

dem bekannten Magnesiumverfahren<sup>7</sup> getrocknet. Die Alkali- und Erdalkalihalogenide wurden in einer Vakuumapparatur getrocknet; bei Halogenidbestimmungen lagen die Analysenwerte zwischen 99,9 und 100,1%. In das obere Küvettenfenster (Dicke 1 cm) wurden zwei Normalschliffe eingeschliffen, so daß die Lösungen über Schlußverbindungen unter Abschluß gegen die

feuchte Zimmerluft in die Küvette 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. Naturforschg. 18 a, 1025—1026 [1963]; eingeg. am 3. August 1963)

Die Triplett-Singulett-Phosphoreszenz aromatischer Moleküle in glasartiger Lösung kommt dadurch zu stande, daß dem niederen Triplett-Zustand  $T_0$  über die Spin-Bahn-Wechselwirkung verschiedene angeregte Singulett-Zustände in geringem Maß „beigemischt“ werden<sup>1, 2</sup>; ähnlich kann dem Grundzustand etwas Triplettcharakter zugemischt werden<sup>3</sup>. 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. McClure 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 kommt<sup>4</sup>. 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  $\rho$  der Emission bei selektiver Anregung mit linear polarisiertem Licht ermittelt werden<sup>5, 6</sup>. 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  $\pi$ -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 hin<sup>7—11</sup>. 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 Achse<sup>12</sup>, jeweils auf die 0—0-Übergänge bezogen. Die Absorptions-<sup>13</sup> und Emissionsspektren<sup>14</sup> der Monohalogennaphthaline 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- $\nu_1$  der Phosphoreszenz gegen 0—0 von  $^1L_a$   
IV: 0—0- $\nu_2$  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  $\rho$  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. McClure, 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. McClure, 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. McClure, 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.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

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<sup>9, 10, 15</sup>. Der zu  $T_0$  beigemischte Singulett-Zustand  $S'$  geht im wesentlichen aus der Anregung eines  $\sigma$ -Elektrons einer C—C- oder C—H— $\sigma$ -Bindung in eine leere  $\pi^*$ -Bahn hervor ( $\sigma - \pi^*$ -Zustand)<sup>10, 15</sup>. Dagegen mischt die Spin-Bahn-

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

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

### Zur Form des Kernsignals in festem Polyäthylen

Von U. HÄBERLEN, R. HAUSER und F. NOACK

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule  
Stuttgart

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

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde berichtet, daß das Kernsignal von festem PÄ nach einem  $90^\circ$ -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  $90^\circ$ -Impuls in Funktion der Temperatur (s. Abb. 7 von<sup>1</sup>) 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  $90^\circ$ -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,  $\omega_0$  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 Absorptionslinie<sup>1</sup>,  $f_s(t)$  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 Gesamtsignale 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* Protonen nach einem  $90^\circ$ -Impuls. Das nicht eingezeichnete Hauptmaximum

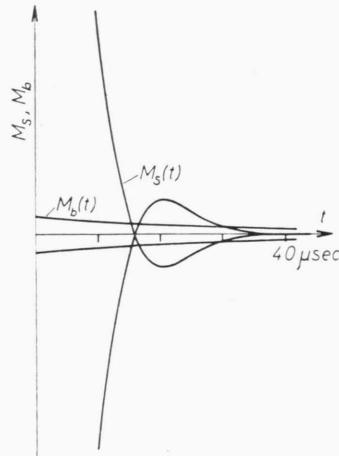


Abb. 1. Die Teilsignale  $M_s(t)$  und  $M_b(t)$ .

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  $180^\circ$  auftritt, wie man aus Gl. (1) er sieht.

Die Transversalmagnetisierung der *beweglichen* Protonen nach einem  $90^\circ$ -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.

<sup>1</sup> U. HÄBERLEN, R. HAUSER u. F. NOACK, Z. Naturforsch. **18 a**, 689 [1963].