

Kecle, G.A., Mel'nikov, G.V., Ponomarev, S.G., Usik, V.P.

UNTERSUCHUNG DES KOMBINIERTEN EINFLUSSES DES ÄUSSEREN SCHWERATOMS
UND DES MAGNETFELDES AUF DIE TRIPLET-TRIPLET-ANNIHILATION UND
PHOSPHORESSENZ DES ANTHRAZENS

Deutsche Vollübersetzung aus:

Spektroskopija i prikladnaja fizika. Karaganda, 1979, S. 14 - 22.

Russ.: ИССЛЕДОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО ВЛИЯНИЯ
ВНЕШНЕГО ТЯЖЕЛОГО АТОМА И МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА
ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНУЮ АННИГИЛЯЦИЮ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИЮ АНТРАЦЕНА

Issledovanie kombinirovannogo vlijanija vnešnego tjaželogo
atoma i magnitnogo polja na triplet-tripletnuju annigiljaciju
i fosforescenciju antracena

Mit den Methoden der Blitzspektroskopie wurde der Einfluß des äußeren Schweratoms (Chlor-A in Tetra-chlorkohlenstoff) und des äußeren Magnetfeldes (13 kG) auf die Triplett-Triplett-Annihilation und Phosphoreszenz des Anthrazens untersucht. Die Wahl von Anthrazen als Untersuchungsobjekt ist deshalb so aktuell, da es Ausgangssubstanz zur Gewinnung einer großen Klasse organischer Luminophore ist. Die ermittelten Ergebnisse sind interessant für die Untersuchung der strahlungslosen und strahlenden Übergänge in den Molekülen der organischen Luminophore.

Die Hauptrichtung bei spektroskopischen Untersuchungen ist das umfassende Studium der Wechselwirkung zwischen dem strahlenden Quantensystem und dem Medium. Von großem Interesse ist dabei der Einfluß des äußeren Schweratoms und des äußeren Magnetfeldes auf die Lumineszenz. Als Untersuchungsobjekt verwendeten wir Anthrazenlösungen in Tetra-chlorkohlenstoff.

In der Arbeit [1] wurde der Einfluß von CCl_4 auf die UV-Spektren ($S_2 \leftarrow S_1$) des Anthrazens in Hexan untersucht (260 - 300 nm). Bei höherer CCl_4 -Konzentration kommt es zu einer deutlichen Verschiebung der Anthrazen-Absorptionsbande ins Langwellige. Diese Wirkung tritt jedoch nicht auf bei Verwendung von Dioxan, Isopropylalkohol, Acetonitril und Methanol als Lösungsmittel. Dies läßt sich erklären durch die Bildung von Begegnungskomplexen mit Ladungsübertragung, in denen das Anthrazenmolekül und CCl_4 im Grundzustand ziemlich schwach miteinander in Wechselwirkung treten. Im angeregten Zustand kommt es zu einer Mischung der angeregten Zustände des Donators und der Ladungsübertragung.

Eine analoge Schlußfolgerung konnte auch bei der Untersuchung der Löschung der Anthrazen-Fluoreszenz mit Tetrachlorkohlenstoff in Cyklohexan bei 25°C gezogen werden [2]. Der Vorgang der photochemischen Anthrazenspaltung wurde sowohl in einer sauerstofffreien als auch in einer sauerstoffgesättigten Lösung untersucht. Die Analyse der Reaktionsprodukte und die Berechnung der Quantenausbeute des Anthrazen- und Sauerstoffverbrauchs zeigten, daß die photochemischen Reaktionen des Anthrazens in CCl_4 über einen angeregten Singulett-Zustand verlaufen. In der Arbeit [3] wird auf die Reaktivität der Anthrazenmoleküle im Triplettzustand hingewiesen.

In unserem Fall wurde der Annihilationsvorgang der Desaktivierung der Anthrazen-Triplettmoleküle und seine Phosphoreszenz an einer modifizierten Blitzphotolyseanlage bei Raumtemperatur untersucht. In die Lösung wurden verschieden große CCl_4 -Zusätze gegeben, deren Moleküle das Schweratom enthalten. Die Stärke des Magnetfeldes in der Anlage betrug 13 kG. Alle Anthrazenlösungen wurden sorgfältig entgast, durch ein UVS-6-Filter hindurch angeregt. Die Anthrazenkonzentration in den Lösungen betrug $C = 10^{-5}$ mol/l. Registriert wurde die verzögerte Fluoreszenz (VF) und die Phosphoreszenz des Anthrazens mit dem Oszillographen CI-17 und einer mechanischen Blende. Die Blitzlichtanregung der Lösungen geschah mit den Lampen IFP-2000. Die Pumpenergie betrug 50 J, die Länge des Blitzes $\sim 10^{-5}$ s.

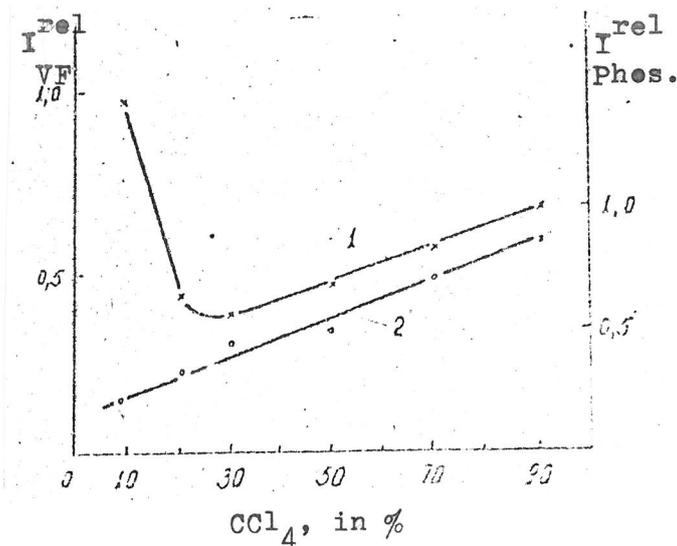


Abb. 1. Abhängigkeit der Intensität der verzögerten Fluoreszenz (1) und der Phosphoreszenz des Anthrazens ($C = 10^{-5}$ mol/l) von der CCl_4 -Konzentration in der Lösung.

Abb. 1 zeigt den Verlauf, wie sich die Intensität der verzögerten Fluoreszenz (Kurve 1) und der Phosphoreszenz (Kurve 2) des Anthrazens in Toluol bei Veränderung der CCl_4 -Konzentration von 0 bis 90 % der Lösungsmenge ändert. Nach diesen Angaben nimmt die Intensität der Anihilationsemission stark ab und erreicht ein Minimum beim Übergang zu Lösungen, die bis zu 25 % CCl_4 enthalten. Die darauffolgende Steigerung der CCl_4 -Konzentration führt zu einem Anstieg der VF. Was die infolge Auftretens der strahlenden Desaktivierung der Anthrazen-Triplettzustände entstehende Phosphoreszenz betrifft, so nimmt - wie aus der Abb. (Kurve 2) hervorgeht - ihre Intensität praktisch linear mit dem steigenden CCl_4 -Gehalt in der Lösung zu.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Desaktivierung der Triplettzustände, die entsprechend dem Abklingen der verzögerten Fluoreszenz (K_{VF} , Kurve 1) und Phosphoreszenz (K_{Phos} , Kurve 2) berechnet wurden, nehmen bei steigender CCl_4 -Konzentration zu und überschreiten das Maximum, wenn ihr Gehalt 30 und 50 % der Lösungsmenge erreicht (Abb. 2).

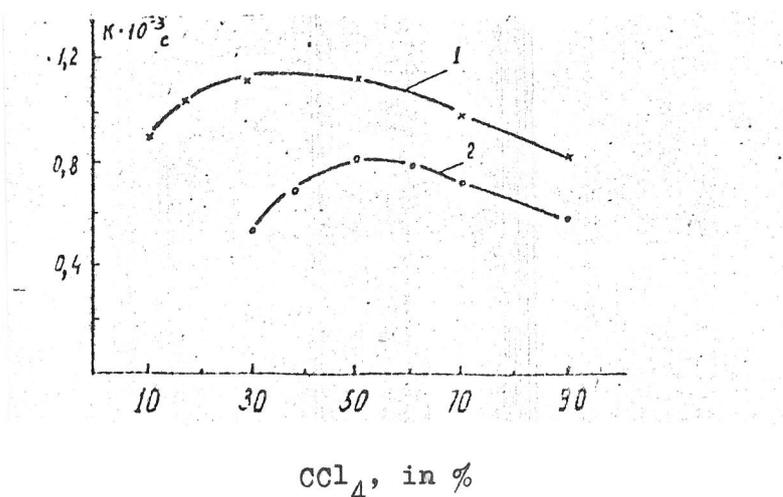


Abb. 2. Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten des Abklingens der verzögerten Fluoreszenz (1) und der Phosphoreszenz (2) des Anthrazens mit zunehmender CCl₄-Konzentration in der Lösung.

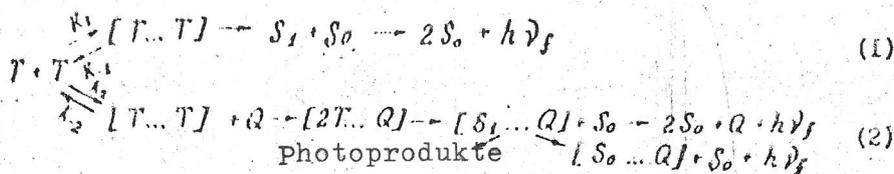
Die komplizierte Veränderung der Intensität der Anthrazenemission und der Desaktivierungskinetik seiner Triplettzustände mit zunehmender CCl₄-Konzentration in der Lösung ist dadurch bedingt, daß die Tetrachlorkohlenstoffmoleküle auf die Anthrazenmoleküle in den angeregten Zuständen sowohl als Elektronenakzeptoren als auch als "äußeres Schweratom" wirken.

Der beobachtete Verlauf der Intensität der VF und der Phosphoreszenz sowie die Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten der Desaktivierung des Triplettzustandes der Anthrazenmoleküle (K_{VF} und K_{Phos}) kann man erklären, wenn man annimmt, daß sich neben den gewöhnlichen monomolekularen und intermolekularen Desaktivierungskanälen der verschiedenen angeregten Zustände der Moleküle mit zunehmender CCl₄-Wirkung in der Lösung Singulett- und Triplett-Begegnungskomplexe bilden, die zum Zustand mit der Ladungsübertragung beitragen.

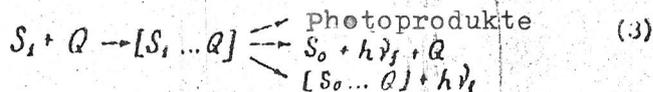
Der einfacheren Schreibweise halber für die Vorgänge, die sich in den untersuchten Anthrazenlösungen mit verschiedenen CCl₄-Zusätzen abspielen, führen wir folgende Bezeichnungen der Singulett- und Triplett-Begegnungskomplexe ein: $[S_1 \dots Q]$ und $[T \dots Q]$,

wobei S_1 und T die angeregten Singulett- und Triplettzustände der Anthrazenmoleküle bezeichnen, die im Komplex die Eigenschaften des Elektronendonators aufweisen, und Q die CCl_4 -Moleküle, die durch die Eigenschaften der Elektronenakzeptoren geprägt sind.

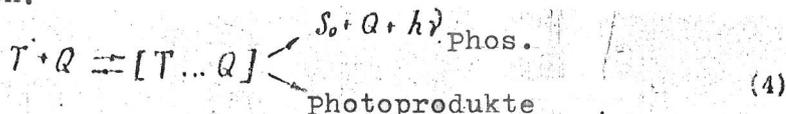
Wir berücksichtigen den wesentlichen Einfluß der Singulett- und Triplett-Exciplexe beim Ablauf der photochemischen Reaktionen, welche in den Lösungen von statt gehen, die Anthrazen und CCl_4 enthalten, und die in den Arbeiten [3, 4] untersucht wurden. Wir untersuchen dann die Möglichkeiten ihrer Bildung und der Desaktivierung der gespeicherten Energie genauer. Bildung und Zerfall der Singulett-Begegnungskomplexe verlaufen nach folgenden mutmaßlichen Schemata:



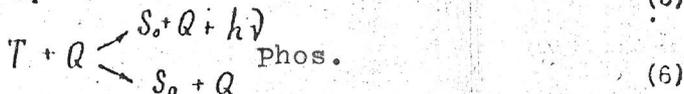
Bei hohen CCl_4 -Konzentrationen in der Lösung kommt es gleichzeitig mit dem durch die Konstante K_1 bestimmten Prozeß zur Bildung der Singulett-Exciplexe folgender Art:



Daneben kann man folgende Bildungs- und Zerfallsweisen der Triplett-Exciplexe annehmen:



Gleichzeitig wird mit zunehmendem CCl_4 -Gehalt in der Lösung der Effekt des Einflusses des "Schweratoms" auf die Desaktivierung der angeregten Singulett- und Triplettzustände der Anthrazenmoleküle verstärkt:



Die Intensitätsabnahme der VF des Anthrazens, die bei einer Zunahme der CCl_4 -Konzentration auf 20 % der Gesamtmenge festgestellt wird (Abb. 1), hängt offensichtlich mit dem zunehmenden Intersystem Crossing der angeregten Singulettmoleküle in den Triplettzustand zusammen (5). Ist kein CCl_4 im Toluol, wird keine Fluoreszenz des Anthrazens beobachtet. Andererseits führen die ersten CCl_4 -Zusätze in die Lumniophorlösung zum Auftreten seiner Phosphoreszenz (Abb. 1, Kurve 2). Dieses - experimentell festgestellte - Ergebnis beweist, daß CCl_4 -Moleküle die Spin-Bahn-

Wechselwirkung verstärken können, welche in den Anthrazenmolekülen vorhanden ist, wobei eine Strahlungsdesaktivierung der Triplettzustände hervorgerufen wird (6).

Die Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten des Abklingens der VF und der Phosphoreszenz des Anthrazens bei CCl_4 -Konzentrationen bis 30 % der Lösungsmenge läßt sich offensichtlich im Wesentlichen durch die Vorgänge des Einflusses des Schweratoms erklären (5) und (6). Um jedoch die Zunahme der VF und des Anthrazens und die damit verbundene Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten des Abklingens der Anthrazenemission bei höheren CCl_4 -Konzentrationen zu erklären, kann man nicht umhin als anzunehmen, daß CCl_4 gegenüber den Luminophormolekülen als Elektronenakzeptor auftritt (Abb. 1, 2). Den beobachteten Verlauf der Veränderung der Intensität der verzögerten Fluoreszenz kann man tatsächlich folgendermaßen interpretieren. Die verzögerte Fluoreszenz des Anthrazens ist durch zwei Vorgänge in der Lösung bedingt: Triplett-Triplett-Annihilation (1) und ein Prozeß, der zur Bildung von Singulett-Exciplexen führt, die die angesammelte Energie durch Strahlung zu desaktivieren vermögen (2). Dabei können die Emissionsspektren ineinander übergeben, was nichts über ihre Lebenszeit aussagt. Mit dem zunehmenden Beitrag der Emission der Singulett-Exciplexe zur VF des Anthrazens kann man nicht nur den zunehmenden Abfall seiner Intensität mit steigender CCl_4 -Konzentration in der Lösung und das Auftreten eines Minimums in der Kurve erklären, die in Abb. 1 dargestellt ist, sondern auch die steigende Intensität der VF des Luminophors bei hohen CCl_4 -Konzentrationen.

Auch der Verlauf der Desaktivierungskinetik des Triplettzustandes der Anthrazenmoleküle findet eine Erklärung, wenn man annimmt, daß gleichzeitig mit dem zunehmenden strahlenden Intersystem Crossing, das beim Luminophormolekül durch den Einfluß der Moleküle in der Lösung hervorgerufen wird, sich auch die Reaktion (4) entfaltet, die zur Bildung von emittierenden Triplett-Begegnungskomplexen führt.

Die Singulett- und Triplett-Stoßkomplexe sind andererseits Ausgangspunkte photochemischer Prozesse. Die Effektivität der photochemischen Reaktionen unter Beteiligung der angeregten Singulett- und Triplettzustände sowie die Reaktionsprodukte wurden in den Arbeiten [4, 3] untersucht.

Zur Begründung für die Bildung der Singulett- und Triplett-Begegnungskomplexe, die am Zustand mit Ladungsübertragung beteiligt sind, wurde die Untersuchung des Magnetfeldeinflusses auf die VF und Phosphoreszenz des Anthrazens bei Einfluß des CCl_4 vorweggenommen.

Aus der experimentell ermittelten Abhängigkeit über die kombinierte Einwirkung des Magnetfeldes und des äußeren Schweratoms (siehe Abb. 3) folgt, daß im Bereich bis 20 % CCl_4 ein starker konkurrierender Einfluß zwischen dem äußeren Magnetfeld und dem äußeren Schweratom auf den Vermischungsprozeß der Multiplette im Triplettpaar vorliegt. Den schwindenden Einfluß des Magnetfeldes auf die Intensität der VF im Bereich bis 20 % CCl_4 kann man durch die Bildung ausreichend vieler trimolekularer Stoßkomplexe erklären (zwei Anthrazenmoleküle im Triplettzustand und ein Molekül mit dem äußeren Schweratom (CCl_4)), in denen der Einfluß des Magnetfeldes durch das äußere SOV unterdrückt wird. Mit zunehmendem CCl_4 -Gehalt steigt die Konzentration dieser trimolekularen Komplexe in der Lösung. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, wird dieser Vorgang von einer Abnahme des Einflusses des Magnetfeldes auf die Intensität der Annihilations-Fluoreszenz begleitet.

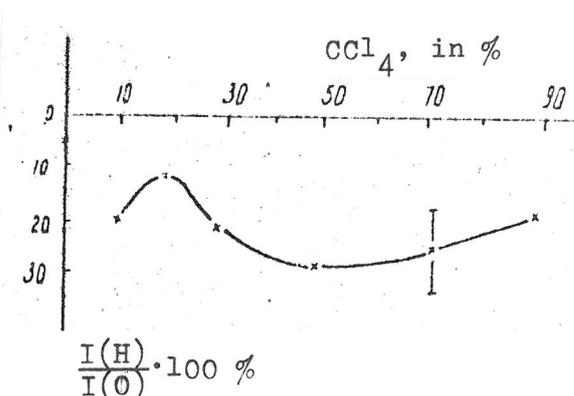


Abb. 3. Einfluß des Magnetfeldes auf die verzögerte Fluoreszenz des Anthrazens in Abhängigkeit von der CCl_4 -Konzentration in der Lösung.

Die darauffolgende Steigerung der CCl_4 -Konzentration führt zur Zunahme des Einflusses des Magnetfeldes. Dies kann man durch das Auftreten von ausreichend vielen Singulett-Begegnungskomplexen erklären, auf die das Magnetfeld stärker einwirkt als der Prozeß der Triplett-Triplett-Annihili-

lation. Einen gleichartigen Einfluß hat das Magnetfeld auf die Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung der Triplettzustände der Anthrazenmoleküle und seine Phosphoreszenz. Dabei muß man beachten, daß das Magnetfeld die Intensität der Phosphoreszenz des Anthrazens nicht verändert, wenn in der Lösung keine CCl_4 -Zusätze vorhanden sind. Dies kann ebenfalls als Beweis für die Bildung von Anthrazen-Exciplexen in der CCl_4 -haltigen Lösung dienen.

Die charakteristischen Besonderheiten der Veränderung der Intensität der VF, der Phosphoreszenz und der Desaktivierungskinetik der Triplettzustände bei zunehmender CCl_4 -Konzentration in der Lösung werden im wesentlichen reproduziert, wenn man das Toluol, durch Heptan oder Butylalkohol ersetzt.

Somit hat die Wechselwirkung der Anthrazenmoleküle und des CCl_4 doppelten Charakter. Einerseits weisen die CCl_4 -Moleküle eine Wirkung auf, in dem sie das Intersystem Crossing in den Luminophormolekülen beschleunigen und die Vermischung der Multiplette im Stoßkomplex seiner Triplettmoleküle beeinflussen. Gegenüber dem Anthrazen weisen sie im angeregten Zustand andererseits die Merkmale eines Elektronenakzeptors auf, was für die Bildung von Begegnungskomplexen, die zur Ladungsübertragung beitragen, förderlich ist. Unter diesen Bedingungen hat das Magnetfeld Einfluß auf das Intersystem Crossing zwischen den ladungsübertragenden Zuständen des Komplexes.

L i t e r a t u r

1. Davis, K.M.C., Farmer, M.F.: Charge-transfer complexes. Part V. Nature of the interaction of halogenomethanes and aromatic hydrocarbones.
In: Journal of the Chemical Society. Section B. London, 1968, S. 859 - 862.
2. Lewis, Colin, Ware, William R.: Wave-length effects in fluorescence quenching: the anthracene-carbon tetrachloride system.
In: Chemical physics letters. Amsterdam, 15 (1972), Nr 2, S. 290 bis 292.
3. Kusuhara, S., Hardwick, R.: Transfer of triplet-state energy and the photoreactive state of anthracene.
In: Journal of chemical physics. Lancaster, Pa., 41 (1964), Nr 12, S. 3943 - 3945.

4. Bowen, E.J., Rohatgi, K.K.: Photochemistry of anthracene. Part II. - The photochemical reaction of anthracene with carbon tetrachloride.
In: Faraday discussions of the Chemical Society. Aberdeen, 14 (1953), S. 146 - 150.
5. Саргеев Р.З., Салихов К.М., Молин Ю.Н. Успехи химии, т.46, 1977, с.569-601.
Sagdeev, R.Z., Salichov, K.M., Molin, Ju.N.: Vlijanie magnitnogo polja na processy s učastiem radikalov i tripletnyh molekul v rastvorach.
In: Uspechi chimii. Moskva, 46 (1977), Nr 4, S. 569 - 601.
Engl.: The influence of the magnetic field on processes involving radicals and triplet molecules in solutions.
In: Russian chemical reviews. London, 46 (1977), Nr 4, S. 297 - 315.
6. Минаев Б.Ф., Бржуханов В.В., Кецле Г.А., Мельников Г.В. Тез. докл. УЧ-го Всесоюз. сов. по квантовой химии. Новосибирск, 1978, с.142.
Minaev, B.F., Brjuchanov, V.N., Kecle, G.A., Mel'nikov, G.V.
In: Tezisy dokladov. 7-oe Vsesojuznoe soveščanie po kvantovoj chmii. Novosibirsk, 1978, S. 142.
<Vortragsbericht; nicht zu ermitteln>
7. Кецле Г.А., Минаев Б.Ф., Мельников Г.В. Тез. докл. II-я Всесоюз. конф. "Поляризация ядер и электронов и эффекты магнитного поля в химических реакциях". Киев, 1978, с.55-57.
Kecle, G.A., Minaev, B.F., Mel'nikov, G.V.
In: Tezisy dokladov. II-aja Vsesojuznaja konferencija "Poljarizacija jader i elektronov i efekty magnitnogo polja v chimičeskich reakcijach". Kiev, 1978, S. 55 - 57.
<Vortragsbericht; nicht zu ermitteln>
8. Кецле Г.А., Минаев Б.Ф., Мельников Г.В. Оптика и прикладная спектроскопия (в печати).
Kecle, G.A., Minaev, B.F., Mel'nikov, G.V.
In: Optika i prikladnaja spektroskopija (im Druck).
<Zur Zeit der Veröffentlichung des vorliegenden Aufsatzes im Druck; nicht zu ermitteln>
9. Кецле Г.А., Мельников Г.В., Соиников Ю.А., Усик В.П. Физические исследования. Вып. III. Караганда, Изд-во КарГУ, 1976.
Kecle, G.A., Mel'nikov, G.V., Sojnikov, Ju.A., Usik, V.P.: Impul'snyj metod issledovanija zamedlennoj fluorescencii i fluorescencii vodnyh rastvorov eozina i eritrozina.
In: Fizičeskie issledovanija. Karaganda, 3 (1976), S. 68 - 74.
<Blitzspektroskopische Untersuchung der verzögerten Fluoreszenz und der Fluoreszenz wässriger Eosin- und Eritrosin-Lösungen; russ.>
10. Усик В.П. Физические исследования. Вып. IV. Караганда, Изд-во КарГУ, 1978.
Usik, V.P.: Issledovanie triplet-tripletnoj annigiljacji sostojanij složnyh organičeskich molekul.
In: Fizičeskie issledovanija. Karaganda, 4 (1978), S. 95 - 98.
<Untersuchung der Triplet-Triplet-Annihilation der Zustände von komplexen organischen Molekülen; russ.>