

Verzögerte Fluoreszenz von Mischkristallen aus Benzophenon und 1-Methylcoronen

M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. 27 a, 172–173 [1972]; eingegangen am 7. Januar 1972)

Zahlreiche aromatische Mischkristalle, z. B. Phenanthren (Wirt) – 1,2; 5,6-Dibenzanthracen (Gast) zeigen bei tiefer Temperatur ausschließlich die Phosphoreszenz der Gastkomponente, bei höherer Temperatur daneben deren verzögerte Fluoreszenz¹. Die verzögerte Fluoreszenz in derartigen Mischkristallen ist an einen thermischen Übergang $T_{1G} \rightarrow T_{1W}$ (T_1 = niedrigster Triplettzustand vom Wirt W bzw. Gast G) gebunden, wenn die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Anregungszuständen < ca. 4000 cm^{-1} ist und kommt – in der Nähe des Temperaturmaximums – durch einen Gast-Gast-Triplettannihilation-Mechanismus zu stande, bei dem die Wirtskomponente die Triplett-Energieleitung übernimmt^{1, 2}.

Andere Verhältnisse beobachtet man, wenn die Wirtskomponente Benzophenon ist. Mischkristalle aus Benzophenon und Naphthalin als Gast ($T_{1W} - T_{1G} = 3150 \text{ cm}^{-1}$) zeigen bei tiefer Temperatur die Phosphoreszenz des Gastes, bei höherer Temperatur die Phosphoreszenz des Benzophenons^{3, 4}. Auch hier findet analog wie bei den zuerst charakterisierten Systemen (bei Erregung in die Wirtskomponente) zunächst Energieübertragung vom Wirt zum Gast statt. Bei tiefer Temperatur schließt sich der Phosphoreszenzübergang des Gastes, bei höherer Temperatur ein thermischer Übergang vom Gast-Triplett in das Wirts-Triplett an, das dann seine Anregungsenergie als Phosphoreszenz verliert. Daß in diesen Systemen nicht die verzögerte Fluoreszenz der Gastkomponente auftritt, muß auf die – im Vergleich zu aromatischen Kohlenwasserstoffen – wesentlich „schlechteren“ Triplettenergieleitungseigenschaften des Benzophenons zurückgeführt werden, wodurch die Voraussetzung für den Gast-Gast-Annihilation-Mechanismus fehlt.

Wir fanden jetzt an dem 3-Stoffsystem Benzophenon (Wirt) – Naphthalin (Gast 1) – 1-Methylcoronen (Gast 2) eine durch Naphthalin induzierte sehr intensive verzögerte Fluoreszenz des Methylcoronens. Die Verhältnisse sind im einzelnen in Abb. 1 wiedergegeben. Sie wurden analog beobachtet, wenn Methylcoronen durch Coronen ersetzt war.

Spektrum a in Abb. 1 ist die Gesamtlumineszenz von 1-Methylcoronen in EPA bei 77°K , wobei der Übersichtlichkeit halber Phosphoreszenz (rechts) und Fluoreszenz (links) auf gleiche Intensität ihrer intensivsten Bande normiert wurden. – Spektrum b ist die „verzögerte“ (mit Phosphoroskop gemessene) Lumineszenz des Systems Benzophenon – Methylcoronen (Gastkonzentration 10^{-3} Mol/Mol) bei 295°K . Man beobachtet neben der intensiven Phosphoreszenz des Methylcoronens

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. ZANDER, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

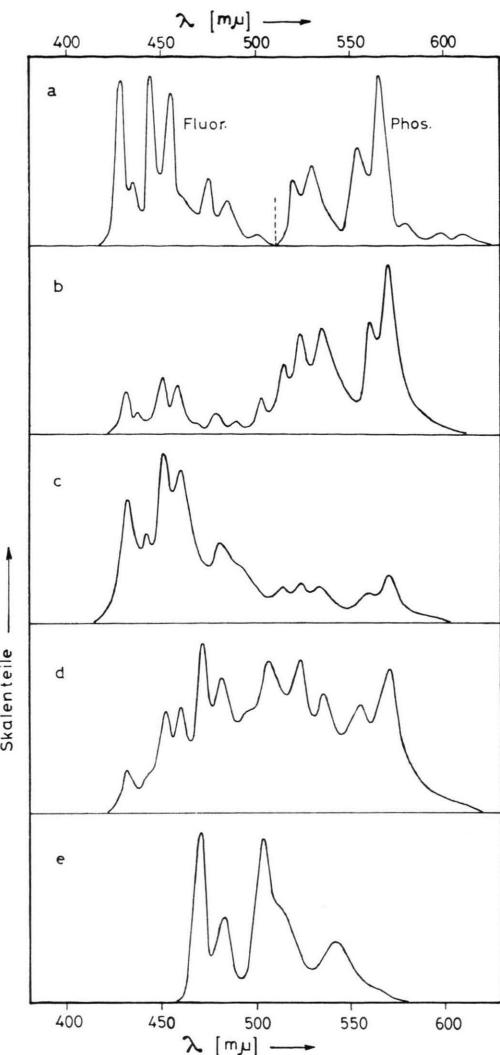


Abb. 1. Lumineszenzspektren (Erläuterungen siehe Text).

nens auch dessen – allerdings schwache – verzögerte Fluoreszenz. Es muß angenommen werden, daß die verzögerte Fluoreszenz des Methylcoronens unter diesen Bedingungen überwiegend vom E-Typ⁵ ist. Beim Coronen ist E-Typ-verzögerte Fluoreszenz bei 295°K in anderen Systemen (Perhydrocoronen⁶, Plexiglas⁷) schon beobachtet worden. Zwei Banden im Spektrum b bei 502 und $515 \text{ m}\mu$ können bisher nicht zugeordnet werden. – Spektrum c ist die verzögerte Lumineszenz des Systems Benzophenon – Naphthalin – Methylcoronen (beide Gastkonzentrationen 10^{-3} Mol/Mol) bei 295°K . Die verzögerte Fluoreszenz des Methylcoronens hat jetzt – im Vergleich zu b – auf Kosten der Phosphoreszenz sehr stark zugenommen. Der Effekt wird nur beobachtet, wenn in das Absorptionsgebiet des Benzophenons erregt wird. – Spektrum d zeigt die verzögerte Lumineszenz des gleichen Systems wie in c aber bei 203°K . Die verzögerte Fluoreszenz des Methylcoronens ist nun



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.

deutlich schwächer als in c. Gleichzeitig treten neue Banden bei 471, 481 und 505 μm auf, die der Phosphoreszenz des Naphthalins zugeordnet werden müssen. Zum Vergleich ist in e das Phosphoresenzspektrum von Naphthalin in EPA bei 77 °K wiedergegeben.

Analoge Verhältnisse werden beobachtet, wenn im obigen System Naphthalin durch Phenanthren ersetzt wird. Die Verstärkung der verzögerten Fluoreszenz des Methylcoronens bei 295 °K beim Übergang vom 2- zum 3-Stoffsystem (b und c in Abb. 1) tritt hingegen nicht auf, wenn Chrysene, 2,3-Benzfluoren oder Anthracen an Stelle von Naphthalin treten. — Ersetzt man im System Benzophenon—Phenanthren—Methylcoronen das letztere durch 1,2; 6,7-Dibenzpyren, 1,2; 7,8-Dibenzanthracen oder 1,2; 3,4-Dibenzanthracen, so wird die verzögerte Fluoreszenz der zweiten Gastkomponente (1,2; 6,7-Dibenzpyren etc.) ebenfalls nicht beobachtet. Es ist offensichtlich, daß das Phänomen einer intensiven verzögerten Fluoreszenz bei Raumtemperatur in den von uns untersuchten 3-Stoffsystemen zumindest an zwei Be-

dingungen gebunden ist:

$$\begin{aligned} T_1 w - T_{1 GI} &< \text{ca. } 4000 \text{ cm}^{-1} \\ \text{und} \quad T_1 w &> S_{1 GI}, \end{aligned}$$

wobei $T_{1 GI}$ der niedrigste Triplettzustand der 1. Gastkomponente (Naphthalin etc.) und $S_{1 GI}$ der niedrigste Singlettanregungszustand der 2. Gastkomponente (Methylcoronen etc.) ist. — Die Arbeiten werden im Hinblick auf den Mechanismus dieses Typs von verzögerten Fluoreszenz fortgesetzt.

Experimentelles

Alle verwendeten Substanzen wurden bis zur Konstanz der Lumineszenzspektren gereinigt, Benzophenon durch Zonenschmelzen.

Für die Messungen verwendete man ein Aminokreis-Spektrophosphorimeter.

Herrn K. BULLIK danke ich für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

- ¹ M. ZANDER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **68**, 301 [1964].
² S. P. McGLYNN, T. N. MISRA u. E. F. MCCOY, in: Internat. Lumineszenz-Symposium über die Physik und Chemie der Szintillatoren, 5.—9. September 1965, München, Verlag Karl Thiemig KG, München 1966, S. 98 ff.
³ E. T. HARRIGAN u. N. HIROTA, J. Chem. Phys. **49**, 2301 [1968].

- ⁴ M. ZANDER, unveröffentlichte Messungen 1967.
⁵ C. A. PARKER u. C. G. HATCHARD, Trans. Faraday Soc. **59**, 284 [1963].
⁶ M. ZANDER, Naturwiss. **47**, 443 [1960].
⁷ J. L. KROPP u. W. R. DAWSON, J. Phys. Chem. **71**, 4499 [1967].

Hyperfine Structure Anomalies of ^{115}Sn , ^{117}Sn and ^{119}Sn

H. KRÜGER, O. LUTZ, A. NOLLE, and A. UHL

Physikalisches Institut der Universität Tübingen *
(Z. Naturforsch. **27 a**, 173—174 [1972]; received 4 August 1971)

The hyperfine structure anomaly of two isotopes 1 and 2 is defined by $^1\Delta^2 = A_1 g_{12}/A_2 g_{11} - 1$; A_1 , A_2 are the hyperfine interaction constants of the atomic state in question, g_{11} , g_{12} are the nuclear g -factors. The value of Δ is usually given in %.

The hyperfine interaction constants for the 3P_1 and 3P_2 states of the ground state configuration $5p^2$ of the tin isotopes 115, 117 and 119 are known with an uncertainty of $1 \cdot 10^{-5}$ or better^{1, 1a}. The ratios of the g -factors are only known with an accuracy² of $1 \cdot 10^{-4}$. Further, there is an inconsistency in the ratios

$g_1(^{115}\text{Sn})/g_1(^{117}\text{Sn})$ and $g_1(^{117}\text{Sn})/g_1(^{119}\text{Sn})$ in the work of PROCTOR², which leads to different values for the hyperfine structure anomalies in the paper of CHILDS and GOODMAN¹ and the recent table of hyperfine structure anomalies, published by COHEN and FULLER³: The sign of the anomalies seems to reverse, going from $^{115}\Delta^{117}$ to $^{117}\Delta^{119}$. This would be a surprising property.

* Reprint requests to Dr. O. LUTZ, Physikalisches Institut der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Gmelinstraße 6.

Therefore we have measured the ratios of the Larmor-frequencies of ^{115}Sn and ^{117}Sn and of ^{117}Sn and ^{119}Sn with higher accuracy. Because the natural abundance of ^{115}Sn is only 0.33%, the NMR signal is very small. This is the reason for the failure of an accurate measurement of $\nu(^{115}\text{Sn})/\nu(^{117}\text{Sn})$.

The NMR signals of the three tin isotopes have been observed with a Bruker B-KR 322 s pulse spectrometer (for the use of a pulse spectrometer for measuring Larmor frequencies see for example by SCHWENK⁴) in a magnetic field of 18.07 kOe, which is held constant with the aid of a ^7Li NMR probe⁵.

Because all these tin isotopes have the nuclear spin $I=1/2$, they have long relaxation times. Therefore a special technique, the so-called quadriga Fourier transform spectroscopy of SCHWENK⁶ was used. The signals were enhanced by a Hewlett-Packard signal analyzer 5480 A and the Fourier transformation was computed on the CDC 3300 of the Rechenzentrum der Universität Tübingen. The Larmor frequencies of each pair, ^{115}Sn , ^{117}Sn and ^{119}Sn , were measured alternately in the same probe only by varying the radio-frequency. Table I shows the Larmor frequencies, the line widths, measuring times and the probe, which was used. For the weak NMR signal of ^{115}Sn a signal to noise ratio of 20 was achieved. The line widths of the tin resonance in a sample of 7 mm inner diameter are partly due to the inhomogeneity of the magnetic field and partly due to the special technique which was used⁶. More