

obachtet ( $T \approx 2,5 \cdot 10^4$  °K). Der hierdurch gegebene Kanalradius wurde mit dem aus der BRAGINSKIISCHEN Theorie berechneten verglichen. Es ergab sich, daß die Theorie von BRAGINSKII auch in Stickstoff anwendbar ist. Die relativen Radiusverläufe waren gleich, für die Leitfähigkeit ergab sich als Mittelwert  $\sigma = 300 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ .

Ich danke Herrn Professor Dr. H. RAETHER für die Erteilung des Themas und die ständige Förderung der Arbeit. Herrn Dr. H. THOLL danke ich für viele wertvolle Diskussionen. Der Bundesminister für wissenschaftliche Forschung hat dankenswerterweise Mittel für diese Untersuchung bereitgestellt.

## Polarisationsgradspektren mehrkerniger Aromaten\*

Tetracen, 3,4-Benzotetraphen, 1,2, 3,4-Dibenzanthracen, 1,2, 5,6-Dibenzanthracen, Picen, Pentaphen

REINER KIESSLING \*\*, GEORG HOHLNEICHER und FRIEDRICH DÖRR

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 22 a, 1097—1108 [1967]; eingegangen am 18. März 1967)

Absorption, luminescence and polarization spectra of tetracene and five five-ringed catacondensed aromatics have been analysed. The relative polarization of vibronic transitions is given for molecules of symmetric  $D_{2h}$  and  $C_{2v}$ . A new electronic transition, not detectable in the absorption spectra, has been found in all five-membered compounds, lying between 30 000 and 42 000  $\text{cm}^{-1}$ . The vibrational pattern of the  $\alpha$ -band is determined by at least two series of vibrations.

Die relative Polarisation der Elektronenbanden fast aller kondensierten, benzoiden Kohlenwasserstoffe mit maximal vier Kernen wurde schon in früheren Arbeiten — speziell von ZIMMERMANN und JOOP<sup>1, 2, 3, 4</sup> — eingehend untersucht. Im Gegensatz dazu liegen über benzoide Kohlenwasserstoffe mit fünf kondensierten Kernen nur wenige relativ schwach aufgelöste Polarisationsgradspektren vor<sup>5, 6</sup>.

Unter theoretischen Gesichtspunkten sind nun gerade die Elektronenspektren der fünfkernigen Kohlenwasserstoffe von erheblichem Interesse, da halbtheoretische Verfahren zur Berechnung von Elektronenspektren im Bereich  $\tilde{\nu} < 50\,000 \text{ cm}^{-1}$  etwa 10 erlaubte Elektronenübergänge erwarten lassen, während in den experimentellen Absorptionsspektren maximal fünf Banden identifiziert werden können. Wir haben deshalb versucht, die Elektronenspektren einiger fünfkerniger benzoider Kohlenwasserstoffe anhand ihrer Polarisationsgradspektren zu analysieren. Die dabei gefundenen Ergebnisse

sollen — zusammen mit den Messungen von ZIMMERMANN und JOOP — die experimentelle Grundlage für einen Vergleich verschiedener halbtheoretischer Verfahren<sup>7</sup> bilden.

Der Diskussion unserer Messungen möchten wir zum besseren Verständnis einige Bemerkungen zur Methode der Lumineszenzpolarisation vorausschicken. Für eine allgemeine Einführung in die Spektroskopie mit polarisiertem Licht sei auf die zusammenfassende Arbeit von DÖRR<sup>8</sup> verwiesen.

## Polarisationsgradspektren

Erregt man eine glasig erstarrte Lösung der zu untersuchenden Verbindung mit linear polarisiertem Licht der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_A$  und mißt bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_E$  die Intensität der parallel ( $I_{||}$ ) und der senkrecht ( $I_{\perp}$ ) zum Erregerlicht polarisierten Komponente der Lumineszenzstrahlung, so ist der Polarisationsgrad  $P$  durch

\* Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation des Dipl.-Chem. REINER KIESSLING.

\*\* Jetzige Anschrift: Osram-Studiengesellschaft, Augsburg.

<sup>1</sup> H. ZIMMERMANN u. N. JOOP, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **64**, 1215 [1960].

<sup>2</sup> H. ZIMMERMANN u. N. JOOP, *ibid.* **64**, 1219 [1960].

<sup>3</sup> H. ZIMMERMANN u. N. JOOP, *ibid.* **65**, 66 [1961].

<sup>4</sup> H. ZIMMERMANN u. N. JOOP, *ibid.* **65**, 138 [1961].

<sup>5</sup> S. STIMMLER, J. Mol. Spectry. **16**, 84 [1965].

<sup>6</sup> E. W. THULSTRUP u. J. H. EGGERS, Vortrag gehalten bei der Internationalen Tagung für Molekülspektroskopie in Kopenhagen, August 1965.

<sup>7</sup> G. HOHLNEICHER, R. KIESSLING u. S. SCHNEIDER, in Vorbereitung.

<sup>8</sup> F. DÖRR, Z. Angew. Chem. **78**, 457 [1966].



$$P(\tilde{\nu}_E, \tilde{\nu}_A) = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$$

und der Anisotropiegrad  $R$  durch

$$R(\tilde{\nu}_E, \tilde{\nu}_A) = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2 I_{\perp})$$

definiert. Hält man  $\tilde{\nu}_E$  oder  $\tilde{\nu}_A$  konstant, so kann man  $P$  als Funktion der anderen Wellenzahl untersuchen. Bei den so erhaltenen Polarisationsgradspektren unterscheidet man folgende Möglichkeiten:

**APF-Spektrum:**  $P(\tilde{\nu}_A)$  bei festem  $\tilde{\nu}_E$ .  $\tilde{\nu}_E$  liegt im Bereich der Fluoreszenz und ist in den Abbildungen durch den Pfeil  $\downarrow$  gekennzeichnet.

**APPh-Spektrum:**  $P(\tilde{\nu}_A)$  bei festem  $\tilde{\nu}_E$ .  $\tilde{\nu}_E$  liegt im Bereich der Phosphoreszenz und ist durch  $\downarrow$  gekennzeichnet.

**FP-Spektrum:**  $P(\tilde{\nu}_E)$  bei festem  $\tilde{\nu}_A$ .  $\tilde{\nu}_E$  durchläuft den Bereich der Fluoreszenz.  $\tilde{\nu}_A$  ist durch  $\downarrow$  gekennzeichnet.

**PhP-Spektrum:**  $P(\tilde{\nu}_E)$  bei festem  $\tilde{\nu}_A$ .  $\tilde{\nu}_E$  durchläuft den Bereich der Phosphoreszenz.  $\tilde{\nu}_A$  ist durch  $\downarrow$  gekennzeichnet.

Nach CZEKALLA, LIPTAY und DÖLLEFELD<sup>9</sup> gilt für den Anisotropiegrad die Beziehung (1)

$\downarrow$  gekennzeichnet.

$$R(\tilde{\nu}_A, \tilde{\nu}_E) = \frac{1}{5} \left[ 3 \sum_{kl} r_k(\tilde{\nu}_A) s_l(\tilde{\nu}_E) ({}^{Ak}\mathbf{m} \cdot {}^{El}\mathbf{m})^2 - 1 \right], \quad (1)$$

$r_k(\tilde{\nu}_A)$  ist derjenige Anteil von Molekülen, die bei Bestrahlung mit Licht der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_A$  über eine Anregung mit der Übergangsmomentrichtung  ${}^{Ak}\mathbf{m}$  den emissionsfähigen Zustand erreichen,

$s_l(\tilde{\nu}_E)$  ist derjenige Anteil der emissionsfähigen Moleküle, die bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_E$  mit der Übergangsmomentrichtung  ${}^{El}\mathbf{m}$  emittieren.

Gemäß Definition ist  $\sum_k s_k = \sum_l r_k = 1$ .

Existiert nur je eine Übergangsmomentrichtung für Absorption ( ${}^A\mathbf{m}$ ) und Emission ( ${}^E\mathbf{m}$ ), so ist  $r = s = 1$ , und Gl. (1) geht in die PERRINSche<sup>10</sup> Gl. (2 a) bzw. (2 b)

$$R = \frac{1}{5} [3 ({}^A\mathbf{m} \cdot {}^E\mathbf{m})^2 - 1] = \frac{1}{5} [3 \cdot \cos^2 \alpha - 1] \quad (2 a)$$

bzw.

$$P = (3 \cos^2 \alpha - 1) / (\cos^2 \alpha + 3) \quad (2 b)$$

über. In einem derartigen Fall kann aus  $P$  bzw.  $R$  auf den Winkel  $\alpha$  zwischen den Übergangsmomentrichtungen von Absorption und Emission geschlossen werden. Sind dagegen bei der festgehaltenen Wellenzahl, z. B. bei  $\tilde{\nu}_E$ , mehrere Elektronen oder auch

Elektronen-Schwingungsbanden mit verschiedenen Übergangsmomentrichtungen  ${}^{El}\mathbf{m}$  überlagert, so läßt sich im allgemeinen auch dann kein Zusammenhang zwischen dem Wert  $R$  bzw.  $P$  und einem Winkel  $\alpha$  angeben, wenn bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_A$  nur eine einzige Übergangsmomentrichtung  ${}^A\mathbf{m}$  existiert. Der Polarisationsgrad erreicht in diesem Fall unter keinen Umständen die nach Gl. (2 b) möglichen Extremwerte  $+0,5$  und  $-1/3$ . Wir sind der Meinung, daß Überlagerungen dieser Art dafür verantwortlich sind, daß bei vielen Kohlenwasserstoffen, bei denen aufgrund der Molekülsymmetrie ( $D_2$ ,  $D_{2h}$  oder  $C_{2v}$ ) die Elektronenübergänge nur parallel oder senkrecht zueinander polarisiert sein können, das APF-Spektrum die zu erwartenden Extremwerte an keiner Stelle auch nur annähernd erreicht (vgl. Abb. 3, 6). Daß es sich dabei nicht um apparativ bedingte Depolarisationseffekte handelt, wie von ZIMMERMANN und JOOP<sup>3</sup> angenommen wurde, folgt aus der Tatsache, daß die an den gleichen Proben gemessenen APPh-Spektren an einigen Stellen dem negativen Extremwert  $-1/3$  sehr nahe kommen. Trotzdem beeinträchtigen Überlagerungen den Aussagewert der Polarisationsgradspektren bei Molekülen der oben angegebenen Symmetrie nicht wesentlich, da bei diesen Molekülen schon aus dem relativen Verlauf des APF-Spektrums auf die gegenseitige Lage der Übergangsmomente geschlossen werden kann. Im Gegensatz dazu darf bei Molekülen anderer Symmetrie als  $D_2$ ,  $D_{2h}$  und  $C_{2v}$  auch aus den Werten des Polarisationsgrades im Bereich der  $0-0$ -Übergänge nicht überlagerter Absorptionsbanden erst dann ein Schluß auf die gegenseitige Lage der Übergangsmomente gezogen werden, wenn sichergestellt ist, daß in dem bei der Messung verwendeten Bereich die Emission nur mit einer einzigen Übergangsmomentrichtung erfolgt.

Ist die unterschiedliche Polarisation von Elektronenschwingungsbanden in den Polarisationsgradspektren aufgelöst, so lassen sich daraus Schlüsse auf die Symmetrie der mit dem Elektronenübergang koppelnden Schwingung ziehen: Besitzt ein Elektronenschwingungsübergang die gleiche relative Polarisation wie der  $0-0$ -Übergang der entsprechenden Bande, so ist die Schwingung totalsymmetrisch ( $a_g$  in  $C_{2h}$  und  $D_{2h}$ ;  $a_1$  in  $C_{2v}$ ). Besitzt der Elektronenschwingungsübergang dagegen eine andere Polarisation als der  $0-0$ -Übergang, so kann es sich

<sup>9</sup> J. CZEKALLA, W. LIPTAY u. E. DÖLLEFELD, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **68**, 80 [1964].

<sup>10</sup> F. PERRIN, Ann. Phys. Paris **12**, 169 [1929].

entweder um eine Schwingung handeln, die das Übergangsmoment gegenüber dem des reinen Elektronenübergangs innerhalb der Molekülebene dreht oder um eine nichtebene Schwingung, die das Übergangsmoment um  $90^\circ$  aus der Molekülebene herausdreht. Die Symmetrie dieser nichtebenen Schwingung hängt von der Symmetrie des reinen Elektronenübergangs ab ( $b_{2g}$  oder  $b_{3g}$  in  $D_{2h}$ ;  $b_g$  in  $C_{2h}$ ;  $b_1$  oder  $a_2$  in  $C_{2v}$ ). Ist die Phosphoreszenz weitgehend senkrecht zur Molekülebene polarisiert, wie es bei fast allen aromatischen Kohlenwasserstoffen der Fall ist, so sollten beim Auftreten nichtebener Schwingungen an den entsprechenden Stellen des APPh-Spektrums deutliche Maxima auftreten. Ist dies nicht der Fall, sondern verläuft das APPh-Spektrum im ganzen zugänglichen Bereich nahe dem Grenzwert  $-1/3$ , so ist daraus zu schließen, daß nicht nur alle Elektronenübergänge in einer Ebene polarisiert sind, sondern daß es sich auch bei den im APF-Spektrum zu beobachtenden nichttotalsymmetrischen Schwingungen um ebene Schwingungen handelt. Ihre Symmetrie hängt nicht von der Symmetrie des Elektronenübergangs ab ( $b_{1g}$  in  $D_{2h}$ ;  $b_2$  in  $C_{2v}$ ). In einem Molekül der Symmetrie  $C_{2h}$  folgt aus der Tatsache, daß sich die Polarisation einer Elektronenschwingungsbande von der des 0–0-Übergangs unterscheidet, nicht notwendigerweise, daß es sich um eine nichttotalsymmetrische Schwingung handelt, da bei dieser Symmetrie auch  $a_g$ -Schwingungen eine Änderung der Übergangsmomentrichtung bewirken können. Dies läßt sich leicht einsehen, wenn man ein Molekül der Symmetrie  $D_{2h}$  (z. B. Naphthalin) durch Einführung einer Störung in ein Molekül der Symmetrie  $C_{2h}$  (z. B. 1,5-Dimethylnaphthalin) überführt.

### Experimentelles

Die Darstellung bzw. Reinigung der untersuchten Substanzen erfolgte nach den bei CLAR<sup>11</sup> angegebenen Verfahren. Für die Überlassung einer Probe spektroskopisch reinen Pentaphens danken wir Herrn Dr. M. ZANDER, Rütgerswerke, Castrop-Rauxel.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II in n-Hexan (bei  $300^\circ\text{K}$ ) und in 2-Methyl-tetrahydrofuran bei  $90^\circ\text{K}$ ) gemessen.

Die Lumineszenz- und Polarisationsgradspektren wurden mit der von DEHLER und DÖRR<sup>12</sup> aufgebauten Apparatur bei  $90^\circ\text{K}$  in 2-Me-THF aufgenommen. Die Lumineszenzspektren sind auf die relative Empfindlichkeit des Empfängers korrigiert, in ihrer absoluten Intensität jedoch willkürlich. Soweit möglich, wurde neben dem Fluoreszenz- auch das Phosphoreszenzspektrum gemessen.

Alle im Text gemachten Angaben von Wellenzahlen beziehen sich, soweit nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, auf die in 2-Me-THF gemessenen Spektren. Zur Klassifizierung der Banden haben wir in der vorliegenden Arbeit das empirische System von CLAR<sup>11</sup> verwendet. Da alle anderen Systeme von Modellvorstellungen ausgehen, halten wir es für sinnvoll, erst in Zusammenhang mit den Modellrechnungen<sup>7</sup> zu diskutieren, inwieweit sich diese Systeme auf die behandelten Moleküle anwenden lassen.

### Tetracen

Das APF- sowie das FP-Spektrum von Tetracen wurde bereits von ZIMMERMANN und JOOP<sup>1</sup> gemessen. Das Ergebnis dieser Messung (Abb. 1) deutet darauf hin, daß in der Gegend von  $31\,000\text{ cm}^{-1}$  eine parallel<sup>13</sup> polarisierte Bande liegt, die in Absorption nur als Schulter in Erscheinung tritt. Allerdings konnten ZIMMERMANN und JOOP den Verlauf des APF-Spektrums im Bereich des Absorptionsminimums ( $27\,000 - 32\,000\text{ cm}^{-1}$ ) wegen der geringen Löslichkeit von Tetracen in Äthanol nur qualitativ bestimmen.

Wir haben deshalb versucht, anhand neuer Messungen zu klären, ob in dem fraglichen Bereich tatsächlich eine parallel polarisierte Bande auftritt. Bei Verwendung von 2-Me-THF als Lösungsmittel erhielten wir auch im Bereich des Absorptionsminimums gute Meßwerte für den Polarisationsgrad.

gang polarisiert, der in den Zustand führt, aus dem heraus die Emission erfolgt“. Dies gilt nicht generell für Moleküle geringerer Symmetrie, da hier eine Änderung der Ladungsverteilung während der Lebensdauer des angeregten Zustands dazu führen kann, daß die Übergangsmomentrichtungen von Emission und Absorption nicht mehr parallel sind. Für alternierende Kohlenwasserstoffe sollte dieser Effekt nahezu verschwinden.

<sup>11</sup> E. CLAR, Polycyclic Hydrocarbons, Academic Press, London—New York; Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1964.

<sup>12</sup> J. DEHLER u. F. DÖRR, Z. Angew. Phys. **19**, 147 [1965].

<sup>13</sup> Die Begriffe „parallel polarisiert“ bzw. „senkrecht polarisiert“ stehen in der Bedeutung „parallel bzw. senkrecht zum 0–0-Übergang der Emission polarisiert“. In Molekülen der Symmetrie  $D_2$ ,  $D_{2h}$  oder  $C_{2v}$  ist dies gleichbedeutend mit „parallel bzw. senkrecht zu dem Elektronenüber-

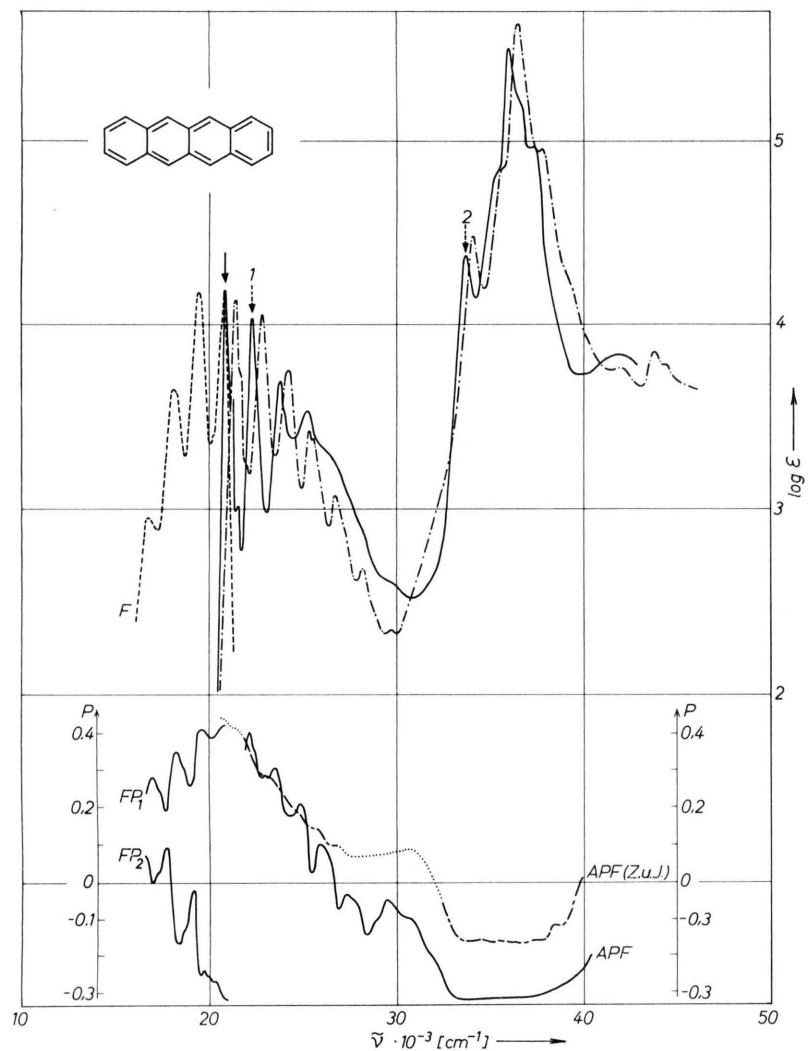


Abb. 1. Tetracen: ——— Absorption, - - - - Fluoreszenz (F), — · — Absorptionspolarisation (APF) und · · · · · Fluoreszenzpolarisation (FP) in 2-Methyl-tetrahydrofuran bei 90 °K. - · - · - Absorption in n-Hexan bei 300 °K. - - - - - Absorptionspolarisation in Äthanol bei 90 °K nach ZIMMERMANN und Joop<sup>1</sup>.

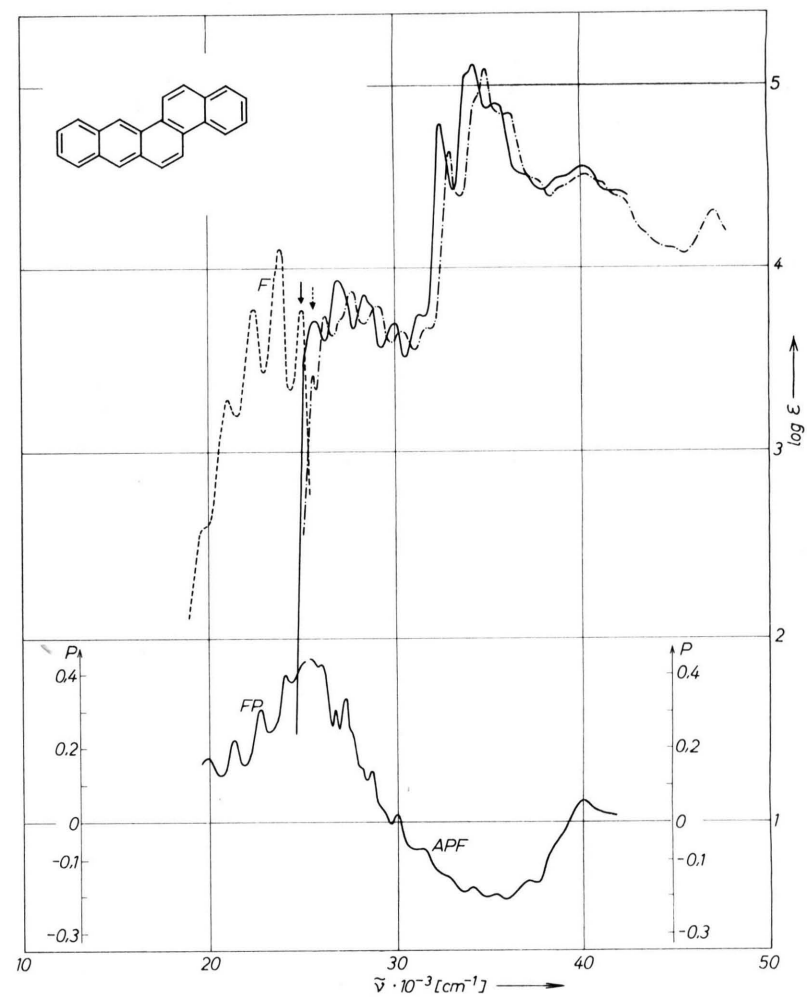


Abb. 2. 3,4-Benzotetraphen: ——— Absorption, - - - - Fluoreszenz (F), — · — Absorptionspolarisation (APF) und · · · · · Fluoreszenzpolarisation (FP) in 2-Me-THF bei 90 °K. - · - · - Absorption in n-Hexan bei 300 °K.



Außerdem konnten wir im Bereich der längstwelligsten Bande (p-Bande nach CLAR) eine ausgeprägte Schwingungsstruktur nachweisen.

In bezug auf den qualitativen Verlauf des APF-Spektrums bestätigt unsere Messung das Ergebnis von ZIMMERMANN und JOOP: Der Polarisationsgrad fällt im Verlauf der längstwelligsten Bande bis auf negative Werte ab, steigt dann aber bei  $28\,500\text{ cm}^{-1}$  nochmals an und erreicht bis  $29\,500\text{ cm}^{-1}$  ein relatives Maximum, d. h., in diesem Bereich tritt tatsächlich eine schwache, parallel polarisierte Bande auf.

Die Absorptionsübergänge bei  $33\,700\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha'$ ) und  $36\,000\text{ cm}^{-1}$  ( $\beta$ ) sind beide senkrecht polarisiert. Da es aufgrund des großen Intensitätsunterschiedes unwahrscheinlich ist, daß es sich bei dem Maximum bei  $36\,000\text{ cm}^{-1}$  um das Schwingungsmaximum einer Bande handelt, deren  $0-0$ -Übergang bei  $33\,700\text{ cm}^{-1}$  liegt, ist anzunehmen, daß in diesem Bereich zwei senkrecht polarisierte Übergänge auftreten, von denen der kürzerwellige ein sehr großes Übergangsmoment besitzt. Der Anstieg des Polarisationsgrades bei  $40\,000\text{ cm}^{-1}$  deutet darauf hin, daß die bei etwa  $42\,000\text{ cm}^{-1}$  auftretende Absorptionsbande wieder zu einem parallel polarisierten Übergang gehört.

Die Schwingungsstruktur der längstwelligsten Absorptionsbande (p) kommt durch die Überlagerung mehrerer Schwingungsserien zustande: Die ersten vier Schwingungsmaxima gehorchen der Serienformel:

$$\tilde{\nu}_I = \tilde{\nu}_{00} + n \tilde{\nu}_1, \quad n = 0, 1, 2, 3,$$

$$\tilde{\nu}_{00}(\text{2-Me-THF}) = 20\,800\text{ cm}^{-1},$$

$$\tilde{\nu}_{00}(\text{n-Hexan}) = 21\,400\text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_1 \approx 1400\text{ cm}^{-1}.$$

Die Schwingung  $\tilde{\nu}_1$  besitzt die Symmetrie  $a_g$ , da den Absorptionsmaxima der Serie I auch im APF-Spektrum Maxima entsprechen. Aus den im APF-Spektrum zwischen diesen Maxima zu beobachtenden Minima folgt, daß mindestens eine Schwingungsreihe der Form

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{00} + \tilde{\nu}_u + n \tilde{\nu}_1, \quad n = 0, 1, 2, 3, 4$$

existiert, wobei  $\tilde{\nu}_u$  entweder eine ebene Schwingung der Symmetrie  $b_{1g}$  oder eine nichtebene Schwingung der Symmetrie  $b_{3g}$  ist. Diese Serie läßt sich bei der vorliegenden Auflösung in Absorption nicht beobachten.

In n-Heptan sind kürzerwellig  $24\,500\text{ cm}^{-1}$  noch Schwingungsmaxima einer weiteren Serie

$$\tilde{\nu}_{II} = \tilde{\nu}_{00} + \tilde{\nu}_2 + n \tilde{\nu}_1, \quad n = 2, 3, 4, \quad \tilde{\nu}_2 \approx 1100\text{ cm}^{-1}$$

zu erkennen.

Das Auftreten zweier kleiner Schwingungsmaxima bei  $21\,200$  und  $21\,500\text{ cm}^{-1}$  spricht außerdem dafür, daß noch weitere Serien den hier diskutierten unterlagert sind.

Der p-Bande sollte nach den für die Spektren kondensierter benzoider Kohlenwasserstoffe bekannten Gesetzmäßigkeiten noch die  $\alpha$ -Bande unterlagert sein. Für eine Lokalisierung dieser Bande ergeben sich weder aus dem Absorptionsspektrum noch aus dem APF-Spektrum sichere Hinweise. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß es sich bei den als Schwingungsstrukturen der p-Bande gedeuteten Serien teilweise um Schwingungsreihen der  $\alpha$ -Bande handelt. Bei der in der Gegend von  $30\,000\text{ cm}^{-1}$  aufgefundenen schwachen Bande kann es sich auf keinen Fall um die  $\alpha$ -Bande handeln, da diese in Molekülen der Symmetrie  $D_{2h}$  senkrecht zur p-Bande polarisiert ist.

Das Auftreten einer parallel polarisierten Bande bei  $30\,000\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des Tetracens legt die Frage nahe, ob es sich bei der im Absorptionsspektrum des Pentacens bei  $23\,400\text{ cm}^{-1}$  liegenden Bande tatsächlich um die  $\alpha$ -Bande — wie von CLAR angenommen<sup>11</sup> — handelt und nicht um eine parallel polarisierte Bande. Leider war es bisher nicht möglich, diese Frage mit Hilfe der Polarisationsgradspektroskopie zu entscheiden, da sich Pentacen in 2-Me-THF bereits unter dem Einfluß des Meßlichts zersetzt.

### 3.4-Benzotetraphen (Abb. 2)

Obwohl 3.4-Benzotetraphen innerhalb der Molekülebene keine durch Symmetrie ausgezeichnete Achsen besitzt, kommt das APF-Spektrum an einigen Stellen den Grenzwerten  $1/2$  und  $-1/3$  relativ nahe. Daraus ist zu entnehmen, daß die Emission bei  $25\,600\text{ cm}^{-1}$  im wesentlichen nur mit einer Übergangsmomentrichtung erfolgt.

Das langwellige Absorptionsgebiet mittlerer Intensität zwischen  $25\,000$  und  $32\,000\text{ cm}^{-1}$  ist auf die Überlagerung von  $\alpha$ - und p-Banden zurückzuführen. Beide Banden zeigen Schwingungsstruktur, die sich durch folgende Serienformeln beschreiben läßt.

$$\tilde{\nu}_\alpha = \tilde{\nu}_{00\alpha} + n_\alpha \tilde{\nu}_{1\alpha},$$

$$\tilde{\nu}_{00\alpha}(\text{2-Me-THF}) \approx 25\,600\text{ cm}^{-1},$$

$$\tilde{\nu}_{00\alpha}(\text{n-Hexan}) = 25\,700\text{ cm}^{-1},$$

$$\tilde{\nu}_{1\alpha} \approx 1350\text{ cm}^{-1};$$

$$\tilde{\nu}_p = \tilde{\nu}_{00p} + n_p \tilde{\nu}_{1p},$$

$$\tilde{\nu}_{00p}(\text{2-Me-THF}) \approx 25\,900\text{ cm}^{-1},$$

$$\tilde{\nu}_{00p}(\text{n-Hexan}) = 26\,300\text{ cm}^{-1},$$

$$\tilde{\nu}_{1p} \approx 1350\text{ cm}^{-1}.$$

Den Schwingungsbanden mit  $n_p = 1, 2, 3, 4$  entsprechen Maxima, denjenigen mit  $n_a = 1, 2, 3$  Minima des APF-Spektrums. In 2-Me-THF sind die Schwingungsserien beider Banden so stark überlagert, daß man in Absorption nur breite, uneinheitlich strukturierte Schwingungsbanden beobachtet.

Daß es sich tatsächlich um Schwingungsserien zweier verschiedener Übergänge handelt und nicht um zwei Schwingungsserien des gleichen Übergangs, wird durch die unterschiedliche Verschiebung bei Variation des Lösungsmittels sichergestellt: In n-Hexan ist die p-Bande gegenüber 2-Me-THF um etwa  $400\text{ cm}^{-1}$ , die weniger intensive  $\alpha$ -Bande dagegen nur um 100 bis  $150\text{ cm}^{-1}$  kurzwellig verschoben.

Das Absorptionsgebiet zwischen  $32\,000$  und  $37\,000\text{ cm}^{-1}$ , das von CLAR<sup>11</sup> als  $\beta$ -Bande bezeichnet wird, kommt wieder durch Überlagerung zweier Banden zustande, die beide weitgehend senkrecht polarisiert sind. Der 0–0-Übergang der längerwelligen Bande liegt bei  $32\,600\text{ cm}^{-1}$ . Beim Übergang von n-Hexan zu 2-Me-THF wird diese Bande um  $500\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben und nimmt an Intensität zu. Die zweite Bande, deren 0–0-Übergang bei  $34\,400\text{ cm}^{-1}$  liegt, erfährt bei diesem Lösungsmittelwechsel eine Verschiebung von  $650\text{ cm}^{-1}$ , wobei sich die Intensität praktisch nicht ändert. Wir bezeichnen die kürzerwellige Bande aufgrund der größeren Intensität als  $\beta$ -Bande und die längerwellige in Analogie zu Tetracen und Pentacen als  $\alpha'$ -Bande.

Eine weitere Bande ( $\beta'$ ) mit nicht genau lokalisierbarem 0–0-Übergang macht sich bei etwa  $39\,000\text{ cm}^{-1}$  bemerkbar. Aus dem Wert des Absorptionpolarisationsgrades läßt sich abschätzen, daß diese Bande etwa unter einem Winkel von  $50^\circ$  zur Emission polarisiert ist. Da das APF-Spektrum nur bis  $42\,000\text{ cm}^{-1}$  gemessen werden konnte, läßt sich nicht feststellen, ob das Absorptionsgebiet zwischen  $41\,000$  und  $45\,500\text{ cm}^{-1}$  noch zur  $\beta'$ -Bande gehört, oder ob in diesem Bereich weitere Übergänge auftreten.

Sowohl die Polarisationsgradspektren wie auch die Struktur des Fluoreszenzspektrums deuten darauf hin, daß die Fluoreszenz in 2-Me-THF überwiegend aus der p-Bande erfolgt. Wie bei allen kondensierten benzoiden Kohlenwasserstoffen, die aus der p-Bande fluoreszieren, zeigt das Fluoreszenzspektrum eine einzige, stark ausgeprägte Schwingungsreihe

$$\tilde{\nu}_F = \tilde{\nu}_{00F} + n \cdot 1350, \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, \\ \tilde{\nu}_{00F}(2\text{-Me-THF}) = 25\,350\text{ cm}^{-1}.$$

### 1.2,3,4-Dibenzanthracen (Abb. 3)

Bei dieser Verbindung erscheint die  $\alpha$ -Bande auf der langwelligen Flanke der p-Bande. Im Gegensatz zur Absorption, in der nur der 0–0-Übergang der  $\alpha$ -Bande ( $26\,500\text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten ist, macht sich die Schwingungsstruktur dieser Bande im APF-Spektrum zwischen  $27\,000$  und  $30\,000\text{ cm}^{-1}$  noch deutlich bemerkbar. Die in diesem Bereich beobachteten Maxima deuten darauf hin, daß in der  $\alpha$ -Bande folgende Schwingungen der Symmetrie  $a_1$  auftreten:

$$\tilde{\nu}_1 \approx 450\text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_2 \approx 800\text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_3 \approx 1050\text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_4 \approx 1400\text{ cm}^{-1}.$$

THULSTRUP und EGGERS<sup>6</sup> haben das APF-Spektrum von 1.2,3,4-Dibenzanthracen aus dem Dichroismus der in gereckte Polyäthylenfolien eingebetteten Verbindung bestimmt. Die dabei erreichte Konzentration reichte jedoch nicht aus, um den Polarisationsgrad auch im Bereich der wenig intensiven  $\alpha$ -Bande zu messen. Dadurch kommen diese Autoren auch bei dem Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den von HUMMEL und RUEDENBERG<sup>14</sup> berechneten Daten zu einem falschen Schluß<sup>7</sup>.

Das Minimum des APF-Spektrums im Bereich des 0–0-Übergangs der p-Bande ( $28\,200\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt, daß diese senkrecht polarisiert ist. Allerdings steigt der Polarisationsgrad im Verlauf der p-Bande sehr schnell wieder zu positiven Werten an, was entweder auf eine Schwingungskopplung mit der intensiven  $\beta$ -Bande zurückzuführen ist, oder darauf, daß bei etwa  $29\,000\text{ cm}^{-1}$  eine weitere parallel polarisierte Bande beginnt.

Dem 0–0-Übergang der  $\beta$ -Bande ( $34\,400\text{ cm}^{-1}$ ) sowie den Schwingungsmaxima bei  $35\,700$  und  $37\,100\text{ cm}^{-1}$  entsprechen Maxima des APF-Spektrums, woraus folgt, daß die  $\beta$ -Bande parallel polarisiert ist. Im Gegensatz dazu entsprechen den Absorptionsmaxima bei  $38\,500$ ,  $39\,900$  und  $41\,100\text{ cm}^{-1}$  Minima des APF-Spektrums, d. h., diese Absorptionsmaxima gehören nicht zur  $\beta$ -Bande, sondern zu einer anderen, senkrecht polarisierten Bande ( $\beta'$ ). Es ist möglich, daß der 0–0-Übergang der  $\beta'$ -Bande längerwellig  $38\,500\text{ cm}^{-1}$  liegt und durch die in diesem Bereich intensivere  $\beta$ -Bande überdeckt ist.

Im Lösungsmittel n-Hexan zeigt das Absorptionsspektrum eine weitere Bande bei  $46\,000\text{ cm}^{-1}$ , jedoch konnte in diesem Bereich das APF-Spektrum nicht mehr gemessen werden.

<sup>14</sup> R. L. HUMMEL u. K. RUEDENBERG, J. Phys. Chem. **66**, 2334 [1962].

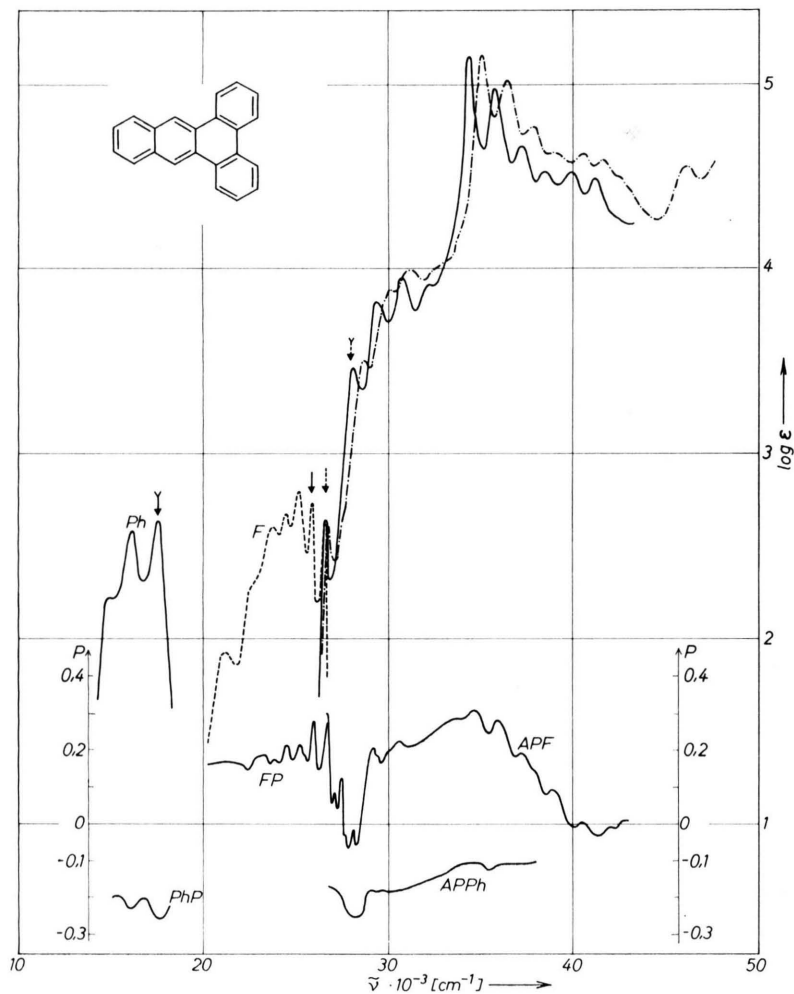


Abb. 3. 1,2, 3,4-Dibenzanthracen: ——— Absorption, - - - - Fluoreszenz (F), ——— Phosphoreszenz (Ph), ——— Absorptionspolarisation (APF und APPh), ——— Fluoreszenzpolarisation (FP) und Phosphoreszenzpolarisation (PhP) in 2-Me-THF bei 90 °K. - · - · - Absorption in n-Hexan bei 300 °K.

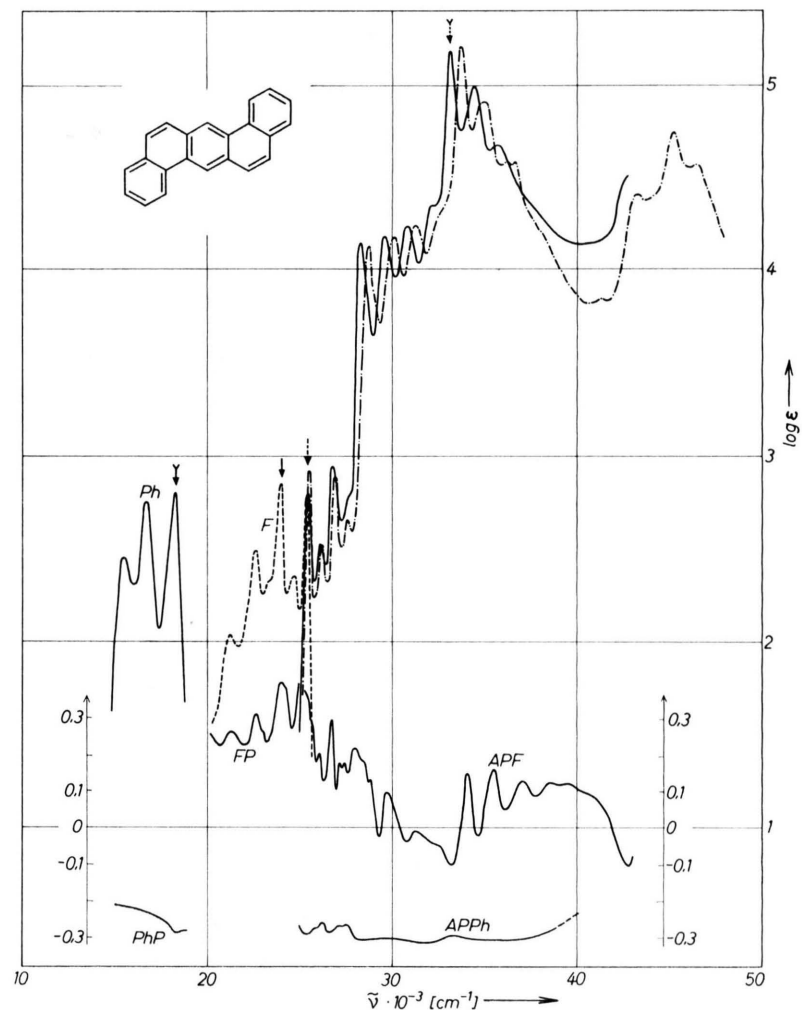


Abb. 4. 1,2, 5,6-Dibenzanthracen: ——— Absorption, - - - - Fluoreszenz (F), ——— Phosphoreszenz (Ph), ——— Absorptionspolarisation (APF und APPh), ——— Fluoreszenzpolarisation (FP) und Phosphoreszenzpolarisation (PhP) in 2-Me-THF bei 90 °K. - · - · - Absorption in n-Hexan bei 300 °K.

Die Schwingungsmaxima des Fluoreszenzspektrums lassen sich durch folgende Serienformeln beschreiben:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{\text{IF}} &= \tilde{\nu}_{00\text{F}} - n \cdot \tilde{\nu}_{1\text{F}}, & n &= 0, 1, 2, 3, 4; \\ \tilde{\nu}_{\text{IIF}} &= \tilde{\nu}_{00\text{F}} - \tilde{\nu}_{2\text{F}} - n \cdot \tilde{\nu}_{1\text{F}}, & n &= 0, 1, 2, 3; \\ \tilde{\nu}_{00\text{F}}(2\text{-Me-THF}) &= 26\,500\text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{1\text{F}} &\approx 1400\text{ cm}^{-1} (a_1), & \tilde{\nu}_{2\text{F}} &\approx 700\text{ cm}^{-1} (a_1).\end{aligned}$$

Aus der Tatsache, daß den Schwingungsmaxima beider Serien im FP-Spektrum ebenfalls Maxima entsprechen, ist zu entnehmen, daß  $\tilde{\nu}_{1\text{F}}$  und  $\tilde{\nu}_{2\text{F}}$  zur Symmetrie  $a_1$  gehören. Die Interpretation der im FP-Spektrum auftretenden Minima erfordert außerdem die Annahme von mindestens einer Serie, die sich auf einer nichttotalsymmetrischen Schwingung aufbaut.

Eine eindeutige Zuordnung desjenigen Tripletzustandes, aus dem heraus die Phosphoreszenz erfolgt, ist nicht möglich, da das APPh-Spektrum nirgends den Grenzwert  $-1/3$  erreicht. Da andererseits das APPh-Spektrum im Bereich des 0–0-Übergangs der p-Bande ein deutliches Minimum zeigt, ist es sehr wahrscheinlich, daß die in der Molekülebene liegende Komponente der Phosphoreszenz senkrecht zur p-Bande polarisiert ist, d. h. aber, daß der emittierende Tripletzustand die gleiche Symmetrie besitzt wie der der p-Bande zuzuordnende Elektronenübergang<sup>15</sup>.

### 1.2, 5.6-Dibenzanthracen (Abb. 4)

APF- und FP-Spektren von 1.2, 5.6-Dibenzanthracen wurden erstmals von STIMMLER<sup>5</sup> angegeben, wobei jedoch die extrem starke Schwingungskopplung, die wir in diesen Spektren beobachten, nicht aufgelöst ist.

1.2, 5.6-Dibenzanthracen fluoresziert aus der  $\alpha$ -Bande, deren 0–0-Übergang um ca.  $3000\text{ cm}^{-1}$  längerwellig liegt als der der p-Bande, so daß die Schwingungsstruktur der  $\alpha$ -Bande bereits in Absorption deutlich zu erkennen ist. Das APF-Spektrum zeigt, daß neben den in Absorption zu beobachtenden Schwingungsserien

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{\text{I}} &= \tilde{\nu}_{00\alpha} + n \cdot \tilde{\nu}_{1\alpha}, \\ \tilde{\nu}_{\text{II}} &= \tilde{\nu}_{00} + \tilde{\nu}_{2\alpha} + n \cdot \tilde{\nu}_{1\alpha}, \\ \tilde{\nu}_{00\alpha}(2\text{-Me-THF}) &= 25\,400\text{ cm}^{-1}, & \tilde{\nu}_1 &\approx 1350\text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{00\alpha}(\text{n-Hexan}) &= 25\,500\text{ cm}^{-1}, & \tilde{\nu}_2 &\approx 700\text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

noch weitere Serien auftreten, die in Absorption nicht mehr aufgelöst sind.

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{\text{III}\alpha} &= \tilde{\nu}_{00\alpha} + \tilde{\nu}_{3\alpha} + n \cdot \tilde{\nu}_{1\alpha}, & \tilde{\nu}_{3\alpha} &\approx 250\text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{\text{IV}\alpha} &= \tilde{\nu}_{00\alpha} + \tilde{\nu}_{4\alpha} + n \cdot \tilde{\nu}_{1\alpha}, & \tilde{\nu}_{4\alpha} &\approx 450\text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{\text{V}\alpha} &= \tilde{\nu}_{00\alpha} + \tilde{\nu}_{5\alpha} + n \cdot \tilde{\nu}_{1\alpha}, & \tilde{\nu}_{5\alpha} &\approx 600\text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{\text{VI}\alpha} &= \tilde{\nu}_{00\alpha} + \tilde{\nu}_{6\alpha} + n \cdot \tilde{\nu}_{1\alpha}, & \tilde{\nu}_{6\alpha} &\approx 900\text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Die Schwingung  $\tilde{\nu}_{2\alpha}$ , auf der sich die Nebenserie aufbaut, wurde von STIMMLER einer nichttotalsymmetrischen Schwingung zugeordnet. Die jetzt erzielte Auflösung zeigt, daß  $\tilde{\nu}_{2\alpha}$  ebenso wie  $\tilde{\nu}_{4\alpha}$  und  $\tilde{\nu}_{1\alpha}$  zur Symmetrie  $a_g$  gehört, da den entsprechenden Absorptionsmaxima im APF-Spektrum eindeutig Maxima zugeordnet sind. Das gleiche Ergebnis wurde auch für die Nebenserie von Phenanthren gefunden<sup>12</sup>.

Die p-Bande zeigt sowohl im Absorptions- als auch im APF-Spektrum deutliche Schwingungsstruktur, die sich durch die Serienformel

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{\text{p}} &= \tilde{\nu}_{00\text{p}} + n \cdot 1300, & n &= 0, 1, 2, 3, \\ \tilde{\nu}_{00\text{p}}(\text{n-Hexan}) &= 28\,750\text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{00\text{p}}(2\text{-Me-THF}) &= 28\,250\text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

beschreiben läßt.

Der Polarisationsgrad im Bereich des 0–0-Übergangs dieser Bande läßt sich nicht genau angeben, da, wie die Strukturierung des APF-Spektrums in diesem Bereich deutlich zeigt, der Einfluß der unterlagerten  $\alpha$ -Bande noch merklich ist.

Dem 0–0-Übergang der  $\beta$ -Bande ( $33\,100\text{ cm}^{-1}$ ) entspricht im APF-Spektrum ein Minimum, worauf bereits von STIMMLER hingewiesen wurde. Da das APF-Spektrum jedoch an keiner Stelle den Grenzwerten  $+0,5$  bzw.  $-1/3$  nahekommt, läßt sich keine genaue Aussage über die relative Polarisation der  $\beta$ -Bande machen. Es läßt sich lediglich abschätzen, daß der Winkel zwischen den Übergangsmomentrichtungen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bande größer als  $45^\circ$  ist.

Im Gegensatz zum 0–0-Übergang der  $\beta$ -Bande entspricht das Absorptionsmaximum bei  $35\,700\text{ cm}^{-1}$  einem Maximum im APF-Spektrum. Dies, sowie die positiven Werte des Polarisationsgrades zwischen  $35\,000$  und  $42\,000\text{ cm}^{-1}$  deuten darauf hin, daß in diesem Bereich eine weitere Bande ( $\beta'$ ) auftritt.

Zwischen  $42\,000$  und  $48\,000\text{ cm}^{-1}$  ist in n-Hexan ein weiteres intensives Absorptionsmaximum zu beobachten, dessen Struktur für eine Überlagerung von zwei Banden spricht. Leider läßt sich diese Frage

<sup>15</sup> Zu den Auswahlregeln für Spin-Bahn-Kopplung, die dieser Zuordnung zugrunde liegen, siehe T. AZUMI u. S. P. McGLYNN, J. Chem. Phys. **37**, 2413 [1962]; F. DÖRR, G. HOHL-

NEICHER u. S. SCHNEIDER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **70**, 803 [1966].



an Hand des APF-Spektrums nicht entscheiden, da dieses nur bis  $43\,200\text{ cm}^{-1}$  gemessen werden konnte. Es ergibt sich lediglich, daß der langwellige Teil dieses Gebietes zu einer mehr senkrecht polarisierten Bande gehört.

Die Schwingungsstruktur der Fluoreszenz läßt sich wie die der  $\alpha$ -Bande durch eine Haupt- und eine Nebenserie beschreiben:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{\text{IF}} &= \tilde{\nu}_{00\text{F}} - n \cdot \tilde{\nu}_{1\text{F}}, & n &= 0, 1, 2, 3, \\ \tilde{\nu}_{\text{IIF}} &= \tilde{\nu}_{00\text{F}} - \tilde{\nu}_{2\text{F}} - n \cdot \tilde{\nu}_{1\text{F}}, & n &= 0, 1, 2,\end{aligned}$$

$$\tilde{\nu}_{00\text{F}}(2\text{-Me-THF}) = 25\,400\text{ cm}^{-1},$$

$$\tilde{\nu}_{1\text{F}} \approx 1400\text{ cm}^{-1} (\text{a}_g), \quad \tilde{\nu}_{2\text{F}} \approx 700\text{ cm}^{-1} (\text{a}_g?).$$

Die Auflösung des FP-Spektrums reicht nicht aus, um sicher zu entscheiden, ob die Schwingung  $\tilde{\nu}_{2\text{F}}$  zur Symmetrie  $\text{a}_g$  gehört oder nicht.

Das APPH-Spektrum verläuft im größten Teil des meßbaren Bereichs nahe dem Grenzwert  $-1/3$ . Daraus folgt, daß alle im Bereich  $26\,000 \leq \tilde{\nu} \leq 40\,000\text{ cm}^{-1}$  beobachtbaren Übergänge praktisch in einer Ebene polarisiert sind und auch die Schwingungen  $\tilde{\nu}_3$ ,  $\tilde{\nu}_5$  und  $\tilde{\nu}_6$  zur Symmetrie  $\text{a}_g$  gehören. Für die Phosphoreszenz ergibt sich aus den gemessenen Werten, daß sie zu mehr als 92% senkrecht zu dieser Ebene polarisiert ist.

#### Picen (Abb. 5)

Die  $\alpha$ -Bande von Picen zeigt eine wesentlich komplexere Schwingungsstruktur als die  $\alpha$ -Banden der anderen hier untersuchten Verbindungen: Neben der Hauptserie

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{1\alpha} &= \tilde{\nu}_{00\alpha} + n \cdot \tilde{\nu}_{1\alpha}, \\ \tilde{\nu}_{00\alpha}(2\text{-Me-THF}) &= 26\,600\text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{1\alpha} &\approx 1400\text{ cm}^{-1} (\text{a}_1)\end{aligned}$$

sind in Absorption zwei Nebenserien sichtbar:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{\text{II}\alpha} &= \tilde{\nu}_{00\alpha} + \tilde{\nu}_{2\alpha} + n \cdot \tilde{\nu}_{1\alpha}, & \tilde{\nu}_{2\alpha} &\approx 600\text{ cm}^{-1} (\text{a}_1), \\ \tilde{\nu}_{\text{III}\alpha} &= \tilde{\nu}_{00\alpha} + \tilde{\nu}_{3\alpha} + n \cdot \tilde{\nu}_{1\alpha}, & \tilde{\nu}_{3\alpha} &\approx 850\text{ cm}^{-1} (\text{b}_2).\end{aligned}$$

Die Schwingungen  $\tilde{\nu}_{1\alpha}$  und  $\tilde{\nu}_{2\alpha}$  gehören zur Symmetrie  $\text{a}_1$ , da den entsprechenden Absorptionsmaxima im APF-Spektrum – ebenso wie dem 0–0-Übergang – Maxima entsprechen. Das Minimum im APF-Spektrum bei  $28\,450\text{ cm}^{-1}$  deutet darauf hin, daß neben  $\tilde{\nu}_{3\alpha}$  noch eine weitere nicht totalsymmetrische Schwingung auftritt. Ob es sich dabei um die Schwingung handelt, die im Absorptionsspektrum die Schulter bei  $26\,900\text{ cm}^{-1}$  hervorruft, kann bei der erreichten Auflösung nicht entschieden werden.

Die Schwingungsstruktur der senkrecht polarisierten p-Bande läßt zwei Deutungen zu:

#### a) Neben der Serie

$$\tilde{\nu}_{1\text{p}} = \tilde{\nu}_{00\text{p}} + n \cdot \tilde{\nu}_{1\text{p}},$$

$$\tilde{\nu}_{00\text{p}}(2\text{-Me-THF}) = 30\,250\text{ cm}^{-1},$$

$$\tilde{\nu}_{00\text{p}}(\text{n-Hexan}) = 30\,750\text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_{1\text{p}} \approx 1400\text{ cm}^{-1} (\text{a}_1)$$

tritt eine weitere Serie

$$\tilde{\nu}_{\text{IIp}} = \tilde{\nu}_{00\text{p}} + \tilde{\nu}_{2\text{p}} + n \cdot \tilde{\nu}_{1\text{p}}, \quad \tilde{\nu}_{2\text{p}} \approx 1050\text{ cm}^{-1} (\text{b}_2)$$

auf. Die Schwingungsbande für  $n=0$  ist in Absorption nicht zu erkennen, macht sich jedoch im APF-Spektrum durch ein Maximum bei  $31\,300\text{ cm}^{-1}$  bemerkbar. Die Schwingungsbande für  $n=1$  ( $32\,700\text{ cm}^{-1}$ ) ist dagegen in Absorption, nicht jedoch im APF-Spektrum zu erkennen.

b) Das im APF-Spektrum bei  $31\,300\text{ cm}^{-1}$  beobachtete Maximum ist auf die unterlagerte  $\alpha$ -Bande zurückzuführen, während das Absorptionsmaximum bei  $32\,700\text{ cm}^{-1}$  zu einer neuen Bande gehört, die wie die p-Bande senkrecht polarisiert ist.

Die Frage, inwieweit Modellrechnungen für eine weitere Bande zwischen  $\alpha$ - und p-Bande sprechen, wird an anderer Stelle diskutiert<sup>7</sup>.

Die  $\beta$ -Bande (0–0-Übergang bei  $34\,700\text{ cm}^{-1}$ ) ist wie die p-Bande senkrecht polarisiert. Auf diese Tatsache wurde bereits von STIMMLER<sup>5</sup> hingewiesen. Ebenso ist die im Absorptionsspektrum zwischen  $38\,000$  und  $41\,500\text{ cm}^{-1}$  auftretende Bande senkrecht polarisiert. Das im APF-Spektrum zwischen  $37\,000$  und  $38\,500\text{ cm}^{-1}$  zu beobachtende Maximum deutet darauf hin, daß zwischen der zuletzt genannten Bande und der  $\beta$ -Bande eine schwächere parallel polarisierte Bande liegt ( $\beta'$ ).

Das in n-Hexan gemessene Spektrum zeigt noch zwei weitere Banden ( $41\,500$  bis  $46\,500$  und  $46\,500$  bis ca.  $50\,000\text{ cm}^{-1}$ ), über deren Einheitlichkeit und Polarisation keine Aussage gemacht werden kann.

Picen fluoresziert aus der  $\alpha$ -Bande. Das Fluoreszenzspektrum läßt zwei Schwingungsserien erkennen:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{\text{IF}} &= \tilde{\nu}_{00\text{F}} - n \cdot \tilde{\nu}_{1\text{F}}, & n &= 0, 1, 2, 3, 4, \\ \tilde{\nu}_{\text{IIF}} &= \tilde{\nu}_{00\text{F}} - \tilde{\nu}_{2\text{F}} - n \cdot \tilde{\nu}_{1\text{F}}, & n &= 0, 1, 2, 3,\end{aligned}$$

$$\tilde{\nu}_{00\text{F}}(2\text{-Me-THF}) = 26\,600\text{ cm}^{-1},$$

$$\tilde{\nu}_{1\text{F}} \approx 1400\text{ cm}^{-1} (\text{a}_1), \quad \tilde{\nu}_{2\text{F}} \approx 800\text{ cm}^{-1} (\text{b}_2).$$

Das FP-Spektrum zeigt jedoch, daß noch weitere Schwingungsserien auftreten, die im Absorptionsspektrum nicht aufgelöst sind und die auch im FP-

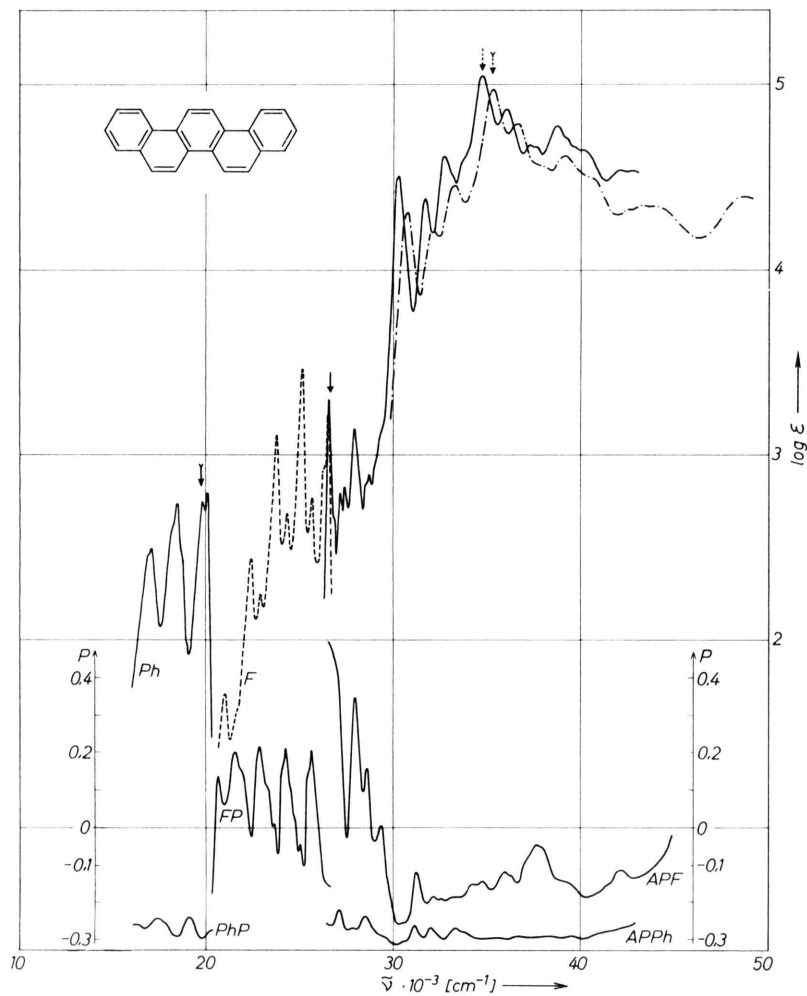


Abb. 5. Picen: — Absorption, --- Fluoreszenz (F), ——— Phosphoreszenz (Ph), ——— Absorptionspolarisation (APF und APPh), Fluoreszenzpolarisation (FP) und Phosphoreszenzpolarisation (PhP) in 2-Me-THF bei 90 °K. — · — · — Absorption in n-Hexan bei 300 °K.

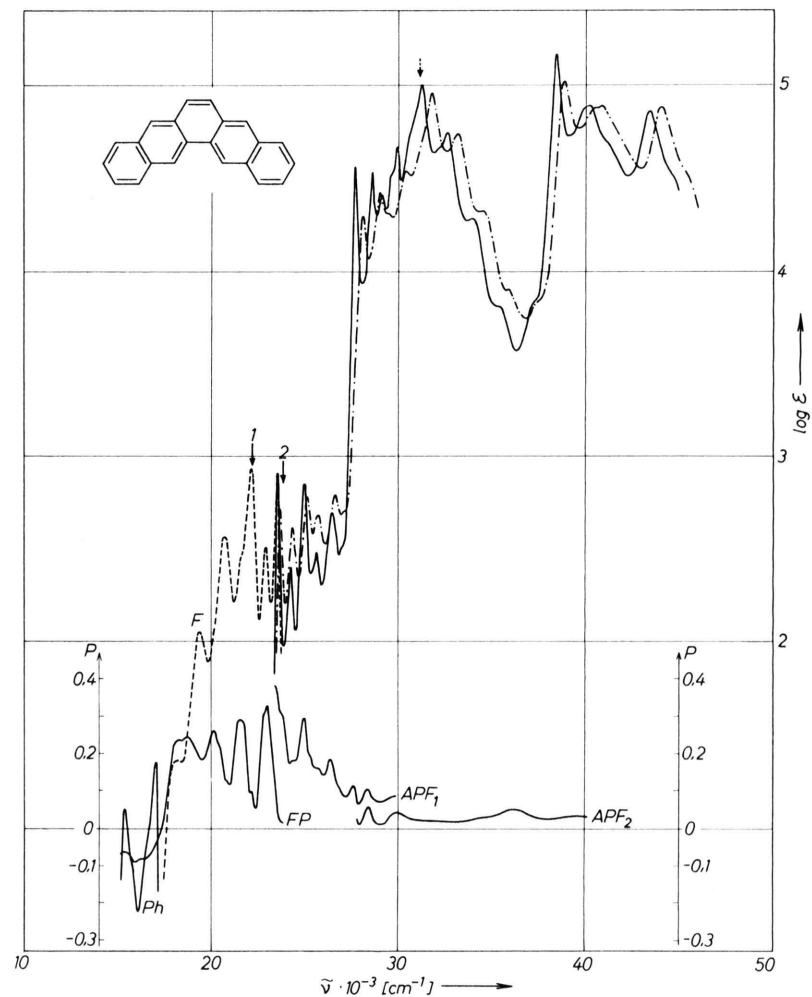


Abb. 6. Pentaphen: — Absorption, --- Fluoreszenz (F), ——— Phosphoreszenz (Ph), ——— Absorptionspolarisation (APF) und Fluoreszenzpolarisation (FP) in 2-Me-THF bei 90 °K. — · — · — Absorption in n-Hexan bei 300 °K.

Spektrum bis auf die Serie

$$\tilde{\nu}_{\text{IIF}} = \tilde{\nu}_{00\text{F}} - \tilde{\nu}_{3\text{F}} - n \cdot \tilde{\nu}_{1\text{F}}, \quad n = 1, 2, \\ \tilde{\nu}_{3\text{F}} \approx 300 \text{ cm}^{-1} (a_1)$$

nur als Schultern zu erkennen sind.

Das APPh-Spektrum liegt auch bei Picen praktisch im ganzen Meßbereich unter  $-0,25$ , woraus sich in diesem Fall ableiten läßt, daß alle beobachteten nichttotalsymmetrischen Schwingungen zur Symmetrie  $b_2$  gehören. Die Tatsache, daß das APPh-Spektrum im Bereich des 0–0-Übergangs der p-Bande etwas negativere Werte erreicht als im Bereich des 0–0-Übergangs der  $\alpha$ -Bande, deutet wieder darauf hin, daß der emittierende Triplettzustand die gleiche Symmetrie besitzt wie der Elektronenübergang, der der p-Bande zugeordnet wird.

#### Pentaphen (Abb. 6)

Beim Pentaphen erreicht das APF-Spektrum keine negativen Werte. Trotzdem zeigt es, daß alle Banden im Bereich zwischen  $27\,500$  und  $40\,000 \text{ cm}^{-1}$  untereinander parallel und senkrecht zur  $\alpha$ -Bande polarisiert sind.

Die Schwingungsstruktur der  $\alpha$ -Bande läßt sich wieder durch zwei Serien beschreiben:

$$\tilde{\nu}_{\text{I}\alpha} = \tilde{\nu}_{00\alpha} + n \cdot \tilde{\nu}_{1\alpha}, \\ \tilde{\nu}_{\text{II}\alpha} = \tilde{\nu}_{00\alpha} + \tilde{\nu}_{2\alpha} + n \cdot \tilde{\nu}_{1\alpha}, \\ \tilde{\nu}_{00\alpha} (2\text{-Me-THF}) = 23\,500 \text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{00\alpha} (n\text{-Hexan}) = 23\,600 \text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{1\alpha} \approx 1400 \text{ cm}^{-1} (a_1); \quad \tilde{\nu}_{2\alpha} \approx 700 \text{ cm}^{-1} (?).$$

Das APF-Spektrum deutet jedoch auch hier darauf hin, daß noch weitere Serien auftreten, die in Absorption nicht zu erkennen sind.

Die im Verlauf der p-Bande (0–0-Übergang bei  $27\,700 \text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachtenden Schwingungsmaxima lassen sich nicht in einfacher Weise zu Schwingungsserien zusammenfassen.

Die  $\beta$ -Bande (0–0-Übergang bei  $31\,250 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt bei Pentaphen um ca.  $3000 \text{ cm}^{-1}$  längerwellig als bei den anderen vier untersuchten Kohlenwasserstoffen.

Das APF-Spektrum konnte bei Pentaphen nur bis  $40\,000 \text{ cm}^{-1}$  gemessen werden, so daß damit nicht entschieden werden kann, ob die Absorption im Gebiet von  $40\,000 \text{ cm}^{-1}$  zu der bei  $38\,400 \text{ cm}^{-1}$  beginnenden Bande gehört oder nicht. Die Veränderung des Spektrums bei Variation des Lösungsmittels deutet allerdings darauf hin, daß in diesem Bereich eine neue Bande auftritt.

Die Fluoreszenz erfolgt aus der  $\alpha$ -Bande und zeigt wie diese zwei Schwingungsserien

$$\tilde{\nu}_{\text{IF}} = \tilde{\nu}_{00\text{F}} - n \cdot \tilde{\nu}_{1\text{F}} \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, \\ \tilde{\nu}_{\text{IIF}} = \tilde{\nu}_{00\text{F}} - \tilde{\nu}_{2\text{F}} - n \cdot \tilde{\nu}_{1\text{F}}, \\ \tilde{\nu}_{00\text{F}} (2\text{-Me-THF}) = 23\,500 \text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{1\text{F}} \approx 1400 \text{ cm}^{-1} (a_1); \quad \tilde{\nu}_{2\text{F}} \approx 650 \text{ cm}^{-1}.$$

Im Fluoreszenzspektrum selbst ist von der Serie II nur das Maximum für  $n=0$ , und für  $n=1$  eine Schulter zu sehen. Das FP-Spektrum deutet auch hier noch auf die Beteiligung weiterer Schwingungen hin, von denen sich – ähnlich wie bei Picen – nur ein  $\tilde{\nu}_{3\text{F}} \approx 300 \text{ cm}^{-1} (a_1)$  genauer angeben läßt.

Zwischen  $15\,000$  und  $17\,000 \text{ cm}^{-1}$  läßt sich noch eine Phosphoreszenz beobachten, deren Intensität jedoch nicht für die Messung eines APPh-Spektrums ausreicht.

#### Zusammenfassende Diskussion

Neben der Bestimmung der relativen Polarisation der in den Absorptionsspektren erkennbaren Elektronenbanden läßt die Analyse der Elektronenspektren der untersuchten mehrkernigen Aromaten folgende gemeinsame Eigenschaften erkennen:

a) Im Bereich zwischen  $30\,000$  und  $43\,000 \text{ cm}^{-1}$  treten, je nach Verbindung, eine oder mehrere Elektronenbanden auf, die im Absorptionsspektrum allein nicht erkennbar sind.

b) Die Schwingungsstruktur, speziell der  $\alpha$ -Bande, ist wesentlich komplexer, als auf Grund der Absorptionsspektren in Lösung angenommen werden konnte.

c) Soweit APPh-Spektren gemessen werden konnten, bestätigen sie die schon bekannte Tatsache, daß in aromatischen Kohlenwasserstoffen die Phosphoreszenz vorwiegend aus der senkrecht zur Molekülebene polarisierten Komponente besteht. Weiterhin folgt aus der Analyse der APPh-Spektren, daß im Absorptionsbereich  $\tilde{\nu} < 43\,000 \text{ cm}^{-1}$  keine senkrecht zur Molekülebene polarisierten Elektronenübergänge ( $\sigma-\pi^*$ -Übergänge) zu beobachten sind und daß auch die beobachteten Elektronenschwingungsbanden in der Ebene polarisiert sind.

d) Die beim Übergang von n-Hexan zu 2-Me-THF als Lösungsmittel beobachteten bathochromen Verschiebungen sind um so größer, je intensiver die Banden sind, d. h. die Verschiebung ist im wesentlichen durch die Dispersionswechselwirkung bedingt.

e) Bei fünf von den sechs untersuchten Verbindungen fallen die 0–0-Übergänge von Absorption und Fluoreszenz innerhalb der Meßgenauigkeit ( $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$ ) zusammen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem aus den Paarungseigenschaften der

MOs abgeleiteten Ergebnis, daß bei alternierenden Kohlenwasserstoffen die Ladungsverteilung in den angeregten Zuständen die gleiche ist wie im Grundzustand.

## Untersuchungen zum Problem des An- und Abklingens der Lumineszenz organischer Molekulkristalle \*

K. KRAMER

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1108–1120 [1967]; eingegangen am 11. März 1967)

The theoretical background of the time behaviour of the luminescence of organic molecular crystals is shortly discussed and a measuring equipment is described to measure the rise and the decay of luminescence intensities over four decades. Results on single crystals of anthracene, pyrene, 2,3-dimethylnaphthalene and mixed crystals at 77 °K and 300 °K are reported and conclusions are drawn regarding the luminescence mechanism in mixed crystals. In an appendix, some methods of measuring luminescence decay times are compared.

Messungen von Lumineszenz-An- und Abklingzeiten mit Subnanosekundaauflösung sind im Zusammenhang mit dem Problem der Energieübertragung in organischen Molekulkristallen von Interesse. Die Abhängigkeit dieser Zeiten von der Konzentration fluoreszenzlöschender Zusätze (Dotierung) erlaubt Rückschlüsse auf die Art des Übertragungsmechanismus der Anregungsenergie vom Grundgitter zur Dotierung<sup>1–4</sup> und auf die Vorgänge beim Szintillationsprozeß.

Eine wesentliche Voraussetzung ist dabei eine sorgfältige Reinigung der Substanzen und eine möglichst genaue Bestimmung der Fremdmoleküle, weil in das Grundgitter eingebaute Fremdzusätze bereits bei relativen Konzentrationen von  $10^{-6}$  Mol/Mol nicht unwesentliche Lumineszenzänderungen hervorrufen.

### I. Grundlagen

Aromatische Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin und Anthracen verdanken ihre Lumineszenzfähigkeit bekanntlich ihren molekularen  $\pi$ -Bindungen, während die lokalisierten  $\sigma$ -Bindungen keinen Beitrag zu Leuchterscheinungen liefern.

Die Fluoreszenz ist den Übergängen vom ersten angeregten Singulettzustand in den Grundzustand ( $S_{1,0} \rightarrow S_{0,n}$ ) zuzuschreiben, während an Phosphoreszenz, verzögerter Fluoreszenz und langsamen Szintillationskomponenten Triplett-Zustände beteiligt sind.

Wegen der im Vergleich zu den innermolekularen Bindungsenergien geringen zwischenmolekularen Wechselwirkungen sind die Lumineszenzerscheinungen der Molekulkristalle denen der dampfförmigen und flüssigen Phase sehr ähnlich. Der wichtigste durch die zwischenmolekulare Kopplung im Festkörper hervorgerufene Effekt ist das Entstehen delokalisierten angeregter Zustände (Excitonen), worauf die sehr wirkungsvolle Energieübertragung in den organischen Molekulkristallen beruht.

Die Excitonen sind im ungestörten Zustand kohärent<sup>5</sup> und breiten sich entsprechend ihrem  $k$ -Vektor aus. Innerhalb der gegenüber der Excitonenlebensdauer von etwa  $10^{-8}$  sec kurzen Zeit von ca.  $10^{-12}$  sec werden sie aber bei Temperaturen größer als 20 °K an Phononen und Fehlstellen gestreut. Das Verhalten der praktisch unter allen Versuchsbedingungen inkohärent wandernden Anregungszu-

\* D 26.

<sup>1</sup> W. HANLE u. H. G. JANSEN, Z. Naturforsch. **9 a**, 791 [1954].

<sup>2</sup> A. SCHMILLEN, Z. Physik **150**, 123 [1958].

<sup>3</sup> A. SCHMILLEN u. K. KRAMER, Z. Naturforsch. **16 a**, 1192 [1961].

<sup>4</sup> M. BRONCH-BRUEVICH et al., Optics and Spectr. **11**, 335 [1961].

<sup>5</sup> F. HOFELICH, Phys. kondens. Materie **5**, 208 [1966].