

## Über die Reichweite von Triplett-Excitonen in reinem geschmolzenem Naphthalin

H. BÄSSLER

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 21 a, 447—453 [1966] ; eingegangen am 9. November 1965)

Herrn Professor Dr. N. RIEHL zum 65. Geburtstag gewidmet

In connection with the preceding paper measurements are reported concerning the photocurrent arising in molten naphthalene with intense illumination. It has been shown that irradiation in the spectral regions of the forbidden singlet-triplet absorption band and of the longwave edge of the singlet absorption band can produce triplet excitons in the bulk of the liquid. If the incident light is parallel to the electrodes, it is able to build up a nearly homogenous distribution of excitons in a layer parallel to the electrodes. By variation of the distance of the layer from the anode one can get information about the migration and the diffusion length of the triplet-excitons, because they can only contribute to the conductivity if they have reached the anode and have dissociated there. The experiments demonstrate that in forty-times zone-refined molten naphthalene (oxygen pressure less than  $10^{-2}$  Torr) the diffusion length of triplet excitons is about 1 cm. The migration obeys a diffusion law with a diffusion constant  $D = 1.5 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  (error: factor 2). From the rise and decay times of the photocurrent it follows a mean life time  $\tau = (0.4 \pm 0.2) \text{ sec}$  of the triplets in the limiting case of negligible dissociation. The probability of primary dissociation is about 0.3 (error: factor 2). Because of the high recombination probability only a small part of the produced cations can move to the cathode, so that the resulting dissociation probability is much lower. The results cannot be explained by assuming diffusion of an excited molecule but demand the assumption of a high hopping probability of the triplet state in a pure liquid aromatic compound.

In der vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> wurde über die Möglichkeit berichtet, in reinen flüssigen oder geschmolzenen aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Anregung des niedrigsten Triplett-Zustandes eine Leitfähigkeitserhöhung hervorzurufen. Die Annahme einer Wanderung des Triplett-Zustandes zur Anode und anschließender Dissoziation in ein Elektron, das in das Leitungsband der Metallelektrode aufgenommen wird, und ein positives Molekülion, das zur Kathode wandert, konnte alle bisherigen experimentellen Befunde erklären: Abhängigkeit von Wellenlänge und Intensität des Anregungslichts, sowie vom Elektrodenmaterial. Darüberhinaus taucht nun die Frage nach dem Wanderungsmechanismus und insbesondere nach der Reichweite des Triplett-Excitons auf. Durch Variation des Beleuchtungsortes im Dielektrikum kann darüber Aufschluß gewonnen werden.

Eine Aufhellung des Wanderungsmechanismus bringt außerdem die Entscheidung darüber, ob auch in Flüssigkeiten echte Energieleitung auftreten kann oder nicht, nachdem dies von WOLF und Mitarbeitern<sup>2</sup>, sowie KEPLER<sup>3</sup> und anderen für Anthracen-

Einkristalle nachgewiesen worden ist. Das Problem ist nicht zuletzt für die Strahlenchemie von Interesse, da man aus zahlreichen Experimenten weiß, daß bei  $\gamma$ -Bestrahlung von Aromaten, z. B. Benzol<sup>4</sup>, der Triplett-Zustand mit relativ hoher Ausbeute angeregt wird. Versuche von CUNDALL und GRIFFITH<sup>5</sup>, SCHULTE-FROHLINDE<sup>6</sup> und anderen haben gezeigt, daß dieser Triplett-Zustand vom Anregungsmolekül auf ein anderes Molekül mit tiefer liegendem Triplett-Niveau übergehen kann. Über Reichweite oder Lösungs-mittelabhängigkeit der Übertragung konnten jedoch keine Aussagen gemacht werden.

## I. Versuchsdurchführung und Meßergebnisse

Meßzelle, sowie elektrische und optische Anordnung wurden bereits in der vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> beschrieben. Die Zelle wurde so im Luft-Thermostaten montiert, daß das Licht parallel zu den Elektrodenflächen einfiel. Eine auf die Zelle aufgepinselte Leitsilberblende wirkte als Schutzring gegen Kriechströme und verhinderte gleichzeitig eine direkte Beleuchtung des seitlichen Randes der unteren, in der Regel positiven Elektrode. Ein zylindrischer, verschiebbarer Metallring, der

<sup>1</sup> H. BÄSSLER u. B. DRIES, Z. Naturforschg. 21 a, 441 [1966].<sup>2</sup> K. W. BENZ u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. 19 a, 177 [1964].<sup>3</sup> R. G. KEPLER u. A. C. SWITENDICK, Organic Crystal Symposium, Chicago 1965.<sup>4</sup> T. A. GREGORY u. S. LIPSKY, Internationales Lumineszenz-Symposium, München 1965.<sup>5</sup> R. B. CUNDALL u. P. A. GRIFFITH, Discussion Faraday Soc. 36, 111 [1963].<sup>6</sup> D. SCHULTE-FROHLINDE, C. V. SONNTAG u. G. LANG, Z. Phys. Chem., Frankfurt 45, 17 [1965].

auf die Zelle aufgesteckt wurde, begrenzte das beleuchtete Volumen des Dielektrikums nach oben hin (siehe Abb. 1). Ein Maßstab gestattete die Bestimmung des Abstandes  $x$  der oberen Blende von der Anode mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,01$  cm. Bei einer Versuchsreihe wurde das Dielektrikum nur durch einen 0,05 cm breiten ringförmigen Spalt bestrahlt, der zwischen bei-

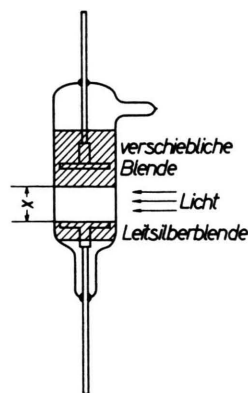


Abb. 1. Meßzelle mit Blendenanordnung.

den Elektroden verschoben werden konnte. In diesem Fall bedeutet  $x$  den Abstand der Spaltmitte von der Anode. Die örtlichen Schwankungen der Quantenflußdichte betrugen am Bestrahlungsort nicht mehr als 20%.

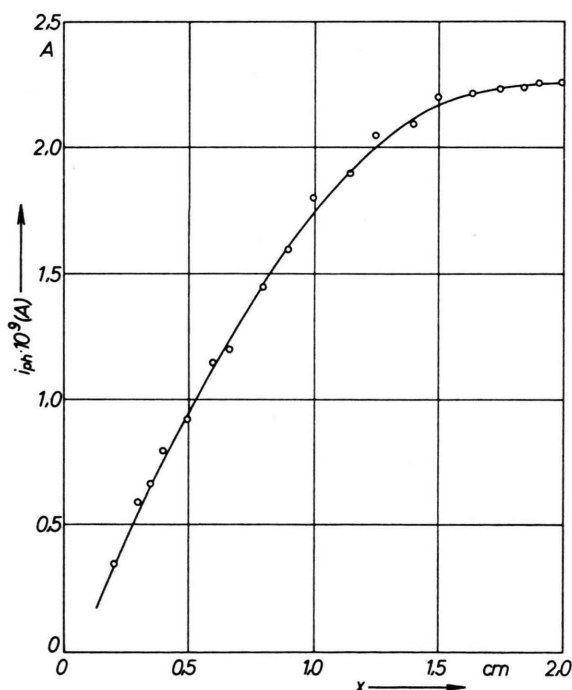


Abb. 2. Photostrom  $i_{ph}$  in Naphthalin in Abhängigkeit des Blendenabstandes  $x$  von der Anode (Feldstärke 1 kV/cm, Elektrodenabstand 2,9 cm, Temperatur 170 °C).

Aus Intensitätsgründen erfolgte die Bestrahlung ohne Filter. (Auf die Eindringtiefe des Lichtes in den verschiedenen Wellenlängenbereichen wird im Laufe der Diskussion näher eingegangen.) Eingehende Untersuchungen wurden an geschmolzenem Naphthalin durchgeführt, informative Messungen an geschmolzenem Pyren.

Abb. 2 zeigt das durch zahlreiche Versuche bestätigte Meßergebnis bei der Beleuchtung von flüssigem Naphthalin. Bei kleinen Abständen  $x$  steigt der Photoeffekt etwa linear mit  $x$  an (das bestrahlte Volumen ist  $V = xq$ , wobei  $q$  den Zellenquerschnitt bedeutet), und erreicht bei ca. 1,5 cm einen Sättigungswert. Belichtung des Kathodenraumes bei abgedunkelter Anode ergibt keinen meßbaren Photostrom.

## II. Diskussion

### 1. Nachweis der Wanderung des Anregungszustandes

Abb. 2 zeigt, daß bei ausreichend großem Elektrodenabstand (ca. 2 cm) die Beleuchtung des Kathodenraumes keinen Photostrom hervorruft<sup>6a</sup>. Dies ist ein weiteres Argument gegen Photoinjektion von Elektronen aus der Kathode<sup>6b</sup>. Andererseits wird das in der vorhergehenden Arbeit vorgeschlagene Modell bestätigt: Das bei der anodischen Dissoziation eines Triplett-Excitons entstehende und im Dielektrikum verbleibende Kation kann nur dann eine Leitfähigkeitserhöhung bewirken, wenn es im angelegten elektrischen Feld zur Kathode wandern kann. Umgekehrte Polung führt zur sofortigen Rekombination der Dissoziationsprodukte des Excitons. Man könnte nun argumentieren, daß an einer Metallelektrode die Energie des Excitons auch zur Injektion eines Elektrons verbraucht werden könnte. Dies entspräche einem kathodischen Photoeffekt. Die bisherigen Versuche zeigten, daß dies zumindest bei Naphthalin nicht auftritt. Die Energiebilanz für diesen Prozeß liefert die Erklärung: Die Triplett-Energie des Naphthalins beträgt  $E_T = 2,65$  eV, die Elektronenaffinität  $A = 0,5$  eV, die Solvationsenergie eines negativen Naphthalions in einem unpolaren Lösungsmittel  $S \approx 0,5$  eV. Da die Austrittsarbeit  $\Phi$  für Gold 4,76 eV beträgt, ergibt die für die Elektronenablösung geforderte Energiebilanz  $E_T + A + S \geq \Phi$  einen Fehlbetrag von ca. 1 eV. Ein Triplett-Exciton des Naphthalins könnte daher nur an einer Kathode mit

<sup>6a</sup> Da der Kurvenverlauf unabhängig von der eingestrahnten Intensität ist, kann es sich nicht um einen Sättigungseffekt handeln.

<sup>6b</sup> Es spricht außerdem gegen jegliche Photoionisation im Volumen, da diese vom Bestrahlungsort unabhängig sein müßte.

wesentlich kleinerer Austrittsarbeit ein Elektron auslösen und zur Bildung eines Naphthalin-Anions führen.

Aus Abbildung 2 ist außerdem zu entnehmen, daß im Anodenraum ein Volumen von makroskopischen Dimensionen einen Beitrag zum Photoeffekt liefert. Es folgt daraus notwendigerweise, daß die angeregten Triplett-Zustände aus diesem Gebiet zur Anode wandern müssen. Dafür gibt es mehrere triviale Erklärungsmöglichkeiten:

a) Bei einer Temperaturkonstanz des Thermostaten von  $\pm 1^\circ\text{C}$  tritt in einer Flüssigkeit, bzw. Schmelze stets eine gewisse Konvektion auf. Durch die Strömung könnten angeregte Moleküle zur Anode befördert werden. Künstliche Verstärkung der Strömung (visuell durch Schlieren- und Blasenbildung festgestellt), hervorgerufen durch kurzzeitiges Öffnen des Thermostaten, hatte jedoch keinerlei Einfluß auf die Größe des Photostromes. Sie bewirkte nur verstärktes Rauschen des Stromes.

b) Es könnte sein, daß die Excitonen tatsächlich nur eine Strecke von der Größenordnung  $10^5 \text{ \AA}$  wandern können, wie dies für Anthracen-Einkristalle angenommen wird<sup>7, 8</sup>. Dann müßte die wirksame Anregung nur in einer Schicht dieser Dicke unmittelbar vor der Anode hauptsächlich durch Streulicht aus dem gesamten bestrahlten Volumen hervorgerufen werden und damit nur scheinbar volumenabhängig sein. Diese Möglichkeit soll an Hand einer Messung an Pyren diskutiert werden. Bei einem Elektrodenabstand von 0,4 cm und einer Feldstärke von 4 kV/cm wurde ein Photostrom von  $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ A}$  gemessen. Das entspricht einem Transport von  $2 \cdot 10^{12}$  Ladungen/sec. Als Grenzfall sei angenommen, daß sämtliche in der Schicht von  $10^5 \text{ \AA}$  Dicke erzeugten Excitonen zur Anode wandern, hier dissoziieren und mit der Wahrscheinlichkeit 1 einen Ladungsträger ans Dielektrikum abgeben. Bei kleinen Extinktionskoeffizienten beträgt das Verhältnis der Anzahl der in der Schichtdicke  $d$  absorbierten Quanten zum primären Quantenstrom

$$I_a/I_0 = c d \varepsilon, \quad \text{d. h.} \quad I_0 = I_a/(\varepsilon c d).$$

Bei einem molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon \approx 10^{-2} \text{ Liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  für die  $S_0 - T_1$ -Anregung,  $c = 6 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$ ,  $I_a = 2 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$  ergibt sich der erforderliche Quantenfluß des Streulichts zu  $I_0 = 3 \cdot 10^{16} \text{ Quanten/sec}$ . Der gesamte eingestrahlte Quantenfluß

im wirksamen Wellenlängenbereich beträgt ca.  $3 \cdot 10^{17} \text{ Quanten/sec}$ . Das bedeutet, daß etwa 10% des einfallenden Lichts gestreut werden müßten. Bei den verwendeten reinen Proben ist dies aber eine unrealistische Annahme. Zudem folgt aus der hier nicht diskutierten Feldstärkenabhängigkeit des Photostromes, daß die Wahrscheinlichkeit der Ladungsträgerbildung um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als 1 ist. Eine Erklärung des Photoeffektes durch Streulicht scheidet damit aus. Außerdem wäre nicht einzusehen, weshalb die Reichweite des Streulichts nur 1 cm sein sollte, da sich bei  $\varepsilon \approx 10^{-2}$  für  $S_0 - T_1$ -Anregung eine Eindringtiefe von etwa 20 cm ergibt.

c) Die Möglichkeit, daß Triplett-Excitonen auf Grund ihres Dipolmoments von Ladungsträgern, die im Feld wandern, mitgeschleppt werden, konnte durch folgenden Versuch ausgeschlossen werden: An eine Probe wurde das elektrische Feld erst einige Sekunden nach dem Beginn der Beleuchtung angelegt. (Der stationäre Wert des Photostromes stellt sich normalerweise nach längstens 0,4 sec ein.) Der Photoeffekt zeigte keine meßbare Anstiegszeit. Im Falle einer feldabhängigen Excitonenbewegung hätte sich eine Anstiegszeit in der Größenordnung der Transitzeit eines Ladungsträgers zwischen beiden Elektroden ergeben müssen.

## 2. Modellvorstellung

Es muß daher angenommen werden, daß die Excitonen durch einen Diffusionsprozeß zur Anode gelangen. Während der Wanderung kann Desaktivierung des angeregten Zustandes erfolgen. Zur Zeit  $t = 0$  seien  $n_0$  Excitonen angeregt. Dann sind zur Zeit  $t$  noch

$$n(t) = n_0 \exp\{-\alpha t\} \quad (1)$$

vorhanden. ( $\alpha$  = monomolekulare Rekombinationswahrscheinlichkeit ohne Berücksichtigung einer Vernichtung durch Dissoziation.) Das mittlere Verschiebungsquadrat eines Excitons in der Zeit  $t$  beträgt

$$r^2 = 2 D t \quad (2)$$

( $D$  = Diffusionskoeffizient). Durch Elimination von  $t$  folgt aus (1) und (2)

$$n(r) = n_0 \exp\left\{-\frac{\alpha}{2D} r^2\right\}. \quad (3)$$

Werden also  $n_0$  Excitonen an der Stelle  $r = 0$  erzeugt, so erreichen davon im Mittel  $n_0 \exp\{-(\alpha/2D) \cdot r^2\}$

<sup>7</sup> J. JORTNER, S. A. RICE, J. L. KATZ u. S. CHOI, J. Chem. Phys. 43, 309 [1965].

<sup>8</sup> P. AVAKIAN u. R. E. MERRIFIELD, Phys. Rev. Letters 13, 541 [1964].

die Entfernung  $r$ . Im folgenden sei angenommen, daß die Excitonen gleichmäßig in einem zu den Elektroden parallelen Volumelement  $q dx$  entstehen. Sie diffundieren dann nur in und gegen die Normalenrichtung des Volumelements. Bedeutet  $x$  den Abstand des Entstehungsortes von der Anode, so erreichen im Mittel

$$n(x) = \frac{1}{2} n_0 \exp \left\{ -\frac{\alpha}{2D} x^2 \right\} \quad (4)$$

Excitonen die Anode, wo sie mit der Wahrscheinlichkeit  $\kappa$  einen Ladungsträger an das Dielektrikum abgeben. Der Beitrag des Volumelements  $q dx$  zum stationären Photostrom ist folglich durch Differentiation der Kurve  $i_{ph}(x)$  aus Abb. 2 bestimmbar:

$$\frac{\partial i_{ph}}{\partial x} = \frac{1}{2} e \kappa N \exp \left( -\frac{\alpha}{2D} x^2 \right) \quad (5)$$

( $N$  = Anzahl der pro Sekunde in der Schicht  $q dx$  erzeugten Triplett-Zustände,  $e$  = Elementarladung). Ein Kriterium für die Gültigkeit der Vorstellung liefert die Auftragung von  $\lg(\partial i_{ph}/\partial x)$  gegen  $x^2$ . Nach Gl. (5) muß sich eine Gerade ergeben. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß diese Bedingung von den Messungen an Naphthalin erfüllt wird.

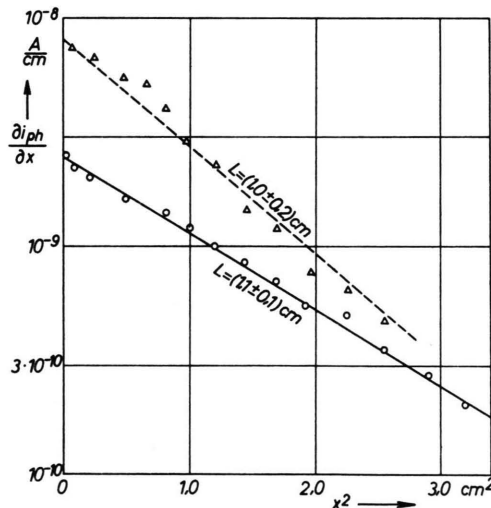


Abb. 3.  $\lg(\partial i_{ph}/\partial x)$  in Abhängigkeit von  $x^2$ . Die gestrichelte Kurve wurde durch Spaltverschiebung direkt gemessen.

Durch Beleuchten der Probe mittels eines engen Spaltes läßt sich  $\partial i_{ph}/\partial x$  experimentell auch direkt ermitteln, wenn auch mit größerem Meßfehler. Die Spaltbreite entspricht dabei  $dx$ . Die Übereinstimmung der durch beide Methoden gewonnenen Werte für die Abhängigkeit von  $\lg(\partial i_{ph}/\partial x)$  von  $x^2$  demon-

striert Abb. 3. Aus der Steigung der Geraden erhält man  $\alpha/(2D) = 1,2$ . Mittels der Beziehung

$$[\alpha/(2D)] \cdot L^2 = 1$$

kann man eine mittlere Reichweite der Triplett-Excitonen definieren:

$$L = \sqrt{2D/\alpha}. \quad (6)$$

Für Naphthalin ergibt sich als Mittelwert mehrerer Messungen der Wert  $L = (1,1 \pm 0,1)$  cm. Im Fall von Pyren kann nur eine untere Grenze von 0,2 cm angegeben werden.

### 3. Diskussion von An- und Abklingvorgängen

Aus der skizzierten Vorstellung folgt für die zeitliche Änderung der Excitonenkonzentration im Dielektrikum:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \eta I - \alpha N - D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (7)$$

( $I$  = Intensität,  $\eta$  = Quantenausbeute.) Die Vernachlässigung der bimolekularen Vernichtung ist auf Grund der linearen Intensitätsabhängigkeit des Photoeffekts bei Naphthalin gerechtfertigt<sup>1</sup>. Um aus dieser Gleichung auf einfachem Wege eine Aussage zu gewinnen, sei wieder angenommen, daß die Excitonen im Volumelement  $q dx$  in der Entfernung  $x$  von der Anode erzeugt werden. Falls  $x \leq L$  ist, bewirkt die Dissoziation an der Elektrode formal eine Vergrößerung des monomolekularen Rekombinationskoeffizienten um den Betrag

$$1/t_d = 2D/x^2.$$

Wenn  $\chi$  die primäre Dissoziationswahrscheinlichkeit des Excitons an der Elektrode bedeutet, erhält man also

$$\alpha' = \alpha + \frac{2D}{x^2} \chi. \quad (8)$$

(Nur der Anteil der dissoziierenden Excitonen bewirkt eine Erhöhung der zeitlichen Vernichtungsrate.) Gleichung (7) vereinfacht sich dann für nicht zu kleine Zeiten (Quasistationarität) zu

$$\frac{\partial N(x)}{\partial t} = \eta I - \alpha' N(x). \quad (9)$$

Da sich die räumliche Verteilung  $N(x)$  zeitlich ändert, ergibt Gl. (9) keinen rein exponentiellen An- bzw. Abklingvorgang. Die Zuordnung von  $\alpha'$  zu der Zeitkonstanten von An- und Abklingen ist daher nicht exakt bestimmbar.



Bei der Auswertung der Messungen des zeitlichen Verlaufs des Photostromes wurde angenommen, daß  $1/\alpha'$  gleich der Zeit ist, nach deren Ablauf der Photostrom, der vom Volumenelement  $q dx$  im Abstand  $x$  von der Anode verursacht wird, 70% seines Endwertes erreicht hat. Diese vereinfachende Annahme bringt einen Fehler mit sich, der sicher nicht größer als der Faktor 2 ist. In Abb. 4 sind für eine Naphthalinprobe die Meßwerte  $\alpha'$  gegen  $x^{-2}$  aufgetragen. Innerhalb der Meßgenauigkeit ergibt sich eine Ge-

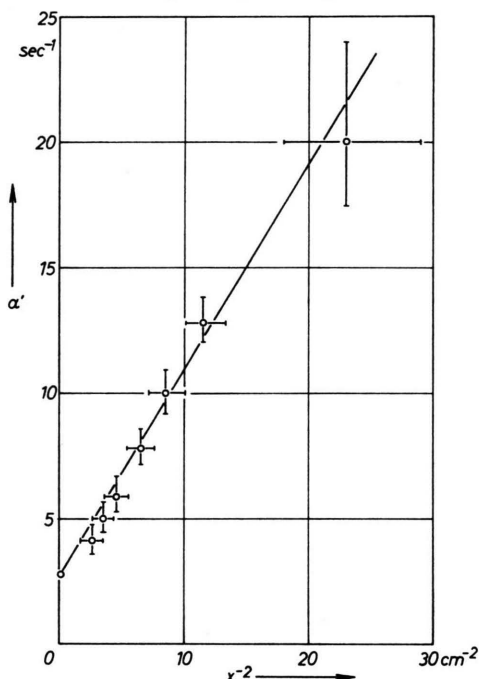


Abb. 4. Desaktivierungswahrscheinlichkeit  $\alpha'$  als Funktion von  $x^{-2}$ .

rade. Ordinatenschnittpunkt und Steigung der Geraden liefern gemäß Gl. (8) die numerischen Werte  $\alpha = 2,6 \text{ sec}^{-1}$  und  $D\chi = 0,47 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ . Mit diesem Wert für  $\alpha$  läßt sich aus (6) der Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmen:  $D = 1,5 \text{ cm}^2/\text{sec}$ .

Die primäre Dissoziationswahrscheinlichkeit ergibt sich zu  $\chi = 0,3$  (Fehler ca. Faktor 2). Hierbei ist zu bemerken, daß  $\chi$  nicht gleich der Wahrscheinlichkeit  $\kappa$  ist, mit der ein Exciton ein zur Kathode wanderndes Kation erzeugt. Vielmehr ist  $\kappa$  beträchtlich kleiner als  $\chi$ , da die Rekombinationswahrscheinlichkeit  $q$  für die Dissoziationsprodukte des Triplett-Excitons groß ist. Es gilt  $\kappa = \chi/q$ . Nach den bisherigen Messungen ist  $q$  eine Funktion der Feldstärke, doch soll darauf in einer gesonderten Arbeit eingegangen werden.

Es soll noch die Berechtigung der Annahme einer homogenen Excitonenerzeugung im Volumenelement  $q dx$  diskutiert werden: In der vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> wurde berichtet, daß etwa die Hälfte der Triplett-Excitonen durch direkten  $S_0 - T_1$ -Übergang erzeugt werden. Die molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  liegen für diesen Prozeß im Bereich  $10^{-4}$  bis  $10^{-2} \text{ Liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , d. h. die Eindringtiefe von Licht der entsprechenden Wellenlänge beträgt  $2 \cdot 10^3$  bis 20 cm. Bei einer Schichtdicke von ca. 2 cm ist daher homogene Anregung im durchstrahlten Volumen gewährleistet. Schwieriger liegen die Verhältnisse bei der Bevölkung des  $T_1$ -Zustandes über das  $S_1$ -Niveau. Innerhalb eines Intervalles von 10 m $\mu$  steigt der Extinktionskoeffizient für die Singulett-Absorption von 0 auf etwa  $10^2$  bis  $10^3$  an, was einer Eindringtiefe von ca.  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  cm entspricht. Quantitative Messungen der Triplett-Triplett-Absorption aromatischer Kohlenwasserstoffmoleküle (in Lösung) nach Anregung des  $S_1$ -Zustandes zeigten, daß der strahlungslose Übergang  $S_1 - T_1$  mit einer relativen Ausbeute  $a$  bis zu 0,5 erfolgt<sup>8a</sup>. Man kann nun das Verhältnis der Höhe der Absorptionsmaxima der Absorptionskurven für den Photostrom (siehe Abb. 3 bis 6 der vorhergehenden Arbeit) dem Verhältnis der effektiven Extinktionskoeffizienten für die  $T_1$ -Anregung gleichsetzen:

$$A(S_1 - T)/A(T) = a \epsilon(S)/\epsilon(T) \approx 3;$$

d. h.

$$\epsilon(S) \approx 10 \epsilon(T).$$

Das Singulett-Maximum der Absorptionskurve tritt also bereits bei einer Wellenlänge auf, bei der die Eindringtiefe des Anregungslichtes ebenfalls von der Größenordnung der Schichtdicke ist, so daß angenähert homogene Anregung erfolgt. Für kürzeres  $\lambda$ , d. h. kleinere Eindringtiefe, fällt die Kurve der spektralen Abhängigkeit sehr steil ab. Dies ist verständlich, weil nun die Triplett-Excitonen in hoher Konzentration in einer dünnen Oberflächenschicht erzeugt werden und daher sowohl durch bimolekulare Vernichtung ( $T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0 \rightarrow S_0 + S_0$ ) als auch durch Stöße mit der Gefäßwand desaktiviert werden. Nur ein kleiner Teil wird durch eine Diffusionsbewegung ins Volumen gelangen, die nicht mehr durch Gl. (4) beschrieben werden kann. Eine grobe Abschätzung ergibt, daß der Anteil dieser räumlich inhomogen erzeugten Excitonen höchstens 50% der durch Singulett-Anregung und damit höchstens 25%

<sup>8a</sup> H. LABHART, Helv. Chim. Acta 47, 2279 [1964].

der insgesamt erzeugten ausmacht. In erster Näherung ist daher mit homogener Verteilung im Volumen  $q dx$  zu rechnen, so daß nur in Richtung der Schichtnormalen ein Konzentrationsgradient herrscht. Die Bedingung ist außerdem um so besser erfüllt, je größer der Abstand  $x$  von der Anode ist.

#### 4. Folgerungen

Die Messungen beweisen, daß in reinen flüssigen bzw. geschmolzenen Aromaten Triplett-Excitonen makroskopisch weit diffundieren können. Für Naphthalin liegt der gemessene Diffusionskoeffizient um den Faktor  $10^5$  über dem Diffusionskoeffizienten eines Moleküls in einer Flüssigkeit. Es kann sich deshalb nur um eine Diffusion des Anregungszustandes handeln, also um echte Energiewanderung.

Messungen von HILPERN, PORTER und STIEF<sup>9</sup> hatten ergeben, daß Triplettzustände aromatischer Moleküle in verdünnten Lösungen (Lösungsmittel: Isopentan und Propylen-Glykol) durch zweierlei Mechanismen deaktiviert werden: a) durch unimolekularen, nahezu temperaturunabhängigen, strahlenden oder nicht strahlenden direkten Übergang in den Grundzustand, b) durch quasimonomolekulare, diffusionsbestimmte Reaktion mit Verunreinigungsmolekülen. Der erste Prozeß überwiegt bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 130^\circ \text{K}$ ) und liefert für Naphthalin eine Lebensdauer des niedrigsten Triplettzustandes von ca. 3 Sekunden. Der zweite Prozeß bewirkt einen exponentiellen Abfall der Lebensdauer  $1/\alpha$  gemäß einer ARRHENIUS-Gleichung etwa mit der Aktivierungsenergie der Viskosität. Bei Raumtemperatur beträgt  $1/\alpha$  für Naphthalin in Isopentan ca.  $10^{-3}$  sec. Die Lebensdauer ist um so höher, je reiner das Lösungsmittel ist<sup>10</sup>. Die vorliegenden Messungen liefern nun für flüssiges, zongereinigtes Naphthalin bei  $140^\circ \text{C}$  eine Lebensdauer von  $\tau = (0,4 \pm 0,2)$  sec. Dieser hohe Wert kann auf die besondere Reinheit der Probe zurückzuführen sein. Möglicherweise spielt jedoch auch die Energieübertragung eine gewisse Rolle.

Die außerordentlich große Reichweite der Triplett-Excitonen in geschmolzenem Naphthalin (und anderen reinen Aromaten) muß ihre Ursache in einer sehr hohen Übergangsrate  $r$  der Anregungsenergie zwischen Nachbarmolekülen haben. Bezeichnet  $\alpha_0$  die

unimolekulare Desaktivierungswahrscheinlichkeit,  $\lambda_t$  die Übergangswahrscheinlichkeit, so gilt

$$r = \lambda_t / (\lambda_t + \alpha_0) . \quad (10)$$

Für  $\lambda_t \gg \alpha_0$  ist  $r \approx 1$ . Gelangt das Exciton auf seinem Diffusionsweg an ein Fremdmolekül, das mit der Wahrscheinlichkeit  $\lambda_q$  desaktivierend wirkt, so beträgt die Wahrscheinlichkeit des Weiterwanderns:

$$r' = \lambda_t' / (\lambda_t' + \alpha_0 + \lambda_q) . \quad (11)$$

Solange  $\lambda_t' \gg \lambda_q$  ist, ist auch  $r' \approx 1$ , d. h. die Desaktivierungswahrscheinlichkeiten  $1 - r' \ll 1$ . Der Einfluß, den ein Quencher auf die Lebensdauer von Triplett-Excitonen ausübt, ist eine Funktion des Quotienten aus der Wahrscheinlichkeit, mit der ein Exciton sekundlich ein Quenchemolekül erreicht und  $r'$ . Dieser Quotient kann davon abhängen, ob die Energieübertragung durch Wanderung eines angeregten Moleküls in einem inerten Lösungsmittel erfolgt, oder durch Excitonendiffusion in einem Triplett-Übertragungsmedium.

Es ist zu erwarten, daß die Übertragungswahrscheinlichkeit  $\lambda_t$  konzentrationsabhängig ist. Ein Maß für  $\lambda_t$  ist die Größe des beobachteten Photostromes. Aus Abb. 5 ist ersichtlich, daß bei Bestrah-

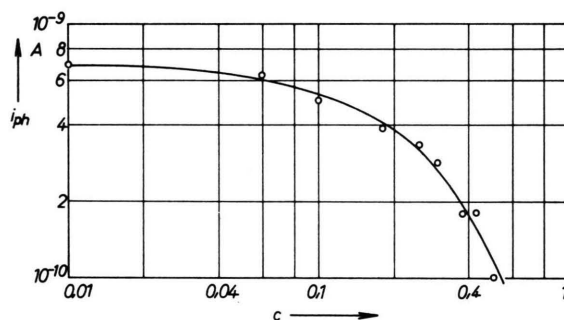


Abb. 5. Abhängigkeit des Photostromes  $i_{ph}$  einer Benzol-Heptan-Mischung von der n-Heptan-Konzentration  $c$  (Elektrodenabstand 0,08 cm, Feldstärke 50 kV/cm).

lung einer Mischung von Benzol und n-Heptan in der Triplettabsorptionsbande des Benzols der Photostrom mit steigender Molkonzentration von Heptan abnimmt. (Die Werte sind auf konstanten, vom Benzol absorbierten Quantenfluß bezogen.) Dieser Befund und Versuche mit Triplett-Quenchern, die dem Naphthalin zugesetzt wurden (über die nachfolgend berichtet wird<sup>10a</sup>), bestätigen die Modellvorstellung.

<sup>9</sup> J. W. HILPERN, G. PORTER u. L. J. STIEF, Proc. Roy. Soc. London A **277**, 437 [1964].

<sup>10</sup> M. Z. HOFFMANN u. G. PORTER, Proc. Roy. Soc. London A **268**, 46 [1962].

<sup>10a</sup> H. BÄSSLER, Z. Naturforsch. **21 a**, 454 [1966].

### III. Vergleich mit den Messungen von Kallmann und Mitarbeitern

KALLMANN, KRASNASKY und ORENSTEIN<sup>11</sup> bestrahlten  $\alpha$ -Methylnaphthalin im Wellenlängenbereich der Singulett-Absorption durch eine durchsichtige Glas-elektrode hindurch, die durch eine Schicht aus Zinn-oxyd leitend gemacht wurde. Bei einem Elektrodenabstand von  $2,5$  bis  $25 \cdot 10^{-2}$  cm betrug das Verhältnis der Photoströme beim Beleuchten von Anode bzw. Kathode  $i_+/i_- \approx 20$ . Die Autoren deuten diesen Befund durch eine geringere Dissoziationswahrscheinlichkeit des Singulettexcitons an der Kathode. Zwangloser und in besserer Übereinstimmung mit den anderen Versuchsergebnissen ließe er sich jedoch mit der Annahme einer Triplett-Excitonen-Wandlung erklären: In einer dünnen Schicht (ca.  $10^4$  Å Dicke) hinter der beleuchteten Elektrode werden Triplett-Zustände durch den strahlungslosen Übergang  $S_1 - T_1$  mit hoher Ausbeute erzeugt. Erfolgt die Bestrahlung an der Kathode, so müssen diese Triplets erst zur Anode diffundieren, bevor sie dissoziieren und ein positives Molekülion an das Dielektrikum abgeben können. Das erklärt

1. weshalb die Halbwertszeit für den Anstieg des „negativen“ Photostroms wesentlich größer ist (ca.  $0,02$  sec) als für den positiven (zu klein, um aus der

Abbildung bestimmt werden zu können). Unter der Annahme eines Diffusionskoeffizienten  $D \approx 1$  cm<sup>2</sup>/sec können die Excitonen in  $0,02$  sec im Mittel etwa  $0,2$  cm wandern. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der verwendeten Elektrodenabstände.

2. Infolge der Excitonenerzeugung in einer Grenzschicht wird der größere Teil davon an der zugehörigen Elektrode dissoziieren. Falls dies die Kathode ist, erfolgt sofortige Rekombination der Produkte und nur der kleiner zur Anode diffundierende Teil der Excitonen bewirkt einen Photostrom, d. h. der „negative“ Photostrom ist kleiner als der „positive“.

3. Von anderen Autoren<sup>12, 13, 14</sup> wird gewöhnlich den negativen Ionen in einer organischen Flüssigkeit die größere Beweglichkeit zugesprochen. KALLMANN fand jedoch aus Messungen der feldabhängigen Anstiegszeit von positivem und „negativem“ Photostrom das Verhältnis  $\mu_+/\mu_- \approx 2$ . Dies ist verständlich, da in der Anstiegszeit des „negativen“ Photoeffekts auch noch die Diffusionszeit der Excitonen enthalten ist.

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL möchte ich für zahlreiche wertvolle Diskussionen meinen herzlichen Dank aussprechen. Dank schulde ich auch Herrn Priv.-Doz. D. SCHULTE-FROHLINDE für viele wertvolle Hinweise und Herrn Prof. Dr. TH. FÖRSTER für eine Diskussion.

<sup>11</sup> H. P. KALLMANN, V. J. KRASNANSKY u. A. ORENSTEIN, J. Chem. Phys. **43**, 1631 [1965].

<sup>12</sup> O. GZOWSKI, Z. Phys. Chem. Leipzig **221**, 288 [1962].

<sup>13</sup> O. H. LeBLANC JR., J. Chem. Phys. **30**, 1443 [1959].

<sup>14</sup> O. H. LeBLANC JR., J. Chem. Phys. **37**, 916 [1962].