

Zur Desaktivierung der angeregten Zustände bei den Phenanthrolinen

H.-H. PERKAMPUS und A. KNOP

Aus der Abteilung für Molekülspektroskopie am Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. **23 a**, 849—852 [1968]; eingegangen am 20. März 1968)

Aus dem genau zu bestimmenden Verhältnis der Quantenausbeuten der Phosphoreszenz und Fluoreszenz und den Phosphoreszenzabklingzeiten wird die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten für die strahlungslosen Interkombinationsübergänge $S_1 \rightarrow T_1$ und $T_1 \rightarrow S_0$ abgeschätzt. Unter Verwendung der bekannten Quantenausbeuten des Phenanthrens werden ferner die Quantenausbeuten der Phosphoreszenz und Fluoreszenz für die Phenanthroline abgeschätzt.

In einer vorhergehenden Arbeit über die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der isomeren Phenanthroline¹ wurde abschließend darauf hingewiesen, daß die Fluoreszenzintensitäten der einzelnen Phenanthroline sich sehr stark unterscheiden, die Phosphoreszenzintensitäten dagegen nahezu konstant sind. Es schien deshalb von Interesse, aus dem relativ genau zu bestimmenden Verhältnis der Quantenausbeuten der Phosphoreszenz und Fluoreszenz und den Abklingzeiten Informationen über die Desaktivierung der angeregten Zustände zu gewinnen sowie die einzelnen Quantenausbeuten abzuschätzen.

1. Quantenausbeuten und strahlungslose Übergänge

Nach der Elektronenanregung kommen für die Phenanthroline in starren Systemen bei 77 °K folgende desaktivierende Prozesse in Frage^{2, 3}:

Prozeß	Bezeichnung	Geschwindigkeit
$h\nu + S_0 \rightarrow S_1$	Absorption	I_a
$S_1 \rightarrow S_0 + W$	Innere Umwandlung	$k_s[S_1]$
$S_1 \rightarrow T_1 + W$	Interkombination	$k_{ST}[S_1]$
$T_1 \rightarrow S_0 + W$	Interkombination	$k_t[T_1]$
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Phosphoreszenz	$k_p[T_1]$
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Fluoreszenz	$k_F[S_1]$

Da die Phenanthroline im angeregten Zustand stabil sind, kommen photochemische Reaktionen nicht in Frage. Bimolekulare Löschprozesse können unter den hier vorliegenden Versuchsbedingungen ebenfalls ausgeschlossen werden. Für die Gleichgewichtsbedingung der Besetzung der Singulett-Zustände gilt

$$I_a = (k_{ST} + k_F + k_s) [S_1] \quad (1)$$

$$\text{oder} \quad [S_1] = I_a / (k_{ST} + k_F + k_s), \quad (2)$$

wobei I_a in Einstein/liter sec, die in der Zeit und Volumeneinheit absorbierte Zahl der Quanten und $[S_1]$ die Konzentration der angeregten Singulettzustände bedeutet.

Für die Triplettzustände gilt

$$k_{ST}[S_1] = (k_t + k_p) [T_1] \quad (3)$$

$$\text{oder} \quad [T_1] = k_{ST}[S_1] / (k_p + k_t). \quad (4)$$

Substituiert man Gl. (2) in Gl. (4), so erhält man

$$[T_1] = \frac{k_{ST} \cdot I_a}{(k_t + k_p) (k_{ST} + k_F + k_s)}. \quad (5)$$

Für die Definition der Quantenausbeuten gilt

$$\Phi_F = k_F[S_1] / I_a, \quad (6)$$

$$\Phi_P = k_p[T_1] / I_a. \quad (7)$$

Das Verhältnis Φ_P / Φ_F aus Gl. (6) und (7) unter Berücksichtigung von Gl. (2) und (4) ergibt sich dann zu:

$$\frac{\Phi_P}{\Phi_F} = \frac{k_p}{k_F} \cdot \frac{k_{ST}}{[k_t + k_p]}. \quad (8)$$

Alle Größen dieser Gleichung, außer k_{ST} und k_t , können gemessen und z. Tl. berechnet werden.

Das Verhältnis der Quantenausbeute der Phosphoreszenz und Fluoreszenz wurde in Äthanol/Äther (1 : 1) in $2 \cdot 10^{-4}$ molarer Lösung bei 77 °K gemessen. Nachdem die unter identischen experimentellen Bedingungen gemessenen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren auf spektrale Empfindlichkeit korrigiert und durch die Wellenzahl dividiert worden sind — dabei erhält man das entsprechende Quantenspektrum —, wurden die Flächen unter den beiden Emissionskurven ermittelt, deren Verhältnis dem der Quantenausbeuten entspricht.

¹ H.-H. PERKAMPUS, A. KNOP u. J. V. KNOP, Z. Naturforsch. **23 a**, 840 [1968].

² N. J. TURRO, Molecular Photochemistry, Benjamin Inc., New York 1965.

³ S. J. STRICKLER u. R. A. BERG, J. Chem. Phys. **37**, 814 [1962].



Die gemessenen Werte sind in Tab. 2 angeführt. Für das Verhältnis Φ_P/Φ_F des Phenanthrens werden in der Literatur die Werte 0,22⁴, 0,3⁵, 0,75⁶ und 0,80^{7,8} angegeben; hier wurde ein Wert von 0,70 ermittelt.

Die Verhältnisse der Quantenausbeuten einzelner Phenanthroline unterscheiden sich um zwei Größenordnungen. Dies ist anschaulich an Hand der unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommenen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren in Abb. 1 für drei Phenanthroline dargestellt, wobei dem 2-7- und 4,5-Phenanthrolin die Extremwerte zukommen.

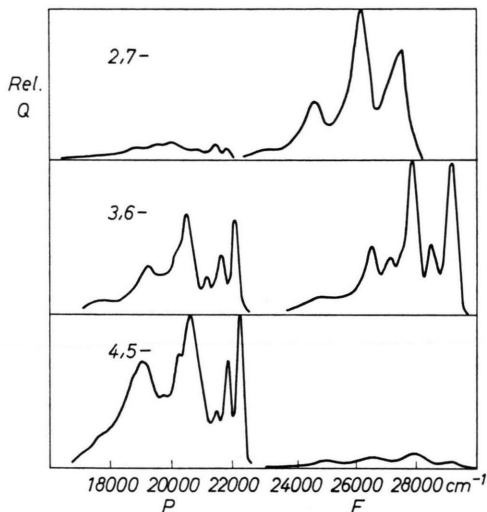


Abb. 1. Vergleich der relativen Phosphoreszenz- und Fluoreszenzintensitäten der 2,7-, 3,6- und 4,5-Phenanthroline. Äthanol/Äther 1 : 1, $T = 77^\circ\text{K}$.

Auf Grund der Untersuchungen von ERMOLAEV und Mitarbeitern^{7,9} über die absoluten Quantenausbeuten der Aromaten scheint es gesichert, daß die strahlungslose Desaktivierung eines elektronisch angeregten Zustandes in einer festen Matrix bei 77°K fast ausschließlich über den Triplettzustand erfolgt. POWELL¹⁰ hat gezeigt, daß der strahlungslose Prozeß $S_1 \rightarrow S_0$ bei der Desaktivierung des Phenanthrens in der Gasphase mit weniger als 5% beteiligt ist. Nach LIM und LAPOSA¹¹ kann dieser Prozeß in EPA bei 77°K ausgeschlossen werden.

Unter diesen Umständen gilt die Beziehung

$$k_t = k_p [1 - (\Phi_P + \Phi_F)] / \Phi_P. \quad (9)$$

Daß diese Annahme korrekt ist, geht auch daraus hervor, daß bei der Deuterierung einer Reihe von Aromaten die totale Quantenausbeute nahezu den Wert 1 erreicht^{6,11,12}. Dies erfolgt allein auf Grund der Erhöhung der Quantenausbeute der Phosphoreszenz, denn die Quantenausbeute der Fluoreszenz wird von der Deuterierung nicht beeinflusst.

Gleichzeitig mit der Erhöhung der Quantenausbeute der Phosphoreszenz steigt auch die Abklingzeit τ_P ¹³. So wird die Phosphoreszenzabklingzeit des Phenanthrens in EPA bei 77°K nach der Deuterierung von 3,8 sec auf 16,3 sec erhöht¹⁴. Die Proportionalität zwischen der Abklingzeit und der Quantenausbeute der Phosphoreszenz ist bei vielen Aromaten annähernd erfüllt^{6,11,12,14}. Nimmt man nun an, daß dies auch bei dem Übergang vom Phenanthren zu den Phenanthrolinen annähernd zutrifft, so kann man versuchen, aus den entsprechenden Werten der Phenanthroline im Vergleich zum Phenanthren die Quantenausbeute der Phosphoreszenz Φ_P nach folgender Beziehung abzuschätzen

$$\frac{\tau_P}{\Phi_P} (\text{Phenanthren}) = \frac{\tau_P}{\Phi_P} (\text{Phenanthrolin})$$

oder

$$\Phi_P (\text{Phenanthrolin}) = \tau_P (\text{Phenanthrolin}) \cdot \frac{\Phi_P}{\tau_P} (\text{Phenanthren}). \quad (10)$$

2. Abklingzeiten der Phosphoreszenz und Fluoreszenz

Um die Quantenausbeuten der Phosphoreszenz nach Beziehung (10) abzuschätzen, ist eine Kenntnis der Phosphoreszenzabklingzeiten erforderlich. Die Phosphoreszenzabklingzeiten wurden mit einem Phosphoroskop gemessen, das an anderer Stelle ausführlich beschrieben wird¹⁵. Die Vorbereitung der Lösungen ist in einer vorhergehenden Arbeit¹ beschrieben worden. Der Intensitätsabfall wurde mit einem Oszillographen registriert, photographiert und nach der bekannten Beziehung für Reaktionen

⁴ V. V. ZELINSKI, N. P. EMETS, V. P. KOLOBKOV u. L. G. PIKULIK, *Izv. Akad. Nauk Ser. Fiz.* **20**, 507 [1956].

⁵ D. S. McCLURE, *J. Chem. Phys.* **17**, 905 [1949].

⁶ R. E. KELLOG u. R. G. BENNETT, *J. Chem. Phys.* **41**, 3042 [1964].

⁷ V. L. ERMOLAEV u. E. B. SVESNIKOVA, *Opt. Spectry.* **16**, 320 [1964].

⁸ C. A. PARKER u. C. G. HATCHARD, *Analyst* **87**, 664 [1962].

⁹ V. L. ERMOLAEV, *Soviet Phys.-Uspekhi* **80**, 333 [1963].

¹⁰ G. L. POWELL, *J. Chem. Phys.* **47**, 95 [1967].

¹¹ E. C. LIM u. J. D. LAPOSA, *J. Chem. Phys.* **41**, 3257 [1964].

¹² E. G. GILMORE, G. E. GIBSON u. D. S. McCLURE, *J. Chem. Phys.* **20**, 829 [1952]; **23**, 399 [1955].

¹³ C. A. HUTCHINSON u. B. W. MAGNUM, *J. Chem. Phys.* **32**, 1261 [1960].

¹⁴ R. E. KELLOG u. R. J. SCHWENKER, *J. Chem. Phys.* **41**, 2860 [1964].

$$\text{erster Ordnung} \quad I = I_0 \cdot e^{-kt} \quad (11)$$

ausgewertet. Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich aus der Steigung der Geraden, die man durch Auftragen von $\log I$ gegen die Zeit t erhält, nach Multiplikation mit 2,303, wie in Abb. 2 dargestellt ist. Für die Lebensdauer, d. h. die Zeit, in der die Intensität auf $1/e$ absinkt, gilt $\tau = 1/k$.

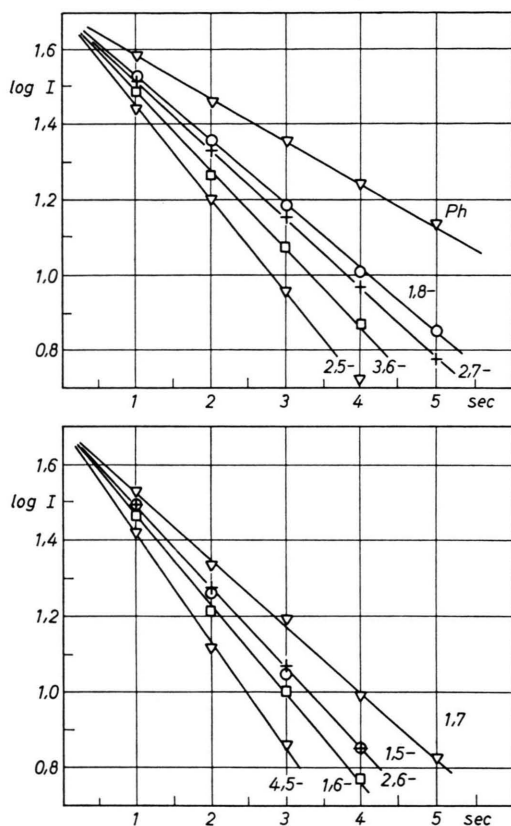


Abb. 2. Phosphoreszenz-Abklingzeiten der Phenanthroline und des Phenanthrens (Ph).

Für das Phenanthren wurde eine Abklingzeit von 3,9 sec gemessen. In der Literatur werden Werte von 3,3 sec⁵, 3,7 sec¹⁶, 3,8 sec¹⁴, 4,3 sec⁸ und 4,5 sec¹⁷ in EPA bzw. Äthanol und 3,4 sec¹⁸ in n-Heptan angegeben.

Bei allen Phenanthrolinen findet man vergleichbare Phosphoreszenzabklingzeiten, die etwas unter der Abklingzeit des Phenanthrens liegen, wie aus Tab. 1 zu ersehen ist.

- ¹⁵ H.-H. PERKAMPUS u. R. VOLLBRECHT, in Vorbereitung.
¹⁶ T. AZUMI u. S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. **37**, 2413 [1962].
¹⁷ B. Y. SVESNIKOV u. A. A. PETROV, Doklady Akad. Nauk SSSR **71**, 461 [1950].
¹⁸ G. v. FOERSTER, Z. Naturforsch. **18a**, 620 [1963].
¹⁹ F. PERRIN, J. Phys. Radium **7**, 390 [1926].

Die Lebensdauer der Fluoreszenz ist der Intensität des umgekehrten Vorganges, der Absorption, proportional und kann nach der Beziehung^{3, 19-21}

$$1/\tau_0 = 2,88 \cdot 10^{-9} \cdot \bar{\nu}_{10}^2 n_{10}^2 \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (12)$$

berechnet werden. Für die Brechzahl des Lösungsmittels n_{10} (n-Heptan) wird ein Wert von 1,41 verwendet²². Die Integration erstreckt sich über die ¹L_b-Bande²³. Zu beachten ist, daß man dabei in guter Näherung die „wahre“ Lebensdauer τ_0 des angeregten Zustandes, also die Lebensdauer in Abwesenheit aller deaktivierender Nebenprozesse, erhält. Allgemein gilt

$$\tau = 1/\sum_i k_i, \quad (13)$$

wobei die Summierung über die Geschwindigkeitskonstanten aller Konkurrenzprozesse erfolgen soll. Die effektive Lebensdauer wird also kürzer sein.

-Phenan- throlin	τ_P sec	k_P sec ⁻¹	$\tau_F \cdot 10^9$ sec	$k_F \cdot 10^{-7}$ sec ⁻¹
3,6-	2,1	0,47	53	1,9
2,7-	2,4	0,42	20	5,0
2,6-	2,1	0,47	47	2,1
2,5-	1,8	0,56	25	4,0
1,7-	2,5	0,40	27	3,7
1,6-	2,0	0,50	12	8,9
1,8-	2,6	0,38	87	1,1
1,5-	2,1	0,48	112	0,89
4,5-	1,6	0,63	130	0,77

Tab. 1. Abklingzeiten der Phosphoreszenz (gemessen) und Abklingzeiten der Fluoreszenz (berechnet).

3. Ergebnisse

Bei der Aufnahme der Phosphoreszenzspektren wurde festgestellt, daß die Quantenausbeuten Φ_P aller Phenanthroline nahezu konstant und im Vergleich zum Phenanthren etwas kleiner sind. Da das Verhältnis Φ_P/Φ_F genau gemessen worden ist, können alle anderen Größen nach den Gln. (8), (9) und (10) berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Für die Quantenausbeute Φ_P des Phenanthrens in Äthanol bei 77 °K wird aus der Literatur⁷ der Wert 0,135 entnommen. Die Autoren bestimmten auch Φ_F zu 0,17, daraus folgt für das Verhältnis $\Phi_P/\Phi_F = 0,80$.

- ²⁰ G. N. LEWIS u. M. KASHA, J. Am. Chem. Soc. **67**, 994 [1945].
²¹ W. R. WARE u. B. A. BALDWIN, J. Chem. Phys. **40**, 1703 [1962].
²² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Springer-Verlag, Berlin 1951, II. Ergänzungsband, S. 821.
²³ Vgl. I. c. ¹, Tab. 1.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Werte in Tab. 2 bis auf das Verhältnis Φ_P/Φ_F und τ_P als Näherungen zu betrachten sind und keinen Anspruch auf höhere Genauigkeit haben. Der Fehler wird kleiner als 50% sein. Man muß dabei berücksichtigen,

Phenanthrolin	Φ_P/Φ_F	Φ_P^a	Φ_F	k_t^b sec ⁻¹	k_{ST}^c sec ⁻¹
3,6-	0,80	0,08	0,1	5	$2 \cdot 10^8$
2,7-	0,15	0,08	0,53	2	$4 \cdot 10^7$
2,6-	0,70	0,07	0,1	5	$2 \cdot 10^8$
2,5-	0,41	0,07	0,17	7	$2 \cdot 10^8$
1,7-	0,31	0,09	0,3	3	$1 \cdot 10^8$
1,6-	0,54	0,08	0,15	5	$5 \cdot 10^8$
1,8-	6,20	0,09	0,15	4	$8 \cdot 10^8$
1,5-	8,30	0,08	0,01	6	$1 \cdot 10^9$
4,5-	10,00	0,06	0,006	10	$1 \cdot 10^9$
Phenanthren	0,70	0,135 ^d	0,17 ^d	—	—

Tab. 2. Größenordnung der Quantenausbeuten und der Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Übergänge.

^a Näherungswert für Φ_P berechnet nach der Beziehung (10),
^b Näherungswert für k_t berechnet nach Gl. (9),
^c Näherungswert für k_{ST} berechnet nach Gl. (8),
^d experimenteller Wert der Quantenausbeute nach ERMOLAEV und SVESHNIKOVA ⁷.

sichtigen, daß die experimentelle Bestimmung der absoluten Quantenausbeuten sehr schwierig ist, zuverlässige Werte sind aus diesem Grunde in der Literatur sehr selten. Somit sind Schwankungen bis zu 50% durchaus zu akzeptieren. Bei der Betrachtung solcher intramolekularen Prozesse ist daher die Kenntnis der richtigen Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten völlig ausreichend.

Nach der z. Zt. allgemein akzeptierten Theorie von ROBINSON und FROSCH ^{24, 25} ist die Wahrscheinlichkeit eines strahlungslosen Überganges zwischen zwei Termen unterschiedlicher Multiplizität gegeben durch

$$M_{1,2} = \frac{8\pi^2\tau}{h^2} |i, j \langle \chi_{1i} \chi_{2j} \rangle|^2 \langle \Phi_1 | H_{S_0} | \Phi_2 \rangle^2$$

wobei χ_{1i} und χ_{2j} die zu den Elektronenzuständen Φ_1 und Φ_2 gehörenden Schwingungswellenfunktionen darstellen, τ ist die Schwingungs-Relaxationszeit.

Das Überlappungsintegral ist im allgemeinen wesentlich kleiner als 1, ausgenommen in den Fällen, wenn sich die Potentialflächen berühren (Frank-Condon-Prinzip). Aus der Theorie der Spin-Bahn-Kopplung ^{26, 27} geht hervor, daß die Übergangswahrscheinlichkeit der Energiedifferenz zwischen T_1 und

S_0 umgekehrt proportional ist. Die Geschwindigkeitskonstante des betreffenden Überganges wird somit groß sein, wenn sich die beiden Zustände energetisch nur wenig unterscheiden.

Im Einklang mit der Theorie zeigt k_t nur sehr kleine Unterschiede bei den einzelnen Phenanthrolinen, maximal um den Faktor 5. Die Schwankungen der Energiedifferenz $E_{T_1} - E_{S_0}$ betragen im Mittel nur 130 cm^{-1} .

Im Gegensatz zu k_t betragen die Unterschiede für k_{ST} zwei Zehnerpotenzen. Obwohl die berechneten Werte für k_{ST} das spektroskopische Verhalten der Phenanthroline richtig wiedergeben (vgl. Abb. 1), scheinen sie z. Tl. im Widerspruch zur Theorie.

Die Energiedifferenz $S_1 - T_1$ hat bei dem 2,7-Phenanthrolin ihren minimalen Wert mit 5860 cm^{-1} (l. c. ¹). Trotzdem wurde für k_{ST} ein Minimum mit $4 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$ berechnet, obwohl nach der Theorie hier ein Maximum zu erwarten wäre. Umgekehrt sind die Verhältnisse bei dem 4,5-Phenanthrolin. Hier ist $E_{S_1} - E_{T_1}$ am größten mit etwa 7400 cm^{-1} , es wurde aber ein Maximum für k_{ST} berechnet. Aus SCF-CI-Berechnungen ²⁸ geht jedoch hervor, daß zwischen dem niedrigsten angeregten Singulett- und dem niedrigsten Triplett-Zustand noch weitere Triplettzustände unterschiedlicher Symmetrie liegen. Besonders bei dem 4,5-Phenanthrolin sind dem niedrigsten Singulettzustand zwei Triplettzustände außerordentlich dicht benachbart.

Es müßte somit zunächst die Frage geklärt werden, zwischen welchen Triplettzuständen der strahlungslose Übergang bzw. die Spin-Bahn-Kopplung erfolgt. Abgesehen davon, daß es z. Zt. noch keine befriedigende Theorie zur Spin-Bahn-Kopplung in polycyclischen Diazinen gibt, wäre zur Klärung dieser Frage auch die Kenntnis der Triplett-Absorptionsspektren notwendig.

Es ist als Ergebnis dieser Untersuchungen bemerkenswert, wie stark die Übergangswahrscheinlichkeit $S_1 \rightarrow T_1$ und somit die Geschwindigkeitskonstante k_{ST} von der relativen Lage der Stickstoffatome beeinflusst wird.

Die Untersuchungen wurden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Verbandes der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, und der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

²⁴ M. R. WRIGHT, R. P. FROSCH u. G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. **33**, 934 [1960].

²⁵ G. W. ROBINSON u. R. P. FROSCH, J. Chem. Phys. **37**, 1962 [1962].

²⁶ S. K. LOWER u. M. A. EL-SAYED, Chem. Rev. **66**, 199 [1966].

²⁷ T. AZUMI, C. M. O'DONNELL u. S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. **45**, 2735 [1966].

²⁸ J. V. KNOP, unveröffentlicht.