

Heiße Banden im Phosphoreszenzspektrum von Coronen

M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1520–1522 [1974];
eingegangen am 19. Juli 1974)

Hot Bands in the Phosphorescence Spectrum of Coronene

Two temperature-dependent bands on the short wavelengths side of the phosphorescence spectrum of coronene in a perhydro-coronene matrix are identified as hot bands (from higher vibrational levels of the triplet state T_1) by measurement of lifetimes and activation energies.

Das Phänomen „heißer“ Phosphoreszenzbanden (Strahlungsübergänge aus höheren Kernschwingungstermen des niedrigsten Triplettzustandes T_1 in den Grundzustand S_0) bei π -Elektronensystemen ist offenbar bisher nicht eindeutig experimentell nachgewiesen worden. In einer früheren Mitteilung¹ über die Temperaturabhängigkeit des Lumineszenzverhaltens von Coronen (I) (Strukturformel in Abb. 1) in einer Perhydrocoronen-Matrix wurde

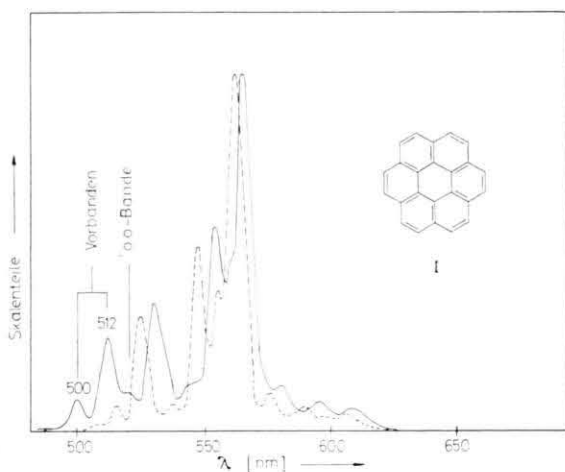


Abb. 1. Phosphoreszenzspektren von Coronen (I) in Perhydrocoronen bei 77 K (gestrichelte Kurve) und 228 K (ausgezogene Kurve). Die Spektren wurden auf gleicher Höhe der intensivsten Bande normiert. Die Striche markieren die Bandenlagen im Spektrum bei 228 K. Weitere Erläuterungen siehe Text.

allerdings schon vermutet, daß es sich bei zwei beobachteten Banden, die der O,O-Bande der I-Phosphoreszenz kürzerwellig vorgelagert sind, möglicherweise um heiße Banden handeln könnte: Sie wurden bei Raumtemperatur, jedoch nicht bei 77 K beobachtet. Für das Auftreten dieser „Vorbanden“ ist

aber eine andere Deutungsmöglichkeit von vornherein nicht auszuschließen. Nach neueren Untersuchungen² ist es möglich, daß die T_1 - und T_2 -Terme im Termschema von Coronen nahe benachbart liegen. So schien es auch denkbar, daß die beobachteten Banden einer thermisch angeregten T_2 -Phosphoreszenz von I zugeordnet werden können. In einem System mit isolierten Chromophoren, deren niedrigste Triplettzustände sich energetisch nur wenig unterscheiden, ist nachgewiesen worden, daß die Triplettzustände im thermischen Gleichgewicht stehen, wobei die Phosphoreszenz aus beiden Zuständen beobachtbar ist³.

Das am System I-Perhydrocoronen früher beobachtete Phänomen¹ wurde jetzt eingehender untersucht. — Die O,O-Bande der T_1 -Phosphoreszenz von I in der Perhydrocoronen-Matrix (Gastkonzentration $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/Mol) liegt bei 77 K bei 515 nm. Die temperaturabhängigen Vorbanden liegen bei 228 K bei 500 (im folgenden Bande „A“) resp. 512 nm (Bande „B“). In Abb. 1 sind die Phosphoreszenzspektren von I in Perhydrocoronen bei 77 K (gestrichelte Kurve) und 228 K (ausgezogene Kurve) wiedergegeben.

Das beobachtete Phänomen ist unabhängig von der Matrix. So werden die gleichen temperaturabhängigen Banden auch beobachtet, wenn man anstelle von Perhydrocoronen Benzophenon oder Äthylenglykol als Matrix verwendet.

Für beide möglichen Deutungen der Vorbanden — T_2 -Phosphoreszenz oder heiße T_1 -Phosphoreszenzbanden — muß gefordert werden, daß die emittierenden Zustände im thermischen Gleichgewicht stehen und somit die mittleren Abklingdauern der Vorbanden und der längerwelligeren Phosphoreszenzbanden übereinstimmen. In Abb. 2 sind für Coronen in der Perhydrocoronen-Matrix die Abklingkurven (Logarithmus der Lumineszenzintensität als Funktion der Zeit) bei 315 K der Banden A (Gerade 2), B (Gerade 3) (Vorbanden), bei 567 (Gerade 4) (Phosphoreszenz) und 450 nm (Gerade 1) (E-Typ-verzögerte Fluoreszenz¹) wiedergegeben. In dem vermessenen Temperaturbereich 273–330 K sind die mittleren Abklingdauern dieser Banden identisch (bei 315 K 4,5 sec, bei 330 K 3,7 sec).

Zwischen den beiden möglichen Deutungen der Vorbanden kann man durch Messung der Aktivierungsenergien unterscheiden. Bei Annahme einer T_2 -Phosphoreszenz sollten beide Vorbanden identische Aktivierungsenergien haben, während sich im Falle heißer T_1 -Phosphoreszenz die Aktivierungsenergien der beiden Banden unterscheiden sollten. In Abb. 3 sind für Coronen in der Perhydrocoronen-Matrix Arrhenius-Auftragungen ($\log(I_{\text{Vorbande}}/$

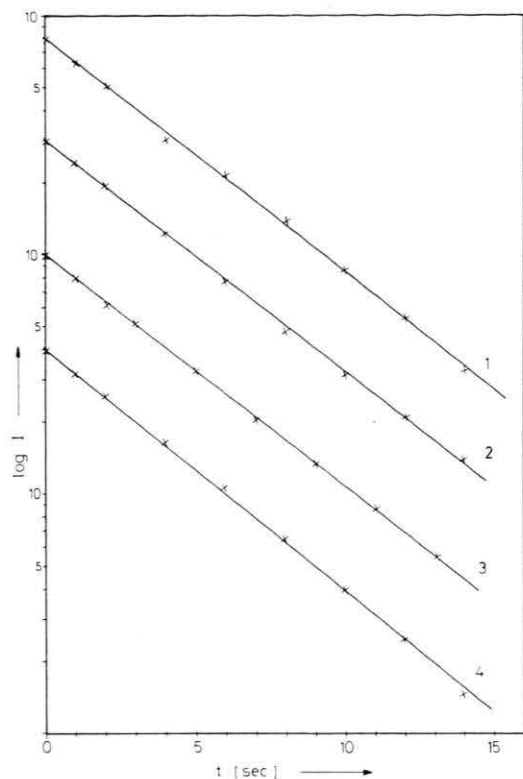


Abb. 2. Lumineszenzabklingkurven bei 315 K. Weitere Erläuterungen siehe Text.

$I_{\text{Phosphoreszenzbande bei 530 nm}}$ als Funktion von $1/T$ [K^{-1}] (Temperaturbereich 128–228 K) für die Bande A (Gerade a) und B (Gerade b) wiedergegeben. Die aus diesen entnehmbaren Aktivierungsenergien unterscheiden sich signifikant und entsprechen in befriedigender Näherung den aus dem Spektrum sich ergebenden Energiedifferenzen zwischen O,O-Bande und der jeweiligen Vorbande (Vorbande A: Aktivierungsenergie aus der Temperaturabhängigkeit $730 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$, spektroskopisch 770 cm^{-1} . — Vorbande B: Aktivierungsenergie aus der Temperaturabhängigkeit $290 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$, spektroskopisch 300 cm^{-1}). Aus der Messung der Temperaturabhängigkeit der Vorbanden folgt, daß es sich offensichtlich um heiße T_1 -Phosphoreszenzbanden handelt. Streng ausgeschlossen werden kann jedoch nicht das komplexe Phänomen, daß es sich bei einer der Vorbanden um T_2 -Phosphoreszenz, bei der anderen um eine heiße T_1 -Phosphoreszenzbande handelt.

Experimentelles

Substanzen: Coronen (I) war ein Handelspräparat (Rütgerswerke AG), das durch Chromatographie an Aluminiumoxid, fraktionierte Hoch-

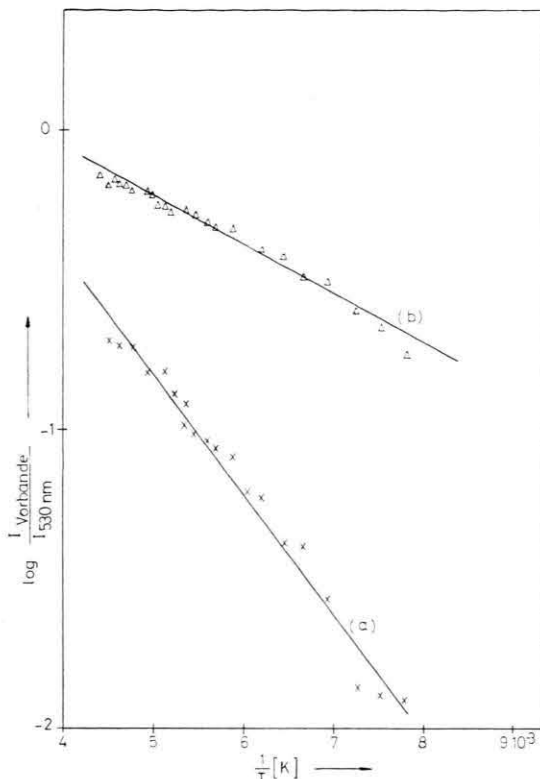


Abb. 3. Arrhenius-Geraden der Temperaturabhängigkeit der Vorbande A (Gerade a) und B (Gerade b). Weitere Erläuterungen siehe Text.

akuumsublimation und Umkristallisieren aus Xylol weiter gereinigt wurde. Die Reinheitsprüfung erfolgte unter anderem durch Messung der UV-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren (letzteres in EPA bei 77 K) und Vergleich mit authentischen Spektren. — Perhydrocoronen (Stereoisomergemisch) wurde nach l. c.⁴ dargestellt und zeigte weder in fester Lösung (EPA, 77 K) noch im kristallinen Zustand (77 und 298 K) unter den in dieser Arbeit angewandten Meßbedingungen eine meßbare Phosphoreszenz. — Benzophenon war zongereinigtes Material der Firma Schuchardt GmbH, München.

Präparation: Die Herstellung der Mischkristalle (Konzentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/Mol}$) erfolgte aus der Schmelze unter Schutzgas (N_2).

Messungen: Alle Messungen wurden an einem Aminco-Bowman-Spektrofluorimeter mit Aminco-Keirs-Phosphoroskop durchgeführt. Die Anregungswellenlänge war 313 nm. — Die Abklingzeitmessungen erfolgten in der l. c.⁵ beschriebenen Weise. — Zur Messung der Spektren bei verschiedenen Temperaturen wurde der als Kühlbadflüssigkeit verwendete flüssige Stickstoff langsam verdampfen gelas-

sen ($\Delta T/\Delta t$ ca. $5^\circ\text{C}/\text{min}$) und die sich an der Phosphoreszenzküvette einstellende Temperatur mit einem Nickel-Chrom-Nickel-Thermoelement mit Digitalvoltmeter (Meßbereich $\pm 20\text{ mV}$) der Firma Krauss-Elektronik, Frankfurt, gemessen. Das Thermoelement befand sich in unmittelbarer Nähe des Eintrittsspalt des Emissionsmonochromators

ausleuchtenden Küvettenabschnitts. Für die Messungen über Raumtemperatur wurde temperiertes Wasser als Wärmebadflüssigkeit verwendet.

Herrn K. Bullik danke ich für wertvolle Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

¹ M. Zander, Naturwiss. **47**, 443 [1960].

² H. Dreeskamp, E. Koch u. M. Zander, Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 23.—25. 5. 1974, Kassel.

³ A. A. Lamola, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5045 [1970].

⁴ L. Boente, Brennstoffchemie **36**, 211 [1955].

⁵ M. Zander, Phosphorimetry, Academic Press, New York-London 1968, S. 127 ff.