

Diss. ETH 6041

**Elektronenstruktur und
Lumineszenzverhalten von
Azuleno[5,6,7-cd]-Phenalen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

ALFRED ROLAND HOLZWARTH
dipl. Chem. ETH Zürich
geboren am 8. Januar 1949
von Deutschland

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. U.P. Wild, Referent
Prof. Dr. K. Dressler, Koreferent

1977

A B S T R A C T

Electronic absorption and emission spectra of azuleno-
-[5,6,7-cd]-phenalene in organic glasses and Shpol'ski-matrices
reveal that this molecule, besides a low-lying singlet state
 S_1 , possesses S_2 - and S_3 -states separated by only 300 cm^{-1}
at 22300 cm^{-1} and 22600 cm^{-1} respectively. The strongly
emitting state is S_3 , whereas S_2 shows only weak fluorescence.
The temperature and excitation wavelength dependence of the
 S_3 -fluorescence quantum yield can be understood in terms of the
strong nonadiabatic interaction between the nearby states
 S_2 and S_3 . With respect to these two states, AP shows a
behaviour similar to small molecules. For the first time
these consequences of strong coupling on the luminescence
properties could be observed in a large molecule in condensed
phase.

V. Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Analyse der Elektronenspektren von Azuleno [5,6,7-cd]-phenalen (AP I) in organischen Gläsern und Shpol'ski-Matrizen ergibt, dass das Molekül einen tiefliegenden S_1 -Zustand und nur 300 cm^{-1} von einander entfernt liegende S_2 - bzw. S_3 -Zustände besitzt. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer Untersuchungen. Die grosse Energielücke dieser höheren Zustände zum S_1 -Zustand ermöglicht eine langsame interne Konversion. AP I emittiert sowohl aus dem S_3 -Zustand als auch aus dem S_2 -Zustand. Im S_2 -Fluoreszenzspektrum treten keine Progressionen auf. Die S_3 -Fluoreszenz andererseits ist durch lange Progressionen totalsymmetrischer Schwingungen gekennzeichnet. Die Quantenausbeute der S_3 -Fluoreszenz ist stark von der Anregungswellenlänge und der Temperatur abhängig. Dieses Verhalten konnte durch die starke nichtadiabatische Kopplung zwischen dem S_3 -Zustand und dem S_2 -Zustand erklärt werden. Die Konsequenzen dieser starken Kopplung zwischen Elektronenzuständen mit kleiner Energielücke konnten erstmals an einem grossen Molekül in kondensierter Phase beobachtet werden. Das Relaxationsverhalten des S_3 -Zustandes ist demjenigen kleiner Moleküle sehr ähnlich. Der Versuch, die Temperaturabhängigkeit der S_3 -Quantenausbeute mittels einer von Englman und Jortner entwickelten Theorie der Kopplung zwischen Elektronenzuständen zu beschreiben, schlug fehl. Die Theorie kann das experimentell beobachtete Verhalten nicht richtig erklären.

Der S_3 -Zustand lässt sich thermisch aus dem S_2 -Zustand populieren. Die aus der Temperaturabhängigkeit der thermisch populierte S_3 -Fluoreszenz ermittelte Aktivierungsenergie stimmt gut mit der aus den spektralen Daten bekannten Energielücke überein.

Etwa 750 cm^{-1} unterhalb des S_2 -Zustandes liegt vermutlich ein weiterer Elektronenzustand. Dieser konnte jedoch nicht ausreichend charakterisiert werden. Der einzige Hinweis auf diesen Zustand ergibt sich aus einem schwachen Maximum im Absorptionsspektrum.