

der Anregungsenergie von einem Wirtmolekül auf seinen Nachbarn.

Die Größe  $k$  kann man in folgender Weise berechnen: Der derzeit beste Meßwert für  $\tau_{\text{W}}(\text{Anthracen})$  ist  $2 \cdot 10^{-8}$  sec<sup>11</sup>. Die Hüpfzeit  $t_{\text{H}}$  kann man aus der DAVYDOV-Aufspaltung abschätzen. Es gilt  $t_{\text{H}} \cong h/\Delta E$  ( $h$  = PLANCKSche Konstante,  $\Delta E$  = DAVYDOV-Aufspaltung). Mit dem Meßwert  $\Delta E \cong 200$  cm<sup>-1</sup> (l. c.<sup>9</sup>) ergibt sich  $t_{\text{H}} \cong 1,7 \cdot 10^{-13}$  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  $(1 + c_{\text{X}} \tau_{\text{W}})/t_{\text{H}}$ , unabhängig von  $c_{\text{T}}$ . 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  $c_{\text{X}} = 4 \cdot 10^{-5}$  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
$Q_{\text{T}}/Q_{\text{A}}$	$k \cdot c_{\text{T}}$	$k \cdot c_{\text{T}}^p, p = 0,8 \pm 0,2$
$k = \tau_{\text{W}}/t_{\text{H}}$	ca. $10^5$	$(6 \pm 3) \cdot 10^4$
Einfrier- verhältnis	unabhängig von $c_{\text{T}}$	unabhängig von $c_{\text{T}}$
$c_{\text{X}}$	$4 \cdot 10^{-5}$	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.

<sup>11</sup> J. B. BIRKS, Proc. Phys. Soc. **79**, 494 [1961].

## 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 cm<sup>-1</sup>. 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 °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 Molekulkristallen 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.  $10^{-2}$  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].



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 digitalized 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.

cen/Mol Phenanthren wesentlich höher als im System Anthracen-Tetracen.

2. An den beiden Mischsystemen Phenanthren-Anthracen und Phenanthren-Tetracen sollte untersucht werden, ob verschiedene Gast-Moleküle im gleichen Wirkkristall verschieden große *Einfangquerschnitte* besitzen.

3. Das *Fluoreszenzspektrum* des reinen Phenanthren-Kristalls sollte analysiert werden, in Ergänzung einer früheren Arbeit<sup>6</sup>.

Diese drei Ziele konnten nur teilweise erreicht werden. Bei allen theoretischen Überlegungen zum Mechanismus der Energieleitung rechnet man zunächst mit *binären Systemen*, und mit einer *Quantenausbeute 1*, d. h. man vernachlässigt strahlungslose Prozesse. Es zeigt sich, daß keine dieser beiden Voraussetzungen beim Phenanthren erfüllt ist. Auch das reinste von uns verwendete Phenanthren enthält noch Verunreinigungen, die sein Fluoreszenzverhalten entscheidend beeinflussen, und die Quantenausbeute des reinen Phenanthren ergab sich zu 0,1 bis 0,2.

Die im folgenden mitgeteilten Meßergebnisse sind deshalb ein weiteres Beispiel dafür, wie kritisch die Frage der Reinheit in diesen Kristallen ist, und wie vorsichtig man beim Vergleich von Experiment und Theorie zu sein hat.

## 2. Kristalle

Das im Handel erhältliche Phenanthren (Merck oder Gesellschaft für Teerverwertung) enthält ca. 1% Anthracen. Zunächst wurde der Anthracen-Gehalt mit der von CLAR<sup>7</sup> beschriebenen Methode auf ca.  $10^{-6}$  ( $10^{-4}\%$ ) reduziert. Anschließend wurde das Material über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Petroläther chromatographiert und dann in Glasrohren unter Vakuum wie beschrieben<sup>1</sup> zonen gereinigt. Das Zonenreinigen bewirkt besonders eine Reduktion der Konzentration einer unbekannten Verunreinigung, die bei Tieftemperatur als Falle für die Anregungsenergie wirkt. Sie soll im folgenden als X bezeichnet werden — ähnlich wie im Falle des Naphthalins<sup>2, 3</sup> und des Anthracens<sup>4</sup>.

Eine vollständige Entfernung der Verunreinigung X gelang nicht. Selbst nach 100 Zonendurchgängen mit einem Verhältnis von 1 : 50 zwischen Zonen- und Materiallänge ist ein wesentlicher Teil der Emission bei Tieftemperatur X-Emission. — Es zeigte sich, daß beim Zonenreinigen das noch verbliebene Anthracen in umgekehrter Richtung wandert wie das X, d. h. der Verteilungskoeffizient für Anthracen ist kleiner als 1. Die Kristalle mit dem geringsten X-Gehalt (100-mal zonen-

gereinigt) haben deshalb einen etwas höheren Anthracen-Gehalt als die nur 10- oder 50-mal zongereinigten Phenanthren-Proben.

Die Kristalle wurden wie üblich im Glasrohr unter Vakuum aus der Schmelze gezüchtet.

Zur Herstellung der Mischkristalle wurde einheitlichem Ausgangsmaterial (10- oder 100-mal zongereinigtes Phenanthren) verschiedene Anthracen- oder Tetracen-Konzentrationen zugesetzt und von dieser Mischung wurden dann wieder Einkristalle gezüchtet. Als Löslichkeitsgrenzen ergaben sich: für Anthracen in Phenanthren ca.  $10^{-2}$  Mol/Mol, für Tetracen in Phenanthren ca.  $5 \cdot 10^{-5}$  für Einkristalle und ca.  $3 \cdot 10^{-4}$  für polykristalline abgeschreckte Schmelze. Bei höheren Konzentrationen wird ein Teil des zugesetzten Anthracen bzw. Tetracen mikrokristallin ausgeschieden. Man erkennt dies eindeutig an der Struktur des Fluoreszenzspektrums.

Die Gast-Konzentration wurde durch Absorptionsmessung an den Einkristallen oder durch Absorptionsmessungen an Lösungen der Kristalle in Benzol bestimmt. Untere Grenze für die Meßbarkeit der Konzentration war  $3 \cdot 10^{-6}$  für Anthracen in Phenanthren und  $1 \cdot 10^{-6}$  für Tetracen in Phenanthren.

## 3. Meßmethodik

Die Kristalle konnten in einem Kühltopf bis auf  $4,2^\circ\text{K}$  abgekühlt werden. Die Anregung der Fluoreszenz geschah wie üblich von vorne mit dem Bereich um  $313\text{ m}\mu$  aus der Hg-Lampe HBO 200. Die Fluoreszenzspektren wurden mit dem Zeiss-Spektralphotometer M 4/PMQ II gemessen, das durch Anschluß eines Kompensationslinienschreibers an das Anzeigegerät und eines Synchrotrons an den Wellenlängentreiber des Monochromators zu einem registrierenden Gerät umgebaut worden war.

Man erhält damit unmittelbar die *Intensitätsspektren* der Fluoreszenz. Diese enthalten noch die spektrale Abhängigkeit der Dispersion des Monochromators und der Photomultiplier-Empfindlichkeit. Die Intensitätsspektren wurden in *Quantenspektren* umgerechnet. Die dafür benötigten Umrechnungsfaktoren wurden bestimmt, indem die gesamte Fluoreszenz-Meßanlage mit Hilfe einer Wolfram-Bandlampe bekannter Farbtemperatur geeicht wurde.

Die Integration der Quantenspektren ergibt den gesamten Fluoreszenz-Quantenstrom (in willkürlichen Einheiten). Dieser kann aufgeteilt werden in die Quantenströme der Komponenten des Gesamtspektrums, also von Phenanthren ( $Q_P$  bzw.  $Q_{P+X}$ ), Tetracen ( $Q_T$ ), Anthracen ( $Q_A$ ) usw. Daraus kann man dann als Maß für die Energieübertragung die *Quantenverhältnisse*, z. B.  $Q_A/Q_{P+X}$ , bestimmen.

Die Quantenverhältnisse erhält man mit dieser Methode exakt. Ein Vergleich der *Absolutwerte* der emittierten Quantenströme verschiedener Kristalle ist nur

<sup>6</sup> H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **13 a**, 420 [1958].

<sup>7</sup> E. CLAR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 852 [1932].

bedingt möglich, weil die dafür erforderliche Konstanz der Anregungsbedingungen nicht sehr genau erreichbar war.

Um einen ungefähren Wert für die absolute *Quantenausbeute* eines Kristalls zu erhalten, wurde der Gesamtquantenstrom der Emission dieses Kristalls unter möglichst guter Konstanz der Anregungsbedingungen mit demjenigen eines Anthracen-Kristalls (5-mal zonen gereinigt, vgl. <sup>4</sup>) verglichen. Die Quantenausbeute von Anthracen bei Tieftemperatur beträgt ca. 0,9 <sup>8</sup>.

#### 4. Das Fluoreszenzspektrum von „reinsten“ Phenanthren-Kristallen

##### a) Zerlegung des Spektrums in Serien

Abb. 1 zeigt das Fluoreszenzspektrum von 10- und von 100-mal zonengereinigtem Phenanthren bei zwei verschiedenen Temperaturen. Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit dieses Spektrums, seiner Änderung mit zunehmender Reinigung der Kristalle und ein Vergleich mit dem Absorptionsspek-

trum <sup>6, 9, 10</sup> zeigen, daß man das Gesamtspektrum in (mindestens) 3 Komponenten zu zerlegen hat:

1. Die *Phenanthren-Emission* (z. B. Banden 11, 12, 17, 18, 32, 33 in Abb. 1). Diese Banden werden mit abnehmender Temperatur relativ zu den anderen Banden schwächer.

2. Die *X-Emission* (z. B. Banden 5, 6, 23, 26, 38 in Abb. 1). Hierbei handelt es sich um Emission aus flachen Fallen. Die Intensität nimmt mit abnehmender Temperatur relativ zu den anderen Banden zu. Die Fallen gehören zu noch nicht näher identifizierten Verunreinigungen. Ihre Emission wird mit zunehmender Zahl von Durchgängen beim Zonenreinigen schwächer. In Abb. 1 ist die X-Emission in dem Teilbild, das zu 100-mal zonengereinigtem Phenanthren bei 80 °K gehört, fast verschwunden.

3. *Anthracen-Emission*. Das Anthracen konnte nicht vollständig entfernt werden. Die kleinste erreichbare Konzentration betrug ca.  $10^{-6}$ .

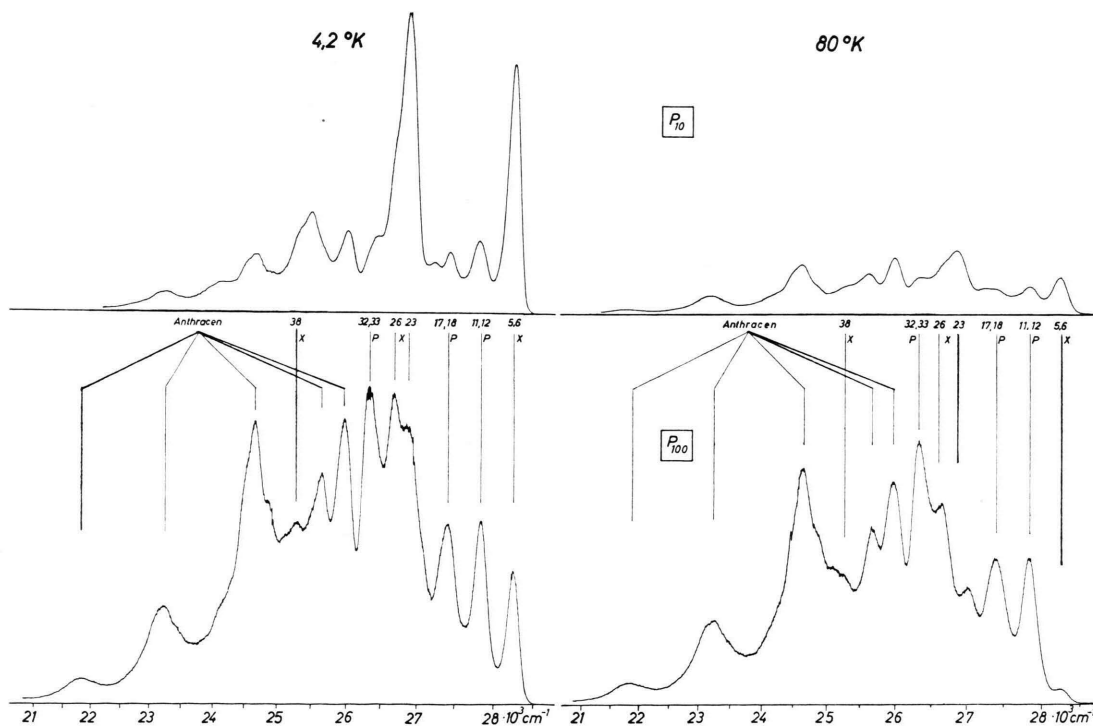


Abb. 1. Fluoreszenzspektrum von 10- und von 100-mal zonengereinigtem Phenanthren ( $P_{10}$  und  $P_{100}$ ) bei 4,2 und 80 °K, Einkristalle. Im unteren Teilbild sind einige starke Banden aus dem Phenanthren (P)-, X- und Anthracen-Spektrum bezeichnet (siehe dazu Tab. 1). Auf der Ordinate ist die Fluoreszenz-Intensität in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Diese Einheiten sind nur für die nebeneinanderstehenden Spektren gleich.

<sup>8</sup> E. J. BOWEN, E. MIKIEWICZ u. F. W. SMITH, Proc. Phys. Soc., Lond. A 62, 26 [1949].

<sup>9</sup> D. S. McCLURE, J. Chem. Phys. 25, 481 [1956].

<sup>10</sup> A. F. PRICHOTJKO u. A. FUGOL, Optika i Spekt. 5, 583 [1958].

In Abb. 2 ist die Aufteilung in die Teilspektren angedeutet. Man erkennt, daß sich die 3 Spektren mit ihren auch bei Tieftemperatur noch breiten Banden gegenseitig stark überlappen. Sie lassen sich deshalb schwer voneinander trennen. Insbesondere ist eine Trennung von Phenanthren- und X-Emission nicht möglich.

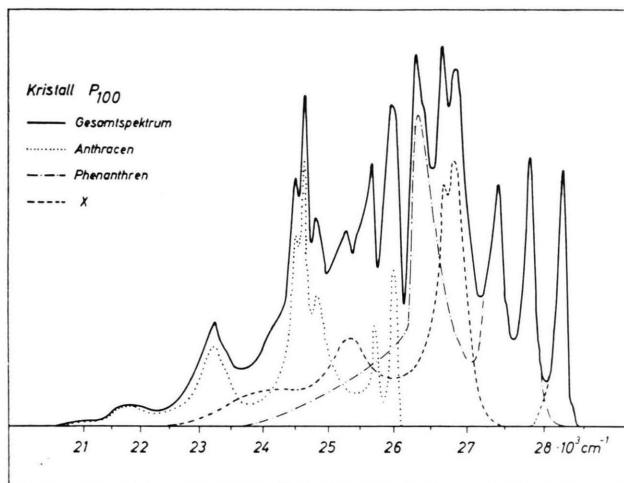


Abb. 2. Fluoreszenzspektrum von 100-mal zonengereinigtem Phenanthren, Einkristall bei 4,2 °K, mit Aufteilung in die Teilspektren von Phenanthren, X und Anthracen.

#### b) Spektren-Analyse bei 4,2 °K

Abb. 3 zeigt das Fluoreszenzspektrum eines 50-mal zonengereinigten Phenanthren-Kristalls bei 4,2 °K. Hierbei handelt es sich um eine photographische Aufnahme mit großer Auflösung. In Tab. 1

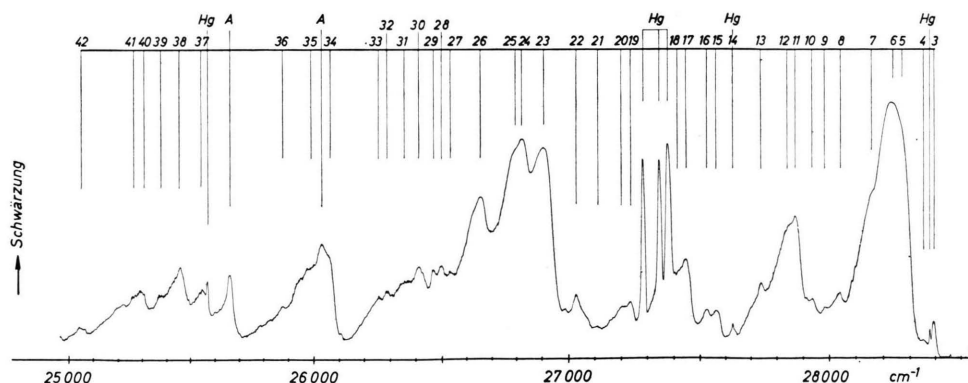


Abb. 3. Fluoreszenzspektrum eines 50-mal zonengereinigten Phenanthren-Einkristalls bei 4,2 °K. Registrierphotometerkurve einer photographischen Aufnahme. Die Ordinate mißt die Schwärzung. Die Zuordnung der Banden entspricht der Bezeichnung in Tab. 1. O.Op ist wegen zu geringer Intensität auf dieser Aufnahme nicht sichtbar.

sind die Meßwerte für die Banden zusammengestellt.

In Abb. 3 sind die Phenanthren-Banden (neben X) nur relativ schwach. Bei höherer Temperatur sind sie intensiver, aber auch breiter. Deshalb wurde zur Zuordnung das Spektrum bei 80 °K verwendet, zur Auswertung dagegen das Spektrum bei 4,2 °K. Einige Banden können sicher als Phenanthren-Banden identifiziert werden, einige wahrscheinlich. Eine komplette Schwingungsanalyse ist wegen der Überlagerung durch das X-Spektrum und wegen der relativ großen Bandenbreite noch nicht möglich.

Die Meßwerte stimmen im wesentlichen mit denen von McCURE<sup>9</sup> und PRICHOTJKO<sup>10</sup> überein. Da man jetzt jedoch zusätzlich die Temperaturabhängigkeit und den Einfluß der Verunreinigung X kennt, ist eine genauere Analyse möglich.

Das Phenanthren-Spektrum beginnt mit der 0.0-Bande bei 28 590 cm<sup>-1</sup> (diese Bande ist in Abb. 3 nicht sichtbar; sie wird durch Reabsorption stark geschwächt und erscheint deshalb nur bei sehr langer Belichtungszeit). Die Festlegung dieser Bande als 0.0-Übergang erscheint gesichert wegen der guten Übereinstimmung mit einer 0.0-Bande in Absorption<sup>6, 9, 10</sup>. Auf diese 0.0-Bande baut sich eine Serie von Schwingungsbanden auf, deren Frequenzwerte sich wegen der beschränkten Meßgenauigkeit nur ungefähr mit den RAMAN-Frequenzen<sup>11</sup> vergleichen lassen.

Weitere Fluoreszenzbanden, die mit Absorptionsbanden übereinstimmen, liegen bei 28 520, 28 385 und 28 275 cm<sup>-1</sup>. Dabei handelt es sich offensichtlich um 0.0-Übergänge, die zu Verunreinigungen ge-

<sup>11</sup> AUS LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Molekeln I, 1951.



Nr.	Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung		Abstand von O—O <sub>P</sub> $\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
		sicher	wahrscheinlich	
1	28590	O—O <sub>P</sub>		
2	28520		O—O <sub>I</sub>	
3	28385		O—O <sub>II</sub>	
4	28350		P	240
5	28275		O—O <sub>III</sub>	
6	28240			
7	28160	X	P	430
8	28040		P	550
9	27985		P	605
10	27940			
11	27880			710
12	27850			740
13	27745	P	P	845
14	27645		P	945
15	27570		X	
16	27530		X	
17	27450			1140
18	27410			1180
19	27245	P	P	1345
20	27215		P	
21	27105		P	1490
22	27030			1560
23	26910		X	
24	26833		X	
25	26800	P		1790
26	26670			
27	26552			
28	26515			
29	26483			
30	26423			
31	26370	P		
32	26305			2285
33	26270			2320
34	26075			
35	25985			
36	25890		P	2700
37	25565	X		
38	25475			
39	25395			
40	25310			
41	25285			
42	25070			
43	24895			
44	24808			

Tab. 1. Analyse des Phenanthren-Spektrums bei 4,2 °K.

hören. Welcher dieser Übergänge zu der Haupt-Verunreinigung X gehört, kann nicht festgestellt werden. — Eine Anzahl von Banden der Tab. 1 sind als X-Banden bezeichnet. Die Bandenabstände in diesem Verunreinigungsspektrum sind von denen im Phenanthren-Spektrum verschieden. Die chemische Natur der Verunreinigung X ist noch unbekannt. Es ist möglich, daß das X-Spektrum die Überlagerung der Emissionen mehrerer Verunreinigungen ist.

Außerdem erkennt man in Abb. 3 noch die Anthracen-Banden.

Das Ergebnis der Spektren-Analyse läßt sich in folgender Weise zusammenfassen: Es gelingt, das Phenanthren-Spektrum zu identifizieren. Seine 0.0-Bande stimmt genau mit der 0.0-Bande in Absorption überein. Der überwiegende Teil der Fluoreszenzintensität gehört jedoch zu Verunreinigungen.

### c) Temperaturabhängigkeit der Einzelspektren

Mit steigender Temperatur werden die Phenanthren-Banden relativ intensiver, die X-Banden schwächer. Die Absolutintensität nimmt in beiden Fällen ab. Abb. 4 zeigt den Temperaturverlauf zweier

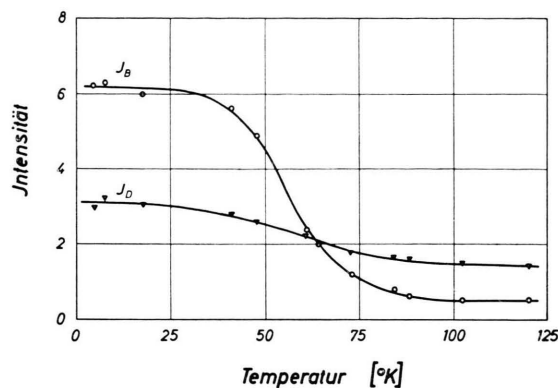
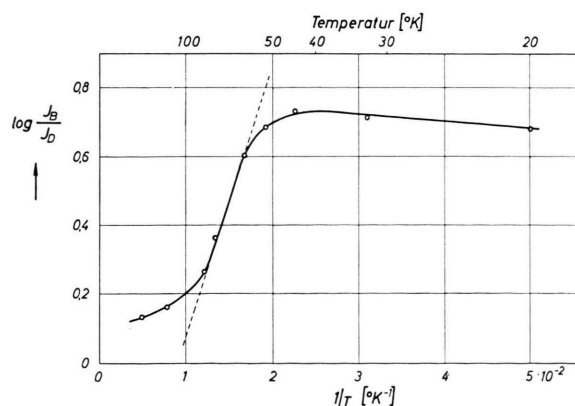


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Intensitäten der Banden B (aus dem X-Spektrum) und D (aus dem Phenanthren-Spektrum) in 50-mal zonengereinigtem Phenanthren.

Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses  $I_B/I_D$  der Banden B und D in 10-mal zonengereinigtem Phenanthren.

Banden, Abb. 5 das Intensitätsverhältnis. Aus Abb. 5 kann man eine „Aktivierungsenergie“ von

$$\Delta E = (110 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$$

für den Übergang vom X-Spektrum in das Phenanthren-Spektrum entnehmen. Dieser Wert läßt sich nicht unmittelbar mit einem der beobachteten Abstände zwischen 0.0-Banden identifizieren.

#### d) Temperaturabhängigkeit der Gesamtintensität

Die Gesamtintensität, d. h. die Gesamt-Quantenausbeute, nimmt mit steigender Temperatur und zunehmender Reinheit der Kristalle ab. Meßwerte für 3 verschiedene Reinheitsgrade sind in Tab. 2 zusammengestellt. Dabei wurde die Quantenausbeute näherungsweise absolut gemessen, indem die Gesamt-emission unter gleichen Einstrahlungs-Bedingungen mit derjenigen eines Anthracen-Kristalls verglichen wurde. Dessen Quantenausbeute wurde zu 1 angenommen.

	$Q_A$		$Q_{P+X}$		$\eta$	
	4,2° K	100° K	4,2° K	100° K	4,2° K	100° K
Anthracen	1000	1000	—	—	1	1
Phenanthren, 10 Zonen	70	70	760	140	0,74	0,21
Phenanthren, 50 Zonen	120	120	500	170	0,6	0,3
Phenanthren, 100 Zonen	50	50	230	90	0,3	0,13

Tab. 2. Quantenströme (in willkürlichen Einheiten) der Anthracen- und der Phenanthren+X-Emission,  $Q_A$  und  $Q_{P+X}$  sowie Gesamt-Quantenausbeute  $\eta$  von 3 verschieden stark zongereinigten Phenanthren-Kristallen. Zum Vergleich die Daten für einen Anthracen-Kristall.

Die beobachtete Quantenausbeute der Gesamt-emission erlaubt im Zusammenhang mit der Analyse der Bandenstruktur der Spektren in Abhängigkeit von Temperatur und Reinheitsgrad folgenden Schluß:

Die Quantenausbeute der Anthracen-Emission und der X-Emission in Phenanthren liegen nahe bei 1.

Die Quantenausbeute der Phenanthren-Emission ist dagegen klein und temperaturabhängig. Es gilt

$$\eta_{Ph, 4,2^\circ K} \approx 0,2 \quad \text{und} \quad \eta_{Ph, 100^\circ K} \approx 0,1.$$

Die Energieübertragung auf Anthracen und auf X steht in Konkurrenz zur strahlungslosen Desaktivierung.

In den Kristallen mit geringstem X-Gehalt (100 Zonen) wird die Gesamt-Quantenausbeute durch die Quantenausbeute der Phenanthren-Emission bestimmt und ist deshalb klein. Bei großem X-Gehalt

wird der Temperaturverlauf durch die Temperaturabhängigkeit der Energieübertragung von Phenanthren auf X bestimmt. Außerdem kann man die Quantenausbeute der Anthracen-Emission in Phenanthren nur verstehen, wenn man annimmt, daß auch eine Energieübertragung von den Fallen X auf die Anthracen-Moleküle möglich ist, d. h. es gibt eine Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Fallen im Kristall.

Diese Messungen sind entscheidend für die Diskussion aller folgenden Energie-Übertragungsprozesse in Phenanthren-Kristallen. Die Tatsache, daß bis zu 90% der Anregungsenergie strahlungslos vernichtet wird, ist dafür verantwortlich, daß eine Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit der Energieleitung in Phenanthren-Kristallen sehr viel weniger exakt möglich ist als in Anthracen- oder in Naphthalin-Kristallen.

### 5. Energieübertragung in Mischkristallen Phenanthren-Anthracen und Phenanthren-Tetracen

#### a) Temperaturabhängigkeit

Bei allen Konzentrationen ändert sich das Quantenverhältnis  $Q_A/Q_{P+X}$  im Bereich zwischen ca. 30 und ca. 80° K. Die Halbwertstemperatur für das teilweise Einfrieren der Energieübertragung ergab

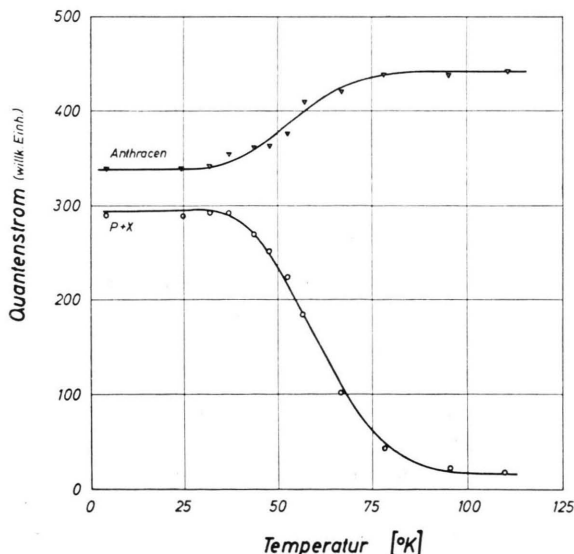


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Anthracen- und der Phenanthren+X-Fluoreszenz für einen Phenanthren/Anthracen-Mischkristall (10-mal zongereinigt,  $c_A = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ).

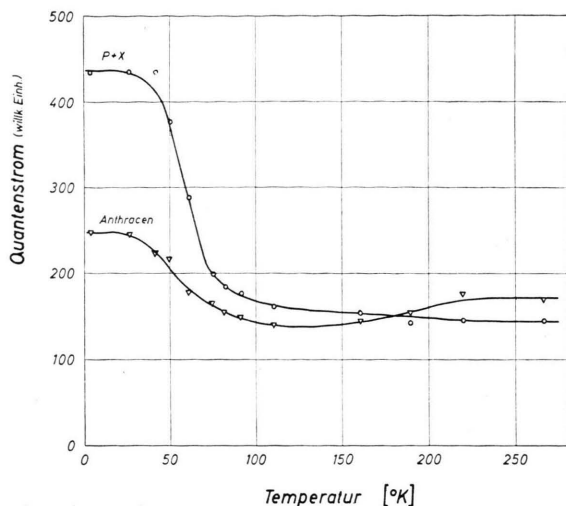


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Quantenströme von Anthracen und von Phenanthren+X in einem Mischkristall (100-mal zonengereinigt,  $c_A = 1 \cdot 10^{-4}$ ).

sich zu 60 °K. Abb. 6 gibt ein Meßbeispiel. Abb. 7 zeigt eine Meßkurve für einen 100-mal zonengereinigten Phenanthren-Kristall. Hier wird die Temperaturabhängigkeit der Energieübertragung Phenanthren-Anthracen überdeckt durch die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute der Phenanthren-Emission.

b) Konzentrationsabhängigkeit des Quantenverhältnisses  $Q_A/Q_{P+X}$

Die Quantenverhältnisse  $Q_A/Q_{P+X}$  wurden für die folgenden Mischsysteme untersucht:

1. Phenanthren, 10-mal zonengereinigt, mit Anthracen-Konzentrationen zwischen  $1 \cdot 10^{-1}$  und  $2 \cdot 10^{-6}$  (Mol/Mol).

2. Phenanthren, 100-mal zonengereinigt, mit Anthracen-Konzentrationen zwischen  $1 \cdot 10^{-2}$  und  $1 \cdot 10^{-5}$ .

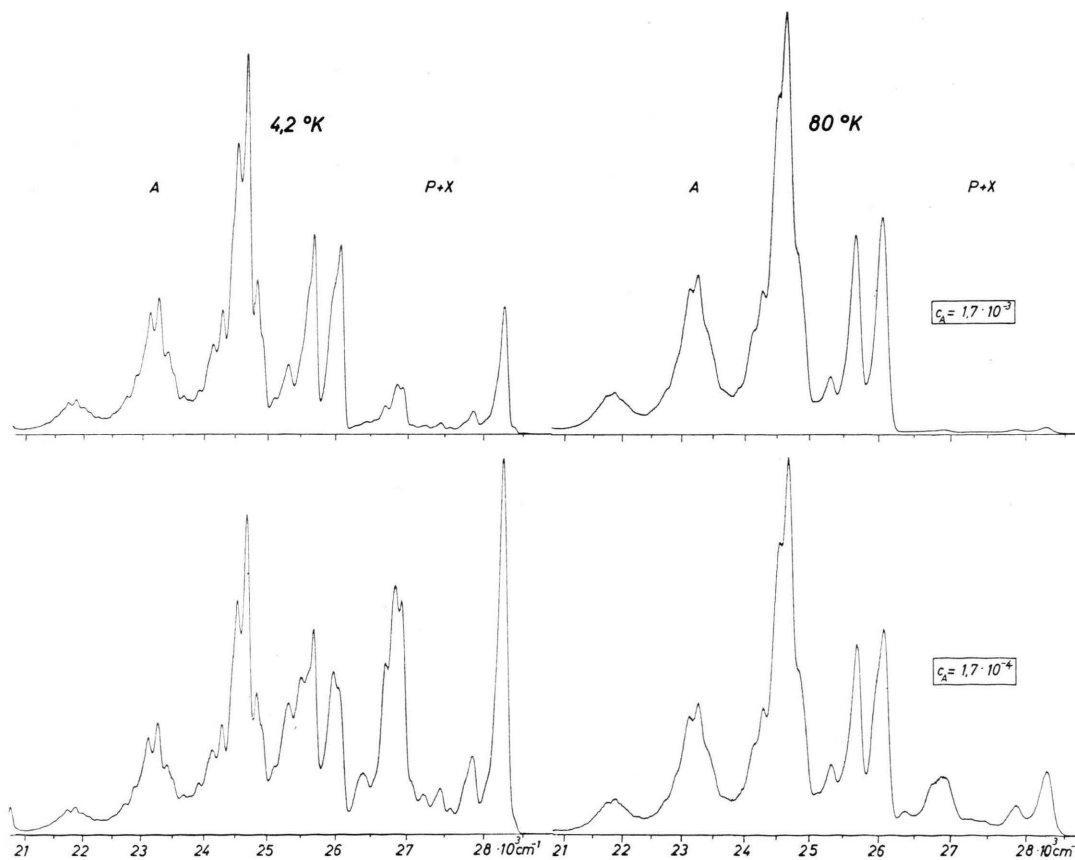


Abb. 8. Fluoreszenzspektrum von Phenanthren/Anthracen-Mischkristallen bei zwei verschiedenen Konzentrationen  $c_A$ . Aufgetragen ist die Fluoreszenzintensität in willkürlichen Einheiten. Die Einheiten sind nur bei den nebeneinanderstehenden Spektren gleich.

Ein Beispiel für die ausgewerteten Meßkurven zeigt Abb. 8. In Abb. 9 sind die gemessenen Quantenverhältnisse zusammengefaßt.

Für die oberste Kurve in Abb. 9 (10-mal zonengereinigt, Messung bei 100 °K) bleibt die Gesamtquantenausbeute über fast den ganzen Konzentrationsbereich nahe bei 1. Für diese Kurve gilt

$$Q_A/Q_{P+X} = k \cdot c_A^p \quad (1)$$

mit  $k = (3 \pm 2) \cdot 10^4$ ,  $p = 0,85 \pm 0,1$ .

Die anderen Meßkurven lassen sich nicht durch eine einfache Gleichung beschreiben. Sie sind in ihrem Verlauf wesentlich durch strahlungslose Prozesse (beim 100-mal zonengereinigten Material) bzw. durch Fallen-Emission (10-mal zonengereinigtes Material bei 4,2 °K) bestimmt. Eine theoretische Analyse dieser Kurven ist noch nicht möglich. Man kann aus dem vorliegenden Material nur die folgenden qualitativen Schlüsse ziehen:

1. Es gibt die Energieübertragung Phenanthren-Anthracen.

2. Die Verunreinigung X ist besonders bei tiefer Temperatur als Falle wirksam. X-Emission ist ein Konkurrenzprozeß zur strahlungslosen Desaktivierung der Phenanthren-Anregung. Es ist nicht sicher, ob es sich bei X um eine einheitliche Falle handelt.

3. Es gibt auch eine Energieübertragung von den Fallen X auf Anthracen. Das ergibt sich daraus, daß die Quantenverhältnisse  $Q_A/Q_{P+X}$  für 100-mal zonengereinigtes Phenanthren tiefer liegen als für 10-mal gereinigtes. Wird nämlich der X-Gehalt reduziert, so wird weniger Energie auf das Anthracen übertragen und somit das Verhältnis  $Q_A/Q_{P+X}$  kleiner.

4. Das Einfrierverhältnis, d. h. in Abb. 9 der Abstand zwischen den Meßkurven bei 100 und bei 4,2 °K, wird mit zunehmender Reinheit der Kristalle kleiner.

Die diskutierten Prozesse sind in Abb. 10 nochmals schematisch dargestellt. Das Bild ist erheblich komplizierter als bei den bisher untersuchten Kristallen Anthracen und Naphthalin.

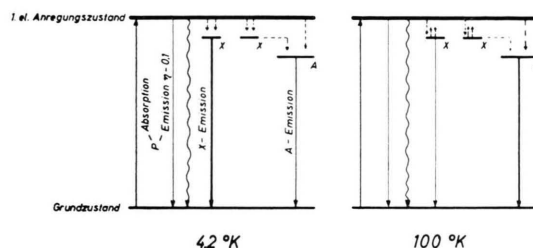


Abb. 10. Termschema für die Emissions- und Energieübertragungsprozesse in Phenanthren-Kristallen mit Fallen X und Anthracen-Gastmolekülen. Linkes Teilbild: 4,2 °K, rechtes Teilbild: 100 °K.

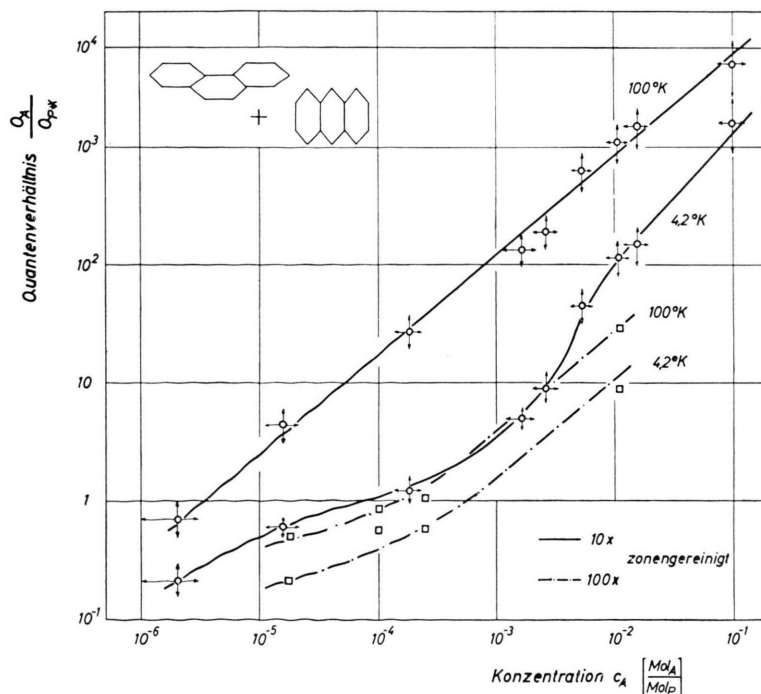


Abb. 9. Quantenverhältnis  $Q_A/Q_{P+X}$  in Abhängigkeit von der Anthracen-Konzentration bei 2 Temperaturen für 10- und 100-mal zonengereinigtes Phenanthren.



### c) Mischkristalle Phenanthren/Tetracen

Die entsprechenden Messungen für das System Phenanthren (10-mal zonengereinigt) mit Tetracen als Gast sind in Abb. 11 aufgetragen. Bei den kleinsten Konzentrationen kann man den Anthracen-Gehalt nicht vernachlässigen, man muß dann die Anthracen- zur Tetracen-Emission addieren, wenn man die Energieübertragung auf Gastmoleküle messen will. — Die Kurven in Abb. 11 verlaufen ähnlich wie die beiden oberen Kurven in Abb. 9. Für die Gerade, auf der die Meßwerte bei 100 °K liegen, gilt hier

$$Q_{T(+A)}/Q_{P+X} = k \cdot c_T^p \quad (2)$$

mit  $k = (3 \pm 2) \cdot 10^4$ ,  $p = 0,9 \pm 0,1$ .

## 6. Zusammenfassende Diskussion

Das Fluoreszenzverhalten von Phenanthren-Kristallen gleicht dem von anderen aromatischen Molekulkristallen wie Anthracen und Naphthalin in zwei wichtigen Punkten:

1. Das Fluoreszenzspektrum ist zum Absorptionsspektrum spiegelbildlich mit gemeinsamer 0.0-Bande.

2. Es gibt Fallen X, die zu Verunreinigungen gehören, und deren Fluoreszenzspektrum sehr ähnlich aussieht wie das des reinen Materials.

Die Meßergebnisse zur Energieübertragung sollen, soweit das möglich ist, mit dem Hüpfmodell für die Energieübertragung<sup>3</sup> verglichen werden.

Mit dem Hüpfmodell lassen sich erklären

1. Das Einfrieren der Energiübertragung auf die Gast-Moleküle wegen der Konkurrenz durch die Fallen X.

2. Die Unabhängigkeit der Einfriertemperatur von der Gast-Konzentration.

3. Die Abnahme des Einfrierverhältnisses mit zunehmender Reinheit.

Nur teilweise verständlich sind die gemessenen Quantenverhältnisse. Hier sind die Voraussetzungen des einfachen Hüpfmodells nicht hinreichend erfüllt. Die Messungen am 100-mal zonengereinigten Material sind mit dem Hüpfmodell nicht vollständig analysierbar, weil hier die Quantenausbeute wesentlich kleiner als 1 ist und sich mit Temperatur und Gastkonzentration ändert. Die Messungen am 10-mal zonengereinigten Material bei 4,2 °K sind mit dem Hüpfmodell nicht zu analysieren, weil die Fallen-Emission zu stark ist, so daß die Phenanthren-Emission vollständig verschwindet. So bleiben für einen Vergleich mit dem Hüpfmodell nur die *Meßkurven am 10-mal zonengereinigten Material bei 100 °K*. Hier ist die Quantenausbeute groß, und die Fallen sind weitgehend thermisch entleert, so daß man das System mit guter Näherung als ein binäres (Wirt und Gast) behandeln kann.

Diese Kurven bringen zwei für das Hüpfmodell wichtige Ergebnisse:

1. Das Quantenverhältnis  $Q_{\text{Gast}}/Q_{\text{Wirt}}$  ist über einen sehr großen Konzentrationsbereich annähernd proportional zur Gastkonzentration [Der Exponent  $p$  in Gl. (1) und (2) ist  $\cong 1$ ].

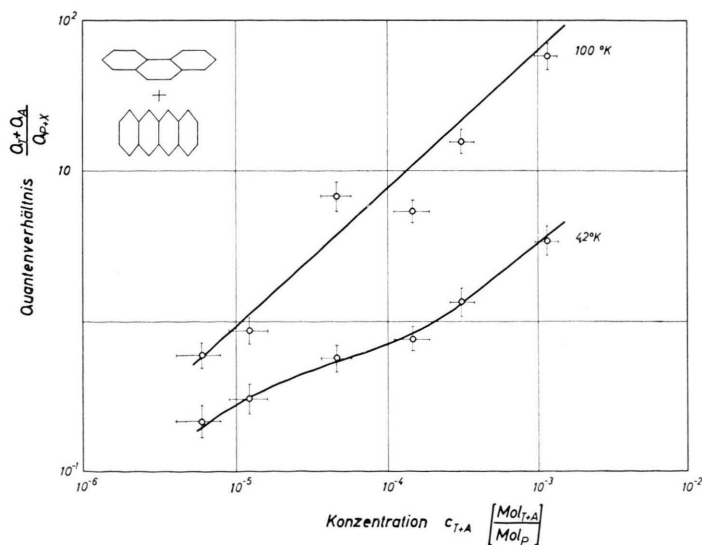


Abb. 11. Quantenverhältnis  $Q_{T+A}/Q_{P+X}$  in Abhängigkeit von der Tetracen-Konzentration bei zwei Temperaturen für 10-mal zonengereinigtes Phenanthren.

2. Bei zwei verschiedenen Gästen im gleichen Wirt, nämlich Anthracen und Tetracen in Phenanthren, ergeben sich unterschiedliche Einfangquerschnitte für die Energieübertragung. — Wenn man annimmt, daß die Übertragung der Anregungsenergie von einem Wirt-Molekül auf ein Gast-Molekül durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung erfolgt, und zwar als letztes Glied im Wanderungsprozeß der Anregungsenergie durch den Kristall, dann sollten die Einfangquerschnitte durch die Absorptionskoeffizienten der Gast-Moleküle an der Stelle der 0.0-Bande des Wirtes gegeben sein, d. h. es sollte bei gleicher Gast-Konzentration gelten

$$\frac{Q_A}{Q_{P+X}} : \frac{Q_T}{Q_{P+X}} = \varepsilon_{A, 28590} : \varepsilon_{T, 28590} (\approx 6 : 1),$$

(dabei bedeuten die  $\varepsilon$ -Werte die Absorptionskoeffizienten von Anthracen bzw. Tetracen bei 28 590  $\text{cm}^{-1}$ ).

Vergleich der Abb. 9 und 11 ergibt zwar keine quantitative Übereinstimmung mit dem Erwartungswert 6, aber doch im Konzentrationsbereich zwischen ca.  $10^{-3}$  und  $10^{-6}$  ein um den Faktor 3 größeres Quantenverhältnis für Anthracen als für Tetracen bei gleicher Konzentration.

Eine eingehendere Diskussion oder Analyse der Meßwerte in Abb. 9 und 11 erscheint verfrüht. Die Verhältnisse sind zu unübersichtlich. Hier können nur Messungen mit noch wesentlich reinerem Phenanthren weiterhelfen. Es läßt sich noch nicht übersehen, wie weit die bisherigen Ergebnisse sich auch auf die Energieübertragung in wirklich reinem Phenanthren, d. h. in Phenanthren ganz ohne X, übertragen lassen.

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

## Struktureinflüsse alkoholischer Lösungen auf die Phosphoreszenz

Von A. SCHMILLEN und A. TSCHAMPA

Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforschg. **19 a**, 190—194 [1964]; eingegangen am 22. November 1963)

Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenz von Coronen, Chrysen und Trypflavin in Äthanol zeigen, daß die Phosphoreszenz stark vom Lösungsmittelzustand abhängt und nur im glasig oder kristallin erstarrten Lösungsmittel auftritt. Unterkühlung, Beginn der Kristallbildung und Kristallwachstum sind an Hand der Phosphoreszenz zu verfolgen.

Bei Untersuchungen über die Triplettphosphoreszenz und Elektronenspinresonanzabsorption organischer Moleküle in Lösungen beobachtete von FOERSTER<sup>1</sup>, daß die Triplett-Singulett Phosphoreszenz einer Reihe verschiedener in Heptan bzw. Isopropylalkohol gelöster Kohlenwasserstoffe bei Erhöhung der Temperatur von 77 °K an aufwärts an einem gut definierten, für das betreffende Lösungsmittel charakteristischen Temperaturpunkt verschwindet. Beim Heptan fällt diese Temperatur mit dem Schmelzpunkt (183 °K)<sup>2</sup> zusammen, beim Isopropylalkohol liegt sie bei 110 °K, also erheblich tiefer als der in der Literatur angegebene Wert für den Schmelzpunkt des Isopropylalkohols (183,5 °K)<sup>3</sup>. Das Verschwinden der Phosphoreszenz beruht offensichtlich auf einem Einfluß des molekularen Zustandes des

Lösungsmittels auf die Phosphoreszenz, da das Verhalten von der Art der gelösten Moleküle unabhängig ist.

Im folgenden teilen wir einige weitere Beobachtungen mit, die zeigen, daß die Phosphoreszenz der gelösten Moleküle und die Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle eng miteinander zusammenhängen, und daß aus der Phosphoreszenz Rückschlüsse auf die Struktur des Lösungsmittels gezogen werden können.

### Experimentelle Anordnung

Die Lösung, deren Phosphoreszenzintensität und Abklingdauer gemessen werden sollte, befand sich in einer zylindrischen Vertiefung eines mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühlten Cu-Blocks, die mit einer Quarzscheibe abgedeckt

<sup>1</sup> G. v. FOERSTER, Z. Naturforschg. **18 a**, 620 [1963].

<sup>2</sup> E. LAX u. J. D'ANS, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1949.

<sup>3</sup> J. TIMMERMANNs u. Y. DELCOURT, J. Chim. Phys. **31**, 105 [1934].