

Eine vergleichende Untersuchung des Einflusses von 25 Hauptgruppen- und Übergangselementchloriden als externe Spin-Bahn-Kopplungs-Störer auf das Lumineszenzverhalten von Coronen

M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **34a**, 1143–1144 (1979);
eingegangen am 12. Juli 1979

A comparative Study on the Influence of 25 Main Group and Transition Element Chlorides as External Spin-Orbit Coupling Perturbers on the Luminescence Behaviour of Coronene

A characteristic change in the vibronic structure of the phosphorescence spectrum is the most sensitive external heavy-atom effect observed with coronene. A linear correlation exists between this vibronic effect and the increase of the phosphorescence/fluorescence quantum yield ratio. The observed decrease of the coronene phosphorescence/fluorescence quantum yield ratio in the presence of rare earth chlorides is probably due to an intermolecular energy transfer from the excited coronene molecule to the rare earth ion.

Externe Spin-Bahn-Kopplungs-Störer erhöhen in der Regel die Geschwindigkeitskonstanten der spin-verbotenen Elektronenübergänge in einem lumineszierenden π -Elektronensystem. Hierdurch werden die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlebensdauer verkürzt, und in den meisten Fällen nimmt das Verhältnis Φ_p/Φ_f der Quantenausbeuten von Phosphoreszenz (Φ_p) und Fluoreszenz (Φ_f) zu [1]. – Häufig beobachtet man auch eine charakteristische Änderung der relativen Bandenintensitäten im Phosphoresenzspektrum [2, 3], wobei nur die vibronischen Übergänge erhöht werden, an denen total-symmetrische Schwingungszustände des ungestörten Moleküls beteiligt sind, was in Übereinstimmung mit einer überwiegend elektronischen Störung steht [4].

Für die vorliegende vergleichende Studie über 25 Hauptgruppen- und Übergangselementchloride als externe Spin-Bahn-Kopplungs-Störer wurde als lumineszierendes π -Elektronensystem das Coronen gewählt, an dem der vibronische äußere Schweratom-Effekt zuerst beobachtet worden war [2]. Alle Messungen wurden in Ethanol bei 77 K durchgeführt;

Sonderdruckanfragen an Prof. Dr. M. Zander, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

0340-4811 / 79 / 0900-1143 \$ 01.00/0

Please order a reprint rather than making your own copy.

Coronen-Konzentration: $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, Anregungswellenlänge: 345 nm. Die Konzentration an Störer betrug immer $1,5 \cdot 10^{-1}$ Grammatome Metall/l. – Gemessen wurde die mittlere Phosphoreszenzlebensdauer τ_p , das Phosphoreszenz/Fluoreszenz-Quantenausbeutenverhältnis Φ_p/Φ_f und das Intensitätsverhältnis der (symmetrie-verbotenen) [5] 0,0-Bande ($19,41 \cdot 10^3$ cm⁻¹) zur Bande bei $17,86 \cdot 10^3$ cm⁻¹ im Phosphoresenzspektrum des Coronens. – Der Beitrag der Chloratome zur gesamten Spin-Bahn-Kopplungs-Störung ergibt sich in Näherung aus Messungen am System Coronen/LiCl: Unter den voranstehend angegebenen Bedingungen beobachtet man gegenüber den Daten des ungestörten Coronens innerhalb der Meßgenauigkeit keine Änderung von τ_p , eine Zunahme von Φ_p/Φ_f um 10% und von 30% für das Bandenintensitätsverhältnis $I_{0,0}/I_{17,86}$. – Bei folgenden Chloriden lagen die prozentualen Zunahmen von Φ_p/Φ_f sowie $I_{0,0}/I_{17,86}$ unterhalb dieser Grenzen: ZnCl₂, YCl₃, LaCl₃, GdCl₃, TbCl₃, LuCl₃.

Einen negativen Effekt (Abnahme von Φ_p/Φ_f) beobachtete man mit allen übrigen untersuchten Lanthanidchloriden: CeCl₃ (3%), NdCl₃ (33%) SmCl₃ (15%) EuCl₃ (30%) DyCl₃ (37%), HoCl₃ (15%), ErCl₃ (18%). Dies kann zumindest in einigen Fällen auf eine intermolekulare Energieübertragung zwischen dem Coronen-Triplett (Donor) und dem Lanthanidenion (Acceptor) zurückgeführt werden. Im System Coronen/EuCl₃ wurde mit 4,9 g At/l Eu(III) neben der Phosphoreszenz des Coronens die ⁵D \rightarrow ⁷F-Lumineszenz des Eu(III) beobachtet (siehe hierzu l.c. [6]), die sich bei Abwesenheit von Coronen nicht anregen ließ.

Von den gemessenen Lumineszenzdaten eignen sich die τ_p am wenigsten für einen quantitativen Vergleich der durch unterschiedliche Chloride induzierten Spin-Bahn-Kopplung: Der Phosphoreszenzabklingvorgang ist bei Anwesenheit des Störers nicht mehr exponentiell (siehe auch l.c. [7]) und die für einen Vergleich relevante kleinste Zeitkonstante war nicht mit ausreichender Verlässlichkeit erfassbar.

Für die Mehrzahl der untersuchten Chloride erwies sich die Änderung des Intensitätsverhältnisses $I_{0,0}/I_{17,86}$ als empfindlichste Sonde zum Nachweis einer externen Störung. So ergibt sich zum Beispiel für TeCl₄ als Störer eine Zunahme von 73% für Φ_p/Φ_f und von 2310% für $I_{0,0}/I_{17,86}$ (Tabelle 1).

Für die Chloride, die eine Zunahme von Φ_p/Φ_f und/oder $I_{0,0}/I_{17,86}$ gegenüber den Daten des ungestörten Coronens oberhalb oder gleich der durch

Tab. 1. Lumineszenzdaten von Coronen im äußeren Schweratomeffekt (Ethanol, 77 K).

Störer	Z	$\frac{\Phi_p}{\Phi_f}$	$\Delta [\%]^a$	$\frac{I_{0.0}}{I_{17.86}}$	$\Delta [\%]^a$
Ca ²⁺	20	0.66	+10	0.038	+ 12
Ga ³⁺	31	0.66	+10	0.043	+ 26
Ge ³⁺	32	0.69	+15	0.034	0
As ³⁺	33	0.64	+ 7	0.081	+ 140
Zr ⁴⁺	40	0.60	0	0.046	+ 35
Nb ³⁺	41	0.69	+15	0.092	+ 170
In ³⁺	49	0.69	+15	0.051	+ 50
Sn ²⁺	50	0.84	+40	0.440	+1195
Sb ³⁺	51	0.75	+25	0.226	+ 565
Te ⁴⁺	52	1.04	+73	0.820	+2310
Hf ³⁺	72	0.69	+15	0.060	+ 76
Hg ²⁺	80	0.67	+12	0.037	+ 9

^a Prozentuale Änderung gegenüber den Daten des ungestörten Coronens ($\Phi_p/\Phi_f = 0,60$; $I_{0.0}/I_{17.86} = 0,034$).

LiCl bewirken (CaCl_2 , GaCl_3 , GeCl_3 , AsCl_3 , ZrCl_3 , NbCl_3 , InCl_3 , SnCl_2 , SbCl_3 , TeCl_4 , HfCl_3 , HgCl_2), besteht ein linearer Zusammenhang (Korrelationskoeffizient: 0,9734) zwischen der prozentualen Zunahme von Φ_p/Φ_f und $I_{0.0}/I_{17.86}$. — Dies bedeutet, daß sich die Spin-Bahn-Kopplungs-Konstanten (siehe l. c. [8]) der verschiedenen Störer und das Ausmaß der

Charge-Transfer-Wechselwirkung [1] zwischen Coronen und Störer in vergleichbarer Weise auf die Geschwindigkeitskonstanten der spin-verbotenen Übergänge und die Änderung der relativen Bandenintensitäten auswirken, was mit einer überwiegend elektronischen Störung als Ursache für den letzteren Effekt in Übereinstimmung steht.

Experimentelles

Substanzen: Das verwendete Coronen war ein bis zur Konstanz von Schmelzpunkt, UV-Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum gereinigtes Präparat aus der Sammlung des spektroskopischen Labors der Rütgerswerke AG, Castrop Rauxel. Die Chloride waren sämtlich Handelspräparate hoher Reinheit:

Messungen: Für die Messungen wurde ein Amino-Keirs-Spektrophosphorimeter verwendet. Die Bestimmung der Phosphoreszenz/Fluoreszenz-Quantenausbeuteverhältnisse sowie Phosphoreszenzlebensdauern erfolgte wie früher [9] beschrieben.

Herrn K. Bullik danke ich für wertvolle experimentelle Hilfe.

- [1] S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1969.
- [2] M. Zander, *Naturwiss.* **52**, 559 (1965).
- [3] K. B. Eisenthal, *J. Chem. Phys.* **45**, 1850 (1966); V. A. Butlar u. D. M. Grebenschikov, *Optics Spectroscopy* **22**, 413 (1967); M. Zander, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1289 (1967); M. Zander, *Z. Analys. Chem.* **226**, 251 (1967); ebenda **227**, 331 (1967); L. G. Thompson u. S. E. Webber, *J. Phys. Chem.* **76**, 221 (1972); M. Zander, *Z. Naturforsch.* **31a**, 677 (1976).
- [4] G. G. Giachino u. D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.* **53**, 3886 (1970).
- [5] J. Czekalla u. K. J. Mager, *Ber. Bunsenges.* **66**, 65 (1962); F. Dörr u. H. Gropper, ebenda **67**, 193 (1963).
- [6] A. Heller u. E. Wassermann, *J. Chem. Phys.* **42**, 949 (1965).
- [7] S. P. McGlynn, M. J. Reynolds, G. W. Daigne u. N. D. Christodouleas, *J. Phys. Chem.* **66**, 2499 (1962); M. Zander, *Z. Analys. Chem.* **226**, 251 (1967).
- [8] E. Condon u. G. Shortley, *Theory of Atomic Spectra*, Cambridge Univ. Press, London und New York 1970.
- [9] M. Zander, *Z. Naturforsch.* **31a**, 677 (1976).