

Lumineszenzuntersuchungen an dotierten Einkristallen aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von A. SCHMILLEN und J. KOHLMANNSPERGER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen
(Z. Naturforsch. **18 a**, 627—632 [1963]; eingegangen am 26. März 1963)

Die Änderung der Lumineszenzspektren und Abklingzeiten mit wachsender Konzentration wird an Einkristallen von 2,3-Dimethylnaphthalin dotiert mit Perylen und Dibenzyl dotiert mit Tetracen untersucht. Die beobachtete Übertragung der Anregungsenergie vom Wirtgitter zu den Gastmolekülen wird mit der Vorstellung einer Excitonendiffusion interpretiert. Aus der Abnahme der Wirtfluoreszenzabklingzeit wird die mittlere Diffusionsreichweite des Excitons im 2,3-Dimethylnaphthalin zu $l = 300 a$, im Dibenzyl zu $l = 31 a$ abgeschätzt.

Frühere Untersuchungen der Fluoreszenzspektren und Abklingzeiten an polykristallinen Pulvern aromatischer Kohlenwasserstoffe, denen fluoreszierende Fremdmoleküle in geringer Konzentration zugesetzt waren¹, wurden an Einkristallen der gleichen Art wiederholt. Es wird hier zunächst über die Untersuchungen an Einkristallen von 2,3-Dimethylnaphthalin dotiert mit Perylen und Dibenzyl dotiert mit Tetracen berichtet. Beide Systeme zeichnen sich durch einen genügend großen Wellenzahlabstand von Grundgitter- und Fremdmolekülfluoreszenz aus, so daß beide Komponenten durch Filter ausreichend getrennt werden können.

Experimentelles

Die Ausgangssubstanzen 2,3-Dimethylnaphthalin (von der Deutschen Gesellschaft für Teerverwertung) und Dibenzyl (von der Firma Schuchhardt) wurden zunächst sorgfältig durch Chromatographie oder Zonenschmelzen von allen langwelliger fluoreszierenden Komponenten befreit. Das 2,3-Dimethylnaphthalin wurde hierzu im horizontalen Rohr durch 30 Heizzonen gezogen. Eine verbleibende blaue Fluoreszenzkomponente wurde anschließend durch Chromatographie mit Petroläther über Al_2O_3 (basisch, Aktivitätsstufe I der Firma Woelm) entfernt, so daß schließlich nur die strukturierte ultraviolette Emission im Gebiet 31 000 bis 26 000 cm^{-1} übrigblieb.

Dibenzyl durchlief im ersten Arbeitsgang im flüssigen Zustand bei 75 °C eine Al_2O_3 -Säule und wurde dann nochmals gelöst in Petroläther über Al_2O_3 chromatographiert.

Den so gereinigten Grundmaterialien wurden in bekannten Mengen die Gastsustanzen Perylen bzw. Tetracen zugesetzt und diese dann in einer abgeschlossenen evakuierten Glasbombe nach dem BRIDGMAN-Ver-

fahren als Einkristall gezüchtet. Die Fallgeschwindigkeit der Bombe durch den Ofen mit einem Temperaturgradienten von etwa 20 °C/cm in der Ofenmitte betrug 1–2 mm/Stunde. Beim Dibenzyl wurde die untere Ofenhälfte unter Zimmertemperatur abgekühlt.

Für die Messungen wurden aus dem einkristallinen erstarrten Material möglichst fehlerfreie Stücke von etwa $3 \times 8 mm^2$ und mit Dicken zwischen etwa 1–5 mm herauspräpariert. Diese waren in der Durchsicht klar, durch die Dotierung mit Perylen bzw. Tetracen je nach Konzentration mehr oder weniger stark grün bzw. gelb gefärbt.

Die Anregung erfolgte mit der Strahlung einer Hg-Höchstdrucklampe, gefiltert durch je ein Monochromatfilter für die Wellenlänge 3131 bzw. 3665 Å. Die kurzwelligere Strahlung wird praktisch nur vom Wirtgitter, die langwelligere nur von den Gastmolekülen absorbiert. Die Abklingzeiten wurden aus der Phasenverschiebung der Fluoreszenz gegenüber der Anregung bei Verwendung hochfrequentmodulierten Lichtes ($\nu = 10,7 MHz$) ermittelt. Nach Beendigung aller Messungen wurden die Kristalle in einer definierten Menge reinen Benzols aufgelöst und aus der Absorption durch Vergleich mit Standardlösungen die Konzentration der Fremdmoleküle in der Lösung und damit auch im Kristall bestimmt. Im Bereich der geringsten gemessenen Konzentrationen beträgt die Genauigkeit etwa 10%, bei höheren ist sie entsprechend besser.

Die Bestimmung der Fremdmolekülkonzentration im Einkristall ist nicht nur für die Auswertung der Fluoreszenzmessungen, sondern auch für das Studium des Fremdmoleküleinbaues von Interesse. Abb. 1 gibt für die beiden genannten und für ein weiteres, hier nicht behandeltes System die Abhängigkeit der Fremdmolekülkonzentration im Einkristall von der Konzentration in der Schmelze in doppelt logarithmischem Maßstab wieder. Mit guter Näherung liegen die Meßpunkte für jedes System auf einer Geraden, deren Neigung und Achsenabschnitt von System zu System variieren. Für die

¹ A. SCHMILLEN u. R. LEGLER, Z. Naturforsch. **18 a**, 1 [1963].



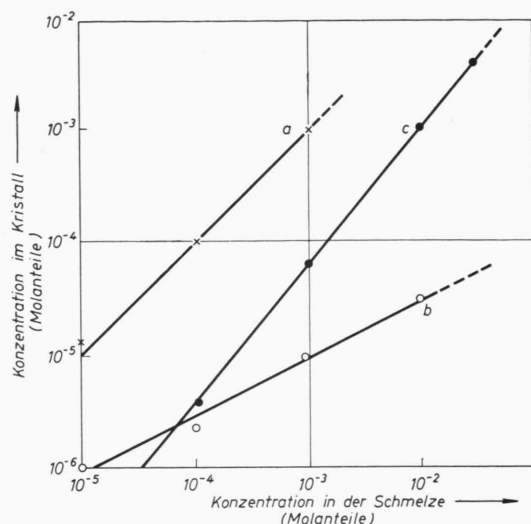


Abb. 1. Fremdmolekülkonzentration in Kristall und Schmelze.
a) für Dibenzyl/Tetracen, b) 2,3-Dimethylnaphthalin/Perylen,
c) 2,3-Dimethylnaphthalin/Pyren.

Konzentration im Kristall C_K und in der Schmelze C_S (in Molanteilen) gilt also eine Beziehung

$$C_K = A(C_S)^\gamma$$

mit den in der Tab. 1 angegebenen Werten für A und γ . Während für Dibenzyl/Tetracen ($\gamma \approx 1$) sich ein konstanter Verteilungskoeffizient C_K/C_S angeben läßt, ist dies in den beiden anderen Systemen nicht möglich. Auf eine weitere Diskussion dieser Feststellung soll hier nicht eingegangen werden.

System	A	γ
Dibenzyl/Tetracen	1	1
2,3-Dimethylnaphthalin/Perylen	$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,52
2,3-Dimethylnaphthalin/Pyren	$3,6 \cdot 10^{-1}$	1,22

Tab. 1

Fluoreszenzspektren und Abklingzeiten

Im allgemeinen wurde die an der Einfallsseite der anregenden Strahlung austretende Lumineszenzstrahlung gemessen; dabei wurden die Randpartien des Kristalls abgedeckt. In den folgenden Abbildungen ist der Photostrom in Abhängigkeit von der Wellenzahl unkorrigiert wiedergegeben, da nur die Änderungen mit der Fremdmolekülkonzentration interessierten. Spektren und Abklingzeiten sind bei Zimmertemperatur aufgenommen.

a) 2,3-Dimethylnaphthalin/Perylen

Die Eigenfluoreszenz des Dimethylnaphthalinkristalls (Abb. 2) liegt im Gebiet $\bar{\nu} = 31\,000$ bis $26\,000\text{ cm}^{-1}$, während das eingebaute Perylen drei charakteristische Fluoreszenzbanden zwischen $\bar{\nu} = 23\,000 - 18\,000\text{ cm}^{-1}$ aufweist. Bei Abkühlung auf 77°K tritt bei der höchsten Perylenkonzentration eine reversible Verschiebung und Verbreiterung insbesondere der langwelligsten Perylenbande bei $\bar{\nu} = 19\,500\text{ cm}^{-1}$ auf, deren Ursache noch ungeklärt ist (Abb. 3).

Die Kurven für verschiedene Perylenkonzentrationen sind bei gleicher Anregungsintensität und gleichen geometrischen Bedingungen aufgenommen. Man sollte daher die Intensitäten entsprechender Wellenlängen für verschiedene Konzentrationen miteinander vergleichen können. Doch ist in dieser Hinsicht größte Vorsicht geboten, da die Intensität der aus der Kristallfläche austretenden Fluoreszenzstrahlung wegen der starken Totalreflexion empfindlich von Fehlern der Austrittsfläche (Kratzer, Stufen usw.) abhängt. Es ist daher nicht sicher, ob die in Abb. 2 festzustellende Zunahme der Grundgitterfluoreszenzintensität bei geringen Perylenkonzentrationen eine reelle Erhöhung der Grundgitterquantenausbeute zum Ausdruck bringt (das gleiche gilt für Dibenzyl/Tetracen, Abb. 7). Sie wurde allerdings an mehreren Kristallreihen immer wieder beobachtet. Bei höheren Konzentrationen des Perylen tritt aber eine deutliche Löschung der Grundgitterfluoreszenz auf und gleichzeitig eine Zunahme der Perylenemission. Daß dieser Fluoreszenzumschlag auf einem Übertragungsprozeß der Anregungsenergie vom Grundgitter zum Perylen beruht, geht sehr deutlich aus den phasenfluorometrisch gemessenen Phasenwinkeln Abb. 4 hervor. Bei direkter Anregung der eingebauten Perylenmoleküle ergibt sich für deren Fluoreszenz eine Phasenverschiebung von $\varphi_d = 25^\circ$, aus der sich bei der benutzten Modulationsfrequenz von $10,7\text{ MHz}$ mit der Beziehung $\tan \varphi = \omega \tau$ eine Abklingzeit $\tau_d = 6,8\text{ nsec}$ für die Perylenfluoreszenz ergibt.

Indirekte Anregung mit der kürzerwelligen Linie 3131 Å führt zu erheblich größeren Phasenwinkeln φ_i . Die Werte nehmen mit wachsender Perylenkonzentration ab, und zwar innerhalb der Meßgenauigkeit parallel zur Abnahme des Phasenwinkels der 2,3-Dimethylnaphthalinfluoreszenz φ_g , derart, daß $\varphi_i = \varphi_g + \varphi_d$ gilt (siehe Abb. 4). Aus dem Phasenwinkel $\varphi_g(c)$ erhält man für die Grund-

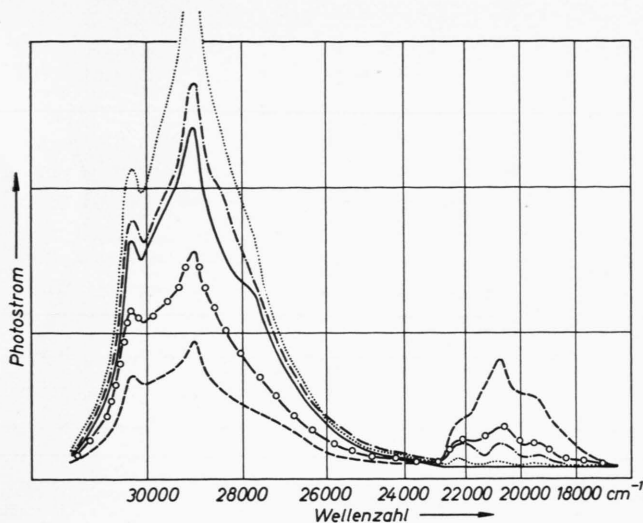


Abb. 2. Photometerkurven der Fluoreszenz von Einkristallen bei Anregung mit 3130 Å.

- 2,3-Dimethylnaphthalin undotiert,
- 2,3-Dimethylnaphthalin/ $1 \cdot 10^{-6}$ Perylen,
- - - 2,3-Dimethylnaphthalin/ $2,2 \cdot 10^{-6}$ Perylen,
- 2,3-Dimethylnaphthalin/ $9,2 \cdot 10^{-6}$ Perylen,
- - - - - 2,3-Dimethylnaphthalin/ $3 \cdot 10^{-5}$ Perylen.

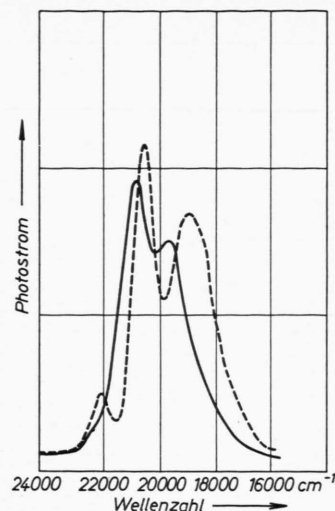


Abb. 3. Fluoreszenz eines Einkristalls 2,3-Dimethylnaphthalin/ $3 \cdot 10^{-5}$ Perylen bei Anregung mit 3660 Å: Temperatur — 300 °K, - - - 77 °K.

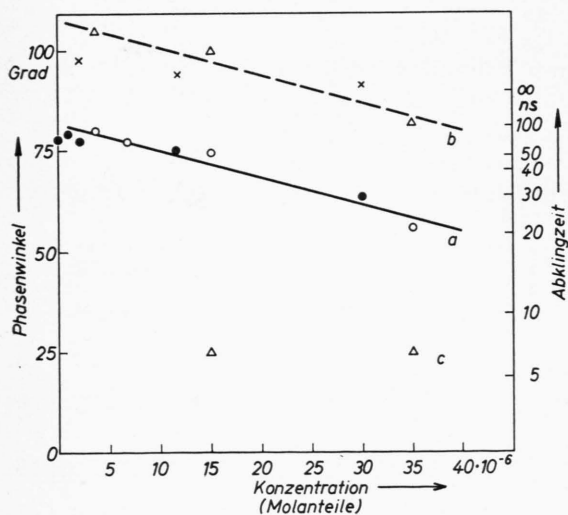


Abb. 4. Phasenwinkel und Abklingzeiten von 2,3-Dimethylnaphthalin/Perylen als Funktion der Perylenkonzentration. a) 2,3-Dimethylnaphthalinfluoreszenz bei Anregung 3131 Å, b) Perylen-Fluoreszenz bei Anregung mit 3131 Å, c) Perylen-Fluoreszenz bei Anregung mit 3660 Å.

gitterfluoreszenz die Abklingzeit $\tau_g(c)$. (Für die indirekt angeregte Fremdmolekülfluoreszenz ist eine Umrechnung von φ_i in τ_i nicht mehr zulässig.) Die Beziehung $\varphi_i = \varphi_g + \varphi_d$ bringt die Tatsache einer Energieübertragung vom Grundgitter zum Fremd-

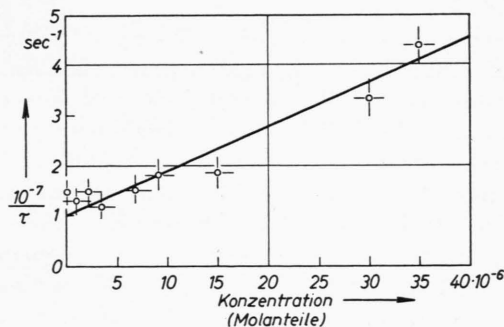


Abb. 5. Reziproke Abklingzeit der Grundgitterfluoreszenz als Funktion der Fremdmolekülkonzentration für 2,3-Dimethylnaphthalin/Perylen.

molekül zum Ausdruck, und die Abnahme der Abklingzeit τ_g für die Grundgitterfluoreszenz mit wachsender Fremdmolekülkonzentration spricht dafür, daß der Übertragungsprozeß ein Konkurrenzprozeß zur Grundgitteremission ist. Die einfachste Annahme für einen solchen Prozeß — nämlich Proportionalität der Übertragungswahrscheinlichkeit mit der Konzentration — führt auf die Beziehung

$$\tau_g(0)/\tau_g(c) = 1 + \alpha c$$

[$\tau_g(0)$ Abklingzeit für das undotierte Grundgitter]. Die Meßpunkte für $1/\tau_g(c)$ in Abb. 5 lassen sich einigermaßen gut durch eine Gerade wiedergeben,

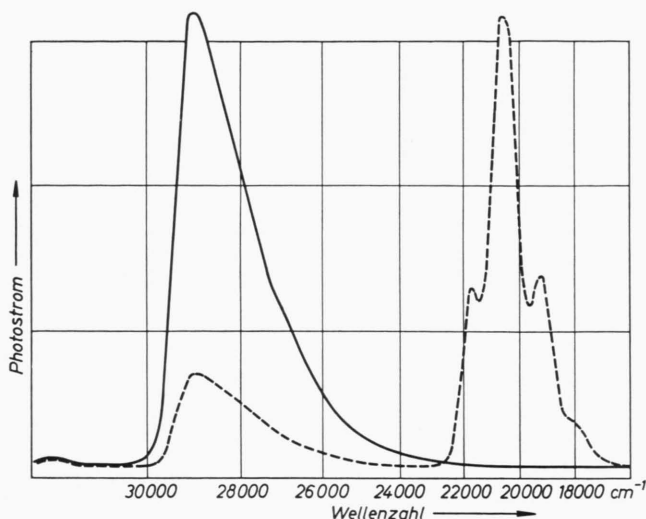


Abb. 6. Fluoreszenz von 2,3-Dimethylnaphthalin/Perylen-Einkristallen bei Anregung mit 3131 Å; Beobachtung senkrecht zur Einstrahlrichtung ————— undotiert, — — — — — $3 \cdot 10^{-5}$ Perylen.

aus deren Neigung und Achsenabschnitt man für α und $\tau_g(0)$ die Werte $\alpha = 0,81 \cdot 10^5$ und $\tau_g(0) = 10^{-7}$ sec erhält.

Beobachtet man nicht die Fluoreszenzstrahlung, die den Kristall in Gegenrichtung zur einfallenden Hg-Strahlung verläßt, sondern die, die aus den (parallel zur Einfallsrichtung orientierten) Seitenflächen austritt, so ergeben sich erheblich andere Spektren. Die Grundgitterfluoreszenz ist am kurzwelligen Ende infolge Eigenabsorption stark reduziert, und zwar in gleicher Weise bei undotiertem wie bei dotiertem Kristall (Abb. 6); die relativen Intensitäten sind stark zugunsten der Fremdmolekülfluoreszenz verschoben. Es liegt nahe, die starke relative Zunahme der Perylenfluoreszenz auf eine Absorption der im Kristall infolge der Totalreflexion hin und her laufenden Grundgitterfluoreszenzstrahlung durch die Fremdmoleküle zurückzuführen; das wäre in Einklang mit der Beobachtung, daß die Phasenwinkel für Grundgitter- und Fremdmolekülfluoreszenz bei dieser Beobachtungsart innerhalb der Meßgenauigkeit die gleichen sind wie im anderen Fall. Unerklärlich bleibt dann aber das Fehlen irgendwelcher Absorptionsbanden des Perylen im Gebiet der 2,3-Dimethylnaphthalin-Fluoreszenzbande, die zu einer Strukturänderung dieser Bande führen müßte. Die gleiche Erscheinung tritt bei dem im folgenden behandelten System Dibenzyl-Tetracen auf. Die Frage bedarf einer weiteren Klärung.

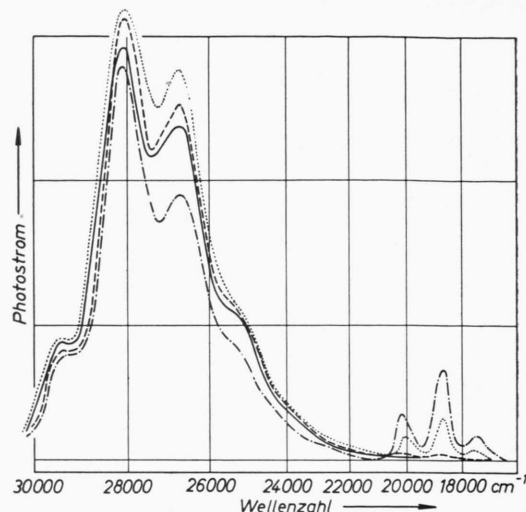


Abb. 7. Photometerkurven der Fluoreszenz von Einkristallen bei Anregung mit 3131 Å. ————— Dibenzyl undotiert, — — — — — Dibenzyl/ 10^{-5} -Tetracen, Dibenzyl/ 10^{-4} -Tetracen, — · — · — Dibenzyl/ 10^{-3} -Tetracen.

b) Dibenzyl-Tetracen

Entsprechende Messungen wurden am Dibenzyl-Tetracen ausgeführt (Abb. 7, 8). In Übereinstimmung mit den früheren Messungen an polykristallinen Pulvern ergibt sich für den reinen Dibenzylkristall eine sehr kurze Abklingzeit von $\tau = 1,4$ nsec. Die relativen Intensitäten von Dibenzyl- und Tetracenfluoreszenz bei zunehmenden Konzentrationen sprechen für eine schlechte Energieübertragung. Der

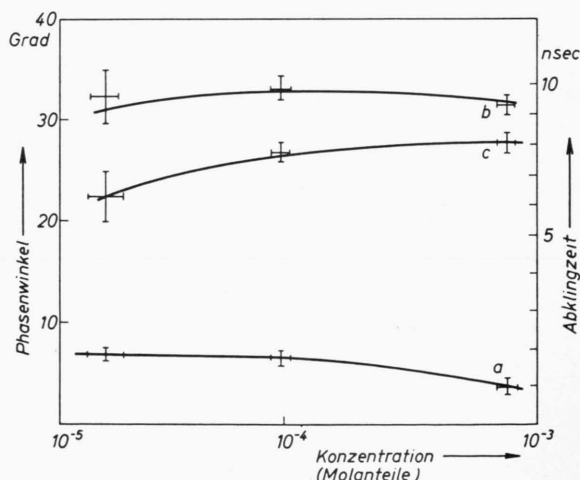


Abb. 8. Phasenwinkel und Abklingzeiten von Dibenzyl/Tetracen.

- a) Dibenzylfluoreszenz bei Anregung mit 3131 Å,
b) Tetracenfluoreszenz bei Anregung mit 3131 Å,
c) Tetracenfluoreszenz bei Anregung mit 3660 Å.

größere Phasenwinkel bei indirekter Tetracen-anregung zeigt aber, daß bei Anregung mit 3131 Å die direkte Anregung trotz der schlechten Übertragung noch vernachlässigbar ist. Eine genaue Bestimmung der charakteristischen Größe α ist hier wegen der kurzen Abklingzeit des Dibenzyl nicht möglich; der ungefähre Wert liegt bei $\alpha = 10^3$. Von einer Untersuchung weiterer Zwischenkonzentrationen wurde abgesehen, da nach den früheren Messungen an polykristallinen Pulvern keine weiteren Besonderheiten zu erwarten sind.

Diskussion

Man kann die vorliegenden Meßergebnisse auf der Grundlage einer bereits früher auf die Untersuchungen an polykristallinem Chrysen (dotiert mit Tetracen) angewandten Vorstellung² interpretieren und mit den Resultaten und Angaben anderer Autoren vergleichen.

Ausgangspunkt bildet die Annahme, daß die Energieübertragung ein Konkurrenzprozeß zur Fluoreszenzemission des Grundgitters ist. Für die Besetzungsdichte N des Ausgangszustandes der Grundgitterfluoreszenz gilt dann

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau(0)} - \beta(c)N + I = -\frac{N}{\tau(c)} + I.$$

- $\tau(0)$ Abklingzeit des undotierten Kristalls;
- $\beta(c)$ Wahrscheinlichkeit des Konkurrenzprozesses, abhängig von der Fremdmolekülkonzentration c ;
- $\tau(c)$ Abklingzeit des mit der Konzentration c dotierten Kristalls;
- I proportional der Anregungsintensität.

Die weitere Annahme, daß $\beta(c) = c\alpha/\tau(0)$ sei, führt auf die mit den Beobachtungen leidlich übereinstimmende Relation

$$\tau(0)/\tau(c) = 1 + \alpha c.$$

Aus der Kurve für $1/\tau$ (Abb. 5) und den entsprechenden Werten beim Dibenzyl/Tetracen ergeben sich α und $\tau(0)$ aus Neigung und Achsenabschnitt. Der so ermittelte Wert von $\tau(0)$ ist wegen der Abweichungen bei kleinen Konzentrationen länger als der an den reinen Kristallen gemessene Wert $\tau = 70$ (bzw. 1,4 nsec). Möglicherweise sind diese Abweichungen als eine Verkürzung von τ durch un-

bekannte nichtfluoreszierende Verunreinigungen zu verstehen, die erst im Gebiet sehr kleiner Konzentrationen der Fremdmoleküle ins Gewicht fallen. Die beobachtete Intensitätszunahme der Wirtfluoreszenz bei sehr kleinen Konzentrationen könnten dann vielleicht als Verringerung der Löschungswirkung der Verunreinigungen infolge einer Wechselwirkung mit den Fremdmolekülen erklärt werden.

Die Annahmen über den Mechanismus des Übertragungsprozesses sollen nun noch erweitert werden. Die Anregungsenergie wandere mit statistischem Richtungswechsel von Molekül zu Molekül und werde bei Begegnung mit einem Fremdmolekül von diesem eingefangen. Bezeichnen wir die Zahl der Diffusionsschritte innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes im ungestörten Kristall mit z , so ergibt sich für die Zahl der Einfangprozeß βN pro sec

$$\beta N = \frac{N z c}{\tau(0)} = \frac{\alpha c N}{\tau(0)}, \text{ d. h. } z = \alpha,$$

und für die mittlere Diffusionsreichweite der Anregungsenergie im ungestörten Kristall erhält man $l = \sqrt{a^2 z}$, wenn a der Molekülabstand (bzw. die mittlere Länge eines Diffusionsschrittes) ist. Die gleichen Überlegungen sind von anderen Autoren in Verbindung mit Abklingzeitmessungen angewandt worden^{3, 4}. Tab. 2 gibt eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse.

Obige Spekulation kann aber vorerst nicht mehr als ein vorläufiger Versuch sein, die an verschiedenen Stellen durchgeführten Messungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu ordnen und miteinander zu vergleichen.

Bemerkenswert ist ein Vergleich der mittleren Zeitdauer $t_z = \tau(0)/z$ für einen Energieübergang von einem Grundgittermolekül zum nächsten. Die Messungen von BONCH-BRUEVICH³ ergeben im selben Kristall Naphthalin für t_z um eine Zehnerpotenz verschiedene Werte. Das spricht gegen die Richtigkeit der zugrunde gelegten Vorstellung, nach der die mittlere Übergangszeit von Molekül zu Molekül eine Eigenschaft des Grundgitters und daher gleich sein sollte. Die Diskrepanz ließe sich beheben, indem man über die Einfangwahrscheinlichkeit durch die Fremdmoleküle zusätzliche Annahmen macht.

² A. SCHMILLEN, Z. Phys. **150**, 123 [1958].

³ A. M. BONCH-BRUEVICH, B. P. KOVALEV, L. M. BELAEV u. G. S. BELIKOVA, Optics and Spectroscopy **11**, 335 (623) [1961].

⁴ G. WENDEL u. G. HÄRTIG, Z. phys. Chem. **221**, 17 [1962].

System	Z	τ n sec	t_z sec	l	Autor
Chrysen-Tetracen	3000	18	$6 \cdot 10^{-12}$	55 a	1958 SCHMILLEN ²
Naphthalin/Anthranilsäure	43500	6,5	$1,5 \cdot 10^{-13}$	208 a	
Naphthalin/1,4-Diphenyl- butadien	100000	3,2	$3,2 \cdot 10^{-14}$	315 a	1961 BONCH-BRUEVICH u. a. ³
Naphthalin/1,6-Diphenyl- hexatrien	32200	12,6	$4 \cdot 10^{-13}$	180 a	
Anthracen/Tetracen	2800	5,2	$1,9 \cdot 10^{-12}$	53 a	1962 WENDEL u. HÄRTIG ⁴
2,3-Dimethylnaphthalin/Perylen	89000	100	$1,1 \cdot 10^{-12}$	300 a	
Dibenzyl/Tetracen	1000	1,8	$1,8 \cdot 10^{-12}$	31 a	1963 SCHMILLEN (jetzige Messung)

Tab. 2.

Vergleichen wir die jetzigen an Einkristallen durchgeführten Messungen mit den entsprechenden Untersuchungen an polykristallinen Pulvern, so herrscht qualitativ eine weitgehende Übereinstimmung. Jedoch sind die Konzentrationen des Perylen im 2,3-Dimethylnaphthalin nach dem vorliegenden Befund auch in den polykristallinen Pulvern viel niedriger anzunehmen als früher angegeben war. Das frühere Ergebnis, daß beim polykristallinen Pulver die Abklingzeit der Grundgitter-

fluoreszenz mit zunehmender Konzentration des Perylen fast nicht abnimmt, beruhte auf einer Fehlbeurteilung der Perylenkonzentration.

Die Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Universität Gießen durchgeführt. Wir danken dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. W. HANLE, für sein förderndes Interesse, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Unterstützung.