

Gestörte Excitonen-Zustände und Energieübertragung in plastisch verformten Naphthalin-Kristallen

R. SCHNAITHMANN und H. C. WOLF

III. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **20 a**, 76–81 [1965]; eingegangen am 13. Oktober 1964)

The influence of crystallographic defects on energy transfer processes in naphthalene crystals with and without anthracene doping has been studied. Annealing of single crystals near the melting point and other methods to improve the crystal quality do not change the yield of energy transfer. By plastical deformation three types of disturbed exciton states are created, which act as traps for the migrating electronic excitation energy. The fluorescence spectra of these exciton states are identified as

- a) a sharp naphthalene line spectrum shifted 165 cm^{-1} to the red, similar to the impurity-induced so-called X-series;
 - b) a continuous background under the undisturbed naphthalene spectrum;
 - c) emission of excited dimers.
- Several properties of these spectra are investigated.

I. Problemstellung

In organischen Molekulkristallen, wie Naphthalin, Anthracen u. a., kennt man seit langem eine Übertragung elektronischer Anregungsenergie vom Wirt-Kristall auf Gast-Moleküle. Man beobachtet sie als *Sensibilisierte Fluoreszenz*. Aus dem Wirkungsgrad der Sensibilisierung berechnet man die *Geschwindigkeit* oder *Reichweite* der *Energieleitung* im Wirt-Kristall. Hierbei bewährt sich ein einfaches Hüpfmodell für die Energieleitung recht gut¹.

Beim Hüpfmodell kommt es nur auf die jeweils nächsten Nachbarn und nicht auf größere kohärente Bereiche im Kristall an. Deshalb liegt es nahe, zur Prüfung dieses Modells den Einfluß von Gitterstörungen auf die Energieleitung zu untersuchen. Von besonderem Interesse sind dabei Kristalle mit sehr geringer Gast-Dotierung; dann ist nämlich die Excitonenwanderung allein vom Wirt-Material bestimmt.

In allen bisherigen Arbeiten wurde – mit einer Ausnahme² – kein wesentlicher Einfluß der Kristallqualität auf die Energiewanderung beobachtet.

Wir haben in Naphthalin/Anthracen-Mischkristallen systematisch nach einem Einfluß von Gitterstörungen auf die Energieübertragung gesucht. Dazu wurden zwei Wege eingeschlagen:

1. Verbesserung der Kristallqualität durch Tempern,

2. Erzeugung möglichst starker Gitterstörung durch plastische Verformung.

Die Ergebnisse lassen sich in folgender Weise kurz zusammenfassen:

1. Durch Tempern der Kristalle läßt sich die Energie-Übertragung nicht verbessern.
2. Durch plastische Verformung werden im Kristall verschiedene Arten von Fallen für die wandernde Energie neu erzeugt. Es wird dadurch die Reichweite der Excitonenwanderung herabgesetzt, der Mechanismus der Energieübertragung bleibt jedoch ungeändert.

II. Experimentelles

Naphthalin wurde chemisch durch ca. 150-faches Zonenschmelzen so weit gereinigt, daß im Fluoreszenz-Spektrum keine Verunreinigungen mehr nachweisbar waren. Der Anthracen-Restgehalt wurde auf $1,5 \cdot 10^{-8}$ geschätzt. Die Anthracen-Dotierung lag zwischen 10^{-4} und 10^{-2} Teilen Anthracen. Einkristalle wurden nach den üblichen Verfahren³ entweder in Glasbomben aus der Schmelze oder als dünne Filme auf einer Wasseroberfläche gezogen.

Die Anregung der Fluoreszenz geschah wahlweise mit den Linien 254, 296, 313 oder 366 m μ einer Hg-Höchstdrucklampe HBO 200.

Die Kristalle waren in Kapseln mit Quarzfenstern dampfdicht und spannungsfrei eingebaut. Die Kapseln wurden für Messungen bei Tieftemperatur in einem Kühltopf befestigt.

¹ Eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand: H. C. WOLF, Festkörperprobleme, Band 3, Vieweg, Braunschweig 1965.

² A. A. KAZZAZ u. A. B. ZAHLAN, Phys. Rev. **124**, 90 [1961].

³ H. C. WOLF, Solid State Phys. **9**, 1 [1959].



Das Fluoreszenz-Spektrum wurde mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II registriert, integriert und in relative Quantenströme der einzelnen Komponenten aufgeteilt⁴. Als Maß für die Wirksamkeit der Energie-Übertragung gilt das *Verhältnis der Quantenströme* von Anthracen zu Naphthalin, im folgenden als A/N bezeichnet.

III. Versuche an getemperten Kristallen

Tempern der Kristalle im Vakuum oder unter Schutzgas während einer Zeitdauer von mehreren Tagen knapp unter dem Schmelzpunkt, zum Zwecke des Ausheilens von Baufehlern und inneren Spannungen, ergibt eine starke Erhöhung des Verhältnisses A/N, jedoch nur in der Oberfläche, nicht im Volumen. Der Effekt wird also durch Abdampfen und Resublimieren der Moleküle hervorgerufen. Bei dünnen Kristallfilmen konnte dieser Nachweis natürlich nicht geführt werden.

Auch ein *wiederholtes Durchlaufen des Temperatur-Intervalles* $290 \div 77^\circ\text{K}$ ergab mit Sicherheit immer dann keine irreversible Änderung des Verhältnisses A/N, wenn Oberflächen-Effekte wie Abdampfen sorgfältig vermieden wurden. Die Ergebnisse von KAZZAZ und ZAHLAN² konnten wir nicht reproduzieren.

Das *Ergebnis* einer sorgfältigen Suche nach irreversiblen Änderungen des Verhältnisses A/N (weitere Einzelheiten in⁵) durch Tempern oder andersartiges Ausheilen war im experimentell eindeutig zugänglichen Bereich (Anthracen-Konzentrationen $10^{-4} \div 10^{-7}$, Kristalldicke $> 3 \mu$) negativ. Ein Einfluß von Gitterstörungen auf die Energie-Übertragung ist so nicht nachweisbar.

IV. Versuche an plastisch verformten Naphthalin-Kristallen

Naphthalin-Einkristalle wurden parallel zur *a b*-Ebene geschnitten und durch einen Druck von 5 bis 10 t/cm^2 in einer Tablettenpresse plastisch verformt. Die Kristalle zeigten nach der Verformung ein milchig-trübes Aussehen, besaßen aber unter dem Polarisations-Mikroskop noch deutliche Auslöschungslagen.

Die Fluoreszenz-Spektren der gepreßten Kristalle wurden in der gleichen Weise wie oben beschrieben gemessen. Es wurden ebenfalls Kristalle mit und ohne Anthracen-Dotierung verwendet.

⁴ K.W.BENZ u. H.C.WOLF, Z. Naturforschg. **19a**, 177 [1964].

⁵ R. SCHNAITHMANN, Diplomarbeit, Stuttgart 1964.

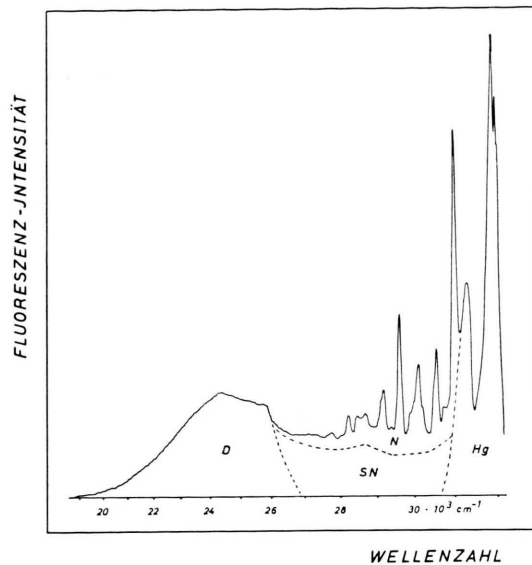


Abb. 1. Fluoreszenzspektrum eines plastisch verformten Naphthalinkristalls, Übersichtsbild. Mit Hg ist das reflektierte Anregungslicht bezeichnet. N, SN und D bedeutet Naphthalin-, Subnaphthalin- und Dimeren-Emission.

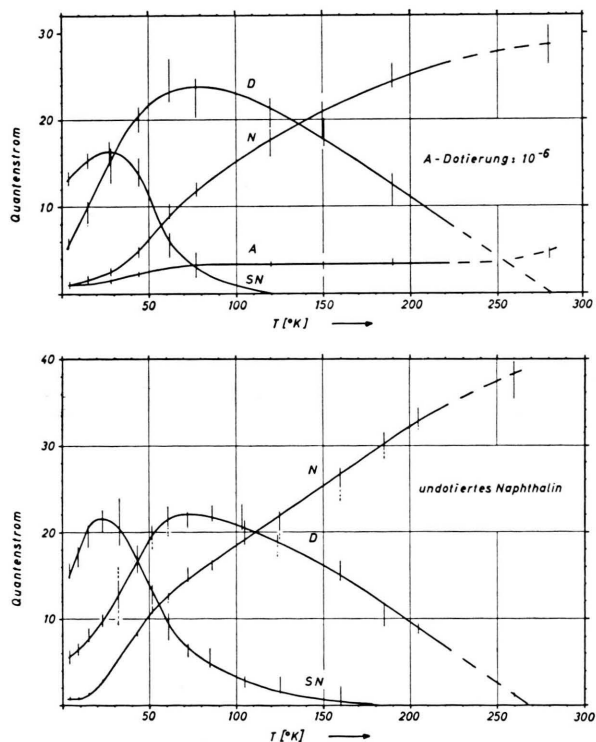


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der relativen Intensität der Komponenten des Fluoreszenz-Spektrums plastisch verformter Naphthalin-Kristalle. Aufgetragen ist der relative Quantenstrom der Naphthalin (N)-, Subnaphthalin (SN)-, Dimeren (D)- und Anthracen-Emission. Oberes Teilbild: Anthracen-Dotierung 10^{-6} , unteres Teilbild: Anthracen-freies Naphthalin.

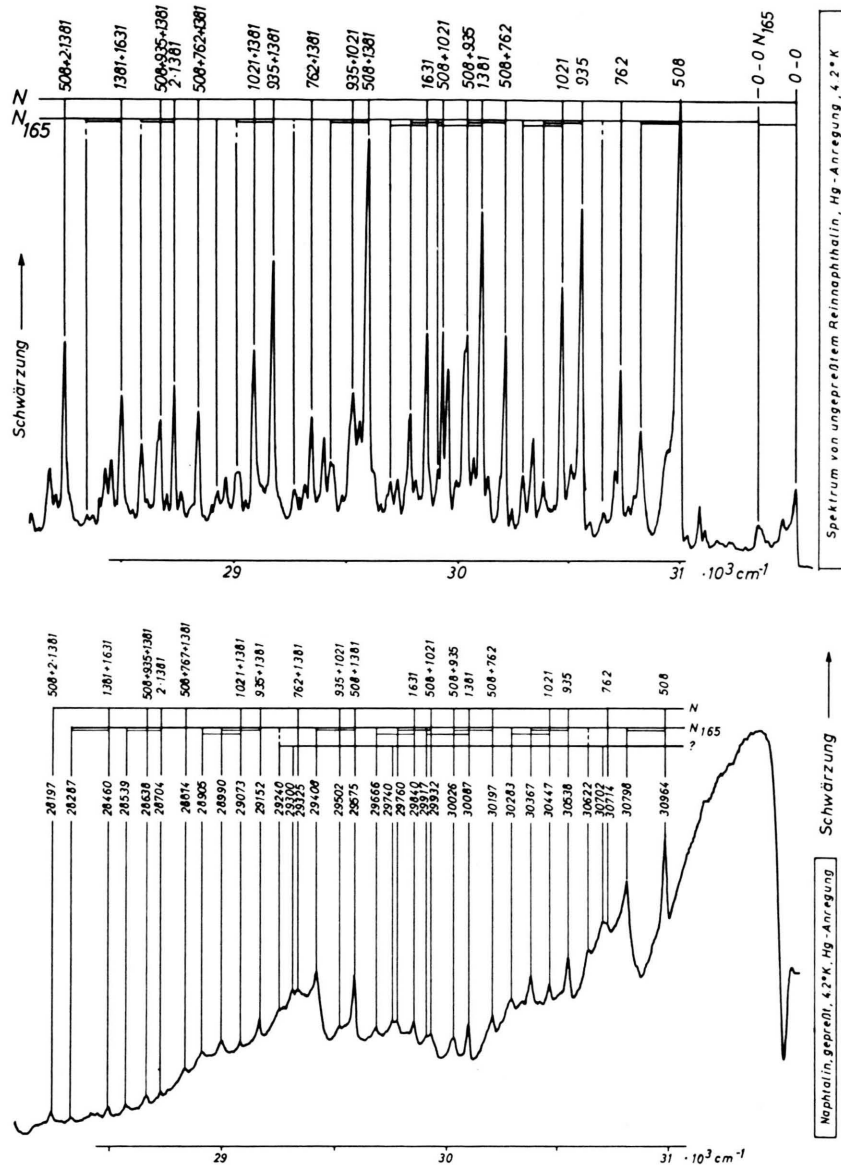


Abb. 3. Naphthalin-Fluoreszenz-Spektrum, gemessen bei 4,2 °K. Registrierphotometerkurve. Teilbild a: ungepreßter Kristall. Teilbild b: gepreßter Kristall. Einige charakteristische Linien aus dem Naphthalin-Spektrum und dem N_{165} -Spektrum sind hervorgehoben. Die Anthracen-Dotierung betrug ca. 10^{-6} Mol/Mol.

In den Fluoreszenz-Spektren der plastisch verformten Kristalle beobachtet man außer den Naphthalin- und Anthracen-Linien bzw. -Banden mindestens 3 neue Serien von Linien bzw. Banden (Abb. 1). Die relative Intensität dieser neuen Serien hängt stark von der Meßtemperatur ab (Abb. 2).

1. Bei 4,2 °K (Abb. 3) erkennt man neben dem ursprünglichen Naphthalin-Fluoreszenz-Spektrum eine vollständig neue Naphthalin-Serie, die gegen

die Fluoreszenz-Linien des ungepreßten Kristalls (0.0 bei $31\,475\text{ cm}^{-1}$) um 165 cm^{-1} nach Rot verschoben ist — im folgenden als N_{165} -Serie bezeichnet.

Diese Serie gehört in die Reihe der sogenannten X-Serien⁶ und ist im ungepreßten Kristall (Abb. 3 a) bereits schwach vorhanden (in⁶ nicht zugeordnet, je-

⁶ A. PRÖPSTL u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **18 a**, 724 [1963].

doch in Tab. 3 enthalten). Bei den X-Serien handelt es sich um die Emission von Naphthalin-Molekülen in der Nachbarschaft von Störstellen – also analog den β -Banden⁷ in Alkalihalogenid-Kristallen um gestörte Excitonen-Zustände. Während die bisher⁶ beobachteten X-Serien zu Verunreinigungs-Störstellen gehören (z. B. X_1 zu Thionaphthen⁸), ist hier zum ersten Male beobachtet, daß solche wohldefinierten Störstellen in organischen Kristallen auch durch plastische Verformung erzeugt werden können.

Die N_{165} -Serie wird bei Temperaturerhöhung reversibel schwächer und verschwindet oberhalb ca. 20 °K. Der genaue Temperaturverlauf konnte hier nicht gemessen werden. Die N_{165} -Störstellen wirken dann offenbar nicht mehr als Falle für die wandernde Energie.

2. Ebenfalls bei 4,2 °K beobachtet man einen mehr oder weniger *kontinuierlichen Untergrund* unter dem Naphthalin-Fluoreszenz-Spektrum (Abb. 1, 3 a). Wir nennen dieses Spektrum *Subnaphthalin-Spektrum* (SN).

Das SN-Spektrum ist nur unterhalb ca. 100 °K (Abb. 2) beobachtbar. Es handelt sich offenbar ebenfalls um eine Emission aus Fallen, die durch die plastische Verformung erzeugt wurden.

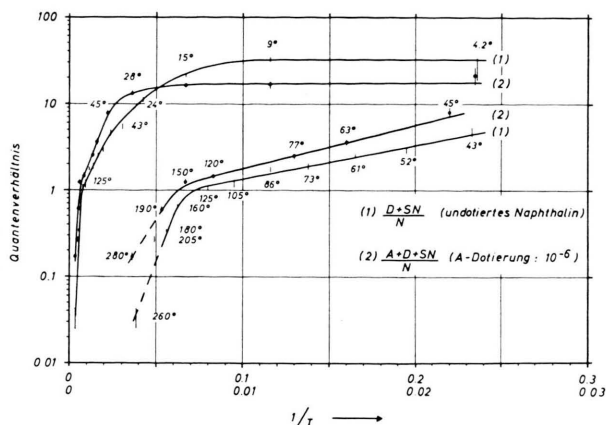


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Quantenverhältnisse in undotiertem und in Anthracen-dotiertem Naphthalin.

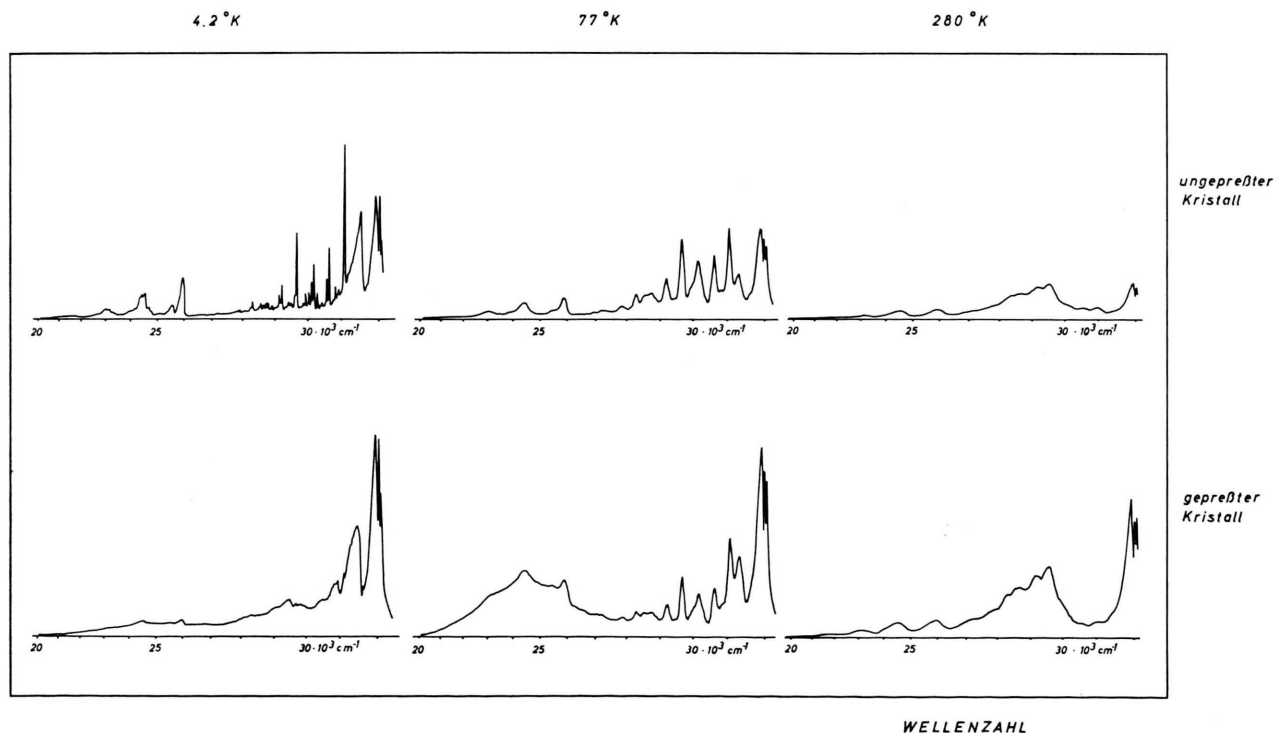


Abb. 5. Fluoreszenzspektrum von Naphthalin-Kristallen bei 4,2 °K, 77 °K, 280 °K. Oberes Teilbild: ungepreßte Kristalle. Unteres Teilbild: gepreßte Kristalle. Alle Spektren enthalten am kurzwelligen Ende reflektiertes Anregungs-Licht, im langwelligen Bereich Anthracen-Emission.

⁷ Siehe z. B. J. H. SCHULMAN u. W. D. COMPTON, Color Centers in Solids, Pergamon Press 1963.

⁸ M. T. SHPAK u. N. I. SHEREMET, Opt. Spectr. USSR, Sonderband Lumineszenz [1964].

Aus Abb. 4 kann man die Temperaturabhängigkeit des Quantenverhältnisses SN/N im Bereich zwischen ca. 50 und 100 °K entnehmen. In diesem Bereich bleibt die D-Emission annähernd konstant (Abb. 2), so daß das gemessene Quantenverhältnis $(D + SN)/N$ durch die Temperaturabhängigkeit von SN und N bestimmt ist. Man entnimmt für diesen Temperaturbereich aus Abb. 4 für das Verhältnis $(D + SN)/N$ eine exponentielle Temperaturabhängigkeit mit einer Aktivierungsenergie von ca. 75 cm^{-1} . Diese Aktivierungsenergie ist ein Maß für die Tiefe der Fallen, die für die SN -Emission verantwortlich sind.

Die für die SN -Fluoreszenz verantwortlichen Gitterstörungen können ebenso wie die N_{165} -Zentren durch Erwärmen der Kristalle auf Zimmertemperatur nicht ausgeheilt werden.

3. Zwischen 50 und 100 °K ist eine breite, fast unstrukturierte Fluoreszenz-Bande im Bereich zwischen 20 000 und 27 000 cm^{-1} die intensivste Bande im Gesamt-Spektrum (*D-Bande*). Nach tieferen wie nach höheren Temperaturen hin fällt ihre Intensität stark ab (Abb. 1, 2, 5). Diese Bande läßt sich nur über das normale Naphthalin-Absorptionsspektrum anregen und entspricht in ihren Eigenschaften völlig der Fluoreszenz von *Naphthalin-Dimeren im angeregten Zustand* nach FÖRSTER und DÖLLER⁹. Diese Emission entsteht durch die Absorption von monomeren Molekülen, die im angeregten Zustand mit ihren Nachbarn dimerisieren und als Dimere emittieren. Es gibt also in den gepreßten Kristallen gestörte Bereiche, in denen eine solche Dimerisierung durch Umklapp-Prozesse im angeregten Zustand möglich ist.

Die Dimeren-Bande (D-Bande) liegt im gleichen Wellenlängenbereich wie die Anthracen-Emission. In Abb. 5 ist der D-Bande die Anthracen-Emission überlagert.

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit (Abb. 2 und 5) ist in folgender Weise qualitativ zu verstehen: Zur Dimerisation im angeregten Zustand ist eine thermische Aktivierungsenergie nötig. Diese fehlt bei 4,2 °K noch. Andererseits ist die Lebensdauer der Dimeren bei höherer Temperatur kürzer als die Abklingzeit der Fluoreszenz. Deshalb ist die Intensität der Dimerenemission bei Zimmertemperatur schwach und durchläuft bei ca. 77 °K ein Maximum.

⁹ E. DÖLLER u. Th. FÖRSTER, Z. Phys. Chem., N.F. **31**, 274 [1962].

Die zur Dimeren-Fluoreszenz führende Gitterstörung läßt sich durch Bestrahlen mit kurzwelligem Licht ($\lambda \leq 313 \text{ m}\mu$) bei Temperaturen $> 100^\circ\text{K}$ ausheilen. Ein Meßbeispiel zeigt Abb. 6. Bei diesem Beispiel handelt es sich um einen Naphthalin-Kristall mit Anthracen-Dotierung. Die Dimeren- und die Anthracen-Emission (D und A) wurden hierbei gemeinsam gemessen. Durch Tempern der Kristalle im Dunkeln, knapp unterhalb des Schmelzpunktes, werden die für die Dimeren-Emission verantwortlichen Fehlstellen ebenfalls ausgeheilt.

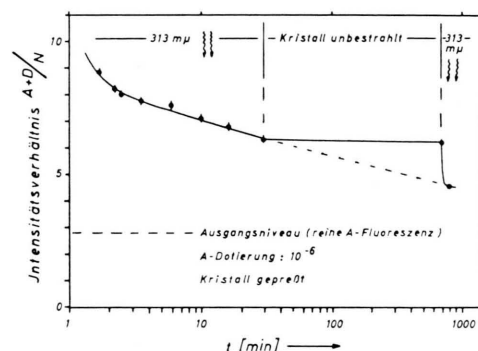


Abb. 6. Ausheilen der Dimeren-Zentren durch Licht. Aufgetragen ist das Intensitätsverhältnis Anthracen + Dimeren-Fluoreszenz/Naphthalin-Fluoreszenz als Funktion der Bestrahlungsdauer in einem gepreßten Naphthalin-Kristall mit einer Anthracen-Dotierung von 10^{-6} .

V. Versuche an plastisch verformten, mit Anthracen dotierten Kristallen

Abb. 2, 4, 5 und 6 enthalten bereits Meßergebnisse an Naphthalin-Kristallen mit Anthracen-Dotierung. Die Fluoreszenzspektren der dotierten Kristalle enthalten nach dem Pressen ebenfalls die Serien N_{165} , SN und D außer den Naphthalin- und Anthracen-Serien. Die durch plastische Verformung neu gebildeten Fallen geben Anlaß zur Emission der N_{165} -Serie sowie des Subnaphthalin- und des Dimeren-Spektrums und reduzieren bei hinreichend tiefer Temperatur als Konkurrenten die Energieübertragung auf die Gast-Moleküle Anthracen. Darüber hinaus ist keine Verminderung der Energieübertragung feststellbar.

Die gesamte Fluoreszenz-Quantenausbeute (Abb. 7) wird in ihrem Temperaturverlauf durch plastische Verformung nicht geändert.

Plastische Verformung von Naphthalin-Kristallen beeinflusst also nach unseren Beobachtungen die

Energieübertragung lediglich durch eine Vermehrung der Anzahl der Fallen für die wandernde Energie.

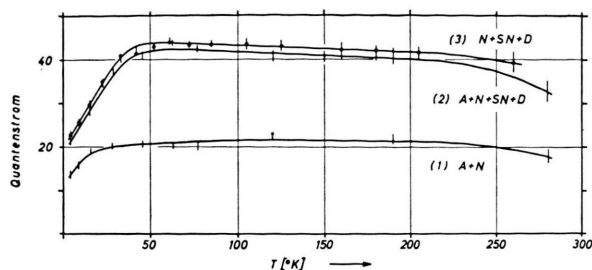


Abb. 7. Gesamtquantenausbeute als Funktion der Temperatur in willkürlichen Einheiten. (1) Naphthalin-Kristall mit Anthracen-Dotierung, 10^{-6} . (2) Der gleiche Kristall, gepreßt. (3) Undotierter Naphthalin-Kristall, gepreßt.

VI. Zur Theorie der gestörten Excitonenzustände

Experimentell wurden 2 Typen von gestörten Excitonenzuständen in Molekulkristallen beobachtet: Die hier beschriebenen N_{165} -Zentren, bei denen die Störung durch eine plastische Verformung des Kristallgitters erzeugt wird, und die in ⁶ beschriebenen X-Zentren. Bei den X-Zentren geschieht die Störung durch benachbarte Verunreinigungs-Moleküle.

Qualitativ lassen sich die gestörten Zustände als eine Deformierung des π -Elektronen-Systems der Kristall-Moleküle erklären. Den Versuch zu einer mehr quantitativen Analyse hat MERRIFIELD¹⁰ gemacht.

MERRIFIELD behandelt beide Typen von gestörten Excitonenzuständen. Er zeigt, daß unter gewissen Voraussetzungen gebundene Excitonenzustände neben einer Verunreinigung auftreten können, wenn deren Anregungsenergie höher liegt als diejenige des Gastes. Wesentliche Voraussetzung ist, daß das Übergangs-Dipolmoment des Verunreinigungs-Moleküls größer ist als das der Wirt-Kristallmoleküle. Diese Voraussetzung ist hier erfüllt. — Gebundene Excitonenzustände neben einer Stelle lokalisierter Gitterverzerrung sind nach MERRIFIELD möglich, wenn am verzerrten Gitterplatz die Molekülabstände kleiner sind als im ungestörten Gitter.

Während also die Existenz gebundener Excitonenzustände an Störstellen experimentell und theoretisch gesichert ist, ist über die genaue Struktur dieser Zustände noch nichts bekannt.

Die Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.

¹⁰ R. E. MERRIFIELD, J. Chem. Phys. **38**, 920 [1963].