

# Über die Löschung von „Twisted Intramolecular Charge Transfer“ (TICT)-Fluoreszenzen durch äußere Schweratom-Störer

W. Rettig und M. Zander

Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Berlin und Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **39a**, 41–48 (1984); eingegangen am 29. Oktober 1983

*On the Quenching of Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) Fluorescence by External Heavy-Atom Perturbers*

The quenching by methyl iodide and ethyl bromide of the TICT fluorescence of N-(p-cyanophenyl)-carbazole (**II**) and N-(1-naphthyl)-carbazole (**III**) has been studied in solvents of different polarity. It is found that the heavy atom induced bimolecular fluorescence quenching increases with increasing energy of the TICT fluorescence transition, contrary to the energy-gap-rule, and that TICT states are much less readily quenched than locally excited (LE) states. These results are explained by assuming a very small S-T energy gap for TICT states and a solvent polarity dependent distribution function for the intramolecular twist angle.

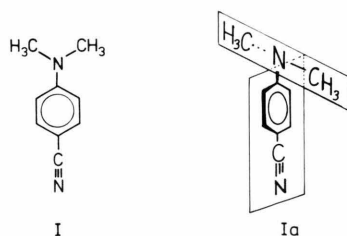
## 1. Einleitung

1962 berichteten Lippert, Lüder und Boos [1] über die Beobachtung von zwei Fluoreszenzen (Dualfluoreszenz) beim N,N-Dimethylamino-benzonitril (**I**) in Lösungsmitteln mittlerer Polarität, aber erst 1977 gelang Grabowski et al. [2] eine mechanistische Interpretation dieser Dualfluoreszenz, die mit den experimentellen Ergebnissen in guter Übereinstimmung steht [2, 3]. In dem an der längerwelligen der beiden Fluoreszenzen beteiligten Anregungszustand sind die N,N-Dimethylamino-Gruppe und der p-Cyanophenyl-Rest senkrecht zueinander orientiert (Formel **Ia**) und es liegt eine vollständige Ladungstrennung zwischen beiden Molekülhälften vor, wobei die N,N-Dimethylamino-Gruppe (Elektronendonator) die positive und der p-Cyanophenyl-Rest (Elektronenakceptor) die negative Ladung trägt. Für diesen neuen Typ von

Anregungszuständen wurde die Bezeichnung „Twisted Intramolecular Charge Transfer“- (TICT)-Zustand eingeführt. Heute weiß man, daß es zahlreiche Moleküle gibt, die in der Lage sind, den TICT-Zustand auszubilden und aus diesem zu emittieren [2, 3].

Der Mechanismus der Dual-Fluoreszenz unter Ausbildung eines TICT-Zustandes ist schematisch in Form eines „Reaktionsprofils“ in Abb. 1 dargestellt. Als „Reaktionskoordinate“ dient der Verdrehungswinkel zwischen dem Elektronendonator-Teil (in **I**: Dimethylamino-Gruppe) und dem Elektronenakceptor-Teil des Moleküls (in **I**: p-Cyanophenyl-Gruppe). Nach Anregung durch Lichtabsorption erfolgt 1. Fluoreszenz aus dem planaren Franck-Condon-Zustand (bei **I**:  $28\,330\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 2. Übergang in den TICT-Gleichgewichtszustand und 3. Fluoreszenz aus dem TICT-Zustand (bei **I**:  $23\,040\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), wobei die Emission mit der Aufhebung der Ladungstrennung, d.h., der Rückführung des Elektrons aus dem Elektronenakceptor-Teil in den Elektronendonator-Teil verbunden ist. Zwischen dem durch Lichtabsorption erreichten Franck-Condon-Zustand und dem TICT-Zustand liegt eine Aktivierungsbarriere  $\Delta E_a$ , deren Höhe die Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Übergangs vom Franck-Condon- in den TICT-Zustand bestimmt.

Bei einer Reihe von Verbindungen wird – anders als im Falle der Dual-Fluoreszenz von **I** – in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität ausschließlich TICT-Fluoreszenz beobachtet [2]. Be-



Reprint requests to Dr. W. Rettig, Iwan N. Stranski – Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 112, D-1000 Berlin 12, or Prof. Dr. M. Zander, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

0340-4811 / 84 / 0100-0041 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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 digitalized 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.

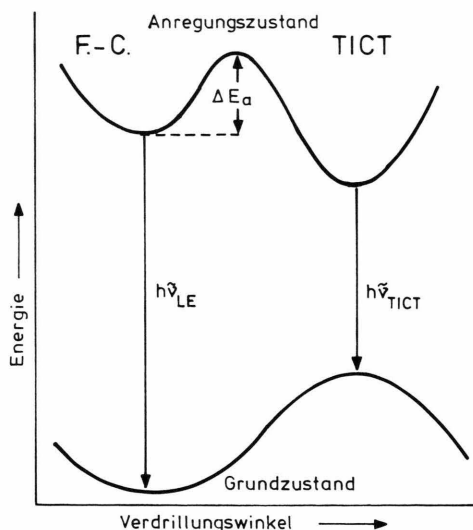
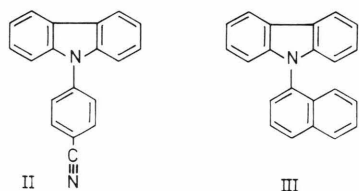


Abb. 1. „Reaktionsprofil“ der Anregung von TICT-Fluoreszenz (für Einzelheiten siehe Text).

dingt durch die Geometrie des Franck-Condon-Zustandes ist in diesen Fällen die Aktivierungsbarriere  $\Delta E_a$  klein, entsprechend  $k$  groß, und die Bildung des TICT-Zustandes folgt einer irreversiblen Kinetik. Beispiele sind die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen N-(p-Cyanophenyl)-carbazol (**II**) und N-(1-Naphthyl)-carbazol (**III**) [4].



Während die TICT-Singlett-Anregungszustände ( $^1\text{TICT}$ ) relativ gut untersucht sind [2], ist über die photophysikalischen Eigenschaften von TICT-Triplett-Zuständen ( $^3\text{TICT}$ ) sehr viel weniger bekannt [2]. Man nimmt an, daß im allgemeinen der  $^1\text{TICT}$ - und  $^3\text{TICT}$ -Zustand nahezu entartet sind und der dem lokal angeregten Franck-Condon-Singlettzustand ( $^1\text{LE}$ ) entsprechende Triplett-Zustand ( $^3\text{LE}$ ) energetisch niedriger liegt als der  $^3\text{TICT}$ -Zustand.

Wesentliche Informationen über Triplett-Anregungszustände kann man in vielen Fällen aus Fluoreszenzlöschexperimenten mit „äußeren Schweratomstörern“, zum Beispiel Alkylhalogeniden erhalten [5]. Die Löschung erfolgt hierbei in ei-

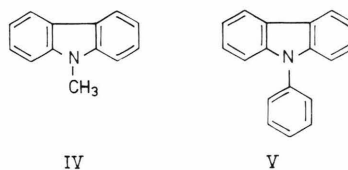
nem dynamischen Prozeß (Stern-Volmer-Kinetik) und beruht auf einer Schweratominduzierten Zunahme der Geschwindigkeitskonstante des Intersystem Crossing (ISC) vom fluoreszenzfähigen Singlett-Anregungszustand in das Triplett-System [6]. Für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe ergibt sich aus kinetischen Untersuchungen, daß die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante  $k_q$  der Fluoreszenzlöschung durch Alkylhalogenide exponentiell mit größer werdendem Energieintervall zwischen den interkombinierenden Singlett- und Triplettzuständen abnimmt [7]. Diese „Energie-gap-Regel“ ist auch seit langem für das ISC vom niedrigsten Triplett-Zustand  $T_1$  in den Grundzustand bekannt [8] und steht in Übereinstimmung mit der Theorie strahlungsloser Übergänge in elektronisch angeregten Molekülen [9].

Über die Löschung von TICT-Fluoreszenzen im äußeren Schweratomeffekt, worüber bisher wenig bekannt ist [10], berichten wir in der vorliegenden Arbeit.

## 2. Experimentelles

### Substanzen

N-(p-Cyanophenyl)-carbazol (**II**) wurde nach [4], N-(1-Naphthyl)-carbazol (**III**) nach [11] dargestellt, N-Methylcarbazol (**IV**) und N-Phenylcarbazol (**V**) waren Handelspräparate (EGA-Chemie). Alle Substanzen wurden bis zur Konstanz ihrer spektroskopischen Eigenschaften (UV-Absorptionsspektrum, Fluoreszenzspektrum, Phosphoreszenzspektrum) gereinigt.



Methyljodid, Ethylbromid und die Lösungsmittel waren Merck-Uvasol-Präparate resp. über Molekularsiebe und fraktionierte Destillation gereinigt.

### Messungen

Fluoreszenzspektren (Raumtemperatur) wurden am Aminco-Bowman-Spektrofluorimeter sowie an den Perkin-Elmer-Spektrofluorimetern MPF 44E und 650-60 gemessen.

Halbwertslöschkonzentrationen ermittelte man aus Stern-Volmer-Auftragungen, die über Fluoreszenzintensitätsmessungen erhalten wurden. Die Konzentration der nicht-entgasten Lösungen an fluoreszierender Verbindung betrug immer  $10^{-5}$  M, die Schichtdicke der verwendeten Küvetten 1 cm. Der mögliche Einfluß eines inneren Pre-Filtereffekts durch den Fluoreszenzlöcher auf die Fluoreszenzintensität wurde durch Berechnung von

$$K_0 = 2.3 E_g - (2.3)^2 \frac{(E_g)^2}{2!}, \quad (1)$$

$$K = 2.3 E_g - (2.3)^2 \frac{(E_g)^2 + E_g E_1}{2!} \quad (2)$$

abgeschätzt. Hierbei bedeuten  $E_g$  die gemessenen Extinktionen einer  $10^{-5}$  M Lösung von N-(p-Cyanophenyl)-carbazol (**II**) resp. N-(1-Naphthyl)-carbazol (**III**) in den 4 verwendeten Lösungsmitteln und  $E_1$  die gemessenen Extinktionen einer 0.2 M Lösung von Methyljodid in diesen Lösungsmitteln, jeweils bei der für die Messung der Halbwertslöschkonzentration benutzten Fluoreszenzanregungswellenlänge (335 nm). In allen Fällen war  $(K_0 - K) 100 / K_0$  keiner 9(%), im Mittel 6(%).  $K_0$  resp.  $K$  hängen mit der Fluoreszenzintensität  $F$  zusammen nach

$$F = K Y_f I_0, \quad (3)$$

wobei  $Y_f$  die Fluoreszenzquantenausbeute und  $I_0$  die Intensität des Anregungslichtes bedeuten. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß der Einfluß von Pre-Filtereffekten durch den Löcher auf die ermittelten Fluoreszenz-Halbwertslöschkonzentrationen relativ klein ist.

Zur Ermittlung der Fluoreszenzlebensdauern wurden die Fluoreszenzabklingkurven an nichtentgasten Lösungen ( $10^{-4}$  M) unter Verwendung eines N-Lasers zur Anregung und eines Kantenfilters (Schott GG 385) auf der Meßseite mit einem Speicher-Oszilloskop (Tektronix 7834) ermittelt. Nach Anwendung einer iterativen Konvolutionstechnik ergaben sich in allen Fällen monoexponentielle Abklingkurven. Die ermittelten Fluoreszenzlebensdauern sind auf  $\pm 0.3$  ns genau.

Intersystem crossing-Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ISC}$  wurden aus den Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_f$  und -quantenausbeuten  $Y_f$  [4] nach Gl. (4) berechnet unter der Annahme, daß die strahlungslose Desaktivierung im wesentlichen über den Triplett-Zustand verläuft. Der Sauerstoff-Einfluß auf die

Lebensdauern ( $k_{O_2}[O_2]$ ) wurde durch Messung des Fluoreszenz-Intensitätsverhältnisses von nicht entgasten zu entgasten Lösungen („freeze-pump-thaw“-Technik,  $10^{-2}$  Torr) bestimmt.

$$k_{ISC} = \tau_f^{-1} (1 - Y_f) - k_{O_2}[O_2]. \quad (4)$$

### 3. Ergebnisse

N-(p-Cyanophenyl)-carbazol (**II**) und N-(1-Naphthyl)-carbazol (**III**) zeigen in polaren Lösungsmitteln ausschließlich TICT-Fluoreszenz [4]. Abbildung 2 gibt die Spektren in *n*-Hexan und Acetonitril und Tab. 1 die Lage der TICT-Fluoreszenz-Maxima und ihre Halbwertsbreiten  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$  in Lösungsmitteln un-

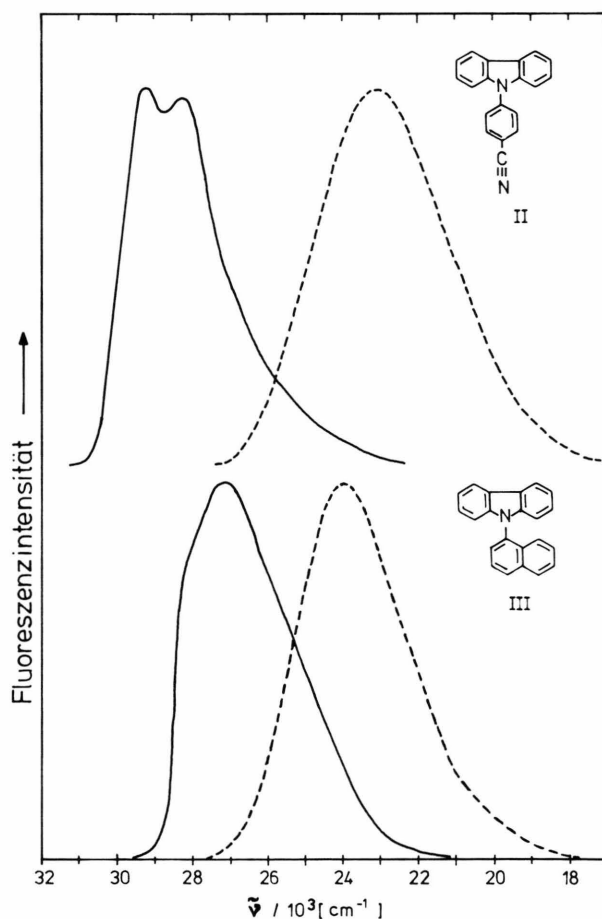


Abb. 2. Fluoreszenzspektren (Raumtemperatur) von N-(p-Cyanophenyl)-carbazol (**II**) und N-(1-Naphthyl)-carbazol (**III**) in *n*-Hexan (—) und Acetonitril (---). (Alle Spektren sind auf gleiche Höhe der intensivsten Bande normiert.)

Tab. 1. TICT-Fluoreszenzmaxima ( $\bar{\nu}_{\max}^{\text{TICT}}$ ) und -Halbwertsbreiten ( $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ ), Fluoreszenzlebensdauer ( $\tau_f^0$ ), Halbwertslöschkonzentration ( $[Q_H]$ ) und bimolekulare Geschwindigkeitskonstante ( $k_q$ ) der Fluoreszenzlöschung (Löschers: Methyljodid).

N-(p-Cyanophenyl)-carbazol (**II**)

Lösungsmittel	$\bar{\nu}_{\max}^{\text{TICT}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tau_f^0$ [ns]	$[Q_H]$ [mol l <sup>-1</sup> ]	$k_q$ [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
<i>n</i> -Hexan <sup>a</sup>	29 300	3100	2.8	0.14	$2.5 \cdot 10^9$
Essigester	24 870	3770	5.2	0.96	$2.0 \cdot 10^8$
Methylenchlorid	24 040	4010	7.3	1.0	$1.4 \cdot 10^8$
Acetonitril	22 970	4300	7.0	1.4	$1.0 \cdot 10^8$

N-(1-Naphthyl)-carbazol (**III**)

Lösungsmittel	$\bar{\nu}_{\max}^{\text{TICT}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tau_f^0$ [ns]	$[Q_H]$ [mol l <sup>-1</sup> ]	$k_q$ [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
<i>n</i> -Hexan <sup>a</sup>	27 220	2950	3.2	0.08 (0.095)	$3.9 \cdot 10^9$
Essigester	25 510	3520	5.1	0.20	$9.8 \cdot 10^8$
Methylenchlorid	24 870	3380	6.3	0.24	$6.6 \cdot 10^8$
Acetonitril	23 980	3920	6.5	0.32 (0.35)	$4.8 \cdot 10^8$

<sup>a</sup> Fluoreszenz aus dem lokal angeregten Zustand.

terschiedlicher Polarität. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels verschieben sich die TICT-Fluoreszenz-Maxima zu längeren Wellenlängen; die Halbwertsbreiten nehmen etwas zu.

Die TICT-Fluoreszenz von **II** und **III** wird von Methyljodid als äußerem Schweratomstörer gelöscht. In Tab. 1 sind für Hexan, Essigester, Methylenchlorid und Acetonitril als Lösungsmittel die Halbwertslöschkonzentrationen  $[Q_H]$ , Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_f^0$  bei Abwesenheit des Löschers sowie die aus diesen Daten mit der Stern-Volmer-Gleichung errechneten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten  $k_q$  der Fluoreszenzlöschung angegeben. – Ethylbromid bewirkt erwartungsgemäß einen schwächeren Fluoreszenzlöschereffekt als Methyljodid; die  $[Q_H]$  liegen um einen Faktor ca. 40 höher.

Am Beispiel von **III** in Hexan und Acetonitril wurde geprüft, ob sich aus Stern-Volmer-Auftragungen, die über Fluoreszenzintensitäts- resp. Fluoreszenzlebensdauer-Messungen erhalten wurden, innerhalb der Meßgenauigkeit identische Halbwertslöschkonzentrationen ergeben. Das ist der Fall (Tab. 1, Werte in Klammern).

Im Falle von **III** wurde auch die Temperaturabhängigkeit (im Bereich von –50 °C bis +20 °C) der Fluoreszenzintensität in Essigester bei Ab- und Anwesenheit eines äußeren Schweratomstörers

(Ethylbromid, Konzentration: 7.9 M) untersucht. Im untersuchten Temperaturbereich nimmt die Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur annähernd linear ab, wobei die Temperaturabhängigkeit bei Ab- und Anwesenheit des Löschers innerhalb der Meßgenauigkeit identisch ist. Der Temperaturgradient, ausgedrückt in % Fluoreszenzintensitätsabnahme (gegenüber dem Ausgangswert bei –40 °C) pro °C ist in Hexan, Essigester sowie Acetonitril bei Anwesenheit von Ethylbromid innerhalb der Meßgenauigkeit identisch (0.4%/°C).

In Abb. 3 sind die für **II** und **III** in Essigester, Methylenchlorid und Acetonitril ermittelten  $k_q$  (Fluoreszenzlöschers: Methyljodid) logarithmisch über den entsprechenden  $\bar{\nu}_{\max}^{\text{TICT}}$  aufgetragen. Bei beiden Verbindungen beobachtet man, daß der Fluoreszenzlöschers um so wirksamer ist, je kürzerwellig der TICT-Übergang liegt. Dieses Verhalten ist offensichtlich charakteristisch für TICT-Fluoreszenzen. So wird es beim N-Methyl-carbazol (**IV**) und N-Phenylcarbazol (**V**), Verbindungen, die unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels ausschließlich aus einem lokal angeregten Zustand fluoreszieren und keine TICT-Fluoreszenz zeigen, nicht beobachtet. Die in Hexan, Essigester, Methy-

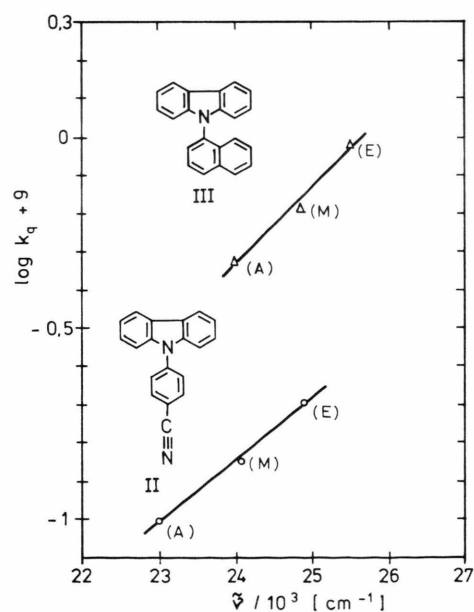


Abb. 3. Abhängigkeit der bimolekularen Geschwindigkeitskonstante  $k_q$  der Fluoreszenzlöschung von **II** und **III** durch Methyljodid von der Energie des TICT-Fluoreszenzübergangs in Essigester (E), Methylenchlorid (M) und Acetonitril (A).

lenchlorid und Acetonitril gemessenen  $k_q$  (Fluoreszenzlöcher: Methyljodid) sowie die O,O-Übergänge der Fluoreszenzspektren von **IV** und **V** sind in Tab. 2 zusammengestellt. Sowohl die Lage der Fluoreszenzübergänge als auch die  $k_q$  der Fluoreszenzlöschung sind bei diesen Verbindungen weitgehend lösungsmittelunabhängig.

Der Vergleich der  $k_q$  von **II** und **V** in polaren Lösungsmitteln oder der  $k_q$ -Werte von **II** und **III** in Hexan (LE) und Acetonitril (TICT) zeigt, daß die Schweratomlöschung eines TICT-Zustandes gegenüber der eines LE-Zustandes um den Faktor 10–20 behindert ist.

Um zu prüfen, ob die Intersystem-Crossing-Geschwindigkeitskonstante  $k_{ISC}$  ähnliche Abhängigkeiten wie  $k_q$  zeigt, wurde die Rate der strahlungslosen Desaktivierung für LE- und TICT-Zustände in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen und dabei angenommen, daß sie im wesentlichen  $k_{ISC}$  entspricht. Im Gegensatz zu den  $k_q$ -Werten zeigen die  $k_{ISC}$ -Werte (Tab. 3) keinen ausgeprägten Unterschied zwischen LE- und TICT-Zuständen; sie sind jedoch verhältnismäßig stark lösungsmittelabhängig. Für die TICT-Zustände zeigt sich ein deutlicher Trend, daß  $k_{ISC}$  mit steigender Lösungsmittelpolarität abnimmt.

In keinem der untersuchten Systeme wurde eine Änderung des TICT-Fluoreszenzspektrums durch die Anwesenheit des Löschers beobachtet.

Tab. 2. Fluoreszenz-o,o-Übergang ( $\tilde{\nu}_f$ ), Fluoreszenzlebensdauer ( $\tau_f^0$ ), Halbwertslöschkonzentration ( $[Q_H]$ ) und bimolekulare Geschwindigkeitskonstante ( $k_q$ ) der Fluoreszenzlöschung (Löcher: Methyljodid).

N-Methylcarbazol ( <b>IV</b> )				
Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_f$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tau_f^0$ [ns]	$[Q_H]$ [mol l <sup>-1</sup> ]	$k_q$ [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
<i>n</i> -Hexan	28 570	6.2	0.09	$1.8 \cdot 10^9$
Essigester	27 930	7.0	0.09	$1.6 \cdot 10^9$
Methylenchlorid	27 930	6.6	0.09	$1.7 \cdot 10^9$
Acetonitril	27 850	7.5	0.08	$1.7 \cdot 10^9$
N-Phenylcarbazol ( <b>V</b> )				
Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_f$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tau_f^0$ [ns]	$[Q_H]$ [mol l <sup>-1</sup> ]	$k_q$ [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
<i>n</i> -Hexan	29 070	5.1	0.09	$2.2 \cdot 10^9$
Essigester	28 890	5.8	0.08	$2.2 \cdot 10^9$
Methylenchlorid	28 820	6.4	0.11	$1.4 \cdot 10^9$
Acetonitril	28 890	6.9	0.09	$1.6 \cdot 10^9$

Tab. 3. Intersystem-Crossing-Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{ISC}$ ) in verschiedenen polaren Lösungsmitteln.

$k_{ISC}/10^7$ s <sup>-1</sup>	<i>n</i> -Hexan	Essigester	Methylenchlorid	Acetonitril
N-( <i>p</i> -Cyanophenyl)-carbazol ( <b>II</b> )	14.2	8.8	5.4	4.9
N-(1-Naphthyl)-carbazol ( <b>III</b> )	11.5	10.8	10.6	7.6

#### 4. Diskussion

Da nur das elektronisch angeregte Molekül im TICT-Zustand vorliegen kann, muß es sich bei der beobachteten Schweratom-induzierten Löschung der TICT-Fluoreszenzen um eine dynamische Löschung handeln.

Dabei ist es sehr wahrscheinlich, daß der Schweratomstörer eine Zunahme des ISC im angeregten Molekül bewirkt. Hierbei sind vier mögliche Fälle zu unterscheiden:

Fall A: Erhöhung der ISC-Rate  $k_{LE}^{ISC}$  für den Übergang vom lokal angeregten Franck-Condon-Zustand <sup>1</sup>LE in den entsprechenden energetisch tiefer liegenden Triplett-Zustand <sup>3</sup>LE.

Fall B: Erhöhung der ISC-Rate  $k_{TICT}^{ISC}$  für den Übergang vom TICT-Zustand <sup>1</sup>TICT in den entsprechenden Triplett-Zustand <sup>3</sup>TICT.

Fall C: Erhöhung der ISC-Rate  $k_{TICT/LE}^{ISC}$  für den Übergang vom <sup>1</sup>TICT-Zustand in den <sup>3</sup>LE-Zustand.

Fall D: Erhöhung der ISC-Rate  $k_{LE/TICT}^{ISC}$  für den Übergang von <sup>1</sup>LE nach <sup>3</sup>TICT.

Von vornherein kann ein nicht einheitlicher Mechanismus nicht ausgeschlossen werden: Die Mechanismen A, B, C und D können mit unterschiedlichem Gewicht an der Fluoreszenzlöschung beteiligt sein, obwohl die Fälle A und B (vertikale ISC-Übergänge) nach dem Franck-Condon-Prinzip wahrscheinlicher als die Fälle C und D („nicht-vertikale“ ISC-Übergänge) sind.

Eine Entscheidung zwischen den Mechanismen A, B, C und D ist möglich durch die Messung von TICT-Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_{TICT}^f$  bei Ab- und Anwesenheit des Löschers. Nur in den Fällen B und C kann  $\tau_{TICT}^f$  durch den Löcher verkürzt werden, da der Löcher nur in diesen Fällen die Geschwindigkeitskonstante eines mit der strahlenden Desaktivierung des TICT-Zustandes konkurrierenden strahlungslosen Übergangs (ISC(TICT)) erhöht.



Wie im Kapitel 3 ausgeführt, ergeben sich für N-(1-Naphthyl-carbazol) (**III**) aus Stern-Volmer-Auftragungen, die über Fluoreszenzintensitäts- resp. Fluoreszenzlebensdauer-Messungen erhalten wurden, innerhalb der Meßgenauigkeit identische bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten  $k_q$  der TICT-Fluoreszenzlöschung (Fluoreszenzlöcher: Methyljodid). Dieses Ergebnis ist nur mit den Mechanismen B und C vereinbar.

Wendet man zur Deutung des beobachteten Zusammenhangs zwischen  $k_q$  und  $\tilde{\nu}_{\max}^{\text{TICT}}$  (Abb. 3) die Energie-gap-Regel an, so folgt, daß mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels, d.h., in der Reihenfolge Essigester, Methylenchlorid, Acetonitril, die Energiedifferenz zwischen  $^1\text{TICT}$  und  $^3\text{TICT}$  resp.  $^3\text{LE}$  zunehmen muß, das heißt, der am ISC beteiligte Triplett-Zustand muß mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels stärker als der  $^1\text{TICT}$ -Zustand abgesenkt werden. Diese Voraussetzung ist für den  $^3\text{LE}$ -Zustand sicherlich nicht erfüllt, da im allgemeinen die Energien lokal angeregter Triplett-Zustände nur wenig von der Polarität des Lösungsmittels abhängen [12]. Ebenso ist aber auch wenig wahrscheinlich, daß der  $^3\text{TICT}$ -Zustand durch das polare Lösungsmittel eine stärkere Absenkung als der  $^1\text{TICT}$ -Zustand erfährt [2].

Bei 9,10-substituierten Anthracenen ist thermisch aktiviertes ISC vom fluoreszierenden Singlett-Zustand in einen energetisch höher liegenden Triplett-Zustand bei Anwesenheit eines Schweratomstörers beobachtet worden [13]. Ein derartiger Prozeß könnte den gefundenen Zusammenhang zwischen  $k_q$  und  $\tilde{\nu}_{\max}^{\text{TICT}}$  erklären: Die mit steigender Lösungsmittelpolarität zunehmende Termdifferenz zwischen  $^1\text{TICT}$  und dem interkombinierenden Triplett-Zustand könnte in diesem Fall allein aus dem Absinken des  $^1\text{TICT}$ -Zustandes resultieren. Jedoch spricht gegen dieses Modell die Beobachtung, daß die Temperaturabhängigkeit der TICT-Fluoreszenz von **III** durch die Anwesenheit eines Schweratomstörers nicht beeinflusst wird und überdies Lösungsmittel-unabhängig ist (Kapitel 3).

Geht man davon aus, daß der interkombinierende Triplett-Zustand weniger stark vom Lösungsmittel abgesenkt wird als der  $^1\text{TICT}$ -Zustand, aber energetisch tiefer als dieser liegt, so sind also folgende Fakten zu erklären:

1. Für TICT-Zustände nimmt  $k_q$  (ebenso wie  $k_{\text{ISC}}$ ) mit steigender Lösungsmittelpolarität ab, gleichzeitig muß aber auch die Energiedifferenz

$\Delta E = E_S - E_T$  zwischen dem fluoreszierenden Singlettzustand und dem interkombinierenden Triplett-Zustand abnehmen. Sowohl  $k_q$  als auch  $k_{\text{ISC}}$  zeigen somit ein der Energie-gap-Regel (Gl. (5)) entgegengesetztes Verhalten, denn mit vermindertem  $\Delta E$  sollte  $k_{\text{ISC}}$  und  $k_q$  zunehmen [7, 9] ( $a$ ,  $b$  und  $c$  sind Konstanten).

$$\log k_{\text{ISC}} = \log k_q + a = -\Delta E/b + c. \quad (5)$$

2. a) Obwohl  $\Delta E$  für TICT-Zustände viel kleiner als für LE-Zustände sein dürfte, sind die ISC-Raten vergleichbar. b) Trotzdem sind TICT-Zustände viel unempfindlicher gegen Schweratomlöschung als LE-Zustände.

Diese Beobachtungen können erklärt werden mit der Annahme, daß für TICT-Zustände  $\Delta E$  sehr klein ist ( $< 4000 \text{ cm}^{-1}$ ), und daß die Winkelverteilungsfunktion  $n(\theta)$  um die TICT-Geometrie ( $90^\circ$ -Verdrillung) eine Breite  $\sigma$  hat, die unter anderem wesentlich von der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst ist.

Die Rate strahlungsloser Übergänge, hier also  $k_{\text{ISC}}$ , ist nach Gl. (6) durch das Produkt von  $q$  (Zustandsdichte des Quasikontinuums von vibronischen Niveaux des energetisch tiefer liegenden Zustandes), dem Franck-Condon (FC)-Faktor  $F$  und dem elektronischen Wechselwirkungsterm  $J^2$  gegeben [9].

$$k_{\text{ISC}} = \frac{4\pi^2}{h} q J^2 F. \quad (6)$$

Für die Energie-gap-Regel, Gl. (5), ist die exponentielle Abhängigkeit von  $F$  von der Energielücke  $\Delta E$  verantwortlich. Diese Abhängigkeit ist jedoch nur so lange gültig, wie  $\Delta E$  einen Schwellenwert überschreitet, der die Energie der ankoppelnden Schwingungsmoden charakterisiert und bei aromatischen Kohlenwasserstoffen ca.  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (C-H-Vibrationen) beträgt [14]. Es liegt deshalb nahe anzunehmen, daß für ISC-Übergänge aus TICT-Zuständen die Energie-gap-Regel nicht gültig ist, weil der FC-Faktor  $F$  wegen des kleinen  $\Delta E$  zwar sehr groß ist, sich aber in einem Bereich der „Sättigung“ befindet. Abhängigkeiten, die über  $q$  und  $J^2$  einfließen (Gl. (6)), werden damit um so stärker ins Gewicht fallen.

Nach Young [15] hängt das Produkt  $qJ^2$  eng mit der Wechselwirkung der elektronischen Übergangsdichten mit den Kernen zusammen, sollte also im Falle von TICT-Zuständen nach Gl. (7) vom Verdrillungswinkel  $\theta$  abhängen [16], wobei das Spin-

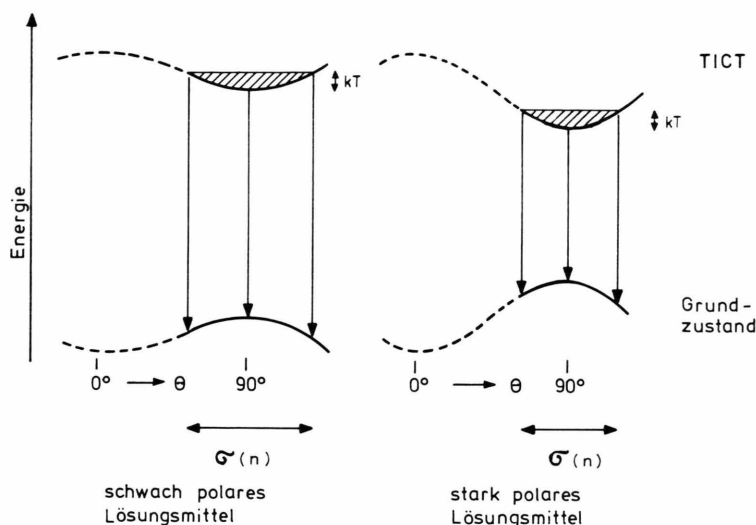


Abb. 4. Schematische Potentialkurven für den Anregungs- und Grundzustand einer TICT-Fluoreszenz emittierenden Verbindung in schwach polaren (links) und stark polaren Lösungsmitteln (rechts). Die Breite  $\sigma(n)$  der Winkelverteilungsfunktion  $n(\theta)$  um das TICT-Energieminimum ( $\theta = 90^\circ$ ) sollte abnehmen, wenn das Verdrillungs-Potential des TICT-Zustandes steiler wird. Hier ist angenommen, 1. daß das Potential einer  $\cos^2(\theta)$ -Funktion folgt, 2. daß der TICT-Zustand thermisch besetzt ist (Energie  $kT$ ), und 3. daß der Grundzustand ebenso stark durch das polare Lösungsmittel destabilisiert wird, wie der TICT-Zustand stabilisiert wird. Die Halbwertsbreite der Emissionsbande ist in diesem Modell lösungsmittelunabhängig.

orbit-coupling-Matrixelement  $H_{\text{SOC}}^2$  ebenfalls von  $\theta$  abhängen kann.

$$\rho J^2 \propto \cos^2(\theta) H_{\text{SOC}}^2. \quad (7)$$

Der mittlere Verdrillungswinkel für TICT-Zustände ist aber  $90^\circ$ , so daß strahlungslose Übergänge nach Gl. (7) verboten sind und, ebenso wie die strahlende Desaktivierung, erst durch ein leichtes Abweichen von der idealen TICT-Geometrie signifikant werden. Damit läßt sich Beobachtung 2a) verstehen, denn der große  $F$ -Faktor wird für TICT-Zustände durch ein kleines  $\rho J^2$ -Produkt kompensiert. Daß  $k_q$  dennoch signifikant kleiner für TICT- als für LE-Zustände ist (Beobachtung 2b)), mag damit zusammenhängen, daß für diese Zustände unterschiedliche ISC-„Mechanismen“ Gültigkeit haben (Sättigung bzw. Nichtsättigung von  $F$ ) und daß die für  $\rho J^2$  wesentliche Übergangsdichte für TICT-Zustände auf einen kleinen Bereich zwischen Donor- und Acceptor-Orbitale beschränkt ist (Charge-Transfer: Donor- und Acceptor-Orbitale sind räumlich getrennt), während sie für LE-Übergänge eine größere Ausdehnung besitzt.

Die Umkehrung der Energie-gap-Regel (Beobachtung 1) folgt zwanglos, wenn man beachtet, daß die TICT-Emission breit und strukturlos ist und von einem Energieminimum im angeregten Zustand zu einem Maximum (Sattelpunkt) im Grundzustand führt. Eine starke Rotverschiebung dieser Emission, wie sie durch Polaritätserhöhung in der Lösungs-mittelreihe Essigester-Methylenchlorid-Acetonitril

beobachtet wird, sollte von einer Verschmälerung der Winkelverteilungsfunktion  $n(\theta)$  um die  $90^\circ$ -TICT-Geometrie begleitet sein, wie es schematisch in Abb. 4 gezeigt ist. Damit ergibt sich ein lösungsmittelabhängiger Mittelwert für  $k_{\text{ISC}}$ , der sich durch Faltung der Verteilungsfunktion  $n(\theta)$  mit der winkelabhängigen Funktion für  $k_{\text{ISC}}$  (Gln. (6) und 7)) errechnen läßt. Breitere Verteilungsfunktionen in weniger polaren Lösungsmitteln führen zu erhöhten effektiven  $k_{\text{ISC}}$ , und damit auch zu erhöhten  $k_q$ -Werten, da die Sensitivität gegenüber Schweratomstörern der Größe von  $\rho J^2$  folgen dürfte.

Die Breite von Winkelverteilungsfunktionen von Verbindungen mit einer flexiblen Einfachbindung kann beträchtlich sein. Für N-Phenyl-pyrrol im Grundzustand wurden für die Halbwertsbreite Werte gemessen, die sich mit  $\pm 30^\circ$  vereinbaren lassen [17]. Schränkt man eine solch breite Winkelverteilung ein, wie in Indolinverbindungen gegenüber frei drehbaren N,N-Dialkylanilinen, so können sich Anomalien ergeben, die sich z. B. in einem verminderten Extinktionskoeffizienten äußern [18]. Starre TICT-Verbindungen wie 6-Cyano-benz-chinuclidin [2] sollten also gemäß diesem Modell keine bzw. eine stark verminderte Lösungs-mittelabhängigkeit von  $k_{\text{ISC}}$  und  $k_q$  zeigen.

Den Herren K. Bullik und Dr. R. Menzel danken wir für wertvolle Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten, sowie dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für Unterstützung im Rahmen des Projekts 05 286 LI/I.

- [1] E. Lippert, W. Lüder u. H. Boos, in: *Advan. Mol. Spectrosc.* (A. Mangini, ed.), Pergamon Press, S. 443 ff., Oxford 1962.
- [2] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. J. Cowley u. W. Baumann, *Nouv. J. Chimie* **3**, 443 (1979).
- [3] Z. R. Grabowski u. J. Dobkowski, *Pure and Appl. Chem.* **55**, 245 (1983).
- [4] W. Rettig u. M. Zander, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 229 (1982).
- [5] Siehe: S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1969.
- [6] T. Medinger u. F. Wilkinson, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 620, 3393 (1965).
- [7] H. Dreeskamp, E. Koch u. M. Zander, *Ber. Bunsenges.* **78**, 1328 (1974).
- [8] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **44**, 4055 (1966).
- [9] Siehe: W. Siebrand, *The Triplet State*, Cambridge University Press 1967; J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, John Wiley and Sons, New York 1970.
- [10] R. Kolos u. Z. R. Grabowski, *J. Mol. Struct.* **84**, 251 (1982).
- [11] M. Zander, *Z. Naturforsch.* **23a**, 950 (1968).
- [12] W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola u. G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4537 (1964).
- [13] H. Dreeskamp u. J. Pabst, *Chem. Phys. Lett.* **61**, 262 (1979).
- [14] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **47**, 2411 (1967).
- [15] J. H. Young, *J. Chem. Phys.* **51**, 4061 (1969).
- [16] W. Rettig, *J. Luminescence* **26**, 21 (1981).
- [17] W. Rettig u. F. Marschner, *Nouv. J. Chim.* **7**, 425 (1983).
- [18] W. Rettig, K. Rotkiewicz u. W. Rubaszewska, *Spectrochimica Acta*, im Druck.