

## 199. Untersuchung reversibler Photoprozesse durch Blitzlichtphotolyse II. Triplett-Triplett-Annihilation von Anthracen<sup>1)</sup>

von U. Wild und Hs. H. Günthard

(23. IX. 65)

**1. Einleitung.** – PARKER & HATCHARD [2] wiesen 1962 beim Studium von Lumineszenzerscheinungen eine verzögerte Fluoreszenz bei verdünnten Anthracen- und Phenanthren-Lösungen nach. Mit dem nachstehend dargestellten kinetischen Schema I (Fig. 1) konnten sie dieses Phänomen auf natürliche Art erklären. Eine Kollision zwischen zwei Triplett-Zuständen führt zu einem elektronisch angeregten und einem nicht angeregten Singlett-Zustand. Die angeregten Singlett-Zustände zerfallen sehr schnell unter Emission des normalen Fluoreszenzspektrums; die Intensität dieser ersten Art von verzögerter Fluoreszenz (P-Typ) wird unter anderem durch die Frequenz der bimolekularen Triplett-Triplett-Kollisionen (Triplett-Triplett-Annihilation) bestimmt. Sie hängt also von der Konzentration des Triplett-Zustandes und der Viskosität des Lösungsmittels ab.

Die Temperaturabhängigkeit des Triplett-Zerfalls (I-7,8) war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Aus genaueren Messungen der Triplett-Zerfallskinetik schlossen PORTER & WRIGHT [3], dass der Zerfall häufig einer gemischten Kinetik erster und zweiter Ordnung gehorcht. Eingehende Untersuchungen von LIVINGSTON *et al.* [4] [5] erwiesen, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erster Ordnung ihrerseits zusammengesetzt ist aus einem Zerfallsprozess erster Ordnung und bimolekularen Quenchprozessen pseudo-erster Ordnung. Letztere Prozesse hängen stark vom Vorhandensein unspezifizierter Verunreinigungen ab. Der Prozess zweiter Ordnung (Triplett-Triplett-Annihilation) ist diffusionskontrolliert, wobei seine Aktivierungsenergie meistens mit derjenigen der Viskosität übereinstimmt. HEPPELL [6] konnte zeigen, dass die mikroskopische Viskosität des Lösungsmittels entscheidend ist.

Eine zweite Art verzögerter Fluoreszenz (E-Typ) wäre auch durch thermische Bevölkering des angeregten Singlett-Zustandes aus dem Triplett-Zustand denkbar (JABLONSKI-Schema). Durch Messung des Intensitätsverhältnisses von verzögerter und normaler Fluoreszenz und durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Intensität der verzögerten Fluoreszenz konnte PARKER [7] zeigen, dass diese Art zum Beispiel bei Eosin auftritt. Infolge des grossen Energieunterschiedes von Triplett-Zustand und angeregtem Singlett-Zustand spielt dieser Prozess bei Anthracen keine Rolle.

Nach dem von PARKER postulierten kinetischen Schema ist zu erwarten, dass in erster Näherung die Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz halb so gross wie die Lebensdauer des Triplett-Zustandes sein soll. Da die Reinheit der Substanzen und die Art der Entgasung einen grossen Einfluss auf die Lebensdauer des Triplett-Zustandes ausüben, ist ein Vergleich der in verschiedenen Laboratorien gemessenen Zerfallszeiten von Triplett-Zuständen und verzögerter Fluoreszenz nicht ohne weiteres zulässig. Wie schon PARKER vorgeschlagen hat, ist eine Messung der beiden Lebens-

<sup>1)</sup> Erste Mitteilung siehe [1].

zeiten an der gleichen Lösung unter identischen Bedingungen erforderlich. Für Pyren in Paraffinöl haben STEVENS & WALKER [8] die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der Phosphoreszenz und der verzögerten Fluoreszenz gemessen und den erwarteten Zusammenhang bestätigt. Da Anthracenlösungen eine sehr kleine Phosphoreszenzquantenausbeute aufweisen, ist es in diesem Fall leichter, die Konzentration des Triplett-Zustandes durch eine Triplett-Triplett-Absorptionsmessung zu bestimmen.

In dieser Arbeit diskutieren wir zunächst Lösungen der Bewegungsgleichungen des kinetischen Schemas von PARKER. Dann berichten wir über die Auswertmethoden der Messdaten durch Rechenprogramme. Auf diese Weise können kleine Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung in einer Kinetik vorwiegend erster Ordnung noch genau bestimmt werden. Die Kinetik der durch Blitzlicht angeregten verzögerten Fluoreszenz und des Triplett-Zerfalls wurde mittels kinetischer Spektrophotometrie untersucht. Es wird gezeigt, dass auch unter nicht stationären Anregungsbedingungen das PARKER'sche Schema die Erscheinung der verzögerten Fluoreszenz richtig beschreibt.

## 2. Kinetisches Schema I

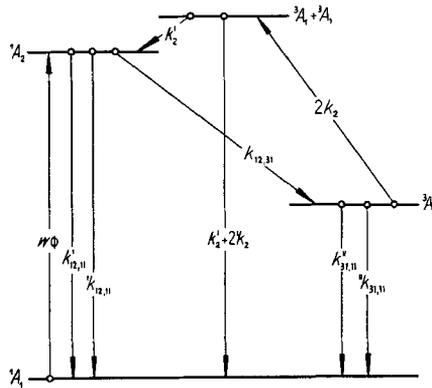


Fig. 1. Kinetisches Schema I

(I-1)	${}^1A_1 + h\nu \rightarrow {}^1A_2$	$w\Phi[{}^1A_1]$	Anregung
(I-2)	${}^1A_2 \rightarrow {}^1A_1 + h\nu'$	$k'_{12,11}[{}^1A_2]$	Fluoreszenz
(I-3)	${}^1A_2 \rightarrow {}^1A_1$	$'k_{12,11}[{}^1A_2]$	Singlett-Singlett-Relaxation
(I-4)	${}^1A_2 \rightarrow {}^3A_1$	$k_{12,31}[{}^1A_2]$	Singlett-Triplett-Relaxation
(I-5)	${}^3A_1 + {}^3A_1 \rightarrow {}^1A_1 + {}^1A_2$	$k_2[{}^3A_1]^2$	Triplett-Triplett-Annihilation
(I-6)	${}^3A_1 + {}^3A_1 \rightarrow {}^1A_1 + {}^1A_1$	$'k_2[{}^3A_1]^2$	
(I-7)	${}^3A_1 \rightarrow {}^1A_1 + h\nu''$	$k''_{31,11}[{}^3A_1]$	Phosphoreszenz
(I-8)	${}^3A_1 \rightarrow {}^1A_1$	$''k_{31,11}[{}^3A_1]$	Triplett-Singlett-Relaxation
(I-9)	${}^3A_1 \rightarrow {}^1A_2$	$k'_{31,12}[{}^3A_1]$	thermische Aktivierung

Bei grossem Energieunterschied zwischen den Zuständen  $^3A_1$  und  $^1A_2$  darf Prozess (I-9) vernachlässigt werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten, welche die strahlungslose Desaktivierung des Singlett- bzw. des Triplett-Zustandes beschreiben, sind Summen aus einer wahren strahlungslosen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung und Reaktionskonstanten pseudo-erster Ordnung, welche Quenchprozesse beschreiben:

$$'k_{12,11} = 'k_{12,11}^0 + \sum 'k_{12,11}^{Q_i} \quad (1)$$

$$''k_{31,11} = ''k_{31,11}^0 + \sum ''k_{31,11}^{Q_i} \quad (2)$$

Die Quencherkonzentration soll sich zeitlich nicht ändern. Ein Quenchen des Triplett-Zustandes durch den Singlett-Grundzustand wird vernachlässigt; alle bisherigen Untersuchungen an Anthracen rechtfertigen diese Annahme, insbesondere haben LINSCHITZ *et al.* [9] gezeigt, dass  $''k_{31,11}^{[\text{Singlett-Zustand}]}$  kleiner ist als  $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Mit den Abkürzungen

$$k_{12,11} = k'_{12,11} + 'k_{12,11} \quad (3-1)$$

$$k_{31,11} = ''k_{31,11} + k''_{31,11} \quad (3-2)$$

$$k_{12} = k_{12,11} + k_{12,31} \quad (3-3)$$

$$k_2 = k'_2 + 'k_2 \quad (3-4)$$

$$k_{2e} = 2k_2 \cdot k_{12,31}/k_{12} \quad (3-5)$$

haben die Bewegungsgleichungen des Systems I die Gestalt:

$$[\dot{^1A}_1] = -w\Phi[^1A_1] + k_{12,11}[^1A_2] + (k'_2 + 2'k_2)[^3A_1]^2 + k_{31,11}[^3A_1] \quad (4-1)$$

$$[\dot{^1A}_2] = w\Phi[^1A_1] - (k_{12,11} + k_{12,31})[^1A_2] + k'_2[^3A_1]^2 \quad (4-2)$$

$$[\dot{^3A}_1] = k_{12,31}[^1A_2] - 2k_2[^3A_1]^2 - k_{31,11}[^3A_1]. \quad (4-3)$$

Diese Gleichungen führen unter den im Anhang erläuterten Näherungen zu folgenden Lösungen:

$$[^3A_1(t)] = [^3A_{10}]k_{31,11}/\{(k_{31,11} + k_{2e}[^3A_{10}])e^{k_{31,11}t} - k_{2e}[^3A_{10}]\} \quad (5-1)$$

$$[^1A_2(t)] = [^3A_1(t)]^2 k'_2/k_{12} \quad (5-2)$$

$$[^1A_1(t)] = [^1A_{10}] - [^1A_2(t)] - [^3A_1(t)]. \quad (5-3)$$

Die Triplett-Konzentration als Funktion der Zeit enthält drei wesentliche Parameter, nämlich  $[^3A_{10}]$ ,  $k_{31,11}$  und  $k_{2e}$ .

In suprarenen niederviskosen Lösungsmitteln sollte bei hoher Triplett-Anregung und Wahl einer Verbindung mit langer Triplett-Lebensdauer die Konstante  $k_{31,11}$  klein sein gegenüber dem Produkt  $k_{2e} \cdot [^3A_{10}]$ , und die Zerfallsreaktion könnte so bis zu Zeiten, welche in der Grössenordnung der Triplett-Lebensdauer liegen, durch eine Reaktion zweiter Ordnung beschrieben werden:

$$[^3A_1(t)] = [^3A_{10}]/\{1 + k_{2e}[^3A_{10}]t\} \quad (6-1)$$

$$[^1A_2(t)] = [^3A_1(t)]^2 k'_2/k_{12} \quad (6-2)$$

$$[^1A_1(t)] = [^1A_{10}] - [^1A_2(t)] - [^3A_1(t)]. \quad (6-3)$$

In hochviskosen Lösungen oder bei kleiner Anfangstriplett-Konzentration darf  $k_{2e} \cdot [^3A_{10}]$  gegenüber  $k_{31,11}$  vernachlässigt werden. Wir erhalten aus den Gleichungen (5-1, 2, 3):

$$[^3A_1(t)] = [^3A_{10}]e^{-k_{31,11}t} \quad (7-1)$$

$$[^1A_2(t)] = [^3A_1(t)]^2 k'_2 / k_{12} \quad (7-2)$$

$$[^1A_1(t)] = [^1A_{10}] - [^1A_2(t)] - [^3A_1(t)]. \quad (7-3)$$

Dieser Spezialfall ist von PARKER [2] zur Interpretation der Kinetik der verzögerten Fluoreszenz benützt worden.

**3. Auswertungsmethoden.** – 31. *Allgemeines.* Die Messung der absorbierten, bzw. emittierten Lichtintensität  $L(l, t)$  wird auf die Messung des Kurzschlußstromes  $I(t)$  des Elektronenvervielfachers zurückgeführt. Aus dieser unmittelbaren Messgrösse wird bei Absorptionmessungen (siehe 32.) die Grösse Transmission  $T(t)$  abgeleitet.

$$T(t) = 10^{-\Delta D(t)} = \frac{I(t)}{I(0)} = \frac{L(l, t)}{L(l, \infty)} \quad \text{Absorptionmessung,} \quad (8)$$

$$I(t) = H^2(t) \propto L(l, t) \quad \text{Emissionsmessung.} \quad (9)$$

Die Grössen  $\Delta D(t)$  und  $H(t)$  sind, wie später gezeigt wird (Gleichungen 12', 16'), proportional zur Konzentration des Triplett-Zustandes, wobei der Proportionalitätsfaktor zunächst unbekannt ist.

In der Auswertung der kinetischen Daten wurde untersucht, welches der drei in Tab. I definierten empirischen Zerfallsgesetze die Messdaten am besten beschreibt.

Tabelle I. *Empirische Zerfallsgesetze*

	Anfangsbedingungen	Gesetz erster Ordnung (10-1)
Triplett-Konzentration	$[^3A_1(0)] = [^3A_{10}]$	$-\frac{d[^3A_1]}{dt} = \bar{k}_1 \cdot [^3A_1]$
Triplett-Triplett-Absorption	$\Delta D(0) = \Delta D_0$	$-\frac{d(\Delta D)}{dt} = \bar{k}_1 \cdot (\Delta D)$
Verzögerte Fluoreszenz	$H(0) = H_0$	$-\frac{dH}{dt} = \bar{k}_1 \cdot H$
	Gesetz zweiter Ordnung (10-2)	Gesetz gemischter erster und zweiter Ordnung (10-3)
Triplett-Konzentration	$-\frac{d[^3A_1]}{dt} = \bar{k}_2 \cdot [^3A_1]^2$	$-\frac{d[^3A_1]}{dt} = \bar{k}_1 \cdot [^3A_1] + \bar{k}_2 \cdot [^3A_1]^2$
Triplett-Triplett-Absorption	$-\frac{d(\Delta D)}{dt} = \bar{k}_2 \cdot (\Delta D)^2$	$-\frac{d(\Delta D)}{dt} = \bar{k}_1 \cdot (\Delta D) + \bar{k}_2 \cdot (\Delta D)^2$
Verzögerte Fluoreszenz	$-\frac{dH}{dt} = \bar{k}_2 \cdot H^2$	$-\frac{dH}{dt} = \bar{k}_1 \cdot H + \bar{k}_2 \cdot H^2$

Zwischen den Konstanten von (10) besteht folgender Zusammenhang (siehe 32., 33.):

$$\bar{\bar{k}}_1 = \bar{k}_1 = \bar{\bar{k}}_1, \tag{11-1}$$

$$\bar{\bar{k}}_2 \cdot [{}^3A_{10}] = \bar{k}_2 \cdot \Delta D_0 = \bar{\bar{k}}_2 \cdot H_0. \tag{11-2}$$

Die Differentialgleichungen (10-1, 2, 3) haben wohlbekannte Lösungen, mittels welcher das zeitliche Verhalten der Transmission  $T(t)$  oder der Emissionsintensität  $I(t)$  in analytischer Form als Funktion der entsprechenden Konstanten dargestellt werden kann.

$$T(t) = T(\Delta D_0, \bar{k}_1, \bar{k}_2, t); \quad I(t) = I(H_0, \bar{k}_1, \bar{k}_2, t).$$

Die Parameter  $\Delta D_0, \bar{k}_1, \bar{k}_2$  wurden durch ein ALGOL-Rechenprogramm so bestimmt, dass die Messpunkte durch die berechnete Kurve  $T(t)$  mit kleinster quadratischer Abweichung angenähert werden. Verfahren dieser Art sind bei ZURMÜHL [10] näher beschrieben. Ein Iterationsprozess verbessert die Parameterwerte schrittweise. Auch mit groben nullten Näherungen werden innerhalb von 10 Iterationsschritten die Parameter auf 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> genau bestimmt. Das Ausführen einer solchen Ausgleichsrechnung mit 50 Messwertpaaren auf dem CDC-1604 Computer des Rechenzentrums ETH dauert ungefähr 20 Sekunden. Ein ähnliches Rechenprogramm wurde auch zur Bestimmung der Parameter  $H_0, \bar{\bar{k}}_1, \bar{\bar{k}}_2$  aus den Emissionskurven geschrieben.

32. *Triplet-Triplett-Absorption*. Die optische Dichte der Messlösung bei der Frequenz  $\tilde{\nu}$  ergibt sich zu:

$$D(t, \tilde{\nu}) = l\{\varepsilon({}^1A_1, \tilde{\nu}) \cdot [{}^1A_1(t)] + \varepsilon({}^1A_2, \tilde{\nu}) \cdot [{}^1A_2(t)] + \varepsilon({}^3A_1, \tilde{\nu}) \cdot [{}^3A_1(t)] + \varepsilon(L, \tilde{\nu}) \cdot [L]\}. \tag{12}$$

Die kinetischen Gleichungen zeigen, dass die Konzentration des angeregten Singlett-Zustandes zu allen Zeiten klein ist gegenüber der Konzentration des Triplet-Zustandes. Da auch die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon({}^1A_2, \tilde{\nu})$  und  $\varepsilon({}^3A_1, \tilde{\nu})$  von gleicher Grössenordnung sind, ist eine Vernachlässigung des mittleren Terms gerechtfertigt. Für die Zeitabhängigkeit der Änderung der optischen Dichte erhält man nun:

$$\Delta D(t) = D(t) - D(\infty) = l \cdot \{\varepsilon({}^3A_1) - \varepsilon({}^1A_1)\} \cdot [{}^3A_1(t)]. \tag{12'}$$

Die Änderung der optischen Dichte  $\Delta D$  ist somit proportional zur Konzentration des Triplet-Zustandes.

Als mittlere Messgrösse tritt der Quotient der Transmissionen  $T'(t)$  und  $T'(\infty)$  auf. Dieser Quotient wird im folgenden kurz selbst als Transmission  $T(t)$  bezeichnet. Die Leistung der Mess-

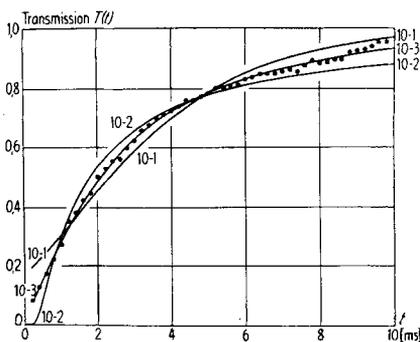


Fig. 2. Approximation der Messpunkte durch verschiedene Transmissionskurven

Strahlung  $L(x, t)$  wird am Eintritt in die Messzelle zeitlich konstant gewählt. Es gilt also  $L(0, t) = L(0, \infty) = L_\infty$  und nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz:

$$T(t) = \frac{T'(t)}{T'(\infty)} = \frac{L(1, t)/L_\infty}{L(1, \infty)/L_\infty} = \frac{10^{-D(t)}}{10^{-D(\infty)}} = 10^{-AD(t)}. \quad (13)$$

Die Analyse einer kinetischen Transmissionskurve, welche an einer Anthracen-Glycerinlösung ( $90^\circ$ ,  $\bar{\nu} = 23520 \text{ cm}^{-1}$ ) aufgenommen wurde, sei als Beispiel aufgeführt.

Fig. 2 zeigt deutlich, wie die Messpunkte durch eine gemischte Reaktionskinetik erster und zweiter Ordnung (10-3) weit besser angenähert werden als durch eine Reaktion rein erster Ordnung (10-1) oder rein zweiter Ordnung (10-2). In diesen Fällen führt die Ausgleichsrechnung zu den in Tabelle II zusammengestellten Werten der Konstanten  $AD_0$ ,  $\bar{k}_1$ ,  $\bar{k}_2$  und deren Streuungen  $S(AD_0)$ ,  $S(\bar{k}_1)$ ,  $S(\bar{k}_2)$ , sowie dem mittleren Fehler der Einzelmessung MFE.

Tabelle II.  $AD_0$ ,  $\bar{k}_1$ ,  $\bar{k}_2$  nebst Streuungswerten  $S$  und mittlerer Fehler der Einzelmessung MFE

Reaktionskinetik	10-1	10-2	10-3
$AD_0$	0,77	16,5	1,47
$S(AD_0)$	0,03	30,4	0,07
$\bar{k}_1$ [s <sup>-1</sup> ]	402		195
$S(\bar{k}_1)$ [s <sup>-1</sup> ]	14		9
$\bar{k}_2$ [s <sup>-1</sup> ]		1826	921
$S(\bar{k}_2)$ [s <sup>-1</sup> ]		72	39
MFE	0,040	0,038	0,011

33. *Verzögerte Fluoreszenz.* Wie sich aus dem kinetischen Schema ergibt, beträgt die Anzahl Fluoreszenzquanten, welche pro Volumeneinheit und Zeiteinheit emittiert werden:

$$Q(t) = k'_{12,11} \cdot [{}^1A_2(t)]. \quad (14)$$

Eine wesentliche Schwächung der Fluoreszenz erfolgt durch triviale Absorption von Fluoreszenzquanten in der Lösung. Auf den Elektronenvervielfacher fällt folgender Photonenstrom  $\bar{Q}(t)$ :

$$\bar{Q}(t) = Q(t) \int_{\text{Zelle}} d\tau \int_{\text{Elektronenvervielfacher}} \frac{d\Omega}{4\pi} 10^{-\{\epsilon({}^1A_1) \cdot [{}^1A_1(t)] + \epsilon({}^3A_1) \cdot [{}^3A_1(t)] + \epsilon(L) \cdot [L]\}} \cdot l(\tau, \Omega). \quad (15)$$

Feinere Effekte, wie Wiederanregung durch Absorption emittierter Quanten, inhomogene Konzentrationsverteilung, nichtisotrope Strahlungsemission und andere mehr, wurden nicht berücksichtigt.

Eine Berechnung des Integrals (15) ist praktisch undurchführbar. Die Annahme  ${}^1A_1(t) + {}^3A_1(t) = {}^1A_{10}$  führt zum Auftreten eines isobestischen Punktes. In diesem Punkt reduziert sich das Integral (15) aber auf eine von der Zeit unabhängige rein geometrische Grösse  $\alpha$ .

$$\alpha = \int_{\text{Zelle}} d\tau \int_{\text{Elektronenvervielfacher}} \frac{d\Omega}{4\pi} 10^{-\{\epsilon_{\text{isobest.}} \cdot [{}^3A_{10}] + \epsilon(L) \cdot [L]\}} \cdot l(\tau, \Omega) \quad (15')$$

Der Elektronenvervielfacher (Quantenempfindlichkeit  $S(\tilde{\nu})$  in amp · s/quant liefert als eigentliche Messgrösse den Kurzschlußstrom  $I(t)$ :

$$I(t) = S(\tilde{\nu}) \cdot \bar{Q}(t) = S(\tilde{\nu}) \cdot \alpha \cdot k'_{12,11} \cdot [^1A_2(t)], \tag{16}$$

oder nach (5-2, 6-2, 7-2):

$$I(t) = \alpha \cdot S(\tilde{\nu}) \cdot \frac{k'_{12,11}}{k_{12}} \cdot k'_2 [^3A_1(t)]^2 = \beta \cdot k'_2 [^3A_1(t)]^2 = H^2(t). \tag{16'}$$

Gemäss (16') ist im isobestischen Punkt die Intensität der verzögerten Fluoreszenz proportional zum Quadrat der Triplett-Konzentration.

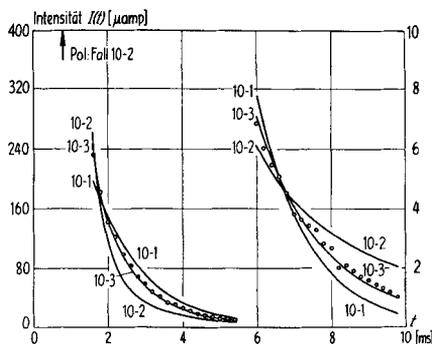


Fig. 3. Approximation der Messpunkte durch verschiedene Emissionskurven

Als Beispiel der Analyse einer Emissionskurve erwähnen wir eine Messung der verzögerten Fluoreszenz von Anthracen in Glycerin bei 90° im isobestischen Punkt ( $\tilde{\nu} = 26100 \text{ cm}^{-1}$ ). In Fig. 3 sind zusammen mit den Messpunkten die mit Hilfe der Ausgleichsrechnung berechneten Zerfallskurven rein erster (10-1), rein zweiter (10-2) und gemischter erster und zweiter Ordnung (10-3) dargestellt. Fig. 3 und Tabelle III zeigen die signifikant verbesserte Approximation bei gemischter Kinetik. Bei Auswertung nach (10-2) werden die Messpunkte am besten durch eine Emissionskurve mit einem Pol bei 0,8 ms beschrieben. Die Extrapolation auf den Anfangswert  $H_0$  führt hier offensichtlich zu einer physikalisch unrealistischen Situation.

Tabelle III. Ausgeglichene Grössen der in Fig. 3 dargestellten Emissionskurven

Reaktionskinetik		10-1	10-2	10-3
$H_0$	$[10^{-5} \text{ amp}]^{1/2}$	7,98	-4,99	46,88
$S(H_0)$	$[10^{-5} \text{ amp}]^{1/2}$	0,20	0,34	10,67
$k_1$	$[s^{-1}]$	367		309
$S(k_1)$	$[s^{-1}]$	6		6
$k_2$	$[10^{-5} \text{ amp} \cdot s^2]^{-1/2}$		247	93
$S(k_2)$	$[10^{-5} \text{ amp} \cdot s^2]^{-1/2}$		7	4
MFE		1,26	1,73	0,30

Bei den Emissionsexperimenten wurde zur Verbesserung der Messgenauigkeit mit zwei Empfindlichkeiten des Kathodenstrahlzilloskopes (Tektronix storage oscilloscope 564, 3A6 dual-trace amplifier, 3B4 time base plug-in unit, chopped operation) gemessen. In der Ausgleichsrechnung wurde das relativ stärkere Rauschen bei 40facher Empfindlichkeit durch Zuordnung eines kleineren Gewichts-faktors kompensiert. Genauere Studien über die korrekte Gewichtswahl bei derartigen Messungen sind noch im Gange.

34. *Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.* Die Analyse der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgte für die Produkte  $\bar{k}_2 \cdot \Delta D_0$  bzw.  $\bar{k}_2 \cdot H_0$  nach der Formel (17-2) und für die Grössen  $\bar{k}_1$  bzw.  $\bar{k}_1$  nach der Formel (17-1):

$$\bar{k}_1 = k_{00} + A_1 \cdot T^n \cdot e^{-E_1/RT}, \quad (17-1)$$

$$k_2 = A_2 \cdot T^n \cdot e^{-E_2/RT}. \quad (17-2)$$

Die Berechnung der Konstanten  $k_{00}$ ,  $A_1$  und  $E_1$  bzw.  $A_2$  und  $E_2$  erfolgte analog zu 31. nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die Ausgleichsrechnung (ALGOL-Rechenprogramm) wurde für festes  $n$  formuliert (Kasselformeln (17-1,2)). Dieses  $n$  ist aus unseren experimentellen Daten nicht signifikant bestimmbar.

**4. Experimenteller Teil.** – 41. *Material und Entgasen der Lösungen.* Anthracen (FLUKA *puriss.*, für Scintillation) wurde bei 95° in Xylol an basischem Aluminiumoxid (FLUKA, Typ 5016A) chromatographiert. Umkristallisation aus spektroskopisch reinem Alkohol ergab ein blau fluoreszierendes, dünnschichtchromatographisch reines Produkt.

Glycerin (FLUKA *puriss. dest. p.a.*) wurde nach Entfernen der letzten Reste Wasser bei 100° im Hochvakuum mit einer 30-cm-VIGREUX-Kolonnen unter Stickstoff direkt in die Messzelle zum vorgelegten Anthracen destilliert. Nach Abschmelzen der Destillationsapparatur wurde die Anthracenlösung sorgfältig im Diffusionsvakuum entgast. Durch Anwenden von Ultraschall (PHILIPS Ultraschallgenerator PH 2000/01, 21 kHz, 35 Watt) wurde das Austreten von Gasblasen aus der bei 60° noch ziemlich viskosen Lösung erleichtert. Nach ca. drei Stunden konnte die Messzelle unter Pumpen bei einem Druck von weniger als  $3 \cdot 10^{-5}$  Torr von der Hochvakuumanlage abgeschmolzen werden.

42. *Apparatur<sup>2)</sup> und Messungen.* Die Messungen wurden bei einer totalen Blitzenergie von 400 Joule (20 kV, 2  $\mu$ F) ausgeführt. Die zylinderförmige Pyrexmesszelle wies einen inneren Durch-

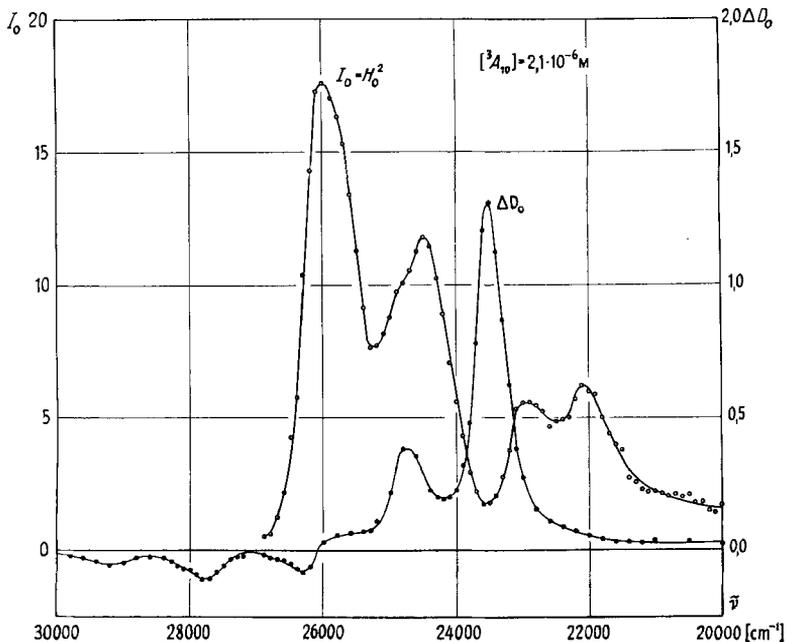


Fig. 4. Triplet-Triplett-Absorption  $\Delta D_0$  (Punkte ●) und Intensität der verzögerten Fluoreszenz  $I_0$  (Kreise ○) zur Zeit  $t = 0$

<sup>2)</sup> Die Apparatur ist in der ersten Mitteilung ausführlich beschrieben, siehe [1].

messer von 20 mm und eine Schichtlänge von 100 mm auf. Die Messzellen wurden im Gebiet von  $-30^\circ$  bis  $90^\circ$  durch Zirkulation einer Wasser-Methanol-Mischung in einem 10 mm dicken Aussenmantel auf  $\pm 0,5^\circ$  thermostatiert. Bei Füllung der Blitzröhre mit 10 Torr Argon wurden pro Blitz ca.  $5 \cdot 10^{18}$  Quanten im photochemisch aktiven Spektralgebiet von 300–400 m $\mu$  in die Messzelle emittiert. Eine mit der eigentlichen Messzelle verbundene Hilfszelle (Schichtdicke 20 mm) gestattete die Aufnahme des UV.-Absorptionsspektrums, was eine genaue Konzentrationsbestimmung bei geschlossener Zelle ermöglichte.

Die Zeitabhängigkeit der Triplett-Konzentration wurde mittels der in [1] beschriebenen Anordnung für Absorptionsexperimente bestimmt. Durch geeignete Wahl der Abbildungsoptik wurden Störungen durch die simultan auftretende verzögerte Fluoreszenz auf ein vernachlässigbares Mass reduziert. Die Frequenzabhängigkeit der Empfindlichkeit des Photomultipliers (EMI 9552 S, mit Quarzfenster) musste bei den Absorptionsmessungen nicht berücksichtigt werden, da gemäss (12') nur Differenzen der optischen Dichte ausgewertet werden.

Bei der kinetischen Spektrophotometrie des Emissionsspektrums ist die Grösse des beobachteten Signals sowohl von der spektralen Empfindlichkeit des Photomultipliers (Charakteristik S-13) als auch von der Transferfunktion des Monochromators abhängig. Ferner ist ausser im isobestischen Punkt das Integral (15) zeit- und wellenlängen-abhängig. Eine Korrektur dieser Fehler, die zum Teil nur schwer diskutierbar sind, wurde in unseren Resultaten unterlassen.

**5. Resultate.** – 51. *Triplet-Triplett-Absorptionsspektrum.* In Fig. 4 ist die mittels kinetischer Spektrophotometrie im Frequenzgebiet von 30000–20000  $\text{cm}^{-1}$  ermittelte Grösse  $\Delta D_0$  dargestellt.

$$\Delta D_0 = l \cdot \{\varepsilon({}^3A_1) - \varepsilon({}^1A_1)\} [{}^3A_{10}]. \quad (18)$$

Die ca.  $10^{-5}\text{M}$  Anthracen-Glycerinlösung wurde auf  $10^\circ$  thermostatiert. Die Änderung der optischen Dichte zur Zeit Null konnte aus der Analyse der Transmissionskurven (siehe 32.) bestimmt werden. Unter diesen Bedingungen folgt der Triplett-Zerfall einer Kinetik erster Ordnung; Anteile zweiter Ordnung waren nicht signifikant nachweisbar. Die Zerfallskonstanten sind in Fig. 5 als Funktion der Frequenz dargestellt und erwiesen sich als frequenzunabhängig.

Der Fehler in der Frequenzmessung beträgt weniger als 200  $\text{cm}^{-1}$ , in der optischen Dichte weniger als 0,05 Einheit und in den Zerfallskonstanten weniger als  $5\text{ s}^{-1}$ .

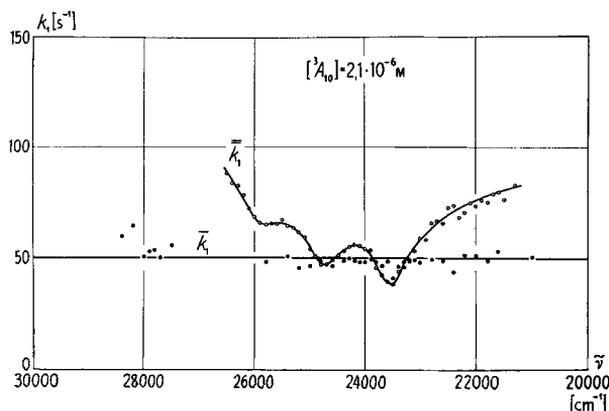


Fig. 5. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, ermittelt durch Messung der Triplett-Triplett-Absorption (Punkte ●) oder der verzögerten Fluoreszenz (Kreise ○)

Ein systematischer Fehler wird durch irreversible Prozesse (Dimerisation), welche eine Abnahme der Anthracenkonzentration bewirken, eingeführt. Bei einer Blitzenergie von 400 Joule beträgt die Konzentrationsabnahme ca. 0,3% pro Blitz.

Der isobestische Punkt des Stoffpaares  $^1A_1$  und  $^3A_1$  liegt bei  $26100\text{ cm}^{-1}$ . Die Absorption bei kleineren Frequenzen ist fast ausschliesslich auf Triplett-Triplett-Übergänge, die Absorption bei höheren Frequenzen auf Singlett-Singlett-Übergänge zurückzuführen. Dies und die Kenntnis des Extinktionskoeffizienten des Singlett-Spektrums erlauben eine Bestimmung der Triplett-Extinktionskoeffizienten (siehe Tab. IV).

Tabelle IV. *Extinktionskoeffizienten des Triplett-Zustandes von Anthracen*

Frequenz $\text{cm}^{-1}$	Unsere Messungen $\epsilon_{\max}[\text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}]$	PORTER & WINDSOR [11] $\epsilon_{\max}[\text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}]$	PORTER & WINDSOR [12] $\epsilon_{\max}[\text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}]$
21370	—	—	2000
23520	$66800 \pm 20\%$	$118000 \pm 20\%$	$71500 \pm 50\%$
24750	$20700 \pm 20\%$	$27400 \pm 20\%$	$24300 \pm 50\%$

Das von PORTER & WINDSOR [12] angegebene Maximum bei  $21370\text{ cm}^{-1}$  konnte nicht bestätigt werden, jedoch findet man in diesem Gebiet eine deutlich nachweisbare, strukturlose Absorption des Triplett-Zustandes.

52. *Verzögertes Fluoreszenzspektrum*. Das verzögerte Fluoreszenzspektrum ( $I_0$ ) von einer ca.  $10^{-5}\text{ M}$  Anthracen-Glycerinlösung wurde im Frequenzgebiet von  $27000\text{ cm}^{-1}$

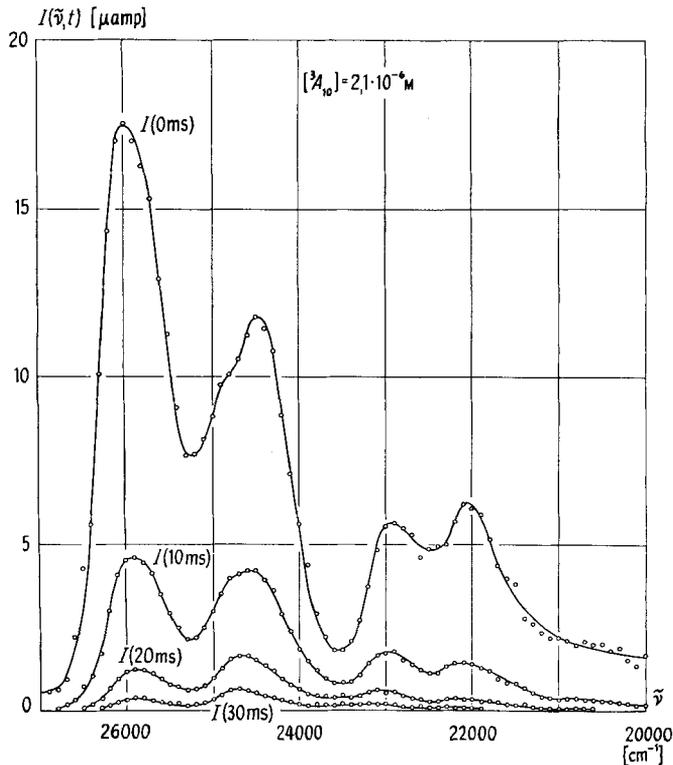


Fig. 6. *Verzögertes Fluoreszenzspektrum*  $I(\tilde{\nu}, t)$  zu den Zeiten  $t = 0, 10, 20$  und  $30\text{ ms}$

bis 20000 cm<sup>-1</sup> bei einer Temperatur von 10° aufgenommen. Die Grössen I<sub>0</sub> wurden punktweise durch Analyse der kinetischen Spektrometriedaten nach der in 33. beschriebenen Methode ermittelt. Die Emissionskurven liessen sich durch ein Zerfallsgesetz erster Ordnung interpretieren, jedoch erwies sich die Geschwindigkeitskonstante als frequenzabhängig (Fig. 5).

Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass das Integral in (15) im allgemeinen zeitabhängig ist. Die ausserhalb des isobestischen Punktes bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind nur als empirische Grössen zu betrachten, welche die beobachtete Zerfallskurve beschreiben. Zur Zeit t = 30 ms ist die Triplett-Konzentration bereits so stark gesunken, dass das zu dieser Zeit bestimmte Emissionsspektrum durch Absorption in der Messzelle nicht wesentlich verfälscht wird. In Fig. 6 ist dieses Verhalten gut ersichtlich; das Emissionsspektrum zur Zeit t = 30 ms ist innerhalb der Fehlergrenze mit der von PARKER [2] bei schwacher Anregung bestimmten Emissionskurve identisch.

53. *Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.* Die Triplett-Triplett-Absorption wurde im Hauptmaximum bei 23520 cm<sup>-1</sup> und die verzögerte Fluoreszenz im isobestischen Punkt bei 26100 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die Kurven wurden nach Reaktionskinetik erster Ordnung (10-1) und gemischter erster und zweiter Ordnung (10-3) ausgewertet. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $\bar{k}_1$ ,  $\Delta D_0 \cdot \bar{k}_2$ ,  $\bar{k}_1$  und  $H_0 \cdot \bar{k}_2$  erfolgte nach der in 34. beschriebenen Methode und ergab die in Tabelle V für n = 0 zusammengestellten Werte. Die für n = 1 berechneten Aktivierungsenergien weichen um weniger als 10% von den für n = 0 erhaltenen Aktivierungsenergien ab. Da der Wert von  $\bar{k}_{00}$  durch die experimentellen Daten nur schlecht bestimmt wird, wurde dafür der Wert  $\bar{k}_{00} = 34,8 \text{ s}^{-1}$  festgesetzt.

Für den Fall n = 0 sind in Fig. 7  $\bar{k}_1 - \bar{k}_{00}$  und  $\bar{k}_1 - \bar{k}_{00}$  und in Fig. 8  $\Delta D_0 \cdot \bar{k}_2$  und  $H_0 \cdot \bar{k}_2$  als Funktion von 1/T dargestellt.

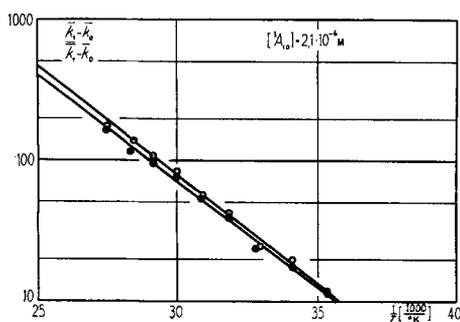


Fig. 7. Temperaturabhängiger Anteil der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, ermittelt durch Triplett-Triplett-Absorption (Punkte ●) oder verzögerte Fluoreszenz (Kreise ○) als Funktion der Temperatur

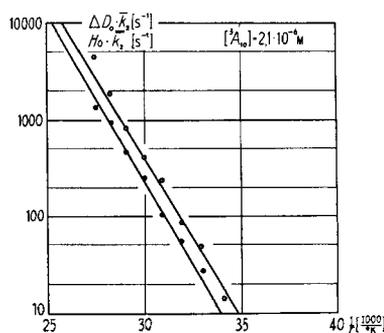


Fig. 8. Produkte  $\Delta D_0 \cdot \bar{k}_2$  (Punkte ●) und  $H_0 \cdot \bar{k}_2$  (Kreise ○) als Funktion der Temperatur

Tabelle V. *Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten*  
 $n = 0; [{}^3A_{10}] = 2,1 \cdot 10^{-6} M$ 

		$\bar{k}_1$	$\bar{k}_1$	$\Delta D_0 \cdot \bar{k}_2$	$H_0 \cdot \bar{k}_2$
$k_{00}$	[s <sup>-1</sup> ]	$3,48 \cdot 10^1$	$3,48 \cdot 10^1$		
$S(k_{00})$	[s <sup>-1</sup> ]	$0,13 \cdot 10^1$			
$A$	[s <sup>-1</sup> ]	$2,25 \cdot 10^6$	$3,37 \cdot 10^6$	$4,89 \cdot 10^{12}$	$3,23 \cdot 10^{12}$
$S(A)$	[s <sup>-1</sup> ]	$1,73 \cdot 10^6$	$2,14 \cdot 10^6$	$9,32 \cdot 10^{12}$	$6,23 \cdot 10^{12}$
$E$	[cal/mol]	$6,81 \cdot 10^3$	$7,03 \cdot 10^3$	$1,57 \cdot 10^4$	$1,50 \cdot 10^4$
$S(E)$	[cal/mol]	$0,50 \cdot 10^3$	$0,42 \cdot 10^3$	$0,13 \cdot 10^4$	$0,12 \cdot 10^4$

**6. Diskussion.** – 1. Das durch kinetische Spektrophotometrie im Frequenzgebiet von 30000–20000 cm<sup>-1</sup> aufgenommene Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum stimmt mit dem von PORTER & WINDSOR [11] angegebenen Spektrum überein. Der isobestische Punkt des Stoffpaares  ${}^1A_1$  und  ${}^3A_1$  liegt bei 26100 cm<sup>-1</sup>.

2. Das verzögerte Fluoreszenzspektrum wird bei hohen Triplett-Konzentrationen durch die Absorption des Triplett-Zustandes stark deformiert. Die spektrale Intensitätsverteilung der verzögerten Fluoreszenz konvergiert bei zunehmender Zeit gegen die spektrale Intensitätsverteilung der normalen Fluoreszenz.

3. Die in dieser Arbeit mit Blitzanregung an Anthracen beobachteten reversiblen Prozesse können durch das postulierte kinetische Schema I auf natürliche Weise erklärt werden. Die empirisch ermittelten Konstanten  $\bar{k}_1$  und  $\bar{k}_2$  (11-1, 2, 3) sind wie folgt zu interpretieren:

$$\bar{k}_1 = k_{31,11} = k_{31,11}'' + {}''k_{31,11}^0 + \sum {}''k_{31,11}^Q \cdot [Q_i] \quad (2,5, A 16), \quad (19-1)$$

$$\bar{k}_2 = k_{2e} = 2k_2 - k_2' \cdot k_{12,31}/k_{12} \quad (5, A 17). \quad (19-2)$$

Identifikationen mit den Gleichungen (17-1, 2) führt zu

$$k_{00} = k_{31,11}'' + {}''k_{31,11}^0, \quad (20-1)$$

$A_1 = k_{31,11}^Q [Q]$  und  $E_2 = E_Q$ , falls nur ein Quencher anwesend.

$$A_2 = k_{2e}, \quad (20-2)$$

$$E_2 = E_{2e}$$

Aus Gleichung (19-2) folgt die Abschätzung:

$$k_2 \leq k_{2e} \leq 2k_2. \quad (20-3)$$

4. Die von PARKER *et al.* [2] angegebene Erklärung des Phänomens der verzögerten Fluoreszenz wurde durch unsere Experimente erneut bestätigt. Innerhalb der Fehlergrenze stimmen die durch Triplett-Triplett-Absorption mit den durch verzögerte Fluoreszenz ermittelten Geschwindigkeitskonstanten überein. Unsere Messungen der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten werden in Tabelle VI mit Literaturwerten verglichen.

Tabelle VI. *Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten*

erster Ordnung			zweiter Ordnung			Lsm.	Temp.- Bereich	Me- thode	Lit.
$k_{31,11}^{25^\circ}$ s <sup>-1</sup>	$k_{00}$ s <sup>-1</sup>	$A_1$ s <sup>-1</sup>	$E_1$ kcal· mol <sup>-1</sup>	$k_{2e}^{25^\circ}$ l·M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$A_2$				
<b>Diese Arbeit</b>									
<b>58</b>	<b>35</b>	<b>3 · 10<sup>6</sup></b>	<b>7,0</b>	<b>2 · 10<sup>7</sup></b>	<b>2 · 10<sup>18</sup></b>	<b>15,0</b>	<b>Gly.</b>	<b>0–90°</b>	<b>D</b>
<b>57</b>	<b>35</b>	<b>2 · 10<sup>6</sup></b>	<b>6,8</b>	<b>6 · 10<sup>6</sup></b>	<b>2 · 10<sup>18</sup></b>	<b>15,7</b>	<b>Gly.</b>	<b>–20–90°</b>	<b>A</b>
Literaturwerte									
130	27	1 · 10 <sup>11</sup>	12,4				Gly.	–70–30°	A [13]
90	30	4 · 10 <sup>5</sup>	5,2				Gly.	–70–30°	A [5]
90	30	4 · 10 <sup>6</sup>	5,2				P.G.	–70–30°	A [5]
120	30	8 · 10 <sup>5</sup>	5,4				E.G.	–70–30°	A [5]
600	110	3 · 10 <sup>4</sup>	2,5	1 · 10 <sup>10</sup>	2 · 10 <sup>11</sup>	1,9	THF.	–70–30°	A [13]
1300	160	3 · 10 <sup>4</sup>	1,9	1 · 10 <sup>10</sup>	3 · 10 <sup>11</sup>	1,9	H.	–70–30°	A [13]
D = verzögerte Fluoreszenz					P.G. = Propylenglycol				
A = Triplett-Triplett-Absorption					E.G. = Äthylenglycol				
Gly. = Glycerin					THF. = Tetrahydrofuran				
					H. = Hexan				

5. Die detaillierte Kurvenanalyse gestattete auch bei Glycerinlösungen die Reaktionskonstanten erster und zweiter Ordnung zu trennen. Dass die Aktivierungsenergie der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung kleiner ist als die Aktivierungsenergie der Viskosität [5], wurde auch hier bestätigt. Die Aktivierungsenergie der effektiven Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung stimmt hingegen sehr gut mit der Aktivierungsenergie der Viskosität überein. Die gemessenen Werte für die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante bei 25° sind mit dem aus der DEBYE-Formel  $k_d = 8RT/3000\eta = 4,4 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  berechneten Werte verträglich. Es darf also angenommen werden, dass auch in viskosen Lösungsmitteln die Triplett-Triplett-Annihilation diffusionskontrolliert verläuft.

7. **Anhang:** *Lösungen der Bewegungsgleichungen* (4). – Benützt man die dimensionslosen Konzentrationen:

$$x_1 = {}^1A_1/{}^1A_{10}; x_2 = {}^1A_2/{}^1A_{10}; x_3 = {}^3A_1/{}^1A_{10}. \tag{A1}$$

so erhält man aus (4-1, 2, 3) folgende Bewegungsgleichungen:

$$\dot{x}_1 = -w\Phi x_1 + k_{12,11} x_2 + h'_2 x_3^2 + 2'h_2 x_3^2 + k_{31,11} x_3 \tag{A2}$$

$$\dot{x}_2 = w\Phi x_1 - k_{12,11} x_2 - k_{12,31} x_2 + h'_2 x_3^2 \tag{A3}$$

$$\dot{x}_3 = k_{12,11} x_2 - 2'h_2 x_3^2 - k_{31,11} x_3, \tag{A4}$$

wobei die neuen Konstanten wie folgt definiert sind:

$$h_2 = k_2[{}^1A_{10}]; h'_2 = k'_2[{}^1A_{10}]; 'h_2 = 'k_2[{}^1A_{10}]; h_{2e} = k_{2e}[{}^1A_{10}]. \tag{A5}$$

Mittels des Erhaltungssatzes:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \tag{A6}$$

lässt sich aus (A3) die Variable  $x_1$  eliminieren:

$$\dot{x}_2 = w\Phi - (k_{12} + w\Phi) x_2 - w\Phi x_3 + h'_2 x_3^2. \tag{A7}$$

Aus (A4) werden durch Auflösen nach  $x_2$  und durch Differenzieren nach der Zeit folgende Beziehungen gewonnen:

$$\dot{x}_2 = (\dot{x}_3 + 2h_2 x_3^2 + k_{31,11} x_3) / k_{12,31}, \quad (\text{A8})$$

$$\dot{x}_2 = (\ddot{x}_3 + 4h_2 x_3 \dot{x}_3 + k_{31,11} \dot{x}_3) / k_{12,31}. \quad (\text{A9})$$

Einsetzen von (A8) und (A9) in (A7) führt zu folgender nichtlinearen Differentialgleichung für  $x_3$ :

$$\begin{aligned} \ddot{x}_3 / k_{12,31} + \dot{x}_3 \cdot x_3 \cdot 4h_2 / k_{12,31} + \dot{x}_3 (k_{31,11} + k_{12} + w\Phi) / k_{12,31} \\ + x_3 \cdot (w\Phi + [k_{12} + w\Phi] k_{31,11} / k_{12,31} \\ + x_3^2 \cdot (2h_2 [k_{12} + w\Phi] / k_{12,31} - h_2') = w\Phi, \end{aligned} \quad (\text{A10})$$

falls  $\Phi(t) = 0$  für  $t \leq 0$  gelten folgende Anfangsbedingungen:

$$x_3(0) = 0; \quad \dot{x}_3(0) = 0 \quad (\text{A11})$$

Die Differentialgleichung (A10) mit den Anfangsbedingungen (A11) beschreibt das kinetische Schema I bei beliebiger Lichtanregung  $\Phi(t)$  exakt. Bei unseren experimentellen Bedingungen dürfen folgende Approximationen eingeführt werden:

Der Lichtpuls  $\Phi(t)$  (Blitzanregung) sei kurz gegenüber der Triplett-Lebensdauer. Als neuer Zeitnullpunkt wird die Endzeit des Lichtpulses eingeführt. Als neue Anfangsbedingung erhält man

$$x_3(0) = x_{30}. \quad (\text{A12})$$

Ferner:

$$\ddot{x}_3 / k_{12,31} \ll \text{andere Terme}, \quad (\text{A13})$$

$$k_{31,11} \ll k_{12}, \quad (\text{A14})$$

d. h. der Triplett-Zerfall sei langsam im Vergleich zum Singlett-Zerfall,

$$4h_2 x_3(t) \ll k_{12}, \quad (\text{A15})$$

d. h. die bimolekulare Triplett-Quenching-Reaktion sei langsam im Vergleich zum Singlett-Zerfall. Durch geeignete Wahl der Viskosität des Lösungsmittels ist diese Bedingung immer erfüllbar.

Damit erhält man folgende Approximation:

$$\dot{x}_3 + k_{31,11} x_3 + h_{2e} x_3^2 = 0, \quad x(0) = x_{30}, \quad (\text{A16})$$

mit

$$h_{2e} = 2h_2 - h_2' k_{12,31} / k_{12}. \quad (\text{A17})$$

Die effektiv wirksame bimolekulare Konstante  $h_{2e}$  hat eine einfache Bedeutung: Die Zahl der pro Zeiteinheit und Konzentrationseinheit vernichteten Triplett-Zustände  $= 2h_2$  wird korrigiert durch die Anzahl Triplett-Zustände, welche aus den durch Triplett-Triplett-Annihilation erzeugten angeregten Singlett-Zuständen durch Singlett-Triplett-Relaxation wieder zurückgebildet werden.

Wir erhalten somit folgende Lösung:

$$x_3(t) = k_{31,11} x_{30} / \{ (k_{31,11} + h_{2e} x_{30}) e^{k_{31,11} t} - h_{2e} x_{30} \}. \quad (\text{A18})$$

Das Einsetzen der Lösung (A18) der Differentialgleichung (A16) und deren Ableitung  $\dot{x}_3(t)$  in die Beziehung (A8) gibt für  $x_2(t)$  folgenden einfachen Ausdruck:

$$x_2(t) = x_3^2(t) \cdot h_2' / k_{12}. \quad (\text{A19})$$

Die Gleichungen (5-1, 2, 3) folgen aus den Gleichungen (A18), (A19), (A6) durch Umschreiben auf dimensionsbehaftete Konzentrationen.

Wir danken der F. HOFFMANN-LA-ROCHE-STIFTUNG für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir der Firma SANDOZ A.G. und Herrn J. KELLER für die Ausarbeitung der Rechenprogramme, sowie Frau M. VALLOTTON, Herrn R. HUBER und Herrn R. ALTORFER für die Ausführung zahlreicher Messungen.

## SUMMARY

Using a flash photolysis apparatus, described in a previous paper, the kinetics of triplet decay and delayed fluorescence of anthracene in glycerol solutions in the temperature range of  $-20^{\circ}\text{C}$  to  $+90^{\circ}\text{C}$  have been investigated. By statistical analysis of the kinetic curves the triplet decay kinetics in viscous solvents is shown to consist of competing first and second order reactions. The first order contribution originates from a temperature independent first order decay and a pseudo first order quenching process, the latter having an energy of activation less than that of viscous flow. The second order contribution is produced by the triplet-triplet annihilation process  $T + T \rightarrow S^* + S$ , which is diffusion controlled with an energy of activation equal to that of viscous flow, the frequency factor being in good agreement with DEBYE's formula. The kinetics of delayed fluorescence are discussed in terms of the kinetic equations of PARKER's scheme for *P*-type delayed fluorescence. Experimentally the delayed fluorescence is shown to be consistent with the observed kinetics of the triplet decay using PARKER's treatment.

Laboratorium für Physikalische Chemie  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. WILD & HS. H. GÜNTARD, *Helv.* **48**, 1061 (1965).
- [2] C. A. PARKER & C. G. HATCHARD, *Proc. Roy. Soc. A* **269**, 574 (1962).
- [3] G. PORTER & M. R. WRIGHT, *Discuss. Faraday Soc.* **27**, 18 (1959).
- [4] G. JACKSON, R. LIVINGSTON & A. C. PUGH, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1635 (1960).
- [5] R. LIVINGSTON & W. R. WARE, *J. chem. Physics* **39**, 2593 (1963).
- [6] G. E. HEPPELL, *Photochem. Photobiol.* **4**, 7 (1965).
- [7] C. A. PARKER & C. G. HATCHARD, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1894 (1961).
- [8] B. STEVENS & M. S. WALKER, *Proc. chem. Soc.* **1963**, 181.
- [9] H. LINSCHITZ, C. STEEL & J. A. BELL, *J. physic. Chemistry* **66**, 2574 (1962).
- [10] R. ZURMÜHL, *Praktische Mathematik*, Springer Verlag 1963.
- [11] G. PORTER & M. W. WINDSOR, *Discuss. Faraday Soc.* **17**, 178 (1954).
- [12] G. PORTER & M. W. WINDSOR, *Proc. Roy. Soc. A* **245**, 238 (1958).
- [13] G. JACKSON & R. LIVINGSTON, *J. chem. Physics* **35**, 2182 (1961).

## 200. Über die Reaktionskinetik von Wüstit mit Kohlenmonoxid und mit Wasserstoff

von **Herbert Karl Kohl** und **Borut Marincek**

(11. IX. 65)

*Einleitung.* Der Sauerstoffabbau aus einem Oxidkristall durch ein Reduktionsgas in die Gasphase verläuft als Heterogenreaktion, bei der das Gas ( $\text{H}_2$  oder  $\text{CO}$ ) an der Phasengrenzfläche adsorbiert und nach erfolgter Reaktion als Wasserdampf oder Kohlendioxid wieder desorbiert wird. Findet an der Phasengrenze Oxid/Gas keine Veränderung der Ausgangskonzentration des Reduktionsgases durch das gasförmige Reaktionsprodukt ( $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ ) statt, so kann der auf die Flächeneinheit bezogene