

dem bekannten Magnesiumverfahren⁷ getrocknet. Die Alkali- und Erdalkalihalogenuide wurden in einer Vakuumapparatur getrocknet; bei Halogenidbestimmungen lagen die Analysenwerte zwischen 99,9 und 100,1%. In das obere Kuvettenfenster (Dicke 1 cm) wurden zwei Normalschliffe eingeschliffen, so daß die Lösungen über Schliffverbindungen unter Abschluß gegen die

feuchte Zimmerluft in die Kuvette eingefüllt werden konnten.

Zu besonderem Dank verpflichtet sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch Überlassung des Ultrarotspektrometers und durch Gewährung weiterer Sachmittel und Personalmittel (an E. M.) die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat.

Einfluß schwerer Substituenten auf die Polarisation der Triplett-Singulett-Emission. Monohalogenderivate des Naphthalins

VON FRIEDRICH DÖRR, HANS GROPPER UND NORBERT MIKA
Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 18 a, 1025—1026 [1963]; eingeg. am 3. August 1963)

Die Triplett-Singulett-Phosphoreszenz aromatischer Molekeln in glasartiger Lösung kommt dadurch zustande, daß dem niedersten Triplett-Zustand T_0 über die Spin-Bahn-Wechselwirkung verschiedene angeregte Singulett-Zustände in geringem Maß „beigemischt“ werden^{1,2}; ähnlich kann dem Grundzustand etwas Triplettcharakter zugemischt werden³. Polarisation und Intensität des Phosphoreszenzüberganges werden dann durch die Auswahlregeln zwischen den beigemischten Zuständen gleicher Multiplizität bestimmt. Quantitative Modellrechnungen mittels Störungsrechnung lieferten noch keine guten Absolutwerte für die Übergangswahrscheinlichkeit. McCURE konnte jedoch die mit der Ordnungszahl eines Substituenten zunehmende Phosphoreszenzintensität damit erklären, daß der größte Beitrag zur Spin-Bahn-Wechselwirkung aus der Nähe des Kerns des Substituenten kommt⁴. Der Effekt ist auch noch deutlich, wenn nicht die emittierende Molekel, sondern das Lösungsmittel schwere Atome enthält.

Die relative Lage zweier Übergangsmomente in einer Molekel kann aus dem Polarisationsgrad ρ der Emission bei selektiver Anregung mit linear polarisiertem Licht ermittelt werden^{5,6}. Die Grenzwerte $\rho = 0,5$ bzw. $\rho = -0,33$ entsprechen zueinander parallelen bzw. senkrechten Übergangsmomenten von Absorption und Emission. Wegen Depolarisation und Bandenüberlagerung werden die Grenzwerte nie ganz erreicht.

Die Singulett-Übergänge innerhalb der π -Elektronen von Aromaten sind in der Molekelebene polarisiert. Dagegen deuteten einige Polarisationsgradmessungen an der Triplett-Singulett-Phosphoreszenz von Aromaten

auch auf eine senkrecht zur Molekelebene stehende Komponente hin⁷⁻¹¹. Die beiden langwelligen Absorptionsbanden von Naphthalin sind in der Molekelebene polarisiert, die Bande 1L_b (Übergang ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$) in der Längsachse, die Bande 1L_a (${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1u}$) in der kurzen Achse¹², jeweils auf die 0-0-Übergänge bezogen. Die Absorptions-¹³ und Emissionsspektren¹⁴ der Monohalogen-naphthaline sind denen des Naphthalins sehr ähnlich, doch sind die Übergänge 1L_a und 1L_b nicht mehr genau senkrecht zueinander polarisiert.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse von Polarisationsgradmessungen an der Phosphoreszenz von Naphthalin und seinen Monohalogenderivaten zusammengestellt.

Spalte	I	II	III	IV
Naphthalin	-0,30	-0,32	-0,26	-0,18
1-Fluor-N.	-0,22	-0,28	-0,16	+0,03
1-Chlor-N.	-0,20	-0,17	+0,13	+0,27
1-Brom-N.	-0,04	+0,02	+0,26	+0,33
1-Jod-N.	+0,13	+0,15	+0,37	+0,41
2-Fluor-N.	-0,26	-0,29	-0,24	-0,13
2-Chlor-N.	-0,25	-0,24	-0,22	-0,20
2-Brom-N.	-0,22	-0,25	-0,21	-0,19
2-Jod-N.	-0,18	-0,24	-0,21	-0,18

Tab. 1.

- I: 0-0-Übergang der Phosphoreszenz gegen 0-0 von 1L_b
 II: 0-0-Übergang der Phosphoreszenz gegen 0-0 von 1L_a
 III: 0-0- ν_1 der Phosphoreszenz gegen 0-0 von 1L_a
 IV: 0-0- ν_2 der Phosphoreszenz gegen 0-0 von 1L_a
 $\nu_1 \approx 500 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_2 \approx 800 \text{ cm}^{-1}$.

Es ist daraus zu ersehen, daß für Naphthalin $\rho \leq -0,3$ ist, sowohl bezüglich 1L_b als auch 1L_a , d. h. daß die Phosphoreszenzemission im Rahmen der Meßgenauigkeit aus einer einzigen Komponente senkrecht zur Molekelebene besteht. Dagegen wird mit zunehmender Ordnungszahl des Substituenten ρ positiver, sowohl gegen 1L_a wie gegen 1L_b . Dabei hat eine Substitution in 1-Stellung einen etwas stärkeren Einfluß als in 2-Stellung. Innerhalb des Phosphoreszenzspektrums trägt

¹ D. S. McCURE, J. Chem. Phys. 17, 665 [1949]; 20, 682 [1952].

² S. I. WEISSMAN, J. Chem. Phys. 18, 232 [1950].

³ L. GOODMAN u. V. G. KRISHNA, J. Chem. Phys. 37, 2721 [1962].

⁴ D. S. McCURE, J. Chem. Phys. 17, 905 [1949].

⁵ P. P. FEOFILOV, The Physical Basis of Polarized Emission, Consultants Bureau, New York 1961.

⁶ F. DÖRR u. M. HELD, Angew. Chem. 72, 287 [1960].

⁷ R. WILLIAMS, J. Chem. Phys. 30, 233 [1959].

⁸ V. A. PILIPOVICH, Opt. Spectroscopy 10, 104 [1961].

⁹ F. DÖRR u. H. GROPPER, Angew. Chem. 74, 354 [1962].

¹⁰ F. DÖRR u. H. GROPPER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 46, 193 [1963].

¹¹ F. DÖRR, H. GROPPER u. N. MIKA, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 202 [1963].

¹² D. S. McCURE, J. Chem. Phys. 22, 1668 [1954].

¹³ J. FERGUSON, J. Chem. Soc., London 1954, 304.

¹⁴ J. FERGUSON, T. IREDALE u. J. A. TAYLOR, J. Chem. Soc., London 1954, 3160.



die Symmetrie angeregter Schwingungen noch wesentlich zum Polarisationsgrad bei (Spalten III und IV).

Diskussion

Der Spin-Bahn-Operator hat Komponenten, die sich wie die Rotationen R_x , R_y und R_z transformieren.

Auch bei Aromaten von geringerer Symmetrie als Naphthalin ist der größte Anteil der T_0-S_0 -Emission senkrecht zur Molekelebene polarisiert^{9, 10, 15}. Der zu T_0 beigemischte Singulett-Zustand S' geht im wesentlichen aus der Anregung eines σ -Elektrons einer C—C- oder C—H— σ -Bindung in eine leere π^* -Bahn hervor ($\sigma-\pi^*$ -Zustand)^{10, 15}. Dagegen mischt die Spin-Bahn-

Wechselwirkung mit den Elektronen eines schweren Substituenten dem T_0 -Zustand auch angeregte Singulett-Zustände der π -Elektronen bei ($\pi-\pi^*$ -Zustände). Durch die verschiedenen Störungen werden in einer Molekel T—S-Übergänge praktisch gleicher Energie, aber verschiedener Polarisation ermöglicht. Jede auf T_0 angeregte Molekel emittiert dann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit über jeweils einen der verschiedenen „Oszillatoren“ in der bzw. senkrecht zur Molekelebene. Beobachtet wird der Mittelwert der Intensitäten.

Wir danken dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. G. SCHEIBE, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

¹⁵ V. G. KRISHNA u. L. GOODMAN, J. Chem. Phys. **37**, 912 [1962].

Zur Form des Kernsignals in festem Polyäthylen

VON U. HAEERLEN, R. HAUSSER und F. NOACK

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **18 a**, 1026—1027 [1963]; eingeg. am 5. August 1963)

In einer früheren Arbeit¹ wurde berichtet, daß das Kernsignal von festem PÄ nach einem 90° -Impuls zwei Nullstellen bei $T < 0^\circ\text{C}$, eine Nullstelle bei $0^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$ und ein Minimum bei $40^\circ\text{C} < T < 128^\circ\text{C}$ aufweist.

Das Auftreten der Nullstellen und des Minimums, ihre Abstände vom anregenden 90° -Impuls in Funktion der Temperatur (s. Abb. 7 von ¹) sowie das Temperaturverhalten der Nebenmaxima des Signals sind inzwischen besser verstanden worden und sollen in der folgenden Notiz erklärt werden.

Die Transversalmagnetisierung der starren Protonen von PÄ nach einem 90° -Impuls ist:

$$M_s(t) = A \left[\exp \left(i t \left(\omega_0 + \frac{\delta\omega}{2} \right) \right) + \exp \left(i t \left(\omega_0 - \frac{\delta\omega}{2} \right) \right) \right] \cdot f_s(t). \quad (1)$$

A ist ein Amplitudenfaktor, ω_0 die LARMOR-Frequenz,

$$\delta\omega = \frac{3\gamma^2\hbar I}{r_{12}^3} = 2,0 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$$

die Dublettaufspaltung der Absorptionslinie¹. $f_s(t)$ beschreibt das Abklingen des Signals. Wir machen dafür den Ansatz

$$f_s(t) = \frac{1}{T\sqrt{\pi}} \exp(-t^2/T^2).$$

Durch Umrechnen des bekannten zweiten Moments findet man $T = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$. Vom Wert des zweiten Mo-

ments der Gesamtlinie mußte dabei der Beitrag des nächsten Nachbarprotons abgezogen werden, da dessen Einfluß bereits durch $\delta\omega$ berücksichtigt wurde.

Abb. 1 zeigt die berechnete Einhüllende des hochfrequenten Signals der starren PÄ-Protonen nach einem 90° -Impuls. Das nicht eingezeichnete Hauptmaximum

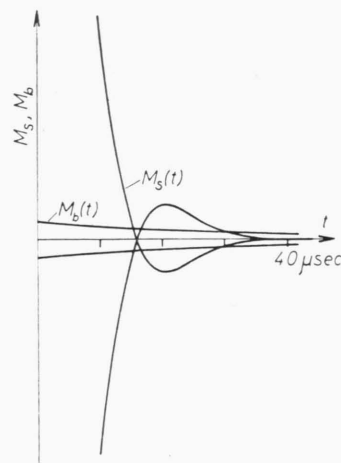


Abb. 1. Die Teilsignale $M_s(t)$ und $M_b(t)$.

bei $t=0$ ist 19-mal so groß wie das erste Nebenmaximum. Die weiteren Nebenmaxima verschwinden im Rauschen. Für die spätere Überlagerung dieses Signals mit dem Signal der beweglichen Protonen ist wichtig, daß bei der Nullstelle ein Phasensprung von 180° auftritt, wie man aus Gl. (1) ersieht.

Die Transversalmagnetisierung der beweglichen Protonen nach einem 90° -Impuls ist:

$$M_b(t) = B \cdot \exp(i\omega_0 \cdot t) \cdot f_b(t). \quad (2)$$

In Abb. 1 wurde $f_b(t) = \exp(-t/T_2)$ mit $T_2 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$ gewählt. Die Zahl der beweglichen Protonen und damit der Quotient B/A nehmen mit der Temperatur zu.

¹ U. HAEERLEN, R. HAUSSER u. F. NOACK, Z. Naturforschg. **18 a**, 689 [1963].