

Magnetisierbarkeit der Chloratome wirkt in der gleichen Richtung wie der Ringstrom.

Abschließend wollen wir das Verfahren noch einmal kritisch betrachten. Die Bestimmung von  $\Delta\sigma$  setzt erstens keine Änderung der Abschirmungs- konstanten bei der Phasenumwandlung voraus und zweitens, die Abschirmungskonstanten zeigen keine Temperaturabhängigkeit. Eine Untersuchung auf eine Temperaturabhängigkeit ist bisher noch nicht durchgeführt worden. Es wird auch zweckmäßig sein, Messungen in anderen nematischen Lösungen

durchzuführen, um die Ergebnisse zu prüfen. Für die angegebenen  $\Delta\sigma$ -Werte ist also eventuell noch eine über den experimentellen Fehler hinausgehende Korrektur notwendig.

Herrn Prof. Dr. R. MECKE, dem Direktor des Instituts für Elektrowerkstoffe, danken wir für die stete Förderung unserer Arbeiten. Herrn Prof. Dr. W. MAIER sind wir für wertvolle Hinweise und für die Überlassung von Substanzen sehr verpflichtet. Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie verdanken wir die finanziellen Mittel.

## Die Konzentrationsabhängigkeit der Energie-Übertragung in Anthracen-Tetracen-Mischkristallen

Von K. W. BENZ und H. C. WOLF

2. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforsch. 19 a, 177–181 [1964]; eingegangen am 2. Oktober 1963)

The relative quantum yields of the host and guest fluorescence in anthracene-tetracene mixed crystals have been measured for tetracene concentrations  $c_T$  between  $10^{-6}$  and  $10^{-1}$  mol/mol and temperatures below and above the temperature region, where the energy transfer is partially quenched by shallow traps ( $35^{\circ}\text{K}$ ). The concentration dependence of the quantum ratio is measured as  $QT/QA = k \cdot c_T^p$ , where the exponent  $p$  is nearly 1 and  $k$  is measured as  $6 \cdot 10^4$  and explained as the ratio  $\tau_W/\tau_H$  ( $\tau_W$  is the decay time of the host fluorescence and  $\tau_H$  the hopping time). The fraction of transfer which is quenched at lowest temperatures is independent of the tetracene concentration. The results are compared with the exciton diffusion mechanism for energy transfer (hopping model).

Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der sensibilisierten Fluoreszenz von Gastmolekülen in organischen Molekülkristallen sind ein Mittel zur experimentellen Aufklärung des Mechanismus der Energieleitung. Das klassische System für solche Messungen sind Anthracen-Tetracen-Mischkristalle.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Energieübertragung in diesem System wurde schon mehrfach gemessen<sup>1–4</sup>. Inzwischen wurden jedoch die Verfahren zur Herstellung reinster Einkristalle verbessert, und wir wissen mehr über den Einfluß von Verunreinigungen auf die Fluoresenzspektren.

Messungen der Temperaturabhängigkeit von Tetracen- und Anthracen-Fluoreszenz brachten die folgenden Ergebnisse: Die Energieübertragung friert bei einer für Anthracen als Wirt charakteristischen Temperatur von  $35^{\circ}\text{K}$  teilweise ein<sup>4</sup>. Dieses Ein-

frieren ist die Folge einer Konkurrenz zwischen Energieübertragung von Anthracen auf den Gast Tetracen und auf flache Fallen X<sup>5</sup>. Die Fallentiefe beträgt ca.  $250 \text{ cm}^{-1}$  (l. c.<sup>4</sup>). Oberhalb ca.  $50^{\circ}\text{K}$  sind diese flachen Fallen nicht mehr wirksam. – In reinsten Kristallen ( $c_X < 10^{-6}$ ) ist die Energieübertragung von Anthracen auf Tetracen unabhängig von der Temperatur<sup>5, 6</sup>.

Die chemische Natur dieser Fallen X ist noch nicht bekannt. Sie können durch extremes Zonenreinigen weitgehend entfernt werden. Ihr Fluoreszenzspektrum unterscheidet sich von dem des Anthracen-Kristalls im wesentlichen nur durch eine Rotverschiebung um  $250 \text{ cm}^{-1}$ . Vermutlich handelt es sich dabei um Anthracen-Moleküle in der Nachbarschaft von Verunreinigungen<sup>5</sup>, vielleicht um Komplexe mit Sauerstoff<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> E. J. BOWEN, E. MIKIEWICZ u. F. W. SMITH, Proc. Phys. Soc., Lond. A **62**, 26 [1949].

<sup>2</sup> H. C. WOLF, Z. Phys. **139**, 318 [1954].

<sup>3</sup> D. C. NORTHRUP u. O. SIMPSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **234**, 136 [1956].

<sup>4</sup> P. AVAKIAN u. H. C. WOLF, Z. Phys. **165**, 439 [1961].

<sup>5</sup> H. C. WOLF, Organic Crystal Symposium, Ottawa 1962.

<sup>6</sup> L. E. LYONS, Organic Crystal Symposium, Ottawa 1962.

<sup>7</sup> V. L. ZIMA u. A. N. FAIDYSH, Opt. and Spectrosc. **14**, 198 [1963].



## 1. Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist eine möglichst genaue Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Energieübertragung im Zweistoffsysteem Anthracen/Tetracen und im Dreistoffsysteem Anthracen + X/Tetracen. Die Ergebnisse sollen mit dem Hüpfmodell<sup>8</sup> verglichen werden. Die Arbeit schließt unmittelbar an frühere Arbeiten aus unserem Institut an. Auf diese Arbeiten sei auch wegen weiterer Literaturangaben verwiesen<sup>4, 5, 8</sup>.

## 2. Kristalle

Die Reinigung des Ausgangsmaterials und die Züchtung der Einkristalle geschah in der gleichen Weise wie früher beschrieben<sup>4</sup>, d. h. durch Umkristallisieren, Chromatographieren und Zonenreinigung. Dabei beschränkten wir uns auf den Durchgang von 5 Zonen mit einem Verhältnis von 1 : 10 zwischen Zonen- und Materialhöhe. Die Kristalle enthalten deshalb die Zentren X noch in merklicher Konzentration. Eine weitere Reduzierung des X-Gehaltes gelingt nur mit wesentlich mehr Zonendurchgängen.

Die Tetracen-Konzentration wurde aus dem Absorptionsspektrum der Einkristalle oder aus dem Absorptionsspektrum einer Lösung der Mischkristalle in Benzol bestimmt. Untere Grenze für die Meßbarkeit war eine Gastkonzentration von ca.  $1 \cdot 10^{-6}$  Mol/Mol. Die Löslichkeitsgrenze für Tetracen in Anthracen ergab

sich für Einkristalle zu ca.  $5 \cdot 10^{-5}$ , für abgeschreckte Schmelze zu  $10^{-3}$ . Die Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zeigte sich am deutlichsten in der Struktur des Fluoreszenzspektrums (vgl. Abb. 2). Die Tetracen-Fluoreszenz ist dann eine Überlagerung von Lösungs- und Kristallspektrum.

## 3. Meßmethodik

Mit der an anderer Stelle<sup>9</sup> beschriebenen Methode wurden die Quantenströme der Komponenten des Gesamtspektrums gemessen, also von Anthracen ( $Q_A$ ) oder Anthracen + X ( $Q_{A+X}$ ) und Tetracen ( $Q_T$ ). Daraus erhält man dann als Maß für die Energieübertragung die Quantenverhältnisse  $Q_T/Q_{A+X}$ . Die Spektren von Anthracen und von X überlappen sich so stark, daß sie nicht voneinander getrennt werden können. Es wird also immer  $Q_{A+X}$  gemessen. Bei  $4,2^\circ\text{K}$  handelt es sich dabei weitaus überwiegend um X-Emission, bei  $80^\circ\text{K}$  nur um A-Emission.

## 4. Meßergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit der Anthracen- und Tetracen-Fluoreszenz zeigt Abb. 1. Sie entspricht völlig dem bereits früher<sup>4</sup> gemessenen Verlauf. Alle weiteren Messungen fanden deshalb nur noch bei den beiden Temperaturen  $4,2$  und  $60$  bis  $80^\circ\text{K}$  statt, also ober- und unterhalb von  $35^\circ\text{K}$ .

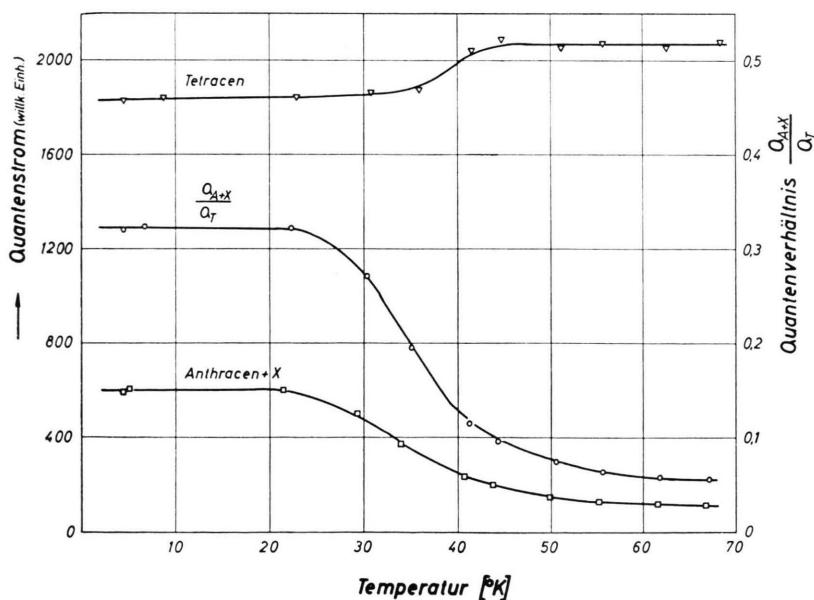


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Anthracen- und Tetracen-Quantenströme und des Quantenverhältnisses  $Q_T/Q_{A+X}$  eines Anthracen-Kristalls mit  $4,6 \cdot 10^{-5}$  Teilen Tetracen.

<sup>8</sup> A. PRÖPSTL u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **18 a**, 822 [1963].

<sup>9</sup> K. W. BENZ u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **19 a**, 181 [1964].

Die Quantenausbeute der Fluoreszenz konnte in unserer Anordnung nicht absolut gemessen werden. Es wurde jedoch der Gesamt-Quantenstrom bei möglichst konstanter Anregung gemessen. Es ergab sich unabhängig von der Tetracen-Konzentration eine geringe Temperaturabhängigkeit, und zwar eine Abnahme um 5 bis 10% zwischen 4,2 und 80 °K. Für die Konzentrationsabhängigkeit des Gesamt-Quantenstromes ist die Meßgenauigkeit weniger gut, weil hierzu verschiedene Kristalle miteinander zu vergleichen sind. Eine systematische Abhängigkeit des Gesamt-Quantenstromes von der Tetracen-Konzentration ist jedoch mit Sicherheit nicht vorhanden. — Die Quantenausbeute der Anthracen-Fluoreszenz bei 90 °K wurde zu ca. 0,9 gemessen<sup>1</sup>. Wir machen deshalb sicher keinen entscheidenden Fehler bei der folgenden Diskussion, wenn wir strahlungslose Prozesse vernachlässigen.

Alle hier mitgeteilten Messungen beziehen sich auf 5-mal zonengereinigtes Anthracen. Nach 50-maligem Zonenreinigen ist der X-Gehalt wesentlich kleiner, und die Gesamt-Quantenausbeute in solchen Anthracen-Kristallen ist bei 4,2 °K erheblich kleiner als bei 80 °K.

Für die gemessenen *Fluoreszenzspektren* gibt Abb. 2 einige Beispiele. Die Tetracen-Emission erscheint zwischen 20 400 und 16 800 cm<sup>-1</sup>. Die spektrale Lage der Tetracen-Banden ist von der Temperatur unabhängig. — Die Anthracen-Emission liegt bei 80 °K zwischen ca. 25 100 und 20 800 cm<sup>-1</sup>. Das Spektrum ist mit dem früher mitgeteilten<sup>10</sup> identisch. Bei 4,2 °K ist das im Anthracen-Bereich beobachtete Spektrum eine Überlagerung der sehr schwachen Anthracen-Emission und der starken, gegenüber Anthracen um 250 cm<sup>-1</sup> nach Rot verschobenen Emission der Zentren X. Abb. 3 zeigt schematisch das Termschema für die verschiedenen Emissionen.

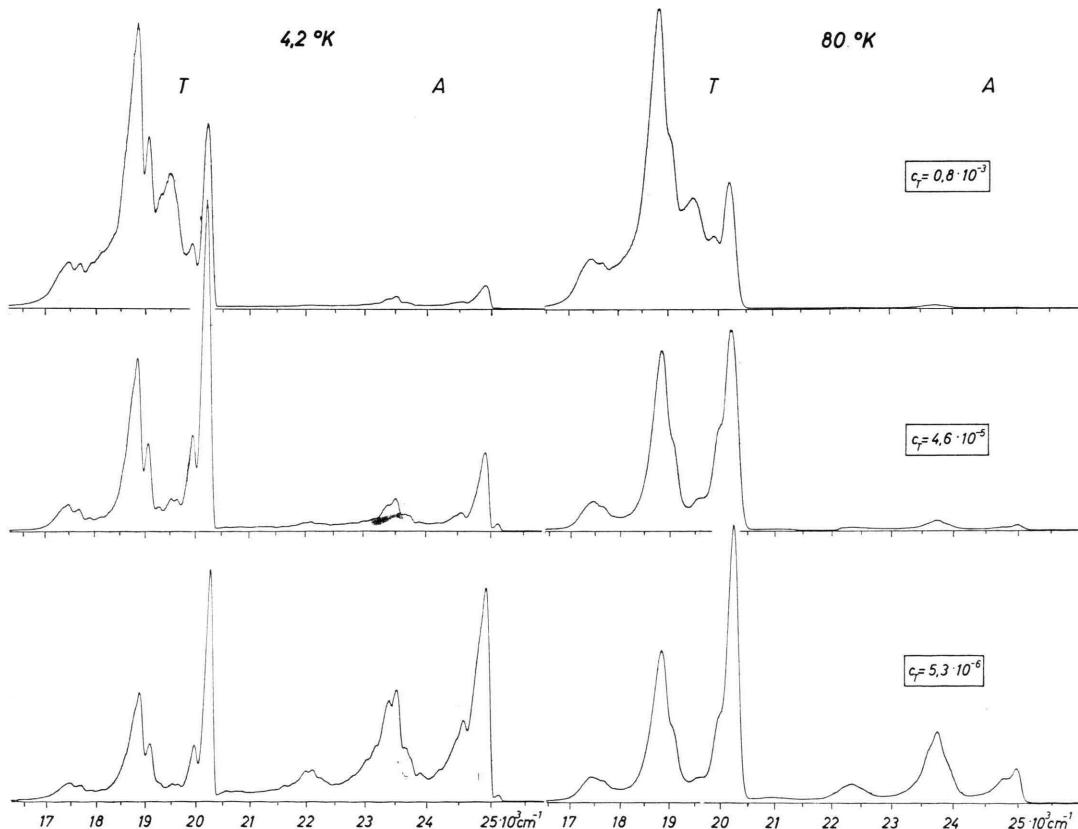


Abb. 2. Fluoreszenzspektrum von Anthracen-Tetracen-Mischkristallen bei zwei verschiedenen Temperaturen. Aufgetragen ist der Photostrom des Spektralphotometers. Die Intensitäten verschiedener Kristalle sind nicht unmittelbar vergleichbar.

<sup>10</sup> H. C. WOLF, Z. Naturforschg. 13 a, 414 [1958].

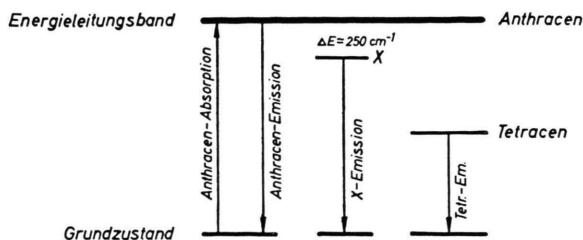


Abb. 3. Termschema für die Emission eines Anthracen-Kristalls mit flachen Fallen X und Tetracen-Gastmolekülen.

In Abb. 4 sind die Meßwerte für die *Quantenverhältnisse* bei 60 und bei 4,2 °K aufgetragen. Zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit sind nur die Konzentrationen zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-6}$  geeignet, weil kleinere Konzentrationen nicht mehr unabhängig von der Fluoreszenz gemessen werden können.

Für das System Anthracen-Tetracen bei 60 °K wird die *Konzentrationsabhängigkeit* in erster Näherung durch die in Abb. 4 eingezeichnete Gerade beschrieben. (Ein Argument dafür, daß in Abb. 4 eine lineare Extrapolation sinnvoll ist, geben ähnliche Messungen an Phenanthren-Anthracen-Mischkristallen<sup>9</sup>. Dort ist eine Konzentrationsbestimmung über einen größeren Bereich möglich.)

Nach Abb. 4 findet man für das Quantenverhältnis

$$(Q_T/Q_{A+X})_{60 \text{ } ^\circ\text{K}} = k c_T^p \quad (1)$$

mit  $k = (6 \pm 3) \cdot 10^4$ ,  $p = 0,8 \pm 0,2$ ,  $c_T$  = Tetracen-Konzentration, Mol/Mol.

Die Meßkurve bei 4,2 °K verläuft annähernd parallel zu der bei 60 °K. Man findet also ein konstantes *Einfrierverhältnis*

$$\frac{(Q_T/Q_{A+X})_{60 \text{ } ^\circ\text{K}}}{(Q_T/Q_{A+X})_{4,2 \text{ } ^\circ\text{K}}} = 4 \pm 1. \quad (2)$$

## 5. Diskussion

Wir vergleichen die Ergebnisse mit dem Hüpfmodell für die Excitonendiffusion, das sich im Falle des Naphthalins als Wirkstoff recht gut bewährt hat<sup>8</sup>.

### a) Konzentrationsabhängigkeit

Bei 60 °K spielt die X-Emission keine Rolle. Für die in Gl. (1) gemessene Beziehung liefert das Hüpfmodell den Ausdruck

$$Q_T/Q_A = k \cdot c_T \quad (3)$$

mit  $k = \tau_W/t_H$ ,  $\tau_W$  = Abklingdauer der Wirkfluoreszenz,  $t_H$  = Hüpfzeit, d. h. Zeit für die Übertragung

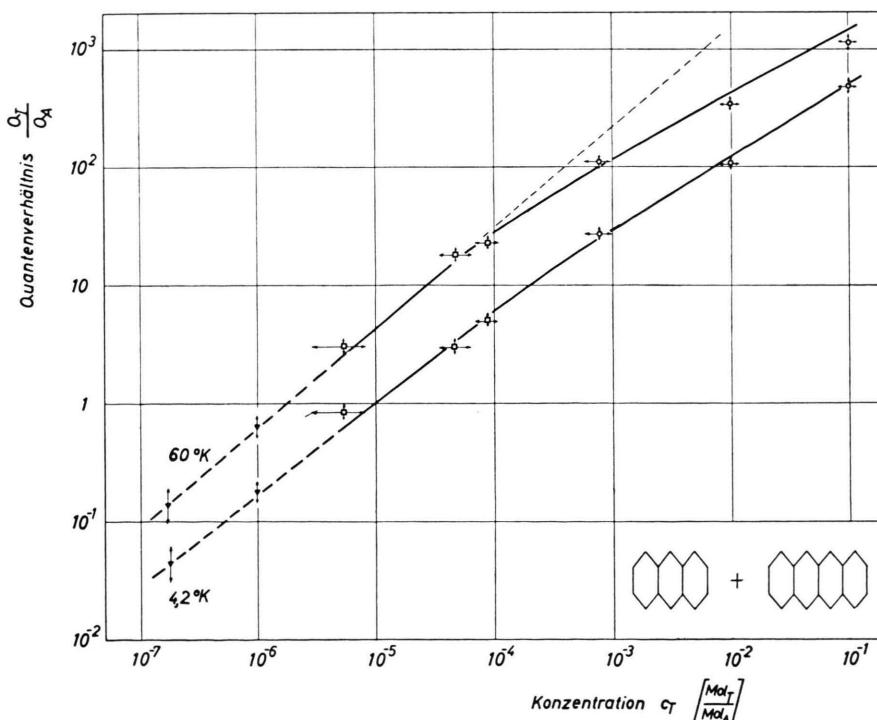


Abb. 4. Fluoreszenz-Quantenverhältnisse  $Q_T/Q_{A+X}$  in Abhängigkeit von der Tetracen-Konzentration. □: Mischkristalle, bei denen die Konzentration aus der Absorption bestimmt werden konnte. ▼: Mischkristalle, bei denen eine unabhängige Konzentrationsbestimmung nicht möglich war. Die Meßwerte sind auf die Extrapolationsgerade für 60 °K gelegt. ○: Mischkristalle mit mikrokristallinen Ausscheidungen; die gemessenen Konzentrationen geben den Gesamtgehalt an Tetracen an. Bei den 3 höchsten Konzentrationen wurden die Messungen an abgeschreckter Schmelze vorgenommen, die anderen Werte stammen von Einkristallen.

der Anregungsenergie von einem Wirtmolekül auf seinen Nachbarn.

Die Größe  $k$  kann man in folgender Weise berechnen: Der derzeit beste Meßwert für  $\tau_{W(\text{Anthracen})}$  ist  $2 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$ <sup>11</sup>. Die Hüpfzeit  $t_H$  kann man aus der DAVYDOV-Aufspaltung abschätzen. Es gilt  $t_H \cong h/\Delta E$  ( $h = \text{PLANCKSche Konstante}$ ,  $\Delta E = \text{DAVYDOV-Aufspaltung}$ ). Mit dem Meßwert  $\Delta E \cong 200 \text{ cm}^{-1}$  (l. c.<sup>9</sup>) ergibt sich  $t_H \cong 1,7 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$ . Man findet also in guter Übereinstimmung mit dem Meßwert in Gl. (1)  $k \cong 10^5$ .

### b) Temperaturabhängigkeit

Das in Gl. (2) definierte Einfrierverhältnis ergibt sich im Hüpfmodell zu  $(1 + c_X \tau_W)/t_H$ , unabhängig von  $c_T$ . Die gemessene Konstanz des Einfrierverhältnisses über 5 Zehnerpotenzen der Tetracen-Konzentration kann als eine gute Bestätigung angesehen

werden. Darüber hinaus liefert das Hüpfmodell einen Wert für die Konzentration der Zentren X. Hier ergibt sich  $c_X = 4 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/Mol}$ .

Diejenigen Meßwerte, die sich mit Aussagen des Hüpfmodells vergleichen lassen, sind in Tab. 1 nochmals zusammengestellt. Die Übereinstimmung erscheint befriedigend.

| Meßgröße           | Hüpfmodell           | Meßwert                          |
|--------------------|----------------------|----------------------------------|
| $Q_T/Q_A$          | $k \cdot c_T$        | $k \cdot c_T^p, p = 0,8 \pm 0,2$ |
| $k = \tau_W/t_H$   | ca. $10^5$           | $(6 \pm 3) \cdot 10^4$           |
| Einfrierverhältnis | unabhängig von $c_T$ | unabhängig von $c_T$             |
| $c_X$              | $4 \cdot 10^{-5}$    | unbekannt                        |

Tab. 1. Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit dem Hüpfmodell. Erläuterungen im Text.

Herrn Prof. H. PICK sind wir für sein förderndes Interesse sehr dankbar. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

## Fluoreszenz und Energieübertragung in Phenanthren-Kristallen

Von K. W. BENZ und H. C. WOLF

2. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforschg. 19 a, 181–190 [1964]; eingegangen am 2. Oktober 1963)

The results of fluorescence studies on phenanthrene single crystals and on mixed crystals of phenanthrene with anthracene or tetracene as guest are the following: Even after extreme zone refining phenanthrene crystals contain impurities which have a strong influence on the fluorescence spectra. The intrinsic fluorescence spectrum of phenanthrene is analyzed with the O.O-band at  $28\,590 \text{ cm}^{-1}$ . The quantum yield is of the order 0.1 and temperature dependent. The quantum ratios for the guest and host emission in the mixed crystals can be explained only partially by an exciton diffusion mechanism. There is a partial quenching of energy transfer around  $60^\circ\text{K}$ . The low quantum efficiency and its dependence on temperature and concentration prevent a complete analysis of the energy transfer measurements.

### 1. Ziel der Arbeit

Im folgenden wird über Messungen des Fluoreszenzspektrums von Phenanthren-Kristallen und über sensibilisierte Fluoreszenz in Mischkristallen mit Phenanthren als Wirt berichtet. Die vorliegende Arbeit knüpft unmittelbar an einige frühere Arbeiten an<sup>1–4</sup>, deren Ziel es ist, experimentelle Beiträge zur Aufklärung des Mechanismus der Energieleitung in Molekülkristallen zu liefern. Auf diese früheren Arbeiten sei auch wegen weiterer Literatur verwiesen.

Die vorliegende Arbeit hatte drei konkrete Ziele:

1. Am Mischsystem Phenanthren-Anthracen sollte die *Konzentrationsabhängigkeit der Energieübertragung* über einen größeren Konzentrationsbereich hinweg gemessen werden, als das mit dem System Anthracen-Tetracen<sup>4</sup> möglich war. In der Literatur findet sich die Angabe, das System Phenanthren-Anthracen bilde eine lückenlose Mischkristall-Reihe<sup>5</sup>. Dies konnte zwar nicht bestätigt werden, jedoch liegt die Gast-Konzentration, von der an mikrokristalline Ausscheidungen erfolgen, mit ca.  $10^{-2} \text{ Mol Anthra-$

<sup>1</sup> P. AVAKIAN u. H. C. WOLF, Z. Phys. 165, 439 [1961].

<sup>2</sup> A. PRÖPSTL u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. 18 a, 724 [1963].

<sup>3</sup> A. PRÖPSTL u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. 18 a, 822 [1963].

<sup>4</sup> K. W. BENZ u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. 19 a, 177 [1964].

<sup>5</sup> J. W. SIDMAN, J. Amer. Chem. Soc. 79, 305 [1957].