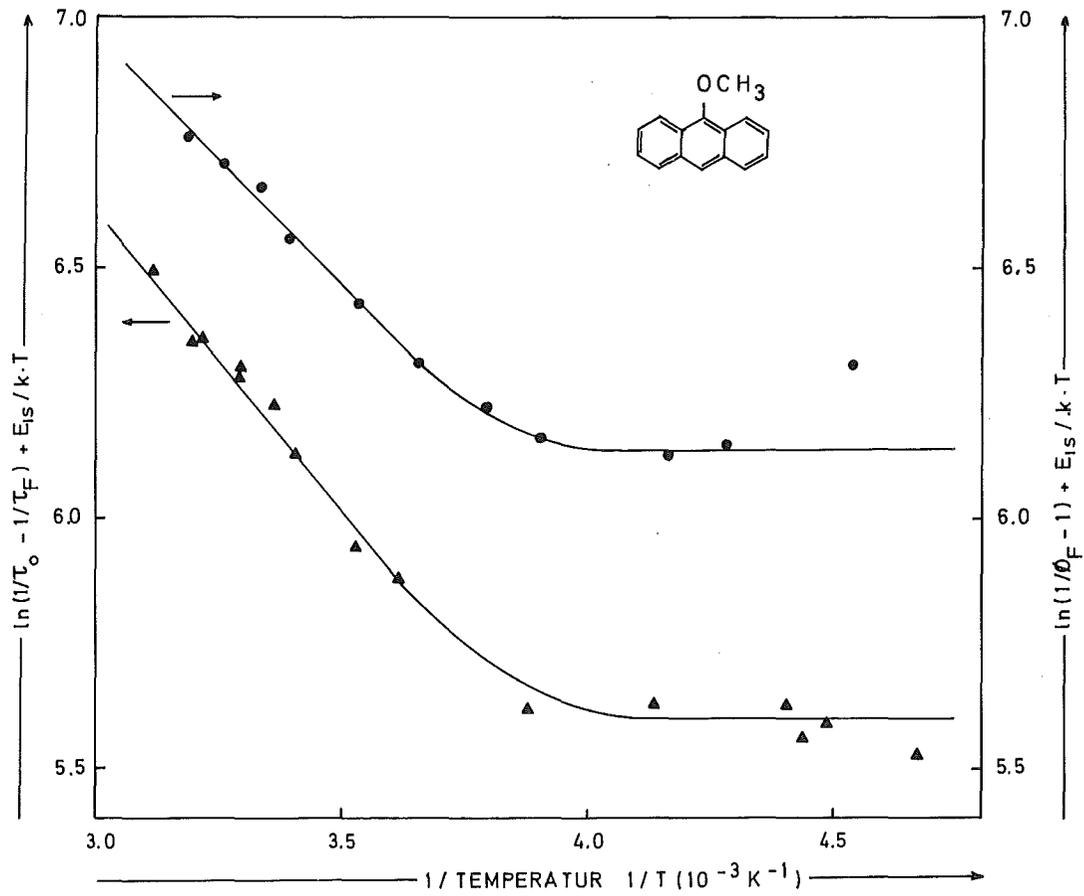


Abb. 35 Abhängigkeit der Größen $(\ln(1/\tau_0 - 1/\tau_f) + E_{ST}/kT)$ \blacktriangle — \blacktriangle und $(\ln(1/\phi_F - 1) + E_{ST}/kT)$ \bullet — \bullet von $1/T$ für 9-Methoxy-anthrazen in Heptan.

bisher untersuchten Anthrazenderivate zählen, gilt $\phi_F + \phi_{ST} \approx 0,9$. Ausnahmen hierzu bilden beispielsweise Naphthalin (in Benzol), Phenanthren (in 3-Methylpentan), Tetracen (in Benzol), 1,2-Benzanthracen (in Hexan) und Coronen (in Äthanol) (3: Tab. 6.1). Aus den Messungen an 9-Methoxy-anthracen in Heptan muß geschlossen werden, daß bei $T = 20^\circ\text{C}$ gilt:

$$\phi_F + \phi_{ST} \approx 0,66$$

Dies bedeutet, daß etwa ein Drittel aller angeregten Moleküle weder durch Fluoreszenz noch durch Interkombination desaktiviert wird. Die Temperaturabhängigkeit dieser zusätzlichen Desaktivierung könnte auf Fluoreszenzlöschung durch Verunreinigung hinweisen, weil die Diffusionsgeschwindigkeit einer Löschesubstanz mit sinkender Temperatur abnimmt. Eine Verunreinigung des Lösungsmittels als Ursache dieser starken Desaktivierung kann ausgeschlossen werden, sie hätte sich bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute anderer Anthrazenderivate ebenfalls bemerkbar gemacht. Fluoreszenzlöschung durch Verunreinigung der Substanz kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Nimmt man nämlich für eine Fluoreszenzlöschreaktion eine diffusionskontrollierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante an, dann zeigt der Vergleich der Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff, daß die Konzentration der Verunreinigung größer als 10^{-3} Mol/l sein müßte. Eine solche starke Verunreinigung kann aber mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Es wird daher angenommen, daß der erste elektronisch angeregte Zustand von 9-Methoxy-anthracen oberhalb $T = -10^\circ\text{C}$ durch innere Umwandlung desaktiviert wird. Die aufzubringende Aktivierungsenergie E_{IC} deutet darauf hin, daß zwischen den Potentialkurven der Zustände S_1 und S_0 ein Kreuzungspunkt vorhanden ist, der durch thermische Anregung eines angeregten Schwingungsniveaus im Zustand S_1 zu erreichen ist. Die überschüssige Schwingungsenergie wird nach BOWEN und SAHU (20) durch Stöße an das Lösungsmittel abgegeben.

Bei 9-t-Butyl-(Nr. 3), 9-Cyano,10-t-butyl-(Nr. 26) und 9-Cyano,10-methoxy-anthracen (Nr. 29) muß aus dem Fehlen der Triplett-Triplett-Absorption (s. 5.5.1.), den kleinen Fluoreszenzquantenausbeuten oder dem Fehlen der Fluoreszenz (s. Tabelle 6a und 6c) und den hohen Reaktionsgeschwindigkeiten der strahlungslosen Desaktivierung k_D^1 verbunden mit hohen Aktivierungsenergien E_a (s. Tabelle 12), soweit diese Werte aus der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt werden konnten, in Analogie zu dem Verhalten von 9-Methoxy-anthracen gefolgert werden, daß auch bei diesen Substanzen der erste angeregte Singlettzustand teilweise oder vollständig durch innere Umwandlung desaktiviert wird. Diese Substanzen besitzen ent-

weder die t-Butyl- oder die Methoxy-Gruppe, Dies deutet darauf hin, daß die Sperrigkeit der Substituenten die Desaktivierung durch innere Umwandlung begünstigt.

6.4.4. 9-Nitro- und 9,10-Dinitro-anthrazen

Die Absorptionsspektren von 9-Nitro-(Nr. 11) und 9,10-Dinitro-anthrazen (Nr. 24) zeigen nicht mehr die für Anthrazenderivate charakteristische Schwingungsstruktur (s. 6.1.1.). Beide Substanzen fluoreszieren nicht im Temperaturintervall von +20°C bis -30°C. Triplet-Triplet-Absorptionsmessungen lassen vermuten, daß der Singlettzustand S_1 durch Interkombination desaktiviert wird. Gleichzeitig unterliegen diese Substanzen einer starken photochemischen Zersetzung. Außer einigen spektroskopischen Daten des Tripletzustandes und photochemischen Untersuchungen gibt es bisher keine Veröffentlichungen über das photophysikalische Verhalten der Nitro-anthrazen.

Etwas besser untersucht sind Nitro-benzol und Nitro-naphthaline. Die Triplet-quantenausbeuten von Nitro-benzol und 1-Nitro-naphthalin betragen $\phi_{ST} = 0,67 \pm 0,10$ bzw. $\phi_{ST} = 0,63 \pm 0,10$ (108). Die Fluoreszenzquantenausbeuten beider Substanzen sind bis hinunter zu tiefen Temperaturen null. Aromatische Nitroverbindungen sind photochemisch sehr instabil. Der bevorzugte Primärakt ist dabei der N-O-Bindungsbruch (109).

Es kann angenommen werden, daß für 9-Nitro- und 9,10-Dinitro-anthrazen ähnliche Daten gelten. Das Fehlen jeglicher Fluoreszenz bei aromatischen Nitroverbindungen wird häufig mit der $n\pi^x$ -Natur des niedrigsten Singlettzustandes erklärt, dem niederenergetisch Ladungsverschiebungsübergänge überlagert sein können (107: S. 252).

Die Wahrscheinlichkeit eines $n\pi^x$ -Überganges ist wegen der geringen Überlappung der Schwingungsfunktionen im Grundzustand und im angeregten Zustand sehr viel kleiner als für $\pi\pi^x$ -Übergänge. Dies drückt sich in den unterschiedlichen molaren Extinktionskoeffizienten aus: $\epsilon = 10 - 10^2$ für $n\pi^x$ -Übergänge und $\epsilon = 10^3 - 10^5$ für $\pi\pi^x$ -Übergänge. Wegen dieser geringen Übergangswahrscheinlichkeit ist die natürliche Lebensdauer der Fluoreszenz von $n\pi^x$ -Zuständen bedeutend länger als die der $\pi\pi^x$ -Zustände. Die $n\pi^x$ -Zustände können daher viel leichter strahlungslos desaktiviert werden. Hinzu kommt eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für den Übergang Singlett($n\pi^x$) \rightarrow Triplet($\pi\pi^x$), für den EL-SAYED (14) erhöhte Spin-Bahn-Kopplung annimmt, im Gegensatz zu Übergängen zwischen $\pi\pi^x$ -Zuständen unterschiedlicher Multiplizität. Moleküle, deren niedrigstes Energieniveau ein $n\pi^x$ -Zustand ist, fluoreszieren deshalb nicht.

6.5. Spezielle Substanzen

6.5.1. 9-Anthraldehyd

Eine genaue Analyse des Fluoreszenzverhaltens von 9-Anthraldehyd (vgl. Abb. 23) legt es nahe, zwei Emissionsvorgänge bei der Desaktivierung des Singlettzustandes zu unterscheiden, die durch ihre Fluoreszenzspektren charakterisiert sind:

1. Eine breite Fluoreszenzbande in polaren Lösungsmitteln bei 510 nm, die bis zu 564 nm verschoben sein kann und 2. in Alkoholen zusätzlich schwache Fluoreszenzmaxima bei 387, 406 und 433 nm, die durch Ansäuern verstärkt werden können.

1. Deutung der breiten Fluoreszenzbande

Die CHO-Gruppe des 9-Anthraldehyds besitzt ein nichtbindendes Elektronenpaar. Durch Energiezufuhr kann eines dieser Elektronen in ein antibindendes π^X -Orbital angeregt werden. Wie in 6.4.4. angedeutet, liegen diese $n\pi^X$ -Zustände energetisch niedriger als die $\pi\pi^X$ -Zustände, das Molekül fluoresziert nicht. Durch Vergrößerung des konjugierten Systems, an dem die CHO-Gruppe sitzt, wird die energetische Lage der $n\pi^X$ - und der $\pi\pi^X$ -Zustände erniedrigt, jedoch die der $\pi\pi^X$ -Zustände stärker als die der $n\pi^X$ -Zustände. Bei großen konjugierten π -Systemen können dann die $\pi\pi^X$ -Zustände niedriger als die $n\pi^X$ -Zustände liegen, diese Substanzen fluoreszieren (z.B. Tetracen-9-aldehyd). Bei mittelgroßen Konjugationssystemen liegen beide Zustände dicht beieinander, ihre relative Lage zueinander kann durch die unterschiedliche Polarität der Lösungsmittel vertauscht werden, wie BREDERECK, FÖRSTER und OESTERLIN (110) am Beispiel des Pyren-3-aldehyds zeigen konnten. Diese Substanz fluoresziert nicht in Heptan und Cyclohexan jedoch in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril.

Der Schluß liegt nahe, daß sich 9-Anthraldehyd ähnlich verhält. In unpolaren Lösungsmitteln (Heptan, Benzol) liegt der $\pi\pi^X$ -Zustand energetisch höher als der $n\pi^X$ -Zustand, 9-Anthraldehyd fluoresziert nicht. Mit steigender Polarität verschieben sich die energetischen Lagen der beiden Zustände. Der $\pi\pi^X$ -Zustand besitzt im angeregten Zustand S_1 ein größeres Dipolmoment als im Grundzustand, durch die stärkere Wechselwirkung in polaren Lösungsmitteln wird die energetische Lage des $\pi\pi^X$ -Zustandes S_1 gegenüber dem zugehörigen Franck-Condon-Zustand abgesenkt. In protischen Lösungsmitteln kann eine Wasserstoffbrückenbildung eine zusätzliche Erniedrigung des $\pi\pi^X$ -Zustandes bewirken. Das Dipolmoment der $n\pi^X$ -Zustände ist im Grundzustand höher als im angeregten Zustand (4), daher wird der Grundzustand eines $n\pi^X$ -Überganges mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels energetisch abgesenkt; der angeregte Zustand wird mithin relativ zum Grundzustand angehoben. Dies erklärt, weshalb 9-Anthraldehyd in polaren Lösungsmitteln

(Alkohole) schwach fluoresziert; das Maximum liegt bei 510 nm. In Wasser, das mit einer Dielektrizitätskonstante $\epsilon' = 80$ viel polarer als die Alkohole ist (Methanol: $\epsilon' = 26$), wird die energetische Lage des $\pi\pi^*$ -Zustandes weiter abgesenkt, das Fluoreszenzmaximum verschiebt sich bis auf 545 nm. Die Fluoreszenzintensität nimmt zu, weil der Energieabstand zwischen $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Zustand steigt und das Molekül nicht mehr während der Lebensdauer des angeregten Zustandes von dem $\pi\pi^*$ -Zustand in den $n\pi^*$ -Zustand wechseln kann. Die Verschiebung beider Zustände gegeneinander mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels ist in den Absorptionsspektren nicht zu sehen, weil die $n\pi^*$ -Absorption wegen des niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten völlig von der $\pi\pi^*$ -Absorption überdeckt wird.

Zusetzen von Säure erniedrigt die Energie des $\pi\pi^*$ -Zustandes durch Wasserstoffbrückenbildung oder vollständige Protonenübertragung (110) so stark in dem angeregten Molekül, daß 9-Anthraldehyd sogar in Benzol fluoresziert. Die Erniedrigung des energetischen Zustandes zeigt sich deutlich an dem Verschwinden des Fluoreszenzmaximums bei 545 nm und der Ausbildung eines neuen Maximums bei 564 nm in Wasser und Benzol.

2. Diskussion der Fluoreszenzmaxima

Die Fluoreszenzmaxima (s. Abb. 23) treten in methanolischer und äthanolischer Lösung von 9-Anthraldehyd bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda_e = 365$ nm sofort auf, in Isopropanol bilden sich diese Maxima erst nach einigen Stunden Bestrahlungsdauer aus, in t-Butanol sind die Maxima selbst nach längerer Bestrahlung nicht zu beobachten. Das Fehlen der Fluoreszenzmaxima in Methanol bei Einstrahlung der Wellenlänge $\lambda_e = 407$ nm deutet darauf hin, daß sich die Substanz, die der Urheber dieser Fluoreszenz ist, im Grundzustand S_0 befindet und bei $\lambda_e = 407$ nm nicht mehr absorbiert. Diese Substanz kann in Methanol und Äthanol sehr schnell, in Isopropanol nur langsam über eine photochemische Reaktion gebildet werden, wobei die Umwandlung ein Gleichgewicht erreicht, das eine Rückreaktion vermuten läßt. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist offensichtlich von der Größe und Sperrigkeit des Alkoholmoleküls abhängig. In t-Butanol ist eine photochemische Reaktion infolge sterischer Hinderung nicht möglich.

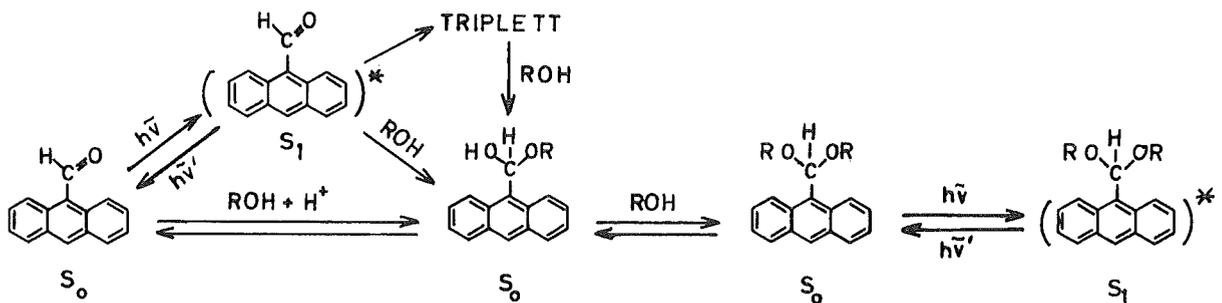
SUPPAN (111) beobachtete in Äthanol ebenfalls eine Photoreaktion, die er aufgrund des sich ausbildenden anthrazenartigen Absorptionsspektrums als Photo-reduktion des 9-Anthraldehyds im Singlettzustand S_1 deklarierte, aber nicht

näher aufklärte, Bei einer Konzentration von 10^{-4} Mol/l 9-Anthraldehyd betrug die Quantenausbeute des Verschwindens von 9-Anthraldehyd $\phi = 6,7 \times 10^{-4}$.

DIRANIA und HILL (112) beobachteten die Photoacetalisierung von α -Aryloxy-acetonen in Methanol und Äthanol, die in sekundären Alkoholen nicht ablief. Diäthylacetal konnte nachgewiesen, jedoch nicht isoliert werden. Die Photoacetalisierung wird durch Spuren von H^+ -Ionen katalysiert, gleichzeitig findet eine lichtinduzierte Deacetalisierung statt.

In der vorliegenden Arbeit wird angenommen, daß das Produkt der Photoreaktion von 9-Anthraldehyd mit Alkoholen ein Anthrazen-9-diacetal ist. Anthrazen-9-dimethylacetal wurde nach MEEK (64) dargestellt. Die Fluoreszenzmaxima des synthetisierten Anthrazen-9-dimethylacetals (vgl. Tabelle 9) stimmen mit den in alkoholischen Lösungen von 9-Anthraldehyd gemessenen schwachen Fluoreszenzmaxima überein. Durch Protonisierung wird die Acetalisierung so stark beschleunigt, daß die Acetalisierung schon im Grundzustand abläuft. MEEK konnte das Anthrazen-9-diäthylacetal nicht mehr isolieren. Aus dem Absorptionsspektrum des 9-Anthraldehyds in angesäuerter äthanolischer Lösung ist in der Tat nur ein Gleichgewicht zwischen 9-Anthraldehyd und Anthrazen-9-diäthylacetal festzustellen. Selbst bei längerer Bestrahlung von Anthrazen-9-dimethylacetal mit Licht der Wellenlänge $\lambda_e = 365$ nm ist keinerlei photochemische Zersetzung des Anthrazen-9-dimethylacetals zu beobachten.

Für die Photoacetalisierung in Alkohol könnte eine der Acetalisierung im Grundzustand analoge Reaktion gefolgert werden:



$\bar{\nu}$ WELLENZAHL DER ANREGUNG

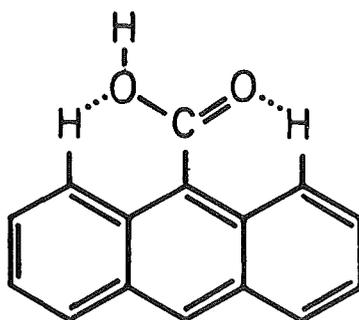
$\bar{\nu}'$ WELLENZAHL DER FLUORESZENZ

Das Halbacetal ist in alkoholischer Lösung wahrscheinlich extrem instabil, es ist daher nicht zu isolieren. Auch bei großer Stabilität wäre es spektroskopisch nicht von dem Vollacetal zu unterscheiden, weil der Ersatz eines H-Atoms durch einen Alkoholrest R keinen Einfluß auf die Spektren hätte. Selbst Anthrazen-9-dimethylacetal und Anthrazen-9-diäthylacetal unterscheiden sich spektroskopisch nicht, wie ein Vergleich in Tabelle 9 zeigt.

6.5.2. Anthrazen-9-carbonsäure

Die Veränderung des Fluoreszenzspektrums der Anthrazen-9-carbonsäure in Äthanol (s. Abb. 21) bei Variation der Konzentration wurde von BAZILEVSKAJA und CHERKASOW (113) mit der Bildung eines Dimeren im Grundzustand gedeutet, das bei Anregung durch räumliche Umordnung in ein Excimeres übergeht. Das breite Fluoreszenzspektrum wurde dem Excimeren, die anthrazenartige Fluoreszenzemission dem dissoziierten und nichtdissoziierten Monomeren zugeordnet. WERNER und HERCULES (114) konnten nachweisen, daß eine Dimerenbildung für Konzentrationen kleiner als 10^{-3} Mol/l extrem unwahrscheinlich ist und daß bei Anthrazen-9-carbonsäureestern eine Dimerenbildung nicht zu erwarten ist, obwohl auch hier ein langwelliges, breites Fluoreszenzspektrum beobachtet wird. Die Autoren fanden, daß bei Zugabe von Säure zu verdünnten Anthrazen-9-carbonsäurelösungen in Äthanol das anthrazenartige Fluoreszenzspektrum verschwindet und dafür das langwellige, unstrukturierte Spektrum auftritt. Sie postulierten, daß das kurzwellige, strukturierte Spektrum dem Anthrazen-9-carbonsäure-ion und das langwellige, breite der undissoziierten Form zuzuordnen sei.

Die Theorie von WERNER und HERCULES (114) sei im folgenden näher erläutert. Die starke Verschiebung des Fluoreszenzspektrums der undissoziierten Anthrazen-9-carbonsäure rührt von der Drehung der Carbonyl-Gruppe in die Ebene des Anthrazenmoleküls im angeregten Zustand her. Im Grundzustand befindet sich die COOH-Gruppe infolge sterischer Hinderung durch die H-Atome in 1- und 8-Stellung in der Ebene senkrecht zum Anthrazenmolekül. Im angeregten Zustand werden die Bindungsabstände zwischen Substituent und Anthrazenkern vergrößert und dadurch die sterische Hinderung beseitigt. Bei einer Drehung der COOH-Gruppe in die Ebene des Anthrazenmoleküls nimmt die Wechselwirkung zwischen beiden zu. Diese Wechselwirkung hängt über $\cos^2 \alpha$ vom Winkel α zwischen COOH-Gruppe und Anthrazenebene ab, es ist also keine vollständige Drehung ($\alpha = 0$) für eine Wechselwirkung nötig. Bei vollständiger Drehung kann jedoch zusätzlich über Wasserstoffbrückenbildung das Konjugationssystem des Anthrazens um zwei Sechsringe erweitert werden:



Die Stokes'sche Verschiebung des Fluoreszenzspektrums ist einmal durch die Vergrößerung des Konjugationssystems bestimmt. Zum anderen hat die Potentialkurve

der Anthrazen-9-carbonsäure im angeregten Zustand in der coplanaren Lage ein Minimum, im Grundzustand aber hat die Potentialkurve wegen der sterischen Hinderung ein Maximum. Bei Emission geht deshalb das angeregte Molekül in ein hohes Schwingungsniveau des Grundzustandes über, der Energieverlust durch Schwingungsenergie drückt sich in der langwelligen Verschiebung des Fluoreszenzspektrums aus. Die Verringerung der Schwingungsstruktur dieses Spektrums rührt daher, daß bei Resonanz die Schwingungsfrequenzen des Anthrazenkerns mit denen der COOH-Gruppe koppeln können.

Das Anthrazen-9-carbonsäureanion ist nur beständig in polaren Lösungsmitteln, deren Wasserstoffionenkonzentration eine Dissoziation der Anthrazen-9-carbonsäure zuläßt (Die Säurekonstante im Grundzustand beträgt $pK_a = 3,0$ (114)). Das Anion ist im Grundzustand infolge seiner Ladung sehr viel stärker solvatisiert als das undissoziierte Molekül. Bei Anregung des Anions reicht die durch Drehung und nachfolgende H-Brückenbindung zu gewinnende Energie nicht zur Beseitigung der Solvathülle aus. Die COOH-Gruppe bleibt in ihrer Grundzustandskonfiguration senkrecht zur Molekülebene fixiert, eine Wechselwirkung mit dem Anthrazenkern findet nicht statt. Dadurch bleibt die Emission der Anregungsenergie auf den Anthrazenkern lokalisiert, das Fluoreszenzspektrum behält seine anthrazenartige Struktur und erfährt keine nennenswerte Stokes'sche Verschiebung.

Die Hypothese von WERNER und HERCULES (114) auf die Meßergebnisse der vorliegenden Arbeit angewandt, bedeutet folgendes:

1. Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren sehen für Molekül und Ion gleich aus, weil die Absorption durch den Anthrazenkern geschieht und sich die COOH-Gruppe erst während der Lebensdauer des S_1 dreht.

2. Fluoreszenzspektren in Äthanol (Abb. 22), H_2O und Heptan (Abb. 21).

In verdünnten Lösungen von Anthrazen-9-carbonsäure in Äthanol und in Wasser (10^{-6} Mol/l) liegt die Anthrazen-9-carbonsäure wegen ihres pK_a -Wertes vollständig dissoziiert vor, das Fluoreszenzspektrum ähnelt dem des Anthrazens, die Stokes'sche Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{ST} = 0,43 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ist normal für Anthrazene. Eine Erhöhung der Konzentration oder Zugabe von Wasserstoffionen verschieben das Säure-Base-Gleichgewicht auf die Seite der undissoziierten Säure: das anthrazenartige Fluoreszenzspektrum verschwindet, und dafür bildet sich mit steigender Konzentration das breite, langwellige Spektrum aus. Die gleiche Verschiebung bewirkt eine Temperaturerniedrigung, indem das Säure-Base-Gleichgewicht ebenfalls zugunsten der undissoziierten Säure verschoben wird.

In Heptan ist die Anthrazen-9-carbonsäure undissoziiert, daher wird nur das breite Fluoreszenzspektrum beobachtet. Dieses Fluoreszenzlicht wird nach Drehung der Carbonylgruppe in Richtung auf die Molekülebene des Anthrazens emittiert. Mit sinkender Temperatur wird die Drehung der COOH-Gruppe weniger durch Stöße mit Lösungsmittelmolekülen behindert, die Konjugation mit dem Ringsystem wird stärker und daher nimmt auch die Stokes'sche Verschiebung bei Temperaturerniedrigung zu (vgl. Abb. 21). Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Lösungsmittels ist eine Drehung der Carbonylgruppe nicht mehr möglich, die Spektren sind stark in den kurzwelligen Bereich verschoben und zeigen wieder Struktur (114). Unklar bleibt, weshalb eine Konzentrationserhöhung von Anthrazen-9-carbonsäure in Heptan das Fluoreszenzspektrum ebenfalls in den langwelligen Bereich verschiebt.

3. Fluoreszenzquantenausbeuten und natürliche Lebensdauer der Fluoreszenz

Die niedrigen Fluoreszenzquantenausbeuten $\phi_F = 0,06$ in Äthanol bei niedrigen Konzentrationen und $\phi_F = 0,08$ in Wasser stimmen gut mit Literaturwerten überein (ϕ_F (Äthanol) = 0,05 (114)). Sie sind typisch für Anthrazen-derivate, deren Substituenten $n\pi^x$ -Übergänge besitzen (z.B. NO_2 , CHO). Bei der dissoziierten Anthrazen-9-carbonsäure liegt das $n\pi^x$ -Niveau wahrscheinlich energetisch kaum höher als das $\pi\pi^x$ -Niveau (vgl. 6.4.4.). Infolge der Wechselwirkung zwischen beiden Zuständen ist eine strahlungslose Desaktivierung des $\pi\pi^x$ -Zustandes in den Triplettzustand via $n\pi^x$ -Zustand möglich. Bei der undissoziierten Form wird die energetische Lage des $\pi\pi^x$ -Zustandes stark durch Resonanzwechselwirkung zwischen COOH-Gruppe und Anthrazenkern abgesenkt. Eine Wechselwirkung zwischen $n\pi^x$ - und $\pi\pi^x$ -Zustand und damit eine Desaktivierung in einen Triplettzustand ist nicht mehr möglich. Die Fluoreszenzquantenausbeute steigt auf $\phi_F = 0,86$ ($T = 25^\circ\text{C}$) in Heptan.

In konzentrierten äthanolischen Lösungen von Anthrazen-9-carbonsäure nimmt die Fluoreszenzquantenausbeute ebenfalls zu. Der Wert von $\phi_F = 0,18$ ($T = 25^\circ\text{C}$) steht in Einklang mit Literaturdaten; 0,20 (114) und 0,22 (115) bei Zimmertemperatur. Die starke Temperaturabhängigkeit von ϕ_F (25°C) auf $\phi_F = 0,42$ (-30°C) spiegelt hier die Verschiebung des Gleichgewichtes von der dissoziierten Form mit kleiner Quantenausbeute zur undissoziierten Form mit großer Quantenausbeute bei Temperaturerniedrigung wider.

Bis hierher lassen sich die Meßergebnisse mit der Theorie von WERNER und HERCULES (114) recht gut in Einklang bringen. Schwierigkeiten ergeben sich bei der Diskussion der natürlichen Lebensdauer der Fluoreszenz τ_f . Für die dissoziierte Form der Anthrazen-9-carbonsäure wurde in Äthanol ein für Anthrazen-derivate typischer Wert von $\tau_f^{\text{ber}} = 16,2$ nach der Formel von FÖRSTER (Gl. 27)

berechnet, der dem gemessenen Wert $\tau_f = 14,3$ ns in Heptan für die undissoziierte Form sehr nahe kommt. Es drängt sich die Frage auf, weshalb die natürliche Lebensdauer der Fluoreszenz der undissoziierten Form in Äthanol mit $\tau_f = 23$ ns so stark von dem Wert in Heptan abweicht. Die Fluoreszenzlebensdauer $\tau_f = 16$ ns ist charakteristisch für den Übergang ${}^1L_a \rightarrow {}^1A_1$ (s. 6.1.1.) eines Elektrons aus dem π -Konjugationssystem des Anthrazenmoleküles. In Äthanol ist die Verschiebung der Fluoreszenzspektren stärker als in Heptan, dies deutet auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen Substituent und Anthrazenmolekül und unter Umständen auf Bildung der beiden zusätzlichen Sechsringe durch Wasserstoffbrückenbindung. Im letzten Fall würde die Fluoreszenz von einem Molekül emittiert werden, das aus 5 Sechsringen besteht und daher keine Ähnlichkeit mehr mit dem Anthrazenmolekül besitzt. Dies könnte die längere Fluoreszenzlebensdauer der Anthrazen-9-carbonsäure in Äthanol erklären.

7. ZUSAMMENFASSUNG

1. Zur Berechnung der Fluoreszenzabklingdauer aus Meßdaten wurden zwei Computerprogramme, zur Berechnung der natürlichen Fluoreszenzlebensdauer aus den Absorptionsspektren wurde ein Computerprogramm geschrieben.
2. Absolute (korrigierte) Fluoreszenzspektren von 30 substituierten Anthrazenderivaten wurden aufgenommen und ihre Abhängigkeit vom Substituenten diskutiert.
3. Fluoreszenzquantenausbeuten und Fluoreszenzlebensdauern dieser substituierten Anthrazene in Heptan wurden in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.
4. Die Triplet-Triplet-Absorptionsspektren wurden von Anthrazen, 9-Methyl-, 9-Nitro-, 9-Phenyl-, 9-Methoxy- und 9,10-Dichloranthrazen in Heptan bei Raumtemperatur gemessen. Keine Triplet-Absorption konnte dagegen bei 9-Cyano,10-methoxy-, 9-Cyano,10-t-butyl- und 9-t-Butylanthrazen in Heptan festgestellt werden. Die Triplet-Extinktion von 9-Phenyl- und 9-Methoxy-anthrazen in Heptan wurde in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.
5. Die Fluoreszenzquantenausbeuten und die Fluoreszenzabklingdauern der meisten 9-substituierten und einiger 9,10-disubstituierter Anthrazen-derivate steigen mit sinkender Temperatur. Der daraus folgende quantitative Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Desaktivierung des Singlettzustandes und der Temperatur kann durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden, aus der sich die Aktivierungsenergien E_a (Tabelle 12) und die Singlett-Triplet-Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmen ließen.
6. Für die Temperaturabhängigkeit der Tripletabsorption und damit der Tripletquantenausbeute des 9-Phenyl-anthrazens gilt ebenfalls eine Arrhenius-Gleichung. Die Aktivierungsenergie für die Besetzung des Tripletzustandes ist die gleiche wie diejenige, die aus der Desaktivierung des Singlettzustandes über die Fluoreszenzmessung bestimmt wurde. Damit ist bewiesen, daß die temperaturabhängige Desaktivierung

des Singlettzustandes ausschließlich durch Interkombination erfolgt. Dieses Verhalten gilt ebenso für die Mehrzahl der untersuchten substituierten Anthrazene. Ausnahmen hiervon sind 9-Methoxy-, 9-Äthoxy-, 9-t-Butyl-, 9-Cyano,10-methoxy- und 9-Cyano,10-t-butyl-anthrazen. Bei 9-t-Butyl-, 9-Cyano,10-methoxy- und 9-Cyano,10-t-butyl-anthrazen war keine Besetzung des Triplettzustandes festzustellen, obwohl die Fluoreszenzquantenausbeute in allen Fällen kleiner als 0,03 bei +25°C war. Für 9-Methoxy- und 9-Äthoxy-anthrazen ist die Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute bzw. der Fluoreszenzabklingdauer von der Temperatur nicht durch eine einfache Arrhenius-Gleichung zu beschreiben. Die Aktivierungsenergie der Besetzung des Triplettzustandes von 9-Methoxy-anthrazen stimmt nur für Temperaturen $< -10^{\circ}\text{C}$ mit der Aktivierungsenergie der Desaktivierung des Singlettzustandes überein. Im Temperaturbereich $> -10^{\circ}\text{C}$ tritt eine zusätzliche Desaktivierung auf, die nicht zur Besetzung des Triplettzustandes führt. Aus den vorliegenden Ergebnissen mußte gefolgert werden, daß strahlungslose Desaktivierung des Singlettzustandes bei 9-Methoxy- und 9-Äthoxy-anthrazen teilweise, bei 9-t-Butyl-, 9-Cyano,10-t-butyl- und 9-Cyano,10-methoxy-anthrazen ausschließlich durch innere Umwandlung erfolgt.

7. Zwischen der Aktivierungsenergie der strahlungslosen Desaktivierung des Singlettzustandes der Anthrazenderivate und der energetischen Absenkung des Singlettzustandes, hervorgerufen durch Substitution, wurde ein linearer Zusammenhang gefunden (s. Abb. 30). Damit ist die Fluoreszenzquantenausbeute derjenigen Anthrazenderivate, deren Singlett-Triplett-Übergangswahrscheinlichkeiten nahezu gleich sind (z.B. CH_3 , C_6H_5 , CN-Derivate), nur durch die energetische Verschiebung des Singlettniveaus gegenüber dem des Anthrazens bestimmt: je stärker die energetische Absenkung, desto größer ist die Fluoreszenzquantenausbeute.

Aus der Steigung der Korrelationsgeraden von $0,75 \pm 0,13$ zwischen Aktivierungsenergie des Singlett-Triplett-Überganges und energetischer Absenkung des Singlettzustandes relativ zum Grundkörper Anthrazen muß gefolgert werden, daß Substitution die energetische Lage des Triplett-niveaus nur etwa ein Viertel so stark erniedrigt wie die Lage der Singlettniveaus.

8. Zwischen der Wahrscheinlichkeit des Singlett-Triplett-Überganges und der Ordnungszahl des Substituenten, soweit diese angegeben werden kann,

wurde eine eindeutige Zuordnung festgestellt (s. Abb. 32), die qualitativ aus dem Schweratomeffekt zu erwarten war. Bei Substitution in 9- und 10-Stellung addieren sich die Übergangswahrscheinlichkeiten der einzelnen Substituenten. Da die Übergangswahrscheinlichkeit k_{ST}^0 des Anthrazens für den temperaturunabhängigen Übergang $S_1 \rightarrow T_2$ auf der Korrelationsgeraden des temperaturabhängigen Überganges der substituierten Anthrazene liegt, folgt hieraus, daß die strahlungslose Desaktivierung der substituierten Derivate ebenfalls zum Triplettzustand T_2 führt (s. Abb. 31). Die Übergangswahrscheinlichkeit k_{ST}^1 der temperaturabhängigen Desaktivierung $S_1 \rightarrow T_3$ des Anthrazens liegt weit außerhalb der Korrelationsgeraden. Dies entscheidet eindeutig zugunsten der gleichen Annahme von LIM, LAPOSA und YU (5) und BENNETT und McCARTIN (22) und gegen die Annahme von KEARVELL und WILKINSON (27), die vermuten, daß substituierte Anthrazene durch den Übergang $S_1 \rightarrow T_3$ desaktiviert werden, weil der Übergang $S_1 \rightarrow T_2$ zu stark verboten sei.

9. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff ist bei cyan-substituierten Anthrazenderivaten nur ein Viertel so groß wie bei den übrigen Anthrazenderivaten. Diese Tatsache kann mit der Bildung eines Ladungsübertragungskomplexes zwischen angeregtem Molekül und Sauerstoff erklärt werden (3), wobei die Bindungsenergie des Komplexes und damit die Stärke der Fluoreszenzlöschung um so kleiner ist, je höher das Ionisationspotential des angeregten Moleküles ist. Der gleiche Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung und dem Ionisationspotential des Fluoreszenzmoleküles wurde bisher nur bei Fluoreszenzlöschung von Kohlenwasserstoffen durch Sauerstoff in der Gasphase und durch anorganische Ionen oder organische Kohlenwasserstoffe in der flüssigen Phase beobachtet.
10. Die anormal große Verschiebung des Fluoreszenzspektrums von Anthrazen-9-carbonsäure in Heptan nach längeren Wellenlängen mit Erniedrigung der Temperatur und/oder mit Erhöhung der Konzentration, ebenso wie der Fluoreszenzumschlag in Äthanol bei Konzentrations- oder Temperaturänderung konnten befriedigend mit der Theorie von WERNER und HERCULES (114) erklärt werden. Danach dreht sich die Carbonyl-Gruppe im angeregten Zustand in die Ebene des Anthrazenmoleküles und tritt mit diesem in Wechselwirkung. Im Grundzustand ist diese Resonanz wegen sterischer Hinde-

rung nicht möglich. Ebenso wird diese Drehung bei dem Anthrazen-9-carbonsäureanion in polaren Lösungsmitteln durch starke Solvatation verhindert.

11. 9-Anthraldehyd fluoresziert in polaren Lösungsmitteln, jedoch nicht in unpolaren. Dieses Verhalten konnte mit der gegenläufigen Verschiebung des nichtfluoreszierenden $n\pi^x$ -Zustandes und des fluoreszierenden $\pi\pi^x$ -Zustandes durch Variation der Polarität des Lösungsmittels in Einklang mit Untersuchungen an Pyren-3-aldehyd (110) erklärt werden. In alkoholischen Lösungen läuft zusätzlich eine photochemische Reaktion des 9-Anthraldehyd zu Anthrazen-9-diacetal ab.

8. LITERATUR

- 1 W. Finkelburg
Einführung in die Atomphysik, 11./12. Aufl.
(Berlin, Springer, 1967)
- 2 A. Jablonski
Nature 131, 839 (1933)
- 3 J.B. Birks
Photophysics of Aromatic Molecules
(London, Wiley-Interscience, 1970)
- 4 C.A. Parker
Photoluminescence of Solutions (Amsterdam, London,
New York, Elsevier, 1968)
- 5 E.C. Lim, J.D. Laposa und J.M.H. Yu
J.Mol.Spectr. 19, 412 (1966)
- 6 P. Pringsheim
Fluorescence and Phosphorescence (New York, Interscience, 1949)
- 7 T. Förster
Fluoreszenz organischer Verbindungen (Göttingen, Vandenhoeck und
Ruprecht, 1951), 5. Kapitel
- 8 B.L. Van Duuren
Chem.Rev. 63, 325 (1963)
- 9 E.L. Wehry
in: Fluorescence, Theory, Instrumentation and Practice,
hrsg. von G.G. Guilbault, (New York, M. Dekker, 1967), 2. Kapitel
- 10 I.B. Berlman
Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, 2. Aufl.
(New York, Academic Press, 1971)
- 11 L.P. Hammett
J.Amer.Chem.Soc. 59, 96 (1937)
- 12 F. Hirayama und S. Lipsky
J.Chem.Phys. 51, 3616 (1969)

- 13 F. Hirayama, W. Rothman und S. Lipsky
Chem.Phys.Lett. 5, 296 (1970)
- 14 A.M. El-Sayed
J.Chem.Phys. 38, 2834 (1963)
- 15 R.T. Williams und J.W. Bridges
J.Clin.Path. 17, 371 (1964)
- 16 A.S. Cherkasow, V.A. Molchanow, T.M. Vember und K.G. Voldaikina
Sov.Phys.Dokl. 1, 427 (1956)
- 17 A.S. Cherkasow
Opt.Spectry. 6, 315 (1959)
- 18 T.M. Vember, L.A. Kiyanskaya und A.S. Cherkasow
J.Gen.Chem.USSR 33, 2281 (1963)
- 19 A.S. Cherkasow und K.G. Voldaikina
Bull.Acad.Sci.USSR 27, 630 (1963)
- 20 E.J. Bowen und J. Sahu
J.Phys.Chem. 63, 4 (1959)
- 21 T. Medinger und F. Wilkinson
Trans. Faraday Soc. 61, 620 (1965)
- 22 R.G. Bennett und P.J. McCartin
J.Chem.Phys. 44, 1969 (1966)
- 23 S.J. Strickler und R.A. Berg
J.Chem.Phys. 37, 814 (1962)
- 24 J.B. Birks und D.J. Dyson
Proc.Roy.Soc.A 275, 135 (1963)
- 25 A.R. Horrocks, T. Medinger und F. Wilkinson
in: International Symposium on Luminescence, Kongressbericht 1965,
hrsg. von N. Riehl und H. Kallmann (München, Thiemig-Verlag, 1966), S. 16
- 26 A.R. Horrocks, T. Medinger und F. Wilkinson
Photochem. and Photobiol. 6, 21 (1967)

- 27 A. Kearvell und F. Wilkinson
in: Transition nonradiatives dans les molecules,
J.phys. et phys.-chimique, numéro spécial 1970, S. 125
- 28 B. Stevens und L.E. Mills
Chem.Phys.Lett. 15, 381 (1972)
- 29 E. Vander Donckt und J.P. Van Bellingen
Chem.Phys.Lett. 7, 630 (1970)
- 30 N.S. Bayliss
J.Chem.Phys. 18, 292 (1950)
- 31 N.S. Bayliss und E.G. McRea
J.Phys.Chem. 58, 1002 (1954)
- 32 W. Oshika
J.Phys.Soc.Japan 9, 594 (1954)
- 33 E. Lippert
Z.Elektrochemie 61, 962 (1957)
- 34 B.S. Neporent und N.G. Bakhshiev
Opt.Spektrosk. 5, 634 (1958)
- 35 L. Bilot und A. Kawski
Z.Naturforschung 18a, 256 (1963)
- 36 A. Kawski
Acta Phys.Polon. 29, 507 (1966)
- 37 S.I. Vavilov
Z.Physik. 22, 266 (1924)
- 38 L.S. Forster und R. Livingston
J.Chem.Phys. 20, 1315 (1952)
- 39 E.J. Bowen und J.W. Sawtell
Trans. Faraday Soc. 33, 1425 (1937)
- 40 W.H. Melhuish
J.Sci. and Techn. 37, 142 (1955)
- 41 W.H. Melhuish
J.Opt.Soc.Amer. 52, 1256 (1962)

- 42 C.A. Parker und W.T. Rees
Analyst 85, 587 (1960)
- 43 W.H. Melhuish
J.Opt.Soc.Amer. 54, 183 (1964)
- 44 G. Heinrich
Dissertation (Karlsruhe, 1972)
- 45 W.H. Melhuish
J.Phys.Chem. 65, 229 (1961)
- 46 B. Oser
Ingenieurarbeit (Karlsruhe, 1972)
- 47 E. Gaviola
Z.Physik 35, 748 (1926)
- 48 E. Gaviola
Ann.Physik 81, 681 (1926)
- 49 J.B. Birks und I.H. Munro
in: Progress in Reaction Kinetics, Bd. 4, hrsg. von G. Porter
(Oxford, Pergamon Press, 1967), S. 239
- 50 J.H. Malmberg
Rev.Sci.Instr. 28, 1027 (1957)
- 51 S.S. Brody
Rev.Sci.Instr. 28, 1021 (1957)
- 52 J.W. Demas und A.W. Adamson
J.Phys.Chem. 75, 2463 (1971)
- 53 R.G.W. Norrish und G. Porter
Nature 164, 658 (1949)
- 54 K.H. Schmidt
Argonne National Laboratory Report Nr. 7400
- 55 Landoldt-Börnstein, 6. Aufl., Bd II/8 hrsg. von K.-H. Hellwege
(Berlin, Springer, 1965), S. 37
- 56 F. Kohlrausch
Praktische Physik, 20. Aufl., Bd. 2 (Stuttgart, Teubner, 1956), S. 644

- 57 W.E. Bachmann und M.C. Kloetzel
J.Org.Chem. 3, 54 (1938)
- 58 R.C. Parish und L.M. Stock
J.Org.Chem. 31, 4265 (1966)
- 59 E.B. Barnett, J.W. Cook und M.A. Mathews
J.Chem.Soc. 123, 1994 (1923)
- 60 N.P. Buu-Hoi
Liebigs Ann.Chem. 556, 1 (1944)
- 61 I.L. Heilbron und J.S. Heaton
in: Organic Synthesis, Collective Volume I
(Oxford, Pergamon Press, 1958), S. 207
- 62 C.E. Braun
in: Organic Synthesis, Collective Volume IV
(Oxford, Pergamon Press, 1963), S. 711
- 63 L.F. Fieser und J.L. Hartwell
in: Organic Synthesis, Collective Volume III
(Oxford, Pergamon Press, 1955), S. 98
- 64 J.S. Meek und J.R. Daun
J.Org.Chem. 21, 968 (1956)
- 65 W.E. Bachmann und J.M. Chemeralda
J.Org.Chem. 4, 583 (1939)
- 66 B.E. Barnett
J.Chem.Soc. 1934, 1224
- 67 C.C. Price und C. Weaver
J.Amer.Chem.Soc. 61, 3360 (1939)
- 68 R.O.C. Norman und P.D. Ralph
J.Chem.Soc. 1961, 2221
- 69 J. Meisenheimer und E. Connerade
Liebigs Ann.Chem. 330, 133 (1904)
- 70 G. Lohaus
Chem.Ber. 100, 2719 (1967)

- 71 H.H. Jaffé und M. Orchin
Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy
(New York, Wiley, 1962), Kapitel 12 und 13
- 72 R.N. Jones
J.Amer.Chem.Soc. 67, 2127 (1945)
- 73 L. Doub und J.M. Vandenbelt
J.Amer.Chem.Soc. 69, 2714 (1947)
- 74 R.J.W. Lefevre, L. Random und G.L. Ritchi
J.Chem.Soc.B 1967, 595
- 75 A. Kowski und B. Pasztor
Acta Phys.Polon. 31, 357 (1967)
- 76 N.G. Bakhshiev
Opt.Spectry 13, 24 (1963)
- 77 J. Czekalla, W. Liptay und K.O. Meyer
Z.Elektrochemie 67, 469 (1963)
- 78 I.B. Berlman
Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, 1. Aufl.
(New York, Academic Press, 1965)
- 79 W.R. Ware und B.A. Baldwin
J.Chem.Phys. 40, 1703 (1964)
- 80 A. Greenberg, M. Furst und H.P. Kallmann
in: International Symposium on Luminescence, Kongressbericht 1965,
hrsg. von N. Riehl und H.P. Kallmann (München, Thiemig-Verlag, 1966), S. 71
- 81 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, "Sauerstoff", Lieferung 1-3,
8. Auflage (Weinheim, Verlag Chemie, 1960), S. 491
- 82 I.B. Berlman und T.A. Walter
J.Chem.Phys. 37, 1888 (1962)
- 83 B. Stevens
in: "Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting",
Kongressbericht 1970, hrsg. von D. Horrocks
(New York, Academic Press, 1971), S. 117

- 84 L.K. Patterson, G. Porter und M.R.Topp
Chem.Phys.Lett. 7, 612 (1970)
- 85 C.S. Parmenter und J.D.Rau
J.Chem.Phys. 51, 2242 (1969)
- 86 B. Stevens und B.E.Algar
J.Phys.Chem. 73, 1711 (1969)
- 87 R. Potashnik, C.R. Goldschmidt und M.Ottolenghi
Chem.Phys.Lett. 9, 424 (1971)
- 88 W.R. Ware
J.Phys.Chem. 66, 455 (1962)
- 89 B. Stevens und B.E.Algar
J.Phys.Chem. 72, 2582 (1968)
- 90 J.B. Birks
J.Luminescence 1, 154 (1970)
- 91 B. Stevens
in: Advances in Photochemistry , Bd. 8, hrsg. von J.N. Pitts,
G.S. Hammond, W.A. Noyes (New York, Wiley Interscience, 1971), S. 161
- 92 D. Rehm und A. Weller
Ber.Bunsenges. 73, 834 (1969)
- 93 M.A. Slifkin
Nature 200, 766 (1963)
- 94 A.C. Allison, M.E. Peover und T.A. Gough
Nature 197, 764 (1963)
- 95 D.K. Majumdar und S. Basu
J.Chem.Phys. 33, 1199 (1960)
- 96 R. Beer, K.M.C. Davis und R. Hodgson
J.Chem.Phys. 47, 1183 (1967)
- 97 C.A.G. Brooks und K.M.C. Davis
J.Chem.Soc.Perkin Trans. II 1972, 1649

- 98 B.S. Solomon, C. Steel und A. Weller
Chem.Comm. 1969, 927
- 99 T. Brewer
J.Amer.Chem.Soc. 93, 775 (1971)
- 100 H. Lund
Acta chem.scand. 11, 1323 (1957)
- 101 E.S. Pysh und N.C. Yang
J.Amer.Chem.Soc. 85, 2124 (1963)
- 102 E.D. Isaaks
in: The threshold of space, hrsg. von M. Zelikov
(London, Pergamon Press, 1957), S. 143-151
- 103 T.F. Hunter und R.F. Wyatt
Chem.Phys.Lett. 6, 221 (1970)
- 104 E.R. Pantke und H. Labhart
Chem.Phys.Lett. 16, 255 (1972)
- 105 R.E. Kellogg
J.Chem.Phys. 44, 411 (1969)
- 106 R. Pariser
J.Chem.Phys. 24, 250 (1956)
- 107 S.P. McGlynn, T. Azumi und M. Kinoshita
Molecular Spectroscopy of the Triplet State
(Englewood Cliffs, N.Y., Prentice-Hall Inc., 1969)
- 108 R. Hurley und A.C. Testa
J.Amer.Chem.Soc. 90, 1949 (1968)
- 109 J.G. Calvert und J.N. Pitts
Photochemistry (New York, Wiley, 1966), S. 476
- 110 K. Brederick, T. Förster und H.G. Oesterlin
in: Luminescence of Organic and Inorganic Materials,
hrsg. von H.P. Kallmann und G.M. Spruch (New York, Wiley, 1962), S. 161
- 111 P. Suppan
Tetrahedron Lett. 47, 4469 (1971)

- 112 M.K.M. Dirania und J. Hill
J.Chem.Soc.C 1971, 1213
- 113 N.S. Bazilevskaja und A.S. Cherkasow
Opt.Spectry. 18, 30 (1965)
- 114 T.C. Werner und D.M. Hercules
J.Phys.Chem. 73, 2005 (1969)
- 115 D.O. Cowan und W.W. Schmiegel
J.Amer.Chem.Soc. 94, 6779 (1972)

