

Über die Fluoreszenz von binären Systemen kristalliner aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von A. SCHMILLEN und R. LEGLER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen
(Z. Naturforsch. 18 a, 1–9 [1963]; eingegangen am 25. September 1962)

An einer Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen werden die Fluoreszenzspektren und die Fluoreszenzabklingdauern in ihrer Abhängigkeit von der Art und Konzentration eingegebauter fluoreszierender Fremdmoleküle untersucht. Der bekannten Erscheinung, daß bei Anregung des Wirtgitters mit kurzwelliger UV-Strahlung die Fluoreszenzemission mit wachsender Fremdmolekülkonzentration durch die Gastmoleküle erfolgt, liegen, wie die Beispiele zeigen, zwei verschiedene Mechanismen zugrunde. Typisch für den einen Mechanismus (Strahlungslose Energieübertragung) ist das System 2,3-Dimethylnaphthalin mit Anthracen als Gastmolekül, für den anderen (Übertragung durch Absorption der Wirtfluoreszenzstrahlung) das System 2,3-Dimethylnaphthalin mit Perylen. Unter den untersuchten Wirtgittern zeichnet sich das Dibenzyl durch eine besonders kurze Abklingzeit ($\tau = 1,5 \pm 0,5$ nsec) bei gleichzeitig großer Fluoreszenzhelligkeit aus.

Es ist eine heute allgemein bekannte Tatsache, daß in organischen fluoreszierenden Kristallen, die mit UV-Strahlung angeregt werden, die absorbierte Energie häufig überwiegend an zufällig oder absichtlich eingebauten Fremdmolekülen wieder ausgestrahlt wird. Die in der Literatur immer wieder diskutierte Frage nach dem Mechanismus der Energieübertragung vom Wirtgitter auf die Gastmoleküle ist noch keineswegs restlos geklärt. Ohne auf Modellvorstellungen einzugehen ist festzustellen, daß wir zwei verschiedene Mechanismen unterscheiden können, die im folgenden durch die Bezeichnungen a) Übertragung durch Absorption, b) Strahlungslose Übertragung charakterisiert seien. Experimentell kann diese Unterscheidung an Hand von Abklingzeitmessungen getroffen werden. Erhalten die Fremdmoleküle ihre Anregungsenergie dadurch, daß die vom Grundgitter emittierte Fluoreszenzstrahlung durch die langwelliger fluoreszierenden Gastmoleküle absorbiert wird, so ist zu erwarten, daß die Abklingzeit der Grundgitterfluoreszenzbanden dadurch nicht verändert wird; es wird lediglich die nach außen aus dem Kristall austretende Grundgitterfluoreszenzintensität geschwächt durch die Absorption der Fremdmoleküle. Ist der Energieabtransport vom Grundgitter dagegen ein Konkurrenzprozeß zur Grundgitteremission, sollte die relative Intensität und die Abklingdauer der letzteren in gleicher Weise mit zunehmender Gastmolekülkonzentration abnehmen.

In Fortsetzung ähnlicher früher durchgeföhrter Untersuchungen¹ teilen wir im folgenden Emissionspektren und Abklingzeitmessungen an weiteren binären kristallinen Systemen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit. Es sind darunter sowohl Beispiele, die dem Übertragungsmechanismus a), als auch solche, die dem Mechanismus b) entsprechen. An den beiden binären Systemen 2,3-DN/Pyren und 2,6-Dimethylnaphthalin/Pyren wird der Einbau der Gastmoleküle in das Wirtgitter näher untersucht. Von verschiedenen Autoren^{2,3} und in einer früheren eigenen Untersuchung¹ wurde gezeigt, daß monomolekular eingebautes Pyren ein anderes Fluoreszenzspektrum besitzt als reines kristallines oder in Lösungen assoziiertes Pyren. Gleches gilt auch vom Perylen. Diese beiden Moleküle eignen sich daher besonders für die vorliegenden Untersuchungen. Zum Vergleich wurde in einigen Fällen auch Anthracen und Tetracen als Gastmolekül gewählt.

Experimentelles

Die benutzten Substanzen wurden durch Zonen schmelzen, Chromatographie im gelösten (in einigen Fällen auch im geschmolzenen) Zustand über Al_2O_3 , durch Umkristallisation oder durch Kombination dieser Verfahren gereinigt. Als Kriterium für den Reinheitsgrad wurde das Fluoreszenzspektrum herangezogen. Die kristallinen Substanzen wurden dann als „rein“ bezeichnet, wenn ihr Fluoreszenzspektrum nach Lage und Struktur bis auf geringe spektrale Verschiebungen mit dem Fluoreszenzspektrum der gleichen Sub-

¹ A. SCHMILLEN, Z. Naturforsch. 16 a, 5 [1961].

² TH. FÖRSTER u. K. KASPER, Z. Elektrochem. 59, 976 [1955].

³ E. V. SPOLSKII u. E. A. GIRDZHIYASKAITE, Opt. a. Spectr. 4, 620 [1958].



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 digitized 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.

stanz in verdünnten Lösungen übereinstimmt. Damit werden nicht fluoreszierende oder bei gleichen oder kleineren Wellenlängen als die Grundgitterfluoreszenz emittierende Verunreinigungen allerdings übersehen. Ein bekanntes Beispiel hierfür aus der Literatur ist die langjährige Kontroverse über die Naphthalinfluoreszenz⁴⁻⁶; wie heute bekannt, wird der Emissionsprozeß durch geringe Beimengungen von β -Methylnaphthalin stark beeinflußt.

Die binären polykristallinen Mischsysteme wurden im allgemeinen in folgender Weise hergestellt. In die Schmelze der reinen Substanzen wurden bekannte Mengen der zweiten Komponente zugegeben, die Schmelze durch Ausgießen auf eine Glasplatte abgeschreckt, als dann zerrieben und in 1 mm dicker Schicht in einen Präparateträger eingefüllt. Bei Zimmertemperatur wurden die Emissionsspektren (ohne Berücksichtigung der Multiplierempfindlichkeit und Durchlässigkeit des Monochromators) bei Anregung mit der Hg-Strahlung 3660 Å (direkte Anregung) bzw. 3110 Å (indirekte Anregung über das Grundgitter) registriert und mit einem Phasenfluorometer die Abklingzeiten (bzw. die Phasenwinkel) gemessen.

2,3- und 2,6-Dimethylnaphthalin mit Pyren

An den beiden binären Systemen 2,3- und 2,6-Dimethylnaphthalin mit Pyren (2,3- bzw. 2,6-DN/Py) als Gastmolekül wurden besonders umfassende Untersuchungen angestellt, um Aufschluß über den Einbau des Pyren zu erhalten. Die Emissionsspektren sind in Abb. 1 a – 1 d für verschiedene Konzentrationen des Pyren wiedergegeben. Als Parameter ist das molare Verhältnis von Pyren/Dimethylnaphthalin in der Schmelze angegeben.

Die anregende Strahlung der Hg-Linie 3131 Å wird fast ausschließlich vom Grundgitter absorbiert. Im Emissionsspektrum tritt mit wachsender Pyrenkonzentration neben der Grundgitterfluoreszenz im Gebiet 30 000 – 27 000 cm⁻¹ zunächst nur die strukturierte violette Emission des monomolekulär verteilten Pyren bei 26 500 – 23 000 cm⁻¹ auf, die beim 2,3-DN/Py bis zur Konzentration von 10⁻⁴ auf Kosten der Grundgitterfluoreszenz stark anwächst. Oberhalb 10⁻³ nimmt die Intensität der violetten Pyrenemission wieder ab, und zugleich tritt bei längeren Wellen eine breite strukturlose Emissionsbande auf, die mit derjenigen von kristallinem Pyren identisch ist (Maximum bei 21 600 cm⁻¹). Das 2,6-DN/Py zeigt ein analoges Verhalten, nur ist die Intensität der violetten Pyrenbanden relativ zur

Grundgitteremission viel schwächer, die Abnahme der Grundgitterfluoreszenz mit der Pyrenkonzentration erfolgt in viel geringerem Maße und die strukturlose langwellige Pyrenbande tritt stärker hervor.

Die langwelligere Hg-Strahlung der Linie 3660 Å kann vom Grundgitter nicht mehr absorbiert werden, sondern nur von den Gastmolekülen. Diese werden dann direkt angeregt. Die Intensitätsverteilung des Emissionsspektrums ist bei direkter Anregung (siehe Abb. 1 b, d) sehr stark zugunsten der langwelligen strukturlosen Bande verschoben, beim 2,6-DN/Py treten die violetten Banden nur bei den schwächsten Konzentrationen noch andeutungsweise auf.

Um nähere Auskunft über die Zusammensetzung der beiden binären Systeme zu erhalten, wurden aus den Erstarrungskurven bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen zunächst die in Abb. 2 a, b wiedergegebenen Phasendiagramme gewonnen. Aus ihnen ist zu entnehmen, daß bei niederen Konzentrationen DN/Py-Mischkristalle zu erwarten sind (ebenso bei sehr hohen Konzentrationen Py/DN-Mischkristalle). Im Zwischengebiet liegt ein eutektisches Gemisch vor. Über die punktiert eingezeichnete Grenzkurve zwischen dem Mischkristallbereich bei kleinen Pyrenkonzentrationen und dem Bereich der eutektischen Mischung bestand zunächst völlige Unklarheit. Die thermisch erfaßbaren Daten der beiden Systeme 2,3-DN/Py und 2,6-DN/Py weichen nur wenig voneinander ab. Um so auffallender waren die beträchtlichen Unterschiede im Fluoreszenzverhalten. Das veranlaßte uns, die Phasendiagramme auf anderem Wege zu überprüfen.

Mit einer geeigneten Vorrichtung⁷ wurden aus einer Schmelze mit 70% 2,3-DN und 30% Py die ersten beim Beginn der Auskristallisation ausfallenden Kristalle herausgenommen. Dieselben wurden dann in Benzol gelöst und aus der Pyrenabsorption die genaue Pyrenkonzentration bestimmt. In gleicher Weise wurde bei weiteren Konzentrationsverhältnissen verfahren. Die so erhaltenen Pyrenkonzentrationen stimmten in allen untersuchten Fällen sehr gut mit den Werten nach dem Phasendiagramm überein.

Von den erstarrten Schmelzen mit einem Pyrengehalt von 10⁻¹ wurden andererseits DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen hergestellt. Diese zeigten neben dem Ringsystem des 2,3- bzw. 2,6-DN auch dasjenige

⁴ D. S. McCLORE U. O. SCHNEPP, J. Chem. Phys. **23**, 1575 [1955].

⁵ D. GRIESBACH, G. WILL U. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **11 a**, 791 [1956].

⁶ M. T. SPHAK U. E. F. SHEKA, Opt. a. Spectr. **8** (1), 32 [1960].

⁷ C. VAN EYCK, Z. phys. Chem. **30**, 430 [1899].

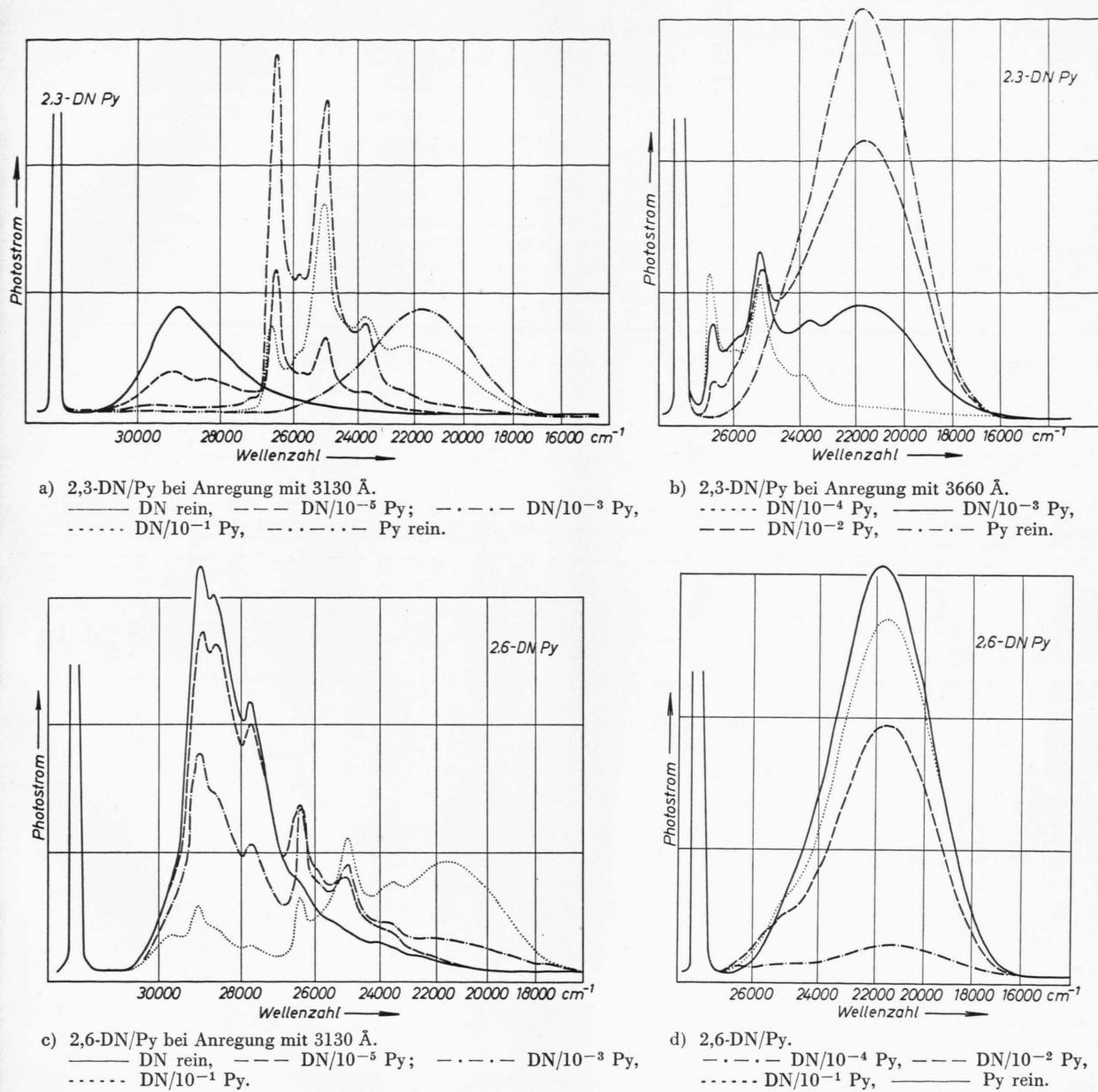
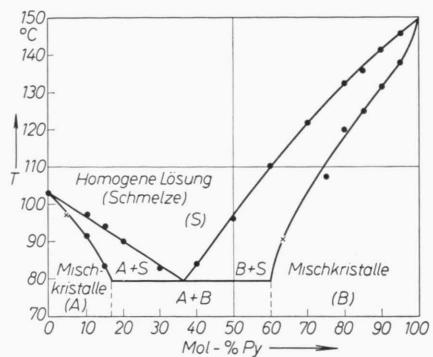


Abb. 1. Photometerkurven der Lumineszenzemission von polykristallinem 2,3-Dimethylnaphthalin/Pyren und 2,6-Dimethyl-naphthalin/Pyren für verschiedene Konzentrationen (in Molanteilen).

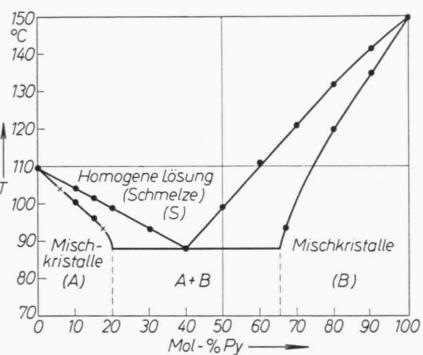
des Py mit einer Intensität, die etwa dem Pyrengehalt in der Schmelze entspricht. Danach wäre der größte Teil des Pyren nicht mischkristallartig eingebaut, sondern im Pyregittertyp auskristallisiert. Der röntgenographische Befund steht in vollem Einklang mit den Fluoreszenzspektren, die bei dieser Konzentration sehr stark die Bande des kristallinen Pyren zeigen.

Der scheinbare Widerspruch zwischen dem Phasendiagramm, das Mischkristallbildung auch noch bei diesen Konzentrationen erwarten ließe, und dem RÖNTGEN-Strukturbefund und der Fluoreszenz, die beide für das Vorhandensein zweier Phasen sprechen, läßt sich beheben mit der Annahme, daß bei Temperaturen unmittelbar unter dem Erstarrungspunkt zwar Mischkristalle vorliegen, daß aber mit

sinkender Temperatur eine Auskristallisation einsetzt. Es ist uns nicht gelungen, thermisch die Umwandlungswärme nachzuweisen. Jedoch läßt sich diese Umwandlung bei passenden Konzentrationen mikroskopisch am Umschlag der Fluoreszenzfarbe



a) 2,3-Dimethylnaphthalin/Pyren,



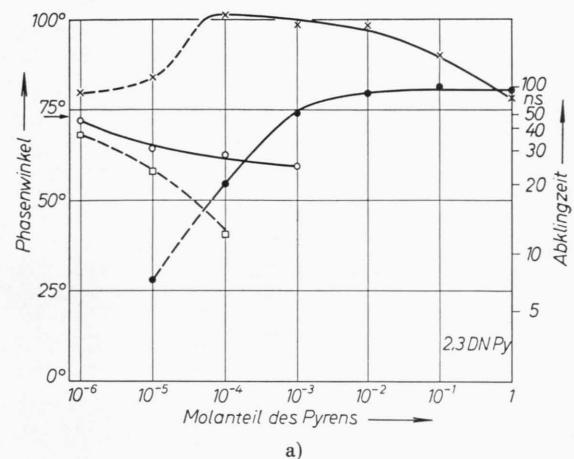
b) 2,6-Dimethylnaphthalin/Pyren.

Abb. 2. Erstarrungsdiagramme.

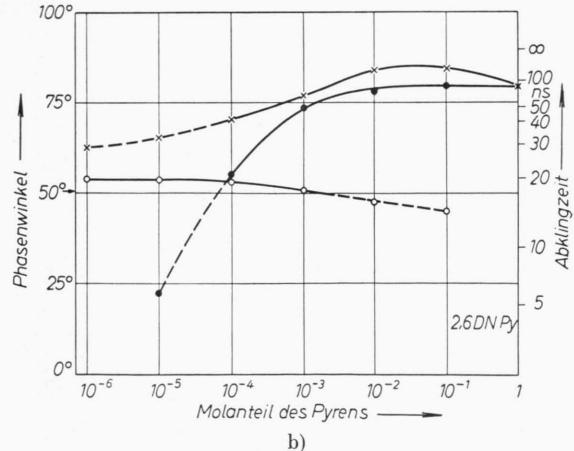
verfolgen. Bei Beobachtung im UV-Licht fluoresziert die Schmelze bei Konzentrationen von $10^{-2} - 10^{-1}$ Pyren eisgrün. Dies ist die Emission des in der Schmelze gelösten, aber noch (wenigstens im angeregten Zustand) assoziierten Pyren, wie sie von Th. FÖRSTER in Benzollösungen näher untersucht wurde². Unmittelbar beim Erstarren schlägt die Fluoreszenzfarbe nach violett um, ein eindeutiger Beweis dafür, daß nun das Pyren monomolekular verteilt ist, also ein Mischkristall vorliegt. Mit abnehmender Temperatur beginnt an verschiedenen Stellen ein Umschlag der Fluoreszenz von violett nach weißblau, der sich nach und nach unter gleichzeitiger starker Rißbildung über die ganze Fläche ausdehnt. Dieser Farbumschlag beruht auf dem Auftreten der breiten Emissionsbande des kristallinen Pyren.

Diese Beobachtungen konnten besonders schön auch an dem früher¹ untersuchten System Fluoren/Pyren wiederholt werden, bei dem die Auskristallisation mit sinkender Temperatur auch röntgenographisch nachgeprüft werden konnte.

Damit betrachten wir es als gesichert, daß das seinerzeit berichtete und auch hier wieder gefundene Auftreten der breiten blaugrünen Pyrenemission in binären Systemen auf einer Entmischung beruht, und nicht der Fluoreszenz von eingebautem dimerem Pyren zuzuschreiben ist. Der Vergleich der relativen Intensitäten von Wirt- und Gastfluoreszenz beim 2,3-DN/Py und 2,6-DN/Py zeigt bereits, daß die



a)



b)

Abb. 3. Die phasenfluorometrisch gemessenen Phasenwinkel bzw. Abklingzeiten von 2,3- und 2,6-Dimethylnaphthalin/Pyren in Abhängigkeit von der Pyrenkonzentration (in Molanteilen). a) 2,3-DN/Py —○— DN-Fluoreszenz bei Anregung mit 3130 Å und Gegenfilter WG 3+UG 11, —□—□— dasselbe mit Gegenfilter WG 3+UG 11+Nickelsulfat, —×—×— Py-Fluoreszenz bei Anregung mit 3130 Å, —●—●— Py-Fluoreszenz bei Anregung mit 3660 Å. b) Dasselbe für 2,6-DN/Py.

Energieübertragung im 2,6-DN/Py viel schlechter ist als im 2,3-DN/Py. Dasselbe geht auch aus den gemessenen Phasenwinkelkurven in Abhängigkeit von der Konzentration (Abb. 3 a, b) hervor.

Der Phasenwinkel der Pyrenfluoreszenzstrahlung im System 2,3-DN/Py ist bei Anregung mit der Strahlung 3131 Å im Bereich niederer und mittlerer Konzentrationen beträchtlich länger als bei Anregung mit 3660 Å, d. h. die Gastmoleküle erhalten ihre Anregungsenergie im wesentlichen sicher nicht durch direkte Absorption der Primärstrahlung, sondern indirekt über die Grundgitteranregung.

Aus den Abklingkurven von 2,6-DN/Py kann nicht der gleiche Schluß gezogen werden. Der Phasenwinkel für die Pyrenfluoreszenz ist bei mittleren und höheren Konzentrationen für beide Anregungswellenlängen fast gleich, bei niederen Konzentrationen dagegen ist die Intensität der Pyrenbanden im Vergleich zum unterlagerten Ausläufer der Grundgitterfluoreszenz so schwach, daß die gemessenen Werte einem Gemisch beider Anteile entsprechen und keine schlüssige Aussage über das Verhalten der Pyrenbanden allein zulassen. Wir schließen daher das 2,6-DN/Py aus der weiteren Erörterung aus.

Leider sind die Messungen der Abklingzeiten für die Grundgitterfluoreszenz des 2,3-DN/Py ebenfalls nicht ganz eindeutig, da kein wirklich passendes Filter gefunden werden konnte, welches ausschließlich die Grundgitteremission durchläßt, die bei mittleren Konzentrationen dagegen sehr starke Pyrenemission

aber völlig fernhält. Im Diagramm sind die Meßwerte für die Verwendung einer Filterkombination WG 3 (Schott) und UG 11 (Schott) bzw. WG 3, UG 11 + Nickelsulfatlösung angegeben. Mit der letzteren Kombination wird der Pyrenanteil fast vollständig absorbiert, wir halten diese Werte daher für die richtigeren. Die Abnahme der Grundgitterfluoreszenzabklingzeit mit zunehmender Pyrenkonzentration spricht für strahlunglose Energieübertragung in diesem Falle.

2,3-Dimethylnaphthalin-Perylen (2,3-DN/Pe)

Den vorherigen Systemen im gesamten Verhalten sehr ähnlich sind die beiden Systeme 2,3- und 2,6-DN/Pe. Auch hier ist die Energieübertragung im 2,6-DN zwar vorhanden, aber viel schwächer als im 2,3-DN. Deshalb sei das 2,6-DN/Pe nicht weiter erörtert.

Ohne Nachprüfung des Phasendiagramms von 2,3-DN/Pe glauben wir aus den Fluoreszenzspektren (Abb. 4 a, b) in Parallele zum 2,3-DN/Py auf einen monomolekularen Einbau des Perylen bis zu Konzentrationen von etwa 10^{-3} schließen zu dürfen. Die oberhalb 10^{-3} auftretende langwellige Bande bei 17500 cm^{-1} , die in ihrer spektralen Lage und Form mit der Fluoreszenzbande des reinen kristallinen Perylen übereinstimmt, schreiben wir auch hier einer Auskristallisation des Perylen zu. Die Bande tritt bei Anregung mit 3660 Å besonders intensiv auf (Abb. 4 b).

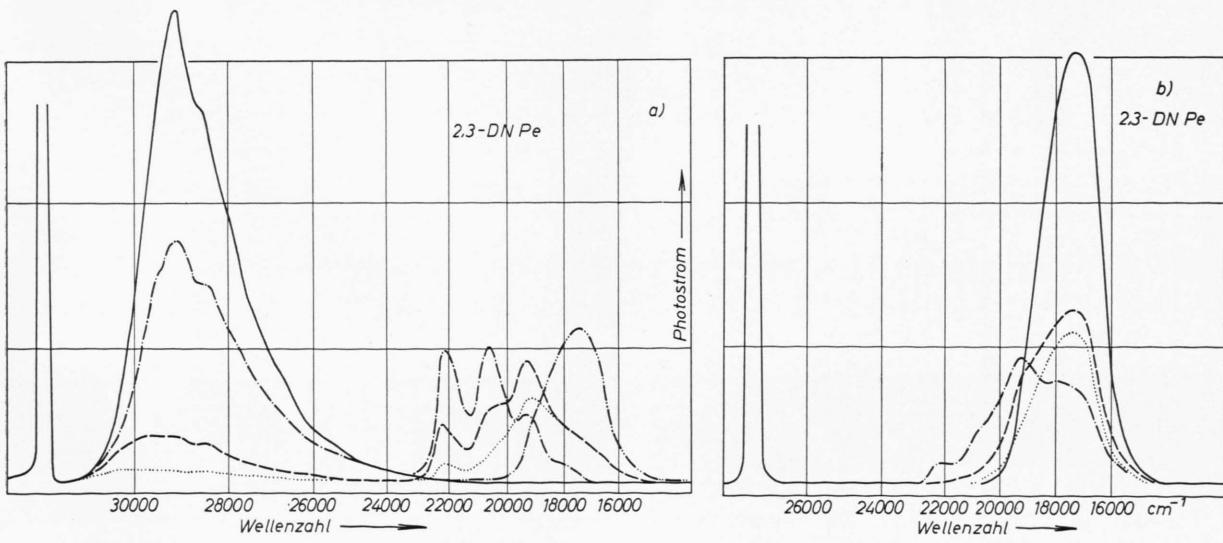


Abb. 4. Photometerkurven der Lumineszenz von 2,3-Dimethylnaphthalin/Perylen für verschiedene Konzentrationen. a) bei Anregung mit 3131 Å. — DN rein, - · - · - DN/10⁻⁴ Pe, - - - DN/10⁻² Pe, - - - - - DN/10⁻¹ Pe, - - - - - Pe rein.
b) bei Anregung mit 3660 Å. - - - - DN/10⁻³ Pe, - - - DN/10⁻² Pe, - - - - DN/10⁻¹ Pe, — Pe rein.

Für die Messung der Phasenwinkel der verschiedenen Fluoreszenzbanden ist dieses System insofern besonders geeignet, als sich Grundgitter und Gastmolekülfloreszenz ohne Schwierigkeit trennen lassen.

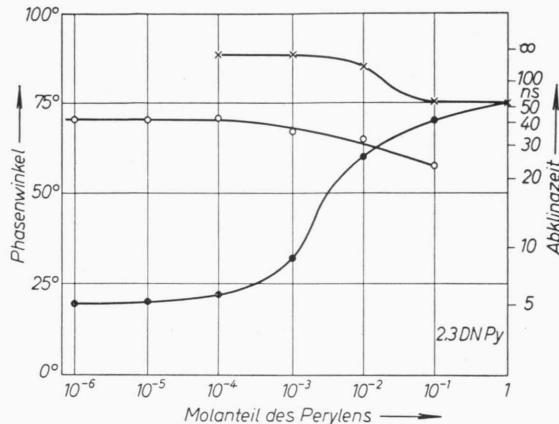


Abb. 5. Phasenfluorometerwinkel und Abklingzeiten von 2,3-Dimethylnaphthalin/Perylen in Abhängigkeit von der Konzentration (in Molanteilen). —○—○— Dimethylnaphthalin-fluoreszenz bei Anregung mit 3130 Å, —×—×— Perylen-fluoreszenz bei Anregung mit 3130 Å, -·---·- Perylen-fluoreszenz bei Anregung mit 3660 Å.

Aus den Phasenwinkeldiagrammen (Abb. 5) ist abzulesen: a) der Phasenwinkel bzw. die Abklingzeit der Grundgitterfluoreszenz nimmt nur sehr wenig mit wachsender Perylenkonzentration ab; b) die Perylenfluoreszenz erhält bei kurzwelliger Anregung über das Grundgitter einen sehr großen Phasen-

winkel, der innerhalb der Meßgenauigkeit der Summe der Phasenwinkel von Grundgitter- und direkt angeregter Gastfluoreszenz entspricht. Beide Feststellungen stehen in Einklang mit der Vorstellung, daß eine Energieübertragung durch Strahlungsabsorption vorliegt; c) bei direkter Anregung mit 3660 Å erhält man für das monomolekulare Perylen eine Abklingzeit τ von etwa 5 nsec, zu höheren Konzentrationen einen Übergang zum Wert des reinen Perylen ($\tau = 50$ nsec) in voller Analogie zum Pyren.

2-Methylnaphthalin/Perylen (2-MN/Pe), 2-Methylnaphthalin/Pyren (2-MN/Py)

Das Verhalten von 2-MN/Pe ist dem von 2,3-DN/Pe sehr ähnlich und es liegt auch hier Energieübertragung durch Strahlungsabsorption vor. Demgegenüber ist die Energieübertragung im 2-MN/Py relativ stark, wie ein Blick auf die Spektren (Abb. 6 a, b) erkennen läßt. Es fällt auf, daß die Struktur der Grundgitteremission mit wachsender Pyrenkonzentration stark deformiert wird; das deutet auf eine Absorption durch die Fremdmoleküle hin, also auf eine Beteiligung des Mechanismus a) hin; doch spricht das Phasenwinkeldiagramm (Abb. 7) für strahlungslose Übertragung.

Auf eine andere Besonderheit dieses Systems sei an dieser Stelle hingewiesen. Bei direkter Pyrenanregung mit der Strahlung der Hg-Linie 3660 Å, bei der die langwellige Pyrenfluoreszenz besonders

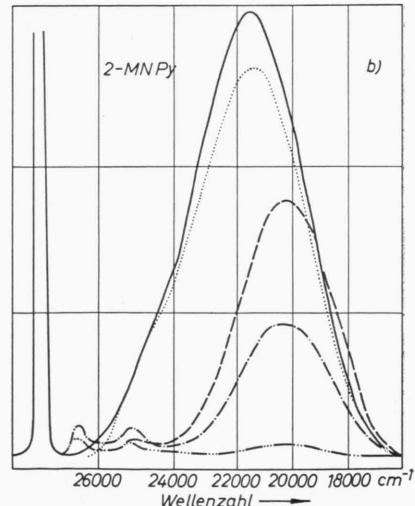
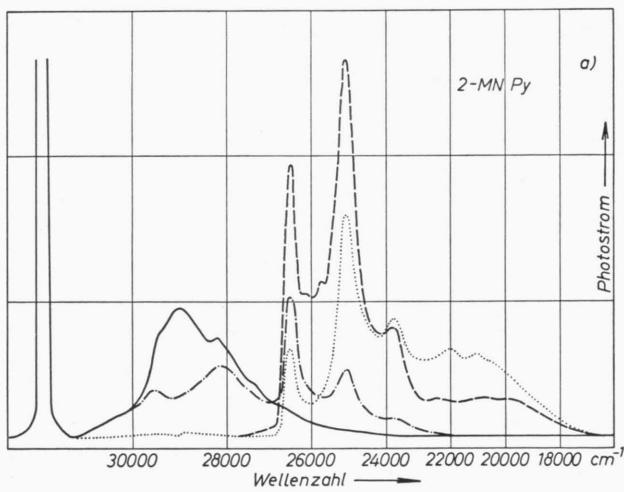


Abb. 6. Photometerkurven der Lumineszenz von 2-Methylnaphthalin/Pyren. a) bei Anregung mit 3130 Å. — 2-MN rein, -·---·- 2-MN/10⁻⁴ Py, -·---·- 2-MN/10⁻² Py, -·---·- 2-MN/10⁻¹ Py, -·---·- 2-MN/10⁻⁴ Py, -·---·- 2-MN/10⁻⁸ Py, -·---·- 2-MN/10⁻² Py, -·---·- 2-MN/10⁻¹ Py, — Py rein. b) bei Anregung mit 3660 Å.

stark hervortritt, liegt im Konzentrationsbereich $10^{-4} < C < 10^{-1}$ das Emissionsmaximum bei etwa $20\,000\text{ cm}^{-1}$, also deutlich gegenüber dem Maximum des reinen Pyren ($21\,500\text{ cm}^{-1}$) nach längeren Wellen verschoben. Mit weiter wachsender Pyrenkonzentration verschiebt es sich nach kürzeren Wellen und die Intensitätsverteilung nähert sich nach Form und Lage derjenigen des reinen kristallinen Pyren. Im Gebiet mittlerer Konzentrationen ist also an der Emission ein Pyren beteiligt, das weder als monomolekular eingebautes Molekül noch als ausgefallener Kristall vom Gittertyp des Pyren vorliegt.

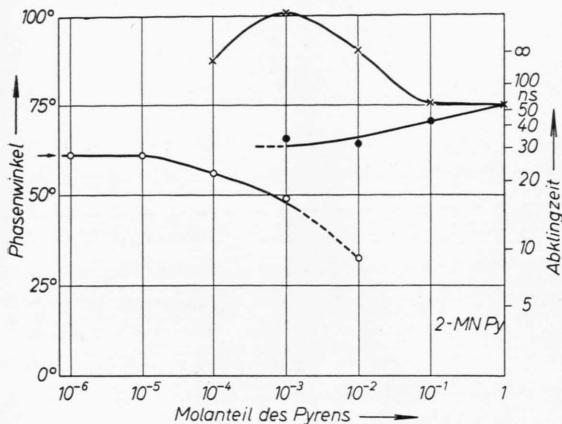


Abb. 7. Phasenfluorometerwinkel und Abklingzeiten von 2-Methylnaphthalin/Pyren in Abhängigkeit von der Konzentration (in Molanteilen). —○—○— 2-MN-Fluoreszenz bei Anregung mit 3130 \AA , —×—×— Pyrenfluoreszenz bei Anregung mit 3130 \AA , -·-·- Pyrenfluoreszenz bei Anregung mit 3660 \AA .

Es liegt die Vermutung nahe, daß es sich in diesem Falle um die gesuchte Emission von dimerem Pyren handelt, da die Form der Emissionsbande und die Lage des Maximums sehr nahe mit der Dimerenemission in Benzol übereinstimmen². An Einkristallen von 2-MN/Py wird diese Frage zur Zeit näher untersucht.

2-Methylnaphthalin/Anthracen, 2,3- und 2,6-Dimethylnaphthalin/Anthracen

Aus den Spektren (als Repräsentant ist das Spektrum von 2,3-DN/A wiedergegeben, Abb. 8) ist auf eine äußerst effektive Energieübertragung zu schließen, die nach Aussage der Phasenwinkeldiagramme (Abb. 9) in allen drei Fällen auf strahlungslosem Übertragungsprozeß beruhen muß. Nach eigenen thermischen Untersuchungen handelt es sich bei 2,3-DN/A und 2-MN/A um lückenlose Mischkristall-

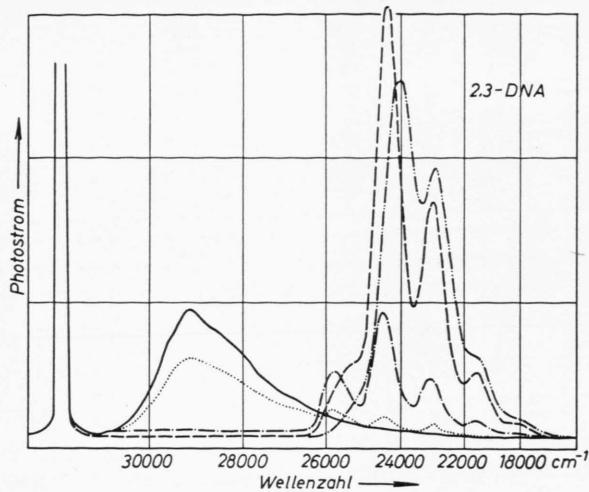


Abb. 8. Photometerkurven der Emission von 2,3-Dimethylnaphthalin/Anthracen bei Anregung mit 3130 \AA . — 2,3-DN, -·-·- 2,3-DN/ 10^{-6} A, -·-·- 2,3-DN/ 10^{-4} A, -·-·- 2,3-DN/ 10^{-2} A, -·-·- 2,3-DN/ 10^{-1} A.

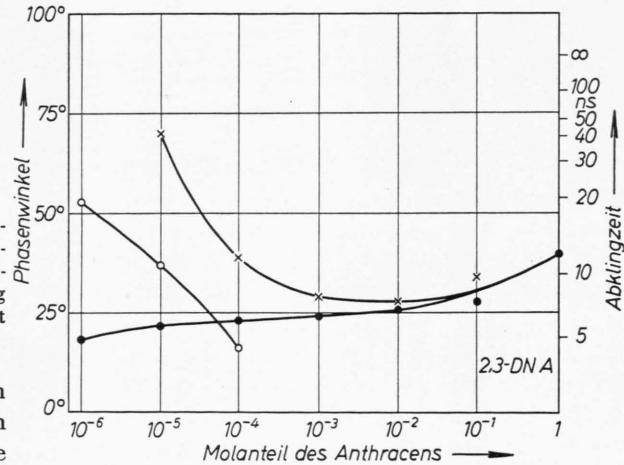


Abb. 9. Phasenfluorometerwinkel und Abklingzeiten von 2,3-Dimethylnaphthalin/Anthracen in Abhängigkeit von der Konzentration (in Molanteilen). —○—○— DN-Fluoreszenz bei Anregung mit 3130 \AA , —×—×— Anthracenfluoreszenz bei Anregung mit 3130 \AA , -·-·- Anthracenfluoreszenz bei Anregung mit 3660 \AA .

systeme. In Einklang damit stehen die Emissionspektren. Die Bandenlage der Anthracenemission bleibt bis zu Konzentrationen von 10^{-2} unverändert. Die Änderungen der relativen Intensitäten der einzelnen Anthracenpeaks mit der Konzentration beruhen auf zunehmender Eigenabsorption der beiden kurzwelligsten Banden bei $25\,500\text{ cm}^{-1}$ und $24\,500\text{ cm}^{-1}$, wie durch Verdünnen mit einem inertem Material (NaCl) bestätigt werden konnte. Auf die gleiche Ursache ist auch die Verschiebung des stärksten

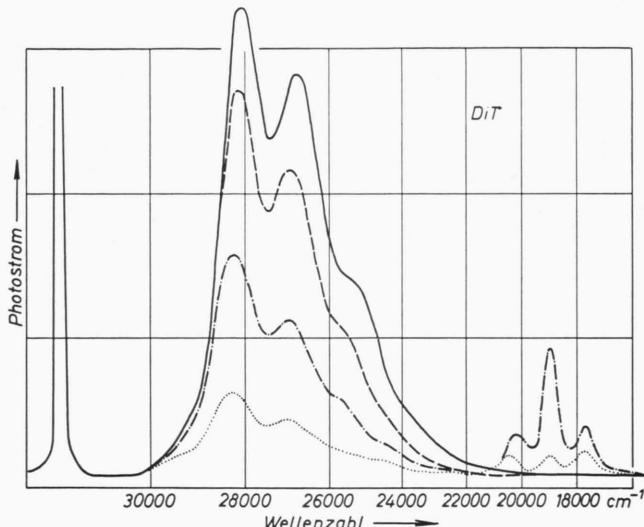


Abb. 10. Photometerkurven der Emission von Dibenzyl/Tetracen in Abhängigkeit von der Konzentration. — Di rein, - - - Di/10⁻⁴ T, - · - - Di/10⁻³ T, - - - - Di/10⁻² T.

Peaks bei Erhöhung der Konzentration über 10⁻² zurückzuführen. Die längerwelligen Maxima werden davon nicht berührt.

Die relativ weitreichende strahlungslose Energieübertragung findet in den Abklingzeiten ihren Ausdruck in der ungewöhnlich niedrigen Halbwertskonzentration für die Abklingzeit der Grundgitterfluoreszenz. Schon bei einer Gastmolekülkonzentration von nur 10⁻⁶ liegt die Lebensdauer τ der Grundgitterfluoreszenz mit etwa 19 nsec im 2,3-DN/A bzw. 12 nsec in 2-MN/A unter der Hälfte des Wertes der reinen Grundgitter (45 nsec bzw. 25 nsec). In Übereinstimmung damit fällt der Phasenwinkel der indirekt angeregten Anthracenfluoreszenz mit wachsender Konzentration steil zur Kurve für Direktanregung ab.

Dibenzyl/Tetracen

Im Spektrum dieses Systems fällt bei Anregung mit 3131 Å die geringe Abnahme der Dibenzylfluoreszenz zwischen 24 000 und 29 000 cm⁻¹ mit der Tetracenkonzentration und die sehr geringe Intensität der drei charakteristischen Tetracenbanden zwischen 16 000 und 21 000 cm⁻¹ auf. Schon daraus ist auf schwache oder völlig fehlende Energieübertragung zu schließen (Abb. 10).

Bei direkter Anregung des Tetracen mit 3660 Å sind die drei Banden bis zu sehr hohen Konzentra-

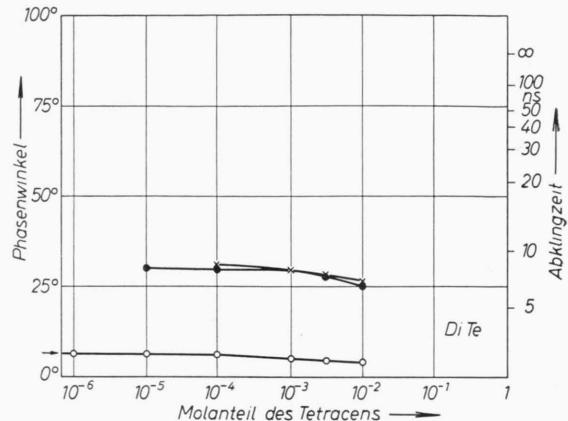


Abb. 11. Phasenfluorometerwinkel und Abklingzeiten von Di/T in Abhängigkeit von der Konzentration.
—○— Dibenzylfluoreszenz bei Anregung mit 3130 Å,
—×— Tetracenfluoreszenz bei Anregung mit 3130 Å,
—·— Tetracenfluoreszenz bei Anregung mit 3660 Å

tionen vorhanden, allerdings nimmt oberhalb 10⁻³ ihre Intensität wieder ab. Nach allen bisher bekannten Beobachtungen an solchen Tetracen enthaltenden Systemen sind die drei strukturierten Banden für eingebautes Tetracen typisch, während auskristallisiertes Tetracen nur sehr schwach mit einer breiten Emissionsbande im gleichen Gebiet emittiert. Daher ist anzunehmen, daß das Tetracen wenigstens bis zu Konzentrationen von etwa 10⁻³ herauf im Dibenzylgitter eingebaut ist.

Die Abklingzeit des Dibenzyls (Abb. 11) ist mit $\tau = 1,6$ nsec so kurz, daß eine Abnahme mit wachsender Tetracenkonzentration, sowie eine eventuelle Verlängerung der Tetracenabklingzeit bei indirekter Anregung nicht mit Sicherheit festzustellen ist. Die gemeinsamen Werte sprechen im Einklang mit dem spektroskopischen Befund gegen eine Energieübertragung.

In Anbetracht der relativ starken Intensität der Dibenzylfluoreszenz beruht die kurze Abklingzeit des Dibenzyl nicht auf einem Löschprozeß, sondern vielmehr auf einer hohen Übergangswahrscheinlichkeit.

Diskussion

Obwohl die vorliegenden Untersuchungen als vorläufige zu betrachten sind insofern, als es sich um Messungen an polykristallinen abgeschreckten Pul-

vern handelt, über deren Zusammensetzung und Homogenität naturgemäß manche Unklarheiten bestehen, scheinen uns die Ergebnisse in vieler Hinsicht genügend interessant, um eine Veröffentlichung zu rechtfertigen.

Die in Abschnitt 2 ausgeführten Untersuchungen an 2,3-Dn/Py und 2,6-DN/Py haben gezeigt, daß man aus den Fluoreszenzspektren die Frage, bis zu welcher Konzentration die Fremdmoleküle Pyren und Perylen monomolekular eingebaut werden, weitgehend beantworten kann. Wir glauben, daß sich diese Aussage auch auf Anthracen und Tetracen ausdehnen läßt, da sich auch bei diesen Molekülen die Lage und Struktur der Fluoreszenz von eingebauten Molekülen und Molekülen im eigenen Kristallverband genügend deutlich unterscheiden.

In den betrachteten Systemen sind nach diesen Kriterien die Fremdmoleküle in allen Fällen bis zu Konzentrationen von etwa 10^{-3} eingebaut, in manchen, wie z. B. 2,3-DN/A, bis zu noch höheren Konzentrationen. Systeme wie das Dibenzyl/Perylen, die nach den gleichen Kriterien die Fremdmoleküle bis zu Konzentrationen von 10^{-4} und weniger eindeutig nicht einbauen, wurden von vornherein ausgeschlossen.

Die Energieübertragung vom Grundgitter zu den eingebauten Fremdmolekülen läßt sich aus den Spektren, eindeutiger jedoch aus den Abklingzeitmessungen, erschließen. Im Spektrum kommt sie zum Ausdruck in einer starken Intensitätsabnahme der Grundgitteremissionsbanden bei simultaner Zunahme der Gastmolekülemission mit wachsender Gastmolekülkonzentration. Die gleiche Intensitätsverlagerung der Fluoreszenz, nur graduell viel schwächer, ist aber auch ohne Energieübertragung zu erwarten, da die eingebauten Fremdmoleküle mit wachsender Konzen-

tration direkt einen Teil der anregenden Primärstrahlung absorbieren und direkt zur Emission angeregt werden. Daher gibt das Spektrum kein eindeutiges Kriterium. Aus den Abklingzeitmessungen kann, wie eingangs erläutert, nicht nur die Tatsache der Energieübertragung sichergestellt werden, sondern es kann in manchen Fällen zwischen a) Übertragung über die Absorption der Grundgitterfluoreszenz und b) strahlungsloser Übertragung unterschieden werden.

Unter den untersuchten Beispielen sind einige, bei denen die Energieübertragung eindeutig nach dem einen bzw. dem anderen Mechanismus erfolgt, andere nehmen eine Zwischenstellung ein oder die Entscheidung ist wegen spektraler Überlagerungen nicht sicher.

So gehören die Systeme 2,3-DN/Pe und 2-MN/Pe zur Gruppe a) und 2-MN/A, 2,3-DN/A, 2,6-DN/A zur Gruppe b), während Di/T wahrscheinlich keine oder nur äußerst geringe Energieübertragung zeigt. Es sei vor allem darauf hingewiesen, daß im gleichen Grundgitter (2-Methylnaphthalin) bei verschiedenen Gastmolekülen (Anthracen und Perylen) der Übertragungsmechanismus verschieden ist. Die vorliegenden Ergebnisse bedürfen einer Ergänzung durch Messungen an entsprechenden Einkristallen. Untersuchungen dieser Art werden zur Zeit bei uns durchgeführt.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Gießen, unterstützt mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft, durchgeführt. Die Deutsche Gesellschaft für Teerverwertung stellte uns die Ausgangsmaterialien freundlicherweise zur Verfügung. Allen, die zu dem Gelingen beitrugen, insbesonders auch dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. HANLE, sagen wir an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank.