

252. Eine experimentelle Methode zur Ermittlung der Singulett-Triplett-Konversionswahrscheinlichkeit und der Triplett-Spektren von gelösten organischen Molekeln

Messungen an 1,2-Benzanthracen

von Heinrich Labhart

(15. X. 64)

1. Einleitung. – Die Desaktivierung von gelösten organischen Molekeln, welche durch Lichtabsorption angeregt wurden, führt im allgemeinen in weniger als 10^{-11} s zum tiefsten angeregten Singulettzustand S_1 [1]¹⁾ (vgl. Fig. 1). Dieser Zustand kann

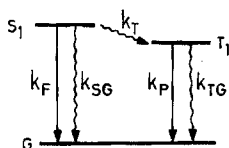


Fig. 1. Schema der Desaktivierungsvorgänge

unter Aussendung eines Fluoreszenzquants oder strahlungslos, d. h. unter Umwandlung der Anregungsenergie in Wärme, in den Grundzustand übergehen. Die entsprechenden Reaktionskonstanten seien k_F und k_{SG} . Es besteht aber auch die Möglichkeit eines Übergangs in den tiefsten Triplettzustand T_1 (Reaktionskonstante k_T). Der Triplettzustand kann entweder durch Emission von Phosphoreszenzquanten (Reaktionskonstante k_P) oder strahlungslos (Reaktionskonstante k_{TG}) in den Grundzustand zurückkehren. Man sieht sofort, dass die Fluoreszenzquantenausbeute

$$\eta_F = k_F / (k_F + k_{SG} + k_T) \quad (1)$$

und die Phosphoreszenzquantenausbeute

$$\eta_P = k_T k_P / (k_F + k_{SG} + k_T) (k_P + k_{TG}) \quad (2)$$

mit der Singulett-Triplett-Konversionswahrscheinlichkeit

$$\eta_T = k_T / (k_F + k_{SG} + k_T) \quad (3)$$

zusammenhängen.

Im Spezialfall, wo $\eta_F + \eta_P = 1$, wird $\eta_T = \eta_F$ und man kann wie dies u. a. KASHA [2] getan hat, η_T aus der Phosphoreszenzquantenausbeute erhalten. Ist $\eta_F + \eta_P < 1$, so ist dieser Weg nicht gangbar. Wenn es im allgemeinen Fall, wo $\eta_F + \eta_P < 1$ gelingt, η_T experimentell zu bestimmen, so kann man bei zusätzlichen Messungen von η_F ermitteln, zu welchem Teil die Emission der Fluoreszenzquanten durch den Übergang in den Triplett-Zustand und zu welchem Teil sie durch strahlungslose Desaktivierung in den Grundzustand konkurrenziert wird. Nach Messung

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 2288.

der Phosphoreszenzquantenausbeute kann man bei Kenntnis von η_T angeben, welcher Teil der im Triplettzustand befindlichen Molekeln strahlungslos desaktiviert wird.

Die Kenntnis der Singulett-Triplett-Konversionswahrscheinlichkeit hilft daher wesentlich mit, die Prozesse bei der Desaktivierung von optisch angeregten Molekeln aufzuklären. Der Umstand, dass $k_P + k_{TG}$ immer grössenordnungsmässig kleiner als $k_F + k_{SG} + k_T$ ist, bewirkt, dass bei Bestrahlung einer Lösung mit Licht im laufenden Gleichgewicht praktisch alle Molekeln, welche sich nicht im Grundzustand befinden, im Triplettzustand anzutreffen sind. Die bei Belichtung sich einstellende Triplettkonzentration kann daher aus der Abnahme der normalen Singulett-Singulett-Absorption bestimmt werden. Dann lässt sich durch Messung der optischen Dichteänderung beim Belichten in Funktion der Wellenlänge auch das Spektrum der Triplett-Triplett-Übergänge quantitativ ausmessen.

Derartige Versuche wurden wiederholt unternommen. LEWIS, LIPKIN & MAGEL [3] bestimmten qualitativ das Spektrum des Triplettzustandes von Fluoreszein in Borsäureglas. CRAIG & ROSS [4] untersuchten eine Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen, worunter auch 1,2-Benzanthracen, in organischen Gläsern bei 77° K. Während die photographische Registriermethode und das optische Beleuchtungs- und Meßsystem dieser Autoren keine Auswertung des molaren Extinktionskoeffizienten der Triplett-Triplettbanden erlaubte, gelang MCCLURE [5] eine Bestimmung des Extinktionskoeffizienten in den Bandenmaxima. ZANKER & MIETHKE [6] konnten durch Verwendung eines Spektralphotometers die quantitative Messung des Verlaufs der Triplettabsorption von Acridinorange bei 77° K durchführen. Diese Methode wurde später von DOERR, KERN, THIES & ZANKER [7] zur Bestimmung der Polarisation von T - T -Übergängen ausgebaut. Alle diese Versuche wurden bei tiefen Temperaturen vorgenommen, weil in flüssigen Lösungen bei Raumtemperaturen die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung so gross wird, dass bei den verwendeten Belichtungsintensitäten die erreichte kleine Triplettkonzentration mit den verwendeten Spektralphotometern nicht nachweisbar wäre.

Die letztgenannte Schwierigkeit kann überwunden werden, indem man entweder die Lösung mit einer Blitzentladung kurzfristig, aber sehr intensiv bestrahlt oder indem man die Nachweismethoden für Änderungen der optischen Dichte verfeinert. Den ersten Weg gingen PORTER und Mitarbeiter [8], LINSCHITZ & SARKANEN [9], CLAEISSON & LINDQUIST [10], ZIEGLER & WITT [11] u. a. m. Die Methode birgt den Vorteil, dass der zeitliche Verlauf der Desaktivierung verfolgt werden kann. Da die Zahl der angeregten Molekeln unmittelbar nach der Blitzbelichtung vergleichbar mit der Zahl der noch unangeregten Molekeln ist, wird aber die Aufgabe, aus solchen Versuchen quantitative Angaben über η_T zu gewinnen, so schwierig, dass dies bis heute noch nicht durchgeführt wurde. Hinzu kommt die Komplikation, dass bei den hohen Konzentrationen von angeregten Molekeln weitere, in unserem Schema (Fig. 1) nicht berücksichtigte Desaktivierungsmechanismen wichtig werden können wie z. B. die bimolekulare Triplett-Triplett-Annihilation (s. z. B. [12]).

In Anbetracht dieser Sachlage schien uns die Bestrahlung mit mässigen Intensitäten bei entsprechend verfeinerter Messung der dadurch bedingten kleinen optischen Dichteunterschiede eine für die Bestimmung von Triplett-Triplett-Spektren und von η_T günstigere Beobachtungsmethode. Dies um so mehr, als wir im Zusammenhang

mit elektrooptischen Versuchen [13] Methoden zur Messung sehr kleiner Dichteunterschiede entwickelt haben. Unabhängig von uns haben seither DYSON & SLIFKIN [14] eine ähnliche Anordnung zum Nachweis von kurzlebigen Zwischenprodukten bei photochemischen Reaktionen entwickelt, und HEXTER [15] verwendete eine verwandte Anordnung zur Beobachtung der IR.-Spektren angeregter Molekeln.

2. Apparat. – Das Prinzip der verwendeten Apparatur geht aus Fig. 2 hervor. Das Messlicht durchläuft L_3 -Mo 1- L_4 -Lt- Z - L_5 -Mo 2 und fällt auf M_2 . Bei Lt wird ein Teil abgespalten,

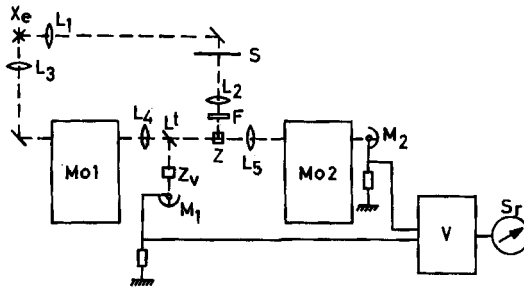


Fig. 2. Die Messapparatur

Xe	Xenonlampe 500 W	F	Lichtfilter
L_1 - L_5	Quarzlinsen	V	Differenzverstärker mit phasempfindlichem Gleichrichter, gesteuert durch Wechselfrequenz, die den Motor von S treibt
Mo 1, Mo 2	Monochromatoren (HILGER D 292)	Sr	Schreiber
M 1, M 2	Photomultiplier (1 P 28)	Z	Messzelle
Lt	Lichtteiler (Quarzplättchen)	Z_v	Vergleichszelle
S	Lichtunterbrecher, angetrieben durch Synchronmotor, Frequenz 75 Hz		

welcher die mit derselben Lösung wie Z gefüllte Vergleichszelle Z_v durchläuft und auf M_1 fällt. Auf diese Weise wird erreicht, dass für alle Wellenlängen die auf M_1 und M_2 fallenden Intensitäten von der gleichen Größenordnung sind und durch Variieren der Betriebsspannungen die Photostrome leicht abgeglichen werden können. Mit Hilfe von Mo 1 wird zugleich zu starke Belichtung der Probe durch das Messlicht vermieden. Mo 2 ist notwendig, um das auf M_2 fallende Fluoreszenzlicht auszuschalten oder möglichst klein zu halten. Die Linsen L_4 und L_5 bilden den Austrittsspalt von Mo 1 in den Eintrittsspalt des auf gleiche Wellenlänge eingestellten Monochromators Mo 2 ab. Im Differenzverstärker V werden die durch Welligkeit und Bogeninstabilität der Lichtquelle bedingten gleichen Signale von M_1 und M_2 komponsiert und nur die durch Dichteänderung und Fluoreszenzlichtanteile bedingten Unterschiede verstärkt und gleichgerichtet.

Das Anregungslicht durchläuft L_1 -S- L_2 -F und fällt senkrecht zum Messlicht in angenähert parallelem Bündel von ca. 1 cm² auf die Messzelle Z. Diese besteht aus einer allseitig klaren 10 × 10 mm Spektrophotometerzelle aus Suprasil, welche über ein Quarz-Pyrexübergangsstück mit einem kleinen Kolben von ungefähr doppeltem Inhalt verbunden ist und über eine Abschmelzstelle an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen werden kann. Die Lösungen werden am Vakuum entgast und abgeschmolzen.

Bei jeder Wellenlänge wurde zunächst nach Unterbrechen des Messlichtes vor Mo 1 der Unterschied der Schreiberausschläge mit und ohne Anregungslicht festgestellt und wenn nötig nachher der mit Messlicht erhaltene Effekt damit korrigiert. Auf diese Weise können allfällige Einflüsse von Fluoreszenzlicht eliminiert werden.

3. Berechnung des Effektes. – In Figur 3 wird der Innenraum der Messzelle auf ein kartesisches Koordinatensystem bezogen. Das monochromatische Messlicht tritt

in der Ebene $x=0$ in die Lösung ein und hat dort eine Intensitätsverteilung $I_m^0(y, z)$. Das Anregungslicht tritt in der Ebene $y=0$ senkrecht in die Lösung ein und weist dort eine räumliche und spektrale Intensitätsverteilung $I_a^0(x, z, \lambda)$ auf. Es erzeugt

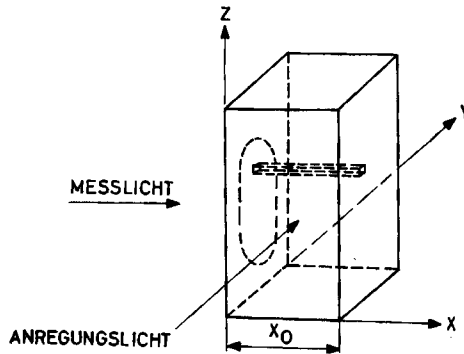


Fig. 3. Wahl des Koordinatensystems

in der Lösung der Konzentration c eine Konzentrationsverteilung $c^*(x, y, z)$ der angeregten Molekeln. Entsprechend ist die Konzentrationsverteilung der Molekeln im Grundzustand $c - c^*(x, y, z)$. Bei der Messwellenlänge betragen die molaren Extinktionskoeffizienten der Molekeln im Grundzustand ϵ_g und der Molekeln im angeregten Zustand ϵ_a . Von dem Bündel $I_m^0(y, z) dy dz$ des Messlichtes, welches auf das Flächenelement $dy dz$ an der Stelle y, z einfällt, verlässt der Anteil

$$I_m(y, z) dy dz = I_m^0(y, z) \exp \left[- \int_0^{x_0} (c - c^*) \epsilon_g dx - \int_0^{x_0} c^* \epsilon_a dx \right] dy dz \quad (4)$$

die Messzelle.

Da die Anregungsintensität so klein gehalten werden soll, dass

$$\int_0^{x_0} c^* \epsilon_g dx \quad \text{und} \quad \int_0^{x_0} c^* \epsilon_a dx$$

klein gegen eins bleiben, liefert die Reihenentwicklung

$$I_m(y, z) dy dz = I_m' \left[1 + 2,3 (\epsilon_g - \epsilon_a) \int c^* dx \right] dy dz, \quad (5)$$

wobei für den nach Abschalten des Anregungslichtes ($c^* = 0$) aus der Zelle austretenden Teil des betrachteten Messlichtbündels $I_m' dy dz$ gesetzt wurde. Die durch das Anregungslicht verursachte Änderung ΔM des aus der Zelle austretenden Messlichtflusses M beträgt somit

$$\left. \begin{aligned} \Delta M &= \int_{yz} I_m' \left[1 + 2,3 (\epsilon_g - \epsilon_a) \int_x c^* dx \right] dy dz - \int_{yz} I_m' dy dz \\ &= 2,3 (\epsilon_g - \epsilon_a) \int_{yz} I_m'(y, z) \int_x c^*(x, y, z) dx dy dz. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Am Arbeitswiderstand des Multipliers erzeugt die Intensitätsänderung ΔM ein Signal ΔV . Die vom Messlicht herrührende Gleichspannung am Arbeitswiderstand

des Multipliers sei V und entspricht dem totalen Messlichtfluss, $I'_m(y, z) dy dz$. Somit wird

$$\frac{\Delta V}{V} = 2,3 (\varepsilon_g - \varepsilon_a) \frac{\int_{yz} I'_m(y, z) \int_x c^*(x, y, z) dx dy dz}{\int_{yz} I'_m(y, z) dy dz} \quad (7)$$

Der Zusammenhang von c^* mit η_T ergibt sich wie folgt:

Die Intensität des Anregungslichtes $I_a^0(x, z, \lambda)$ beim Eintritt in die Lösung werde in Quanten/cm²s $m\mu$ gemessen. Bezeichnet $\varepsilon_{ex}(\lambda)$ den molaren Extinktionskoeffizienten bei der Wellenlänge des Anregungslichtes, so werden am Ort x, y, z der Zelle in einem Volumenelement dx, dy, dz pro Sekunde

$$2,3 \eta_T \int_{\lambda} I_a^0(x, z, \lambda) 10^{-\varepsilon_{ex} c y} \varepsilon_{ex} c d\lambda dx dy dz$$

Molekeln in den Triplettzustand angeregt. Dabei ist angenommen, dass η_T nicht von der Anregungswellenlänge abhängt. (Da Fluoreszenzausbeute und -spektrum bei Anregung in der Nähe der langwelligsten Absorptionsbande auch nicht stark variieren, dürfte diese Annahme gerechtfertigt sein.) Da voraussetzungsgemäss die Konzentration der Triplett-Molekeln klein bleiben soll, sehen wir vorerst von bimolekularen Vernichtungsmechanismen ab und beschreiben ihre Desaktivierung durch eine Reaktion 1. Ordnung mit Konstante $k = k_P + k_{TG}$. Im stationären Zustand wird daher die molare Konzentration c_{∞}^* , wenn man die LOSCHMIDT'sche Zahl gleich L setzt, zu

$$c_{\infty}^*(x, y, z) = c \frac{\eta_T}{k} \frac{2,3 \cdot 10^3}{L} \int_{\lambda} I_a^0(x, z, \lambda) 10^{-\varepsilon_{ex} c y} \varepsilon_{ex} d\lambda \quad (8)$$

bestimmt.

In unserer Apparatur wird durch den Lichtunterbrecher S das Anregungslicht mit einer Frequenz f so ein- und ausgeschaltet, dass die Probe während der ersten Halbperiode belichtet und während der zweiten Halbperiode verdunkelt ist. Der zeitliche Verlauf von c^* kann dann durch

$$c^* = c_{\infty}^*(x, y, z) \varphi(t) \quad (9)$$

beschrieben werden. $\varphi(t)$ ergibt sich zu

$$\varphi(t) = 1 - \frac{e^{-kt}}{e^{-(k/2f)} + 1} \quad \text{in der ersten Halbperiode und zu} \quad (10)$$

$$\varphi(t) = \frac{e^{-k(t-(1/2f))}}{e^{-(k/2f)} + 1} \quad \text{in der zweiten Halbperiode.} \quad (10')$$

Man muss nun noch wissen, welchen Schreiberausschlag ΔS das in dieser Weise zeitabhängige Eingangssignal ΔV erzeugt. Die Eichung des Verstärkers mit einem sinusförmigen, phasenrichtigen Eichsignal der Frequenz f ergebe als Verhältnis zwischen ΔS und der Amplitude des Eichsignals den Verstärkungsfaktor μ_1 . Für sinusförmige Eingangssignale der Frequenz $2nf$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) verschwindet er, während für Harmonische der Frequenz $(2n - 1)f$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) $\mu_{2n-1} = \mu_1 / (2n - 1)$ gilt wenn der phasenempfindliche Gleichrichter durch das Referenzsignal voll angesteuert ist und die Bandbreite des Verstärkers ausreicht. Bei unseren Signalformen liegt die Amplitude der 3. Harmonischen zwischen $1/9$ und $1/3$ der Amplitude der

ersten Harmonischen, und der Eingang des Verstärkers wurde mit RC-Gliedern so dimensioniert, dass er auf Signale der Frequenz $3f$ höchstens $1/3$ so stark anspricht als auf sinusförmige Signale der Frequenz f . Zudem erleiden die Harmonischen noch eine erhebliche Phasenverschiebung gegenüber dem Steuersignal. Insgesamt beträgt somit der Beitrag der 3. und höheren Harmonischen zum Ausgangssignal höchstens wenige Prozent. Wir vernachlässigen sie daher und setzen

$$\Delta S = 2 \mu_1 f \int_{t=0}^{1/f} \sin(2\pi f t) \Delta V dt. \quad (11)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 7–10 in 11 erhält man schliesslich

$$\frac{\Delta S}{V} = (\varepsilon_g - \varepsilon_a) \mu_1 \gamma \frac{\eta_T}{k} c \frac{2,3^2 \cdot 10^3}{L} \frac{\int_{yz} I'_m(y, z) \int_{x\lambda} I_a^0(x, z, \lambda) \varepsilon_{\text{ex}} 10^{-\varepsilon_{\text{ex}} c y} d\lambda dx dy dz}{\int_{yz} I'_m(y, z) dy dz}, \quad (12)$$

wobei

$$\gamma = 2 f \int_0^{1/f} \sin(2\pi f t) \varphi(t) dt = \frac{2}{\pi} \frac{k^2/4 \pi^2 f^2}{(k^2/4 \pi^2 f^2) + 1} \quad (13)$$

ist und in Funktion von $k/2\pi f$ in Figur 4 aufgetragen wurde. Die Beobachtung der Grösse des Effektes für eine bestimmte Wellenlänge in Funktion der Unterbrecherfrequenz f gestattet daher die Bestimmung der Reaktionskonstanten $k = k_p + k_{TG}$.

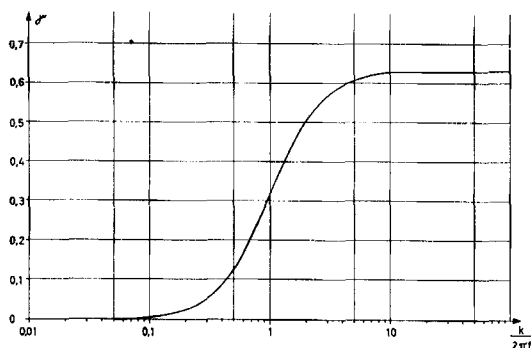


Fig. 4. Abhängigkeit der Grösse γ von $k/2\pi f$

4. Messresultate an 1,2-Benzanthracen und deren Auswertung. – In Figur 5 ist das Absorptionsspektrum zusammen mit den an entgasten Lösungen von 1,2-Benzanthracen in Hexan gemessenen $\Delta S/V$ -Werten dargestellt. Die Werte oberhalb $300 m\mu$ wurden an $1,4 \cdot 10^{-4} M$ Lösungen gewonnen und direkt aufgetragen. Zur Messung unterhalb $300 m\mu$ diente eine $1,4 \cdot 10^{-5} M$ Lösung. Diese Werte wurden zwecks Anschluss an die übrigen entsprechend umgerechnet.

a) *Das Triplet-Triplet-Spektrum.* Schreibt man Gleichung (12) abgekürzt als

$$\Delta S/V = (\varepsilon_g - \varepsilon_a) m, \quad (12')$$

so folgt

$$\varepsilon_a = \varepsilon_g - \frac{1}{m} \frac{\Delta S}{V}. \quad (14)$$

Weil ϵ_a nicht negativ werden kann, ergibt sich aus dem Messpunkt bei $290 \mu\mu$ sofort eine obere Grenze für $1/m$: $1/m \leq 2,35 \cdot 10^4 \text{ l Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Wertet man ϵ_a mit $1/m = 2,35 \cdot 10^4 \text{ l Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ gemäss (14) aus, so zeichnen sich in der entsprechenden ϵ_a -Kurve die Maxima der ϵ_g -Kurve noch deutlich ab. Bei der Wahl $1/m = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ l Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ fallen nur noch einzelne Extrema der in Figur 5 eingetragenen ϵ_a -Kurve mit Maxima der ϵ_g -Kurve zusammen. Wir werden deshalb diesen Wert im folgenden benutzen.

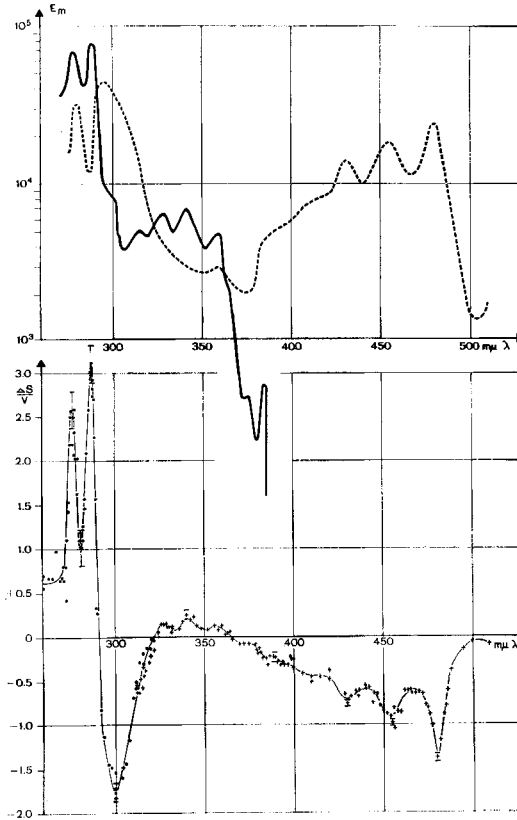


Fig. 5. Messungen an 1,2-Benzanthracen

unten: Messwerte $\Delta S/V$ in Funktion von λ

oben: ausgezogene Kurve: Singulett-Singulett-Spektrum, gestrichelte Kurve: gemäss Gl. 14 mit $1/m = 1,8 \cdot 10^4 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ermitteltes Triplett-Triplett-Spektrum

b) Bestimmung von η_T . Der Vergleich von (12) und (12') liefert

$$m = \frac{2,3^2 \cdot 10^3}{L} c \mu_1 \gamma \frac{\eta_T}{h} \frac{\int_{y,z} I'_m(y, z) \int_{x,\lambda} I_a^0(x, z, \lambda) \epsilon_{\text{ex}} 10^{-\epsilon_{\text{ex}} c y} d\lambda dx dy dz}{\int_{y,z} I'_m(y, z) dy dz} \quad (15)$$

Um aus dem unter a) bestimmten Wert von m das gesuchte η_T ableiten zu können, bedarf es folgender Hilfsmessungen:

α) $I_a^0(x, z, \lambda)$ konnte in dem auf der kurzwelligen Seite durch die Absorptionskante des verwendeten Filters F (SCHOTT-Glas WG5), auf der langwelligen Seite durch die langwelligste Bande von 1,2-Benzanthracen begrenzten Wellenlängenintervall von 300–400 $m\mu$ in guter Näherung $I_a^0(x, z, \lambda) = i_a^0(x, z) Q(\lambda)$ gesetzt werden. D. h. die räumliche Verteilung ist für alle Wellenlängen die gleiche. Den Verlauf $Q(\lambda)$ ermittelten wir durch Umrechnen der bekannten spektralen Energieverteilung [16] in die Zahl von Quanten pro Wellenlängenintervall und korrigierten mit der gemessenen Durchlässigkeitskurve des Filters. Die absolute Grösse erhielten wir durch Messung der totalen, durch eine Filterkombination mit bekannter Durchlässigkeit (SCHOTT-Gläser UG11 + WG3) durchtretende Zahl der Quanten mit dem Ferrioxalat-Aktinometer [17]. Die räumliche Verteilung $i_a^0(x, z)$ wurde gemessen, indem mit Hilfe einer in den Messzellenhalter einsteckbaren Blende nacheinander Felder von 1 mm^2 Fläche ausgeblendet wurden und der Photostrom einer dahinter angebrachten Sperrschichtphotozelle in Funktion des Blendenortes festgestellt wurde.

β) $I_m'(y, z)$ konnte in ähnlicher Weise aus den Photoströmen von M_2 , welche bei verschiedener Lage einer 1- mm^2 -Blende im Meßsstrahl beobachtet wurden, erhalten werden. Im Bereich 300–400 $m\mu$ war die Messlichtverteilung praktisch von der Wellenlänge unabhängig.

γ) Die Zerfallskonstante k des Triplettzustandes konnten wir nicht wie in Abschnitt 3 beschrieben durch Variation der Frequenz des Lichtunterbrechers bestimmen, weil dieser in unserer gegenwärtigen Apparatur mit fester Frequenz (75 Hz) läuft. Wir verwendeten deshalb eine kleine Flash-Photolyse-Apparatur. An vollkommen gleich wie unsere Messlösungen behandelten Proben beobachteten wir reproduzierbar eine Zerfallskonstante $k = (0,9 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und konnten keine Anzeichen einer bimolekularen Desaktivierung entdecken. Mit diesem Wert von k wird bei $f = 75 \text{ s}^{-1}$ gemäss Figur 4 γ praktisch gleich $2/\pi$.

δ) Der Verstärkungsgrad μ_1 wurde mit einem im Verstärker V erzeugten sinusförmigen Eichsignal zu 2500 ± 50 bestimmt.

ϵ) Wenn bei der Desaktivierung bimolekulare Vorgänge zwischen angeregten Molekeln keine Rolle spielen, so wird der Effekt proportional zur Intensität des Anregungslichtes, während bei bimolekularer Desaktivierung der Effekt im wesentlichen proportional der Quadratwurzel der Anregungsintensität läuft. Zur Entscheidung der Frage, ob wirklich unimolekulare Desaktivierung vorliege und damit die in Abschnitt 3 entwickelte Theorie gültig sei, haben wir das Anregungslicht durch ein vor L_1 angebrachtes, fein gelochtes Blech mit 38% Durchlässigkeit abgeschwächt. Innerhalb der Messfehler von $\pm 4\%$ sank der beobachtete Effekt auch auf diesen Bruchteil, während er bei bimolekularer Desaktivierung nur auf ca. 61% abgefallen wäre. Dies war auch nach Untersuchungen von AZUMI & MCGLYNN [18] zu erwarten, welche bei 0,1 M Lösungen von 1,2-Benzanthracen keine verzögerte Fluoreszenz nachweisen konnten. Formel 15 ist daher gültig.

Summiert man mit den so gefundenen Grössen $I_a^0(x, z, \lambda)$, $I_m'(y, z)$ und $\epsilon_{\text{ex}}(\lambda)$ die Integrale in 15 numerisch auf, so erhält man für den Quotienten der Integrale $4,7 \cdot 10^{20} \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Mit $1/m = 1,8 \cdot 10^4 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $k = 0,9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, $\mu_1 = 2500$, $\gamma = 2/\pi$ und $c = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ folgt aus (15) schliesslich $\eta_T = 0,55$. Die hauptsächlichen Fehler rühren von den Unsicherheiten in $1/m$ und k sowie von Schwankungen in

der Intensität des Xenonbogens her. Die Unsicherheit von η_T dürfte deshalb ungefähr $\pm 0,1$ betragen.

5. Diskussion. – Der langwellige Teil des von uns gefundenen Triplett-Triplett-Spektrums ist dem von CRAIG & ROSS [4] gemessenen sehr ähnlich. Das von uns bei Zimmertemperatur in Hexan bei $480\text{ m}\mu$ gefundene Maximum entspricht offensichtlich dem von CRAIG & ROSS in Isopentan-Methylcyclohexan bei $487\text{ m}\mu$ und in EPA²⁾ bei $489\text{ m}\mu$ festgestellten Übergang. Es bleibt zu untersuchen, ob die Differenz der Wellenlängen auf die stark verschiedene Temperatur der Probe zurückzuführen ist. Unsere Methode erlaubte die Messung des Triplett-Spektrums bis in das Gebiet der Singulett-Absorption hinein und deckte zwei kurzwellige, weder von CRAIG & ROSS noch von McCURE [5] festgestellte zusätzliche starke Absorptionsmaxima bei $295\text{ m}\mu$ und $280\text{ m}\mu$ auf. Auf der langwelligen Seite scheint das Spektrum noch mit kleinerer Extinktion weiter zu gehen. Dies folgt übereinstimmend aus den Beobachtungen von CRAIG & ROSS [4] und unseren Messungen. Abschätzungen von KEARNS [19] führen zur Vermutung, dass weitere Banden im nahen Infrarot zu erwarten sind, welche aber bei den bisherigen Untersuchungen experimentell nicht zugänglich waren. Wir beabsichtigen, durch Verwendung rotempfindlicher Multiplier unsere Messungen in jenes Gebiet auszudehnen.

Der gefundene Wert $\eta_T = 0,55 \pm 0,1$ ist im Vergleich mit Messungen der Fluoreszenzquantenausbeute interessant. EIGENMANN³⁾ bestimmte diese an einer von uns zu Messungen benützten und einigen weiteren Proben anderer Konzentration zu $\eta_F = 0,20 \pm 0,01$. Dies bedeutet, dass der tiefste Singulett-Zustand von 1,2-Benzanthracen in Lösung in Hexan bei Raumtemperaturen zu 20% durch Emission von Fluoreszenzquanten, zu ca. 25% durch direkten strahlungslosen Übergang in den Grundzustand und zu ca. 55% durch Übergang in den Triplettzustand deaktiviert wird.

Es ist geplant, die entsprechenden Verhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur und von den Eigenschaften des Lösungsmittels für eine Reihe von Molekeln zu untersuchen.

Unlängst haben SILVER & ZAHLAN [20] gezeigt, wie man aus der Abhängigkeit der Intensität der verzögerten Fluoreszenz von der Intensität eines anregenden Laser-Blitzes k_T im Falle $k_T \ll k_F$ ebenfalls bestimmen kann. Diese Methode ist jedoch an das Auftreten verzögerter Fluoreszenz gebunden und somit nicht allgemein anwendbar.

Bei der Durchführung der Messungen und dem Bau der Apparatur beteiligten sich die Herren W. HÜGIN, J. FISCHER, E. LÄNGIN (CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel) und O. VARMA, Leiden. Wir möchten allen diesen Helfern, ohne deren Mitwirkung die Arbeit kaum zustande gekommen wäre, unseren besten Dank aussprechen.

SUMMARY

Small changes in optical density due to chopped cross illumination are measured as a function of wavelength. The theory of this effect shows that from such measurements it is possible to find not only the spectrum of molecules in the lowest triplet

²⁾ Mischung aus Äthanol, Isopentan und Diäthyläther im Verhältnis 2:5:5 bei 77° K.

³⁾ Wir danken Herrn Dr. EIGENMANN, CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, bestens für die Durchführung der Messung der Fluoreszenzquantenausbeute.

state, but also the quantum yield of triplet generation. Measurements were made with outgassed solutions of 1,2-benzanthracene in hexane at room temperature. The triplet-triplet spectrum has been determined in the range from 270 to 510 m μ (see fig. 5) and the quantum yield for triplet generation was found to be $\eta_T = 0.55 \pm 0.10$.

CIBA AKTIENGESSELLSCHAFT, Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. FOERSTER, «Fluoreszenz organischer Verbindungen», Göttingen 1951.
- [2] M. KASHA, Radiation Research, Suppl. 2, 243 (1960).
- [3] G. N. LEWIS, D. LIPKIN & T. MAGEL, J. Amer. chem. Soc. 63, 3005 (1941).
- [4] D. P. CRAIG & I. G. ROSS, J. chem. Soc. 1954, 1589.
- [5] D. M. McCLURE, J. chem. Physics 19, 670 (1957).
- [6] V. ZANKER & E. MIETHKE, Z. physik. Chem. NF 12, 13 (1957); Z. Natforsch. 12a, 385 (1957).
- [7] F. DOERR, J. KERN, J. THIES & V. ZANKER, Z. Natforsch. 17a, 93 (1962).
- [8] G. PORTER & M. WINDSOR, Disc. Faraday Soc. 17, 178 (1954); G. PORTER & M. R. WRIGHT, *ibid.* 27, 18 (1957); G. PORTER & F. WILKINSON, Proc. Roy. Soc. A 264, 1 (1961); J. W. HILPERN, G. PORTER & L. J. STIEF, *ibid.* A 277, 437 (1964), und weitere Arbeiten.
- [9] H. LINSCHITZ & K. SARKANEN, J. Amer. chem. Soc. 80, 4826 (1958).
- [10] S. CLAESSON & L. LINDQUIST, Arkiv för Kemi 11, 535 (1957); S. CLAESSON, Svensk Naturvetenskap 13, 252 (1960).
- [11] G. ZIEGLER & H. T. WITT, Z. physik. Chem. NF 28, 273, 286 (1961).
- [12] J. L. HALL, D. A. JENNINGS, R. M. McCLINTOCK, Phys. Rev. Letters 11, 364 (1963); J. JORTNER, SANG-IL CHOI, J. L. KATZ & S. A. RICE, *ibid.* 11, 323 (1963).
- [13] H. LABHART, Chimia 15, 20 (1961); Tetrahedron 19, Suppl. 2, 223 (1963).
- [14] D. J. DYSON & M. A. SLIFKIN, J. sci. Instr. 40, 599 (1963).
- [15] R. M. HEXTER, J. opt. Soc. America 53, 703 (1963).
- [16] H. G. FRÜHLING, W. MÜNCH & M. RICHTER, International Commission on Illumination, 13th Session, Zürich 1955.
- [17] C. G. HATCHARD & C. A. PARKER, Proc. Roy. Soc. A 235, 518 (1956).
- [18] T. AZUMI & S. P. McGLYNN, J. chem. Physics 38, 2773 (1963).
- [19] D. R. KEARNS, J. chem. Physics 36, 1608 (1962).
- [20] M. SILVER & A. G. ZAHLAN, J. chem. Physics 40, 1458 (1964).

253. Cycloenantiomerie und Cyclodiastereomerie

1. Mitteilung

von V. Prelog und H. Gerlach

(15. X. 64)

Cyclische, tatsächlich oder statistisch planare Anordnungen einer gleichen Anzahl n von enantiomeren Chiralitätszentren besitzen je nach der Gesamtzahl der Chiralitätszentren ($2n$) und ihrer Anordnung verschiedene Gesamtsymmetrie und können chiral oder achiral sein.

Um eine cyclische Anordnung zu erhalten, kann man die Chiralitätszentren (von welchen wir annehmen wollen, dass sie asymmetrisch sind) an einem Ring anbringen. Im einfachsten Fall kann man annehmen, die Konstitution des Ringes sei eine solche, dass die beiden Richtungen entlang des Ringes gleichwertig sind. Verbindungen mit einem solchen «nichtgerichteten» Ring vom Typus A kann man mit dem allgemeinen