

Der erste elektronische Anregungszustand des Phenanthren-Kristalls

Von HANS CHRISTOPH WOLF

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. 13 a, 420—423 [1958]; eingegangen am 1. März 1958)

An Phenanthren-Einkristallen wurde der erste UV-Absorptionsübergang und das Fluoresenzspektrum bei 90 °K in den Kristallrichtungen *a* und *b* photographisch aufgenommen und mit dem Lösungsspektrum verglichen. Das Absorptionsspektrum des Kristalls hat die Struktur eines erlaubten Überganges mit einer DAVYDOV-Aufspaltung aller Banden zwischen 50 und ca. 0 cm⁻¹. Das Fluoresenzspektrum ist demgegenüber verändert. Ein (weniger intensiver) Teil schließt an das Absorptionsspektrum an und wird als Spektrum des ungestörten Kristalls gedeutet. Ein anderes Bandensystem, das wesentlich intensiver ist, beginnt um 270 cm⁻¹ weiter im langwelligeren Bereich. Dabei handelt es sich vermutlich um Emission aus chemisch oder kristallographisch bedingten Störstellen im Gitter.

Im Rahmen einer Untersuchung von Molekülkristallspektren¹ wurde das Absorptions- und Fluoresenzspektrum des Phenanthren-Kristalls bei 90 °K neu aufgenommen. Diese neue Untersuchung erscheint dadurch gerechtfertigt, daß in den älteren Arbeiten^{2,3} die Spektren des als Verunreinigung enthaltenen Anthracen nicht von denen des reinen Phenanthren getrennt sind, und weil die hier mitgeteilten Spektren sich in einigen wesentlichen Punkten von den zuletzt von McCCLURE⁴ gemessenen Spektren unterscheiden. Der Unterschied bezieht sich hauptsächlich auf die von McCCLURE beobachtete und hier fehlende Lücke zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum und damit auf die Frage der Existenz eingefangener Excitonenzustände im Kristall.

1. Experimentelles

Reinstes im Handel erhältliches Phenanthren ist stark mit Anthracen verunreinigt. Eine vollständige Reinigung ist schwierig, da die beiden Verbindungen eine lückenlose Mischkristallreihe bilden. Doch war es durch Chromatographieren möglich, den Anthracengehalt so weit herabzusetzen, daß im Absorptionsspektrum von ca. 10 μ dicken Phenanthren-Kristallen keine Anthracen-Absorption zu erkennen war (d. h. der Anthracengehalt betrug ca. 0,1%). Das Fluoresenzspektrum dieser Phenanthren-Kristalle ist dann zwar schwach — ca. 90% der Energie wird auf das Anthracen übertragen und als Anthracen-Fluoreszenz emittiert; die verbleibende Intensität reichte jedoch zur Beobachtung mit erträglichen Belichtungszeiten aus.

Die experimentelle Anordnung entsprach ganz der früher¹ verwendeten, mit Beschränkung auf Messung bei der Temperatur des flüssigen O₂ (90 °K).

Leider ist die Kristallstruktur des Phenanthren nicht sicher bekannt. Eine so eingehende Analyse des Kristallspektrums wie bei Benzol, Naphthalin, Anthracen und anderen Stoffen ist deshalb nicht möglich. Nach den

¹ Ein zusammenfassender Bericht erscheint in der Reihe „Solid State Physics 1958“.

² I. V. OBREIMOW u. A. F. PRICHOTJKO, Phys. Z. Sowjetunion **9**, 34 [1936].

bisherigen Kristallstrukturbestimmungen [zusammenge stellt bei McCCLURE⁴] ist eine nahe strukturelle Verwandtschaft zum Anthracen wahrscheinlich. Die Fläche der durch langsames gerichtetes Kristallisieren der Schmelze zwischen 2 geschliffenen Quarzplatten gezüchteten dünnen Einkristalle ist danach die *ab*-Fläche.

Konoskopisch sieht man das gleiche Isogyren-Bild wie bei Anthracen; die Richtung parallel zur Isogyre ist die *a*-Achse, senkrecht dazu die *b*-Achse. Kristallzucht, durch Verdunstenlassen der Lösung auf einer Wasseroberfläche war wegen einer dabei auftretenden chemischen Veränderung (Oxydation?) des Phenanthren nicht erfolgreich; Sublimationskristalle waren zu klein. Die zwischen zwei Quarzplatten bei leichtem Druck gewachsenen einkristallinen Bereiche waren ca. 20 bis 50 mm² groß. Die Dicke wurde aus den Doppelbrechungs-Interferenzfarben bestimmt, wobei für die Doppelbrechung der Wert 0,17 angenommen wurde (Anthracen). Sie lag bei den untersuchten Kristallen zwischen ca. 0,8 und 20 μ.

2. Die Lösungsspektren

Zum besseren Verständnis der Kristallspektren wurde wieder von den Lösungsspektren ausgegangen (Messung bei 90 °K in glasartig erstarrter Äthanollösung). Dabei zeigte sich, daß das in der Literatur allgemein zitierte Phenanthren-Absorptionsspektrum⁵ offenbar auch durch Anthracen-Gehalt verfälscht ist.

Der erste Übergang des Absorptionsspektrums und das Fluoresenzspektrum sind in Abb. 1 dargestellt; die stärksten Banden und den Versuch einer Analyse enthalten die Tab. 1 und 2.

Die Lösungsspektren beginnen also mit einem starken 0.0-Übergang, dem sich die stärkste, totalsymmetrische Schwingung (1350 cm⁻¹ im Grund-, 1410 cm⁻¹ im Anregungszustand) mehrfach überlagert. Andere Molekülschwingungen sind nur ein fach angeregt. Besonders erwähnenswert erscheint

³ S. C. GANGULY u. N. K. CHOWDHURY, J. Chem. Phys. **21**, 554 [1953].

⁴ D. S. McCCLURE, J. Chem. Phys. **25**, 481 [1956].

⁵ W. V. MAYNEORD u. E. M. ROE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **152**, 299 [1935].



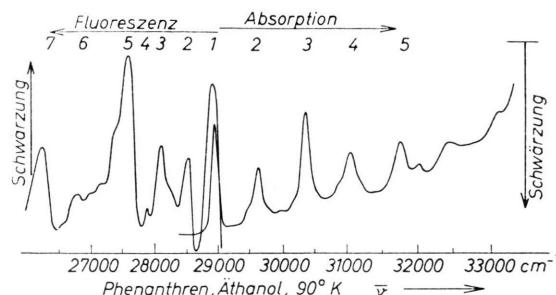


Abb. 1. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Phenanthren-Lösung in Äthanol bei 90 °K. Registrerphotometerkurven. Numerierung der Banden nach Tab. 1 und 2.

Nr.	cm ⁻¹	Analyse	Nr.	cm ⁻¹	Analyse
1	28950	0,0	1	28920	0,0
2	29630	0,0+ 680	2	28510	0,0- 400
3	30355	0,0+1405	3	28080	0,0- 830
4	31045	3 + 690	4	27900	0,0-1020
5	31770	3 +1415	5	27570	0,0-1350
			6	26760	5 - 810
			7	26220	5 -1350

Tab. 1. Absorptionsspektrum von Phenanthren in Äthanol, 90 °K, $\log \varepsilon \approx 2,5$. Nach dem kürzesten Wellenlängen beginnt der Anstieg zum 2. Übergang mit $\log \varepsilon \approx 5$.

Tab. 2. Fluoreszenzspektrum von Phenanthren in Äthanol, 90 °K.

daß die Schwingungsstruktur im Grundzustand eine andere ist als im Anregungszustand: Im Anregungszustand ist außer der Frequenz 1410 cm^{-1} eine weitere Schwingung stark angeregt: ca. 685 cm^{-1} . Im Grundzustand gibt es 2 stark angeregte Schwingungen: ca. 400 und ca. 830 cm^{-1} . Sie entsprechen den starken RAMAN-Frequenzen⁶ 405 und 841 cm^{-1} .

Solche Unterschiede in der Schwingungsstruktur von Grund- und erstem Anregungszustand werden bei den einfachen Polyacenen Benzol, Naphthalin usw. nicht beobachtet. Mit der Anregung ist beim Phenanthren offenbar eine stärkere Deformation des Moleküls verbunden.

3. Die Kristallspektren

Absorption und Fluoreszenz dünner Einkristalle wurden senkrecht zur *ab*-Ebene mit polarisiertem Licht parallel *a* und *b* photographisch aufgenommen. Die Registrerphotometerkurven sind in Abb. 2 wiedergegeben. Tab. 3 und 4 enthalten die gemessenen Banden und den Versuch einer Deutung. Die Banden sind breit mit deutlichen Anzeichen einer schärferen Strukturierung. Allerdings tritt diese bei den Messungen von McCCLURE bei 20 °K kaum stärker in Erscheinung.

⁶ R. MANZONI-ANSIDEI, Ricerca Sci. II, 7, 314 [1936].

Nr.	cm ⁻¹ <i>b</i>	cm ⁻¹ <i>a</i>	Int.	Analyse (für Richtung <i>a</i>)	Aufspaltung
1	28640 Breite 120 cm ⁻¹ bei 2 μ dickem Kristall	28590	st	0,0	50 cm ⁻¹
2	29035	29020	m	0,0+ 430	ca. 15
3	29145	29130	m	0,0+ 540	ca. 15
4	29315	29300	st	0,0+ 710	ca. 20
5	29675	29660	m	0,0+ 1070	ca. 5
6	30020	29990	st	0,0+ 1400	30
	Breite bei 2 μ Dicke 80 cm ⁻¹				
7	30145	30130	schw	0,0+ 1540	
8	30440	30425	m	6 + 435	<15
9	30560	30545	m	6 + 555	
10	30730	30715	st	6 + 725	
11	31095	31080	schw	6 + 1090	
12	31420	31400	st	6 + 1410	20
13	32090	32075	m	12 + 675	10

Tab. 3. Absorptionsspektrum des Phenanthren-Kristalls, *ab*-Ebene, 90 °K. Die Absorptionskonstanten $\varepsilon_b : \varepsilon_a$ verhalten sich etwa wie 3 : 1.

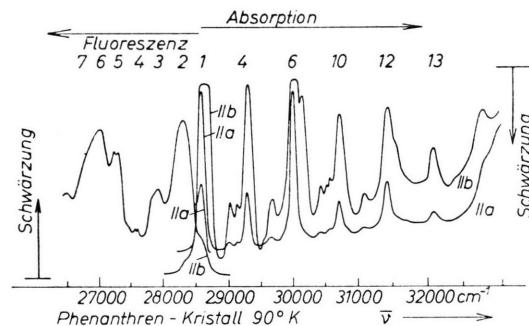


Abb. 2. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Phenanthren-Einkristallen bei 90 °K in der *ab*-Ebene. Registrerphotometerkurven. Numerierung der Banden nach Tab. 3 und 4.

Das Absorptionsspektrum hat eine Ähnlichkeit mit dem Lösungsspektrum und ist leicht zu analysieren. Es besteht aus einer starken 0.0-Bande, der stärksten mehrfach angeregten Schwingung 1405 cm^{-1} , der starken einfach angeregten Schwingung 715 cm^{-1} sowie schwächeren Schwingungsbanden mit den Frequenzen 430 , 550 , 1080 und 1540 cm^{-1} . Diese Frequenzen lassen sich ohne große Mühe bekannten RAMAN-Frequenzen zuordnen. Die Werte sind aus Messungen parallel der *a*-Richtung entnommen. In der *b*-Richtung ist die exakte Analyse nicht ganz leicht: Die Banden 0.0 sowie $0.0 + n \cdot 1405 \text{ cm}^{-1}$

sind sehr breit. Bei 40μ dicken Kristallen erstreckt sich die 0.0-Absorption bis ca. 28300 cm^{-1} , ohne jede sichtbare Strukturierung. In Kristallen mittlerer Dicke (10μ) erkennt man eine schwache, breite, der 0.0-Bande vorgelagerte Bande bei ca. 28380 cm^{-1} .

Nimmt man die Mitte der auch in dünnen Kristallen noch relativ breiten Banden zur Festlegung der Wellenzahlen, so ergibt sich als DAVYDOV-Aufspaltung für $0.0 \text{ } 50 \text{ cm}^{-1}$, für $0.0 + 1405 \text{ } 30 \text{ cm}^{-1}$, für $0.0 + 2 \cdot 1405 \text{ } 20 \text{ cm}^{-1}$; alle übrigen Banden sind im *a*-Spektrum zwischen 15 und 0 cm^{-1} nach Rot gegenüber dem *b*-Spektrum verschoben. Die Größe der Aufspaltung geht also der Absorptionsstärke parallel. Die von McClure beobachtete 0.0 vorgelagerte, strukturierte, schwache Absorption konnte von uns nicht bestätigt werden.

Die Deutung des Fluoreszenzspektrums ist weniger leicht, da es sich stärker vom Lösungsspektrum unterscheidet und offenbar nicht einheitlich ist.

In Tab. 4 sind nur die deutlich erkennbaren Banden angegeben. Außerdem erkennt man noch einige weitere scharfe Linien auf diffusem Untergrund. Sie bedürfen einer genauen Untersuchung.

Nr.	cm^{-1}	Int.	Analyse
1	$\parallel a$ 28580	m	0,0
	$\parallel b$ extrem schwach vielleicht 28620		
2	28310	st, breit	$0,0-300$
3	ca. 27940	schw, scharf	$0,0-\text{ca. } 700$
	ca. 27880	auf breitem Untergrund	„Aufspaltung“ ⁶ 60 cm^{-1} dazu breit
			$2-400$
4	27590	schw	$0,0-\text{ca. } 1000$
	27280	m	$0,0-1335$
	27220		„Aufspaltung“ ⁶ 60 cm^{-1}
6	27010	st, breit	$2-\text{ca. } 1300$
7	ca. 26740	schw	
	ca. 26700		

Tab. 4. Fluoreszenzspektrum des Phenanthren-Kristalls, *ab*-Ebene, 90°K . Anschließend Beginn der Anthracen-Fluoreszenz.

Das Fluoreszenzspektrum ist parallel den Kristallachsen *a* und *b* völlig gleich, mit Ausnahme der 0.0-Bande. Zur Deutung erscheint es vernünftig, eine Überlagerung von 2 Fluoreszenzspektren mit verschiedenem Ursprung anzunehmen:

a) Das schwächere Spektrum schließt mit seinen beiden 0.0-Komponenten unmittelbar an das Ab-

⁷ B. S. BASAK, Indian J. Phys. **24**, 309 [1950].

sorptionsspektrum an und ist zu diesem spiegelbildlich. Zu ihm gehören die Banden 1, 3, 4 und 5. Vermutlich ist dies das Fluoreszenzspektrum des „ungestörten“ Phenanthren-Kristalls. Es zeigt die gleiche DAVYDOV-Aufspaltung wie das Absorptionsspektrum.

b) Das weitaus stärkere Spektrum ist besonders durch die Banden 2 und 6 vertreten, außerdem gibt es den wesentlichen Beitrag zur Bande 4. Die Bandenabstände entsprechen Molekülschwingungsfrequenzen des Phenanthren-Moleküls. Dieses zweite Spektrum beginnt mit Bande 2 im Abstand von ca. 300 cm^{-1} zur Absorptions-0.0-Bande. Vermutlich entspricht dieses Spektrum der Emission aus kristallographischen oder chemischen (O_2 -Adsorption) Störstellen im Kristall. Das Störstellenspektrum ist unpolarisiert.

Das von McClure⁴ bei 20°K gemessene Spektrum entspricht nach dieser Deutung ganz dem „Störstellenspektrum“. Bei dieser Temperatur zeigen seine starken Banden noch Anzeichen einer feineren Strukturierung.

4. Diskussion

Die Natur der für das *Störstellenspektrum* verantwortlichen Kristallfehler ist ebensowenig wie beim Anthracen bekannt. Ihre Konzentration muß so gering sein, daß sie im Absorptionsspektrum dünner Kristalle kaum in Erscheinung treten.

Das Spektrum des *ungestörten* Phenanthren-Kristalls erhält man in Absorption ausschließlich, in Fluoreszenz unter den bisherigen Versuchsbedingungen schwach. Der geringe Betrag der DAVYDOV-Aufspaltung zeigt, daß das für ihre Größe verantwortliche Produkt der Übergangsmomente der beiden Moleküle in der Einheitszelle klein ist. Wenn die Annahme zutrifft, daß die Lage der Phenanthren-Moleküle im Kristall⁷ die gleiche ist wie die der Anthracen-Moleküle im Anthracen-Kristall, sollte man eine ähnliche Aufspaltung wie im Anthracen erwarten, wenn auch im Phenanthren-Molekül das Übergangsmoment in der kurzen Moleküllachse liegt. Experimentell findet man jedoch, daß beim Phenanthren im Gegensatz zum Anthracen die *b*-Komponente die kurzwellige ist⁸. Die Frage nach der Richtung des Übergangsmomentes im Phenanthren-Molekül muß deshalb noch offen bleiben.

Die Arbeit wurde von der Research Corporation USA. in dankenswerter Weise unterstützt.

⁸ H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **13a**, 414 [1958], voranstehende Arbeit.