

Über den Einfluß von Fänger- und Löschmolekülen auf die Reichweite von Triplet-Excitonen in geschmolzenem Naphthalin

HEINZ BÄSSLER

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 21 a, 454—461 [1966]; eingegangen am 3. Januar 1966)

Recently it was found that in zone-refined, molten naphthalene triplet-excitons are able to diffuse over a distance of about 1 cm. This diffusion length can be greatly reduced by addition of quenchers. If the quenching molecules have a triplet level lying below the level of the host (energy difference ΔE), they can trap the exciton. For $\Delta E \lesssim 0.5$ eV the probability that the exciton is released thermally and given to the host molecules again, exceeds the desactivation probability. Therefore the quencher only acts in slowing down the mean velocity of the moving exciton, the life-time remains constant. In this case enhancement of the photocurrent in naphthalene can be obtained by additional excitation of the S_1 state of the quencher followed by intersystem-crossing and population of the desactivation probability of neighbouring host-molecules. Therefore the life-time of the excitons electrons increases.

Molecules with a T_1 -state above the T_1 -state of the host can quench the exciton-motion, too, if the life-time of their T_1 -state is reduced by spin-orbit-coupling (p-dichlorbenzene). They increase the desactivation probability of neighbouring guest-molecules. Therefore the life-time of the excitons decreases.

A model is proposed predicting the decrease of the diffusion length with quencher-concentration according to $L = L_0 \sqrt{\exp(-c/c_0)}$, which is in good agreement with the experiments. Thereby energy-transfer is presumed to be proportional to c . Finally it is reported that guest-molecules with higher electron-affinity can produce a cathodic photoeffect, too, by forming cations.

Kürzlich wurde in zwei Arbeiten^{1, 2} über einen experimentellen Hinweis auf eine makroskopische Diffusionslänge von Triplet-Excitonen in reinem geschmolzenem Naphthalin berichtet. Der Nachweis der Excitonen geschah dabei auf indirektem Wege: Wie in Anthracen-Kristallen³, so können auch in einem flüssigen, reinen aromatischen Dielektrikum Triplet-Excitonen bei angelegtem elektrischen Feld an der Anode dissoziieren. Dabei wird ein positives Molekülion frei, das zur Kathode wandern kann und einen meßbaren Photostrom verursacht. Lichteinstrahlung parallel zu den Elektroden und Variation des Beleuchtungsortes ermöglichte es, die mittlere Reichweite der Triplet-Excitonen zu bestimmen. Die Identifikation des Anregungszustandes als Triplet-Exciton geschah auf Grund der gemessenen spektralen Abhängigkeit des Photostromes. Fehlmessungen auf Grund von Absorption von Streu- oder Fluoreszenzlicht in einer dünnen Schicht vor der Anode konnten durch quantitative Überlagerungen ausgeschlossen werden.

Aus den Arbeiten von WOLF⁴ und anderer Autoren⁵ weiß man, daß in Anthracen-Kristallen die

Wanderung von Singulett- und Triplet-Excitonen durch Zusatz von Fremdstoffen behindert werden kann. Als Fällen wirken dabei Moleküle, deren entsprechendes Anregungsniveau tiefer liegt als das Wirtsniveau. Falls daher in reinen flüssigen Aromaten ebenfalls Energiewanderung durch Triplet-Excitonen auftritt, sollte diese in analoger Weise durch Fängermoleküle beeinflußbar sein. Insbesondere sollte mit zunehmender Konzentration der Fängermoleküle die Reichweite der Excitonen abnehmen. In der vorliegenden Arbeit wird über diesbezügliche Messungen berichtet.

I. Experimentelles

Bezüglich der Versuchsbeschreibung wird auf die früheren Arbeiten^{1, 2} verwiesen. Es sei nur kurz die Methode der Reichweitebestimmung erläutert: Die Probe wird mittels einer Xenon-Hochdrucklampe XBO 1600 Watt parallel zu den Elektroden bestrahlt. Eine verschiebbliche Blende im Abstand x von der Anode begrenzt das bestrahlte Volumen des Dielektrikums zur Kathode hin. Gleichmäßige Ausleuchtung der Bestrahlungsfläche (maximal 4 cm²) war bis auf 20%

¹ H. BÄSSLER u. B. DRIES, Z. Naturforsch. 21 a, 441 [1966].

² H. BÄSSLER, Z. Naturforsch. 21 a, 447 [1966].

³ M. SILVER, S. Z. WEISZ, J. S. KIM u. R. C. JARNAGIN, J. Chem. Phys. 39, 3163 [1963].

⁴ K. W. BENZ u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. 19 a, 181 [1964].

⁵ N. HIROTA u. C. A. HUTCHISON JR., J. Chem. Phys. 42, 2869 [1965].



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.

This work has been digitized 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.

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.

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.

Höchstabweichung gewährleistet. Gemessen wird der Photostrom $i_{ph}(x)$ in Abhängigkeit von x . Das Diffusionsprofil der Excitonen in der Nachbarschaft der Anregungsschicht $q dx$, die sich im Abstand x von der Anode befindet, ist durch eine GAUSS-Verteilung zu beschreiben. Aus dieser Schicht erreichen daher im Mittel

$$n(x) = \frac{1}{2} n_0 \exp(-x^2/L^2)$$

Excitonen die Anode. (n_0 = Erzeugungsrate, $L = \sqrt{2D/\alpha}$ = mittlere Reichweite. Homogene Anregung innerhalb der Schicht wird vorausgesetzt, so daß nur in Normalenrichtung ein Konzentrationsgefälle herrscht.) $n(x)$ ist aus der Meßgröße $i(x)$ durch Differentiation zu erhalten: $n(x) \sim \partial i / \partial x \sim \exp(-x^2/L^2)$. Die Auftragung von $\lg(\partial i / \partial x)$ gegen x^2 liefert daher eine Gerade, aus deren Steigung die Reichweite L zu bestimmen ist.

Die meisten Experimente wurden mit Naphthalin als Wirtssubstanz durchgeführt, das je nach Charge 30 bis 50-mal zonengereinigt wurde. Heptan und Benzol wurde für informative Versuche ohne Nachreinigung verwendet (reinste Qualitäten von Fluka). Von den Löschsubstanzen wurden p-Dichlorbenzol, Pyren und Anthracen ebenfalls zonengereinigt. Coronen, Triphenylen, trans-Stilben, Chrysene, Tetracen und Benzophenon wurden in handelsüblicher Reinheit (Fluka, Merck) verwendet.

II. Versuchsergebnisse

1. Frühere Messungen hatten ergeben, daß die Reichweite von Triplett-Excitonen in reinem geschmolzenem Naphthalin ($1,1 \pm 0,1$ cm) beträgt. Die vorliegenden Experimente zeigen, daß durch Zugabe von Fremdmolekülen diese Reichweite wesentlich herabgesetzt werden kann. Dies folgt aus dem Befund, daß die Sättigungswerte der Kurven $i_{ph}(x)$, deren Steigung ja ein Maß für die Reichweite L ist, bei um so kleineren x -Werten erreicht werden, je höher die Fremdmolekül-Konzentration ist (siehe Abb. 1). Quantitativ ist die Abnahme von L mit der Konzentration c für verschiedene Lösch- bzw. Fänger-Substanzen in Abb. 2 erfaßt. Alle $L(c)$ -Kurven streben für kleines c asymptotisch dem L -Wert von reinem Naphthalin zu. Aliphatische Moleküle können nicht als Löschstoffe wirken.

Tab. 1 gibt eine Aufstellung der Lagen der Triplett-Niveaus der Fremdmoleküle, der Energieabstände ΔE vom T_1 -Niveau des Naphthalins ($\Delta E = E_{T, \text{Naph}} - E_{T, Q}$), sowie der Lebensdauern τ_0 des T_1 -Zustandes, die in fester Lösung bei tiefer Temperatur bestimmt wurden. Die Versuche zeigen, daß die Löschwirkung offensichtlich nicht an die Erfüllung der Bedingung $\Delta E > 0$ geknüpft ist. Dies führt zu dem Schluß, daß zwei Arten von Löschwirkung vorliegen müssen:

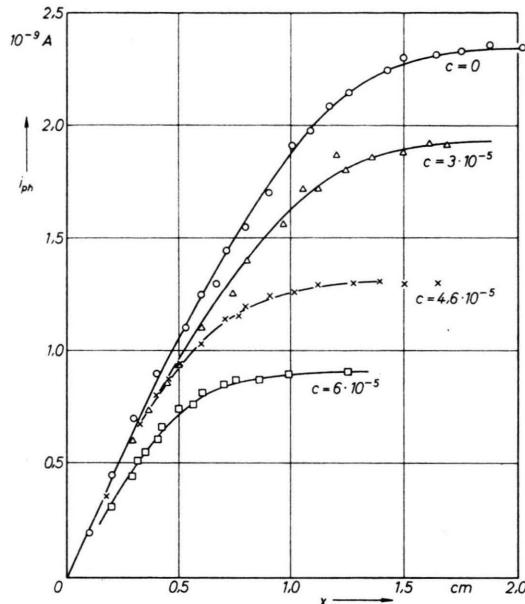


Abb. 1. Photostrom i_{ph} in Naphthalin in Abhängigkeit vom Abstand x der Blende von der Anode. Parameter: rel. Molkonzentration von p-Dichlorbenzol. Elektrodenabstand: 2,2 cm, Spannung: 5 kV, Temperatur: 180 °C.

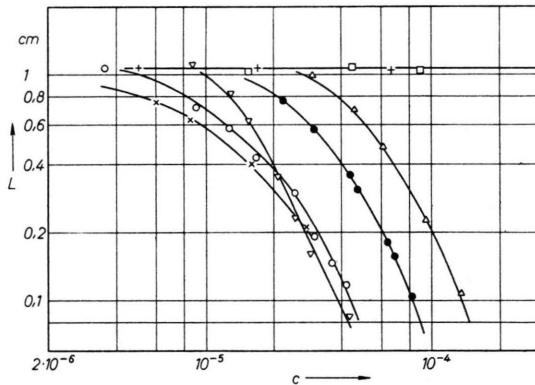


Abb. 2. Reichweite L der Triplett-Excitonen in Naphthalin in Abhängigkeit von der Fremdstoffkonzentration c (mol/mol). \triangle : p-Dichlorbenzol, \bullet : Pyren, ∇ : Anthracen, \circ : trans-Stilben, \times : Coronen, $+$: Tetracen, \square : Triphenylen.

a) Normalerweise wirkt ein Fremdmolekül dann als Fänger für ein Triplett-Exciton des Wirts, wenn sein Triplett-Niveau unterhalb des entsprechenden Wirtsniveaus liegt (Chrysene, Anthracen, Pyren, Stilben, Coronen). Der Einfang ist dann ein exothermer Vorgang. Moleküle, deren T_1 -Zustand über dem des Naphthalins liegt, können ein Triplett-Exciton des Wirts nicht einfangen (z. B. Triphenylen). Darüber hinaus zeigt die Unwirksamkeit von Tetracen, daß bei $\Delta E > 0$ die Einfangwahrscheinlichkeit

Substanz	E_{T^6} cm ⁻¹	Lebens- dauer ⁶ τ_0 sec	ΔE eV
Naphthalin	21300	2,6	
Anthracen	14700	ca. 0,1	0,75
Pyren	16800	ca. 0,2	0,56
Chrysen	19800	2,5	0,19
Coronen	19100	9,4	0,27
trans-Stilben	17750		0,44
Tetracen	ca. 11000		ca. 1,0
Triphenylen	23800	15,9	— 0,31
p-Dichlorbenzol	ca. 28000	ca. 0,1	— 0,83
Benzophenon	24300 ⁷	ca. 10^{-3}	— 0,24

Tab. 1.

von der Größe der Energiedifferenz abhängen muß: Übersteigt ΔE einen bestimmten, in der Gegend von 1 eV liegenden Wert, so hört die Fängerwirkung auf.

b) Im Fall von p-Dichlorbenzol und Benzophenon in Naphthalin ist $\Delta E < 0$. Die Löschwirkung muß daher auf einer Verkürzung der Lebensdauer des Excitons beruhen, ohne daß Einfang durch das Löschenmolekül erfolgt. Bei beiden Verbindungen ist nämlich das Interkombinationsverbot durch Spin-Bahn-Kopplung gelockert⁶, so daß die Lebensdauer des Triplet-Zustandes der isolierten Moleküle kleiner ist als die des unsubstituierten Aromaten. Die Wirkung dieser Spin-Bahn-Kopplung ist nicht auf das ursprüngliche Molekül beschränkt, sondern kann auch bei benachbarten Wirtsmolekülen zu einer Abnahme der Lebensdauer führen. Passiert also ein Exciton ein gestörtes Wirtsmolekül, so bedeutet dies eine momentane Erhöhung der Desaktivierungs-wahrscheinlichkeit. Damit der Effekt bedeutsam wird, muß allerdings die Lebensdauer τ_0 beim Fremdmolekül kleiner sein als beim Wirt. Dies ist der Grund, weshalb p-Dichlorbenzol ($\tau_0 \approx 0,1$ sec) zwar bei Naphthalin löschen wirkt ($\tau_0 = 2,6$ sec⁸), nicht dagegen bei Pyren ($\tau_0 \approx 0,2$ sec⁸).

Prinzipiell ist das Auftreten der Löscheffekte ein wesentliches Argument für das Vorliegen einer Wanderung des T_1 -Zustandes. Alle anderen Störeffekte

⁶ D. M. McCLORE, J. Chem. Phys. **17**, 905 [1949].

⁷ G. N. LEWIS u. M. KASHA, J. Am. Chem. Soc. **66**, 2100 [1944].

⁸ Diese τ_0 -Werte wurden von McCLORE⁶ für den strahlenden Übergang in den Grundzustand bei tiefer Temperatur bestimmt. Da zusätzlich strahlungslose Übergänge stattfinden, ist die tatsächliche Lebensdauer bei höherer Temperatur

könnten nicht in dieser charakteristischen Weise von energetischer Lage und Lebensdauer des T_1 -Zustandes des Fremdmoleküls abhängen.

2. Der Einfluß von aromatischen Fremdmolekülen beschränkt sich jedoch nicht auf eine Verkürzung der Reichweite der Triplet-Excitonen der Wirtsubstanz. Es zeigt sich nämlich, daß der Zusatz von Coronen zu Naphthalin die Zahl der pro Volumelement erzeugten und zur Wanderung befähigten Excitonen erhöht. Ein Maß dafür ist der Absolutwert des beobachteten Photostromes bei variabler Coronen-Konzentration. Der Elektrodenabstand der Meßzelle muß allerdings so klein sein, daß bei jeder untersuchten Konzentration alle erzeugten und zur Wanderung befähigten Excitonen zur Anode gelangen können (bzw. zur Kathode, siehe Abschnitt V). (Bimolekulare Vernichtung kann auf Grund der gemessenen linearen Intensitätsabhängigkeit vernachlässigt werden.)

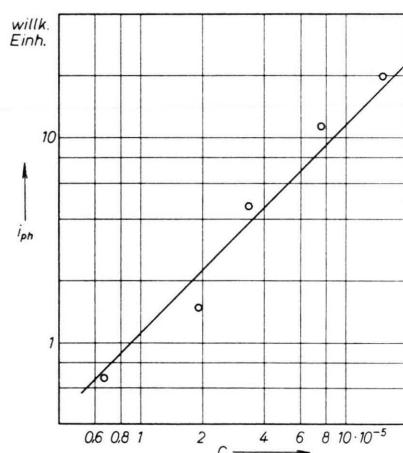


Abb. 3. Photostrom i_{ph} in Naphthalin bei Zusatz von Coronen ($c = \text{rel. Molkonzentration}$). Elektrodenabstand: 0,1 cm, Wellenlänge des Anregungslichts: $\lambda \geq 450 \text{ m}\mu$.

Abb. 3 zeigt, daß der Photostrom und damit die Excitonenkonzentration linear mit der Coronen-Konzentration wächst. Ein Vergleich der gemessenen optischen Absorptionskurve einer Coronenlösung in Benzol (bei 20 °C) mit der spektralen Abhängigkeit des Photostromes einer Coronen-Naphthalin-Lösung

ratur kleiner. Nach HILPERN, PORTER und STIEF⁹ bleibt jedoch die Größenordnung erhalten. Quasimonomolekulare Reaktionen mit Verunreinigungen spielen bei den Überlegungen keine Rolle.

⁹ J. W. HILPERN, G. PORTER u. L. J. STIEF, Proc. Roy. Soc. Lond. A **277**, 437 [1964].

(160 °C) zeigt gute Übereinstimmung der Spektren (Abb. 4). (Die Intensitätsverschiebung zu Gunsten langerer Wellen bei der spektralen Abhängigkeit des Photostromes ist auf FRANCK-CONDON-Verbreiterung infolge höherer Temperatur zurückzuführen. Die kurzwellige Begrenzung des Photoeffekt-Spektrums wird durch die Absorption der Naphthalin-Matrix bestimmt.) Von Bedeutung ist ferner die Tatsache, daß Coronen in vergleichbarer Konzentration in Heptan aufgelöst keinen registrierbaren Photostrom hervorruft. Außerdem wird der Photostrom, der in reinem Benzol erzeugt werden kann, durch Coronen nicht beeinflußt.

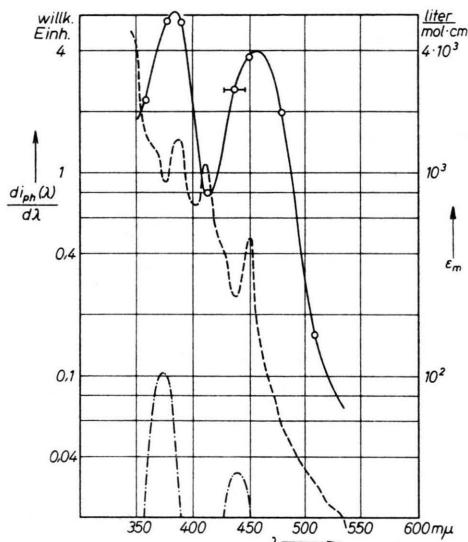


Abb. 4. ——: spektrale Abhängigkeit des Photostromes i_{ph} der Coronen-Lösung, - - -: spektrale Abhängigkeit des Photostromes von reinem Naphthalin, - - -: molarer Extinktionskoeffizient von Coronen in Benzol (20 °C).

Da die optische Absorption des Naphthalins (einschließlich des verbotenen $S_0 - T_1$ -Übergangs) von kleinen Coronen-Zusätzen nicht verändert wird, scheidet eine Stimulierung der Erzeugung von Naphthalin-Triplett-Zuständen durch Coronen als Erklärungsmöglichkeit für den Befund aus. Statt dessen ist aus der spektralen Abhängigkeit des Photostromes zu schließen, daß die Singulett-Anregung des Coronens wesentlich ist. Infolge seiner kurzen Lebensdauer (ca. 10^{-8} sec) könnte jedoch der S_1 -Zustand selbst bei optimalen Bedingungen höchstens eine Strecke der Größenordnung 10^3 Å wandern, nicht aber 0,1 bis 1 cm, wie es beobachtet wird. Bekanntlich führen aber strahlungslose Übergänge des S_1 -Zustandes mit verhältnismäßig guter Ausbeute

zur Besetzung des T_1 -Zustandes. Die vorliegenden Ergebnisse zwingen zu dem Schluß, daß der auf diese Weise angeregte T_1 -Zustand für den Photostrom verantwortlich ist. Dies wiederum ist nur unter der Annahme möglich, daß auch der T_1 -Zustand des Coronens wandern kann, sobald er in Matrix von Molekülen eingebettet ist, die selbst ein Triplett-Niveau besitzen, das höchstens einige 10^{-1} eV höher liegt. Die Wirtssubstanz spielt dann die Rolle eines Energieüberträgers. (Bei $c = 10^{-4}$ beträgt der mittlere Abstand der Coronen-Moleküle etwa 100 Å. Eine direkte Wechselwirkung zwischen Coronenmolekülen ist aus diesem Grunde sehr unwahrscheinlich.)

Diese Annahme ist von Bedeutung für den Mechanismus der Fängerwirkung von Molekülen, deren Triplett-Niveau unter dem Wirtsniveau liegt: Ein eingefangenes Exciton muß nicht notwendig deaktivieren, sondern kann wieder an den Wirt weitergegeben werden.

Die Anhebung eines Excitons vom Fremdmolekül auf den Wirt erfordert die Zufuhr der Energie ΔE . Dem Prozeß muß daher eine Aktivierungsenergie dieser Größe zuzuordnen sein. Aus der Temperaturabhängigkeit des Photostromes einer Coronen-Naphthalin-Lösung folgt nach Abb. 5 zwar eine Aktivierungsenergie von $(0,22 \pm 0,02)$ eV, die mit

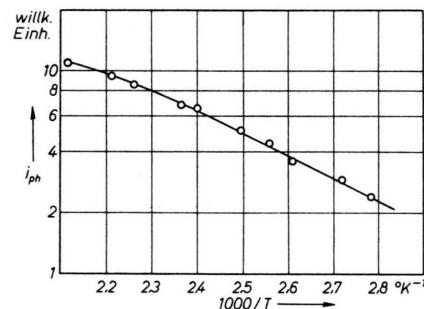


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Photostromes von Naphthalin mit Zusatz der Coronen-Konzentration $c = 7,5 \cdot 10^{-5}$.

$\Delta E = 0,27$ eV etwa übereinstimmt, doch ist die Zuordnung noch zweifelhaft. Sind Coronen-Moleküle in Benzol eingebettet, so beträgt $\Delta E \approx 2$ eV, so daß in Übereinstimmung mit dem Experiment die Wanderungswahrscheinlichkeit des Coronen-Triplett-Excitons in diesem Fall vernachlässigbar klein ist.

Die extreme Abhängigkeit des durch Fremdmoleküle verursachten Photostromes von der Wirtssubstanz ist ein wesentliches Argument für das ent-

wickelte Konzept der Energiewanderung und gegen die Annahme einer materiellen Wanderung der angeregten Fremdmoleküle, die die Geschwindigkeit des Energietransports bestimmt, wie es von KALLMANN und Mitarbeitern vorgeschlagen wird¹⁰. Dies schließt jedoch nicht aus, daß materielle Diffusion tatsächlich geschwindigkeitsbestimmend werden kann, wenn ΔE groß wird und die Anregung in einer dünnen Schicht an den Elektroden erfolgt.

III. Berechnung der Funktion $L(c)$

An Hand der bisherigen Ergebnisse soll versucht werden, die beobachtete Abnahme der Reichweite der Triplet-Excitonen in flüssigem Naphthalin bei Zusatz von Fremdmolekülen quantitativ zu erklären. In reinem Naphthalin mißt man die Reichweite

$$L_0 = \sqrt{2 D_0 / \alpha} = (1,1 \pm 0,1) \text{ cm} \quad (1)$$

mit den Bestimmungsgrößen $D_0 = 1,5 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (Fehler: Faktor 2) und $1/\alpha_0 = (0,4 \pm 0,2) \text{ sec}^{-1}$ ¹¹. Der Diffusionskoeffizient D_0 kann durch die Länge des Elementarschrittes a der Diffusionsbewegung und der Sprungwahrscheinlichkeit $Z_0 (\text{sec}^{-1})$ ausgedrückt werden:

$$D_0 = \frac{1}{2} a^2 Z_0 \quad (2)$$

(für eindimensionale Diffusion). Die Größe $v_0 = a Z_0$ gibt dabei die Geschwindigkeit des diffundierenden Teilchens bzw. des Excitons an. Zur Wirtssubstanz werde nun die relative Molkonzentration dc eines Fremdstoffes zugesetzt, dessen Triplet-Niveau um den Energiebetrag ΔE unterhalb des Wirtsniveaus liegt. Aus der Konzentration erhält man die Moleküldichte pro cm³:

$$dN = (L_N \cdot \varrho / M) dc \quad (3)$$

(L_N = LOSCHMIDTSche Zahl, M = Molekulargewicht des Naphthalins, ϱ = Dichte). Die sekundliche Wahrscheinlichkeit, daß ein Exciton ein Fremdmolekül trifft, wird durch das Produkt aus Konzentration, geometrischem Molekül-Querschnitt q_{geom} und der mittleren Geschwindigkeit $a Z$ gegeben. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Länge a des Elementarschrittes durch den Fremdstoff nicht verändert wird. Dies ist sicher erfüllt, solange a wesentlich kleiner als der mittlere Abstand der Fremdmoleküle ist. Der Einfangquerschnitt q des Fremdstoffes für das Ex-

citon ist im allgemeinen nicht mit q_{geom} identisch und wird überdies von ΔE abhängen:

$$q = q_{\text{geom}} \cdot f(\Delta E). \quad (4)$$

Die sekundliche Einfangwahrscheinlichkeit beträgt folglich $a Z q dN$. Ein getrapptes Exciton kann auf zweierlei Weise weiterreagieren: 1. Es kann thermisch durch Stöße um den Energiebetrag ΔE angehoben werden und wieder an den Wirt übertragen werden. Der Stoßfaktor

$$\nu = \nu_0 \exp \{ -\Delta E / (k T) \} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

bestimmt die Geschwindigkeit dieses Schrittes. 2. Das angeregte Fremdmolekül kann strahlend oder strahlungslos desaktiviert werden (monomolekulare Rekombinationskonstante β). Beide Reaktionen stehen in Konkurrenz zueinander. Die Weiterwanderungswahrscheinlichkeit ist daher gegeben durch

$$w_h = \nu / (\nu + \beta). \quad (5)$$

Solange ΔE genügend klein ist, ist $\nu \gg \beta$, d. h. $w_h \approx 1$. In diesem Fall beschränkt sich die Fängerwirkung auf eine Verlangsamung der Excitonewanderung: Solange das Exciton auf dem Fremdmolekül ausruht, kann es nicht wandern. Die mittlere Sprungwahrscheinlichkeit Z nimmt daher mit wachsender Fallenzkonzentration c ab:

$$Z = Z_0 \cdot F(c). \quad (6)$$

Ein Maß für die Effektivität eines Fremdstoffes ist das Verhältnis der Verweilzeit eines Excitons auf dem Fremdmolekül ($1/\nu$) zu der Verweilzeit auf einem Wirtsmolekül ($1/Z_0$):

$$w_{\text{eff}} = (Z_0 / \nu_0) \exp \{ \Delta E / (k T) \}. \quad (7)$$

An Hand obiger Überlegungen ist die Funktion $F(c)$ leicht zu erhalten: dN Fremdmoleküle bewirken eine Abnahme von Z um den Betrag

$$-dZ = a Z \cdot q \cdot w_h \cdot w_{\text{eff}} \cdot dN. \quad (8)$$

Integration und Ersetzung von N durch c [gemäß Gl. (3)] liefert

$$Z = Z_0 e^{-c/c_0}, \quad \text{d. h.} \quad F(c) = e^{-c/c_0}. \quad (9)$$

Dabei bedeutet

$$\frac{1}{c_0} = a q_{\text{geom}} Z_0 \frac{1}{\nu_0} \frac{L_N \varrho}{M} f(\Delta E) \exp \left\{ \frac{\Delta E}{k T} \right\}. \quad (10)$$

¹⁰ H. KALLMANN u. V. J. KRASNANSKY, J. Chem. Phys. **43**, 315 [1965].

¹¹ Die mit 0 indizierten Größen weisen stets auf die Wirtssubstanz ohne definierten Fremdzusatz hin.

Dies gilt unter der Voraussetzung, daß

$$\nu_0 \exp \{ -\Delta E / (k T) \} \gg \beta$$

ist. Im umgekehrten Fall ($\nu \ll \beta$) erhält man

$$w_h \approx (\nu_0 / \beta) \exp \{ -\Delta E / (k T) \} \quad (11)$$

und

$$\frac{1}{c_0} = a q_{\text{geom}} \frac{Z_0}{\nu_0} \frac{L_N \varrho}{M} \frac{1}{\beta} f(\Delta E). \quad (12)$$

Auf Grund der Beziehung

$$L = \sqrt{a^2 Z / \alpha_0} = L_0 \sqrt{F(c)}$$

ergibt sich also eine Abnahme der Reichweite der Excitonen mit steigender Fremdkonzentration nach dem Gesetz

$$L = L_0 \sqrt{\exp \{ -c/c_0 \}}. \quad (13)$$

Implizit steckt darin die Annahme, daß der Fremdstoff die Desaktivierungswahrscheinlichkeit α_0 nicht erhöht. Für $\nu \gg \beta$ ist dies gewährleistet, nicht jedoch im umgekehrten Fall. Dann sollte $L(c)$ stärker mit c fallen als Gl. (13) fordert.

Die Berechnung der Löschwirkung von Fremdmolekülen, die die Lebensdauer der Excitonen verringern, ohne seine Wanderungsgeschwindigkeit durch Einfang herabzusetzen, muß nach einem anderen Ansatz erfolgen: Sind N Fremdmoleküle pro cm^3 vorhanden, so betrage die mittlere Lebensdauer eines Excitons τ (sec). Innerhalb dieser Zeit führt es $P = \tau Z_0$ Schritte aus. Erhöhung von N um den Betrag dN bewirkt die Änderung

$$-dP = -Z_0 d\tau = a Z_0 q \tau f dN. \quad (14)$$

(In der Zeit τ wird $a Z_0 \tau$ -mal ein gestörtes Wirtsmolekül erreicht, dessen Wirksamkeit $f = \tau_0 / \tau_0'$ betrage. τ_0' und τ_0 seien die Lebensdauern eines angeregten Wirtsmoleküls mit und ohne Störung.) Der Wirkungsquerschnitt q umfaßt den Bereich der gestörten Moleküle. Integration von (14) liefert

$$1/\alpha = \tau = (1/\alpha_0) \exp \{ -c/c_0 \} \quad (15)$$

mit

$$1/c_0 = a q f \cdot L_N \varrho / M. \quad (16)$$

Wegen $L = \sqrt{2 D / \alpha}$ ergibt sich in Analogie zu (13) auch in diesem Fall

$$L = L_0 \sqrt{\exp \{ -c/c_0 \}}.$$

bei gleichbleibender Lebensdauer und Verringerung der Lebensdauer bei konstanter Geschwindigkeit – zu derselben funktionellen Abhängigkeit der Reichweite von der Konzentration führen. Die Übereinstimmung der gemessenen $L(c)$ -Kurven mit dem durch Gl. (13) vorgegebenen Verlauf ist durch Auftragen von $\ln(L^2)$ gegen c nachzupüfen. Abb. 6

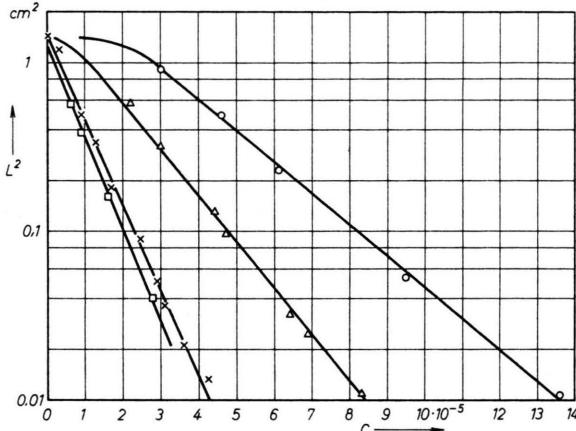


Abb. 6. Verlauf der Funktion $L^2(c)$ für verschiedene Fremdstoffe. □: Coronen, ×: Stilben, △: Pyren, ○: p-Dichlorbenzol.

zeigt, daß die geforderte Proportionalität von $\ln(L^2)$ und c sehr gut erfüllt ist. Abweichungen, die gelegentlich bei kleinen Konzentrationen von Fremdstoffen auftreten, die die Lebensdauer verringern, dürften auf unbekannte Verunreinigungen zurückzuführen sein, die ebenfalls lebensdauer-verringernd wirken: Der zugesetzte Fremdstoff kann erst dann dominieren, wenn seine wirksame Konzentration größer ist als diejenige der Verunreinigung. Besonders deutlich tritt diese Abweichung bei p-Dichlorbenzol in Erscheinung. In diesem Fall ist es möglich, durch Extrapolation des geraden Teils der Kurve zu $c \rightarrow 0$ die Reichweite der Triplett-Excitonen in „absolut“ reinem Naphthalin zu ermitteln: $L_{\text{max}} = (1.9 \pm 0.2) \text{ cm}$. Daraus folgt für die Summe der wahren monomolekularen Desaktivierungswahrscheinlichkeiten des Triplett-Zustandes eines Naphthalin-Moleküls in der Schmelze (180°C):

$$\alpha_0 = 1 \text{ sec}^{-1}.$$

Dieser Wert umfaßt strahlende und strahlungslose Rückkehr in den Grundzustand.

Eine experimentelle Unterscheidungsmöglichkeit zwischen beiden Typen der Löschwirkung böte sich durch Messung der Lebensdauer der Excitonen.

IV. Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Die Theorie liefert, daß beide Arten der Löschwirkung – Verzögerung der Excitonenbewegung

Über den Umweg über die Zeitkonstante des An- und Abklingvorganges des Photostromes ist dies leider nicht exakt möglich, da jene noch von anderen Faktoren (z. B. Raumladungsaufbau) abhängt. Qualitativ ergibt sich allerdings das erwartete Ergebnis, daß diejenigen Fremdmoleküle, die Excitonen einfangen, die Anstiegszeit des Photostromes unverändert lassen, während bei Zugabe von Molekülen, die die Lebensdauer herabsetzen, die Zeitkonstante abnimmt.

Die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment spricht für die Richtigkeit der gemachten Annahmen. Deren wesentlichste steckt in der Voraussetzung, daß die Energieübertragungswahrscheinlichkeit zwischen Wirts- und Fremdmolekül der Konzentration der Fremdmoleküle proportional ist, d. h. der Einfang ist der Trefferwahrscheinlichkeit proportional. Dies spricht gegen eine Energieübertragung zwischen Molekülen, die durch Kopp lung von Oszillatoren ungleicher Frequenz miteinander in Wechselwirkung stehen. Dieser von FÖRSTER¹² behandelte Fall verlangt nämlich eine c^2 - bzw. r^{-6} -Abhängigkeit (r = Abstand der beiden gekoppelten Moleküle). Außerdem lässt er Elementarschritte der Energieübertragung bis zu 100 Å zu, was mit den vorliegenden Messungen nicht vereinbar ist. (Auflösung von Coronen in Heptan oder Benzol ergibt keinen meßbaren Photostrom bzw. keine Änderung desselben.) Gleichfalls ausgeschlossen sind Energieübertragungsmechanismen, die proportional $c^{1/2}$ oder $c^{4/3}$ verlaufen und bei der Radiolyse flüssiger Kohlenwasserstoffe (Aliphaten) beobachtet werden¹³. (Auch diese wirken über größere Entfernung.)

Aus den Löschkonstanten c_0 [Gl. (10)] für verschiedene Löschstoffe sind Aufschlüsse zu erwarten über die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts für den Triplett-Einfang von der Energiedifferenz ΔE . Nach Abschluß weiterer Messungen soll darüber berichtet werden.

V. Anhang

Abschließend soll noch über eine dritte Möglichkeit der Wirkung von Fremdmolekülen – neben Verringerung der Reichweite und Erhöhung der Excitonenkonzentration – berichtet werden: Es wurde gezeigt², daß Triplett-Excitonen keinen ka-

thodischen Photoeffekt auslösen können, da aus der geforderten Energiebilanz

$$E_T + A + P_- \geq \Phi \quad (17)$$

für reines Naphthalin ein Fehlbetrag von etwa 1 eV folgt ($E_T = 2,7$ eV, Elektronenaffinität $A = 0,5$ eV, Polarisationsenergie des Anions $P_- \approx 0,5$ eV, Austrittsarbeit von Gold $\Phi = 4,7$ eV). Die Ablösung eines Elektrons aus der Kathode durch ein Exciton und Bildung eines Anions wird aber energetisch möglich, wenn Moleküle mit hoher Elektronenaffinität (ca. 1,5 eV), d. h. mit größerem Konjugationssystem, und gleichzeitig mit hoher Excitoneneinfangswahrscheinlichkeit vorhanden sind: Die Versuche ergeben, daß Zusatz von Coronen, Chrysen und Stilben zu Naphthalin das Auftreten eines kathodischen Photoeffekts ermöglichen (Abb. 7).

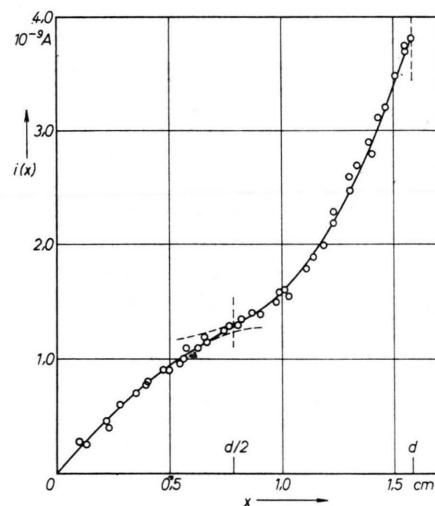


Abb. 7. Photostrom $i(x)$ einer Lösung von Stilben in Naphthalin ($c = 9 \cdot 10^{-6}$). Elektrodenabstand $d = 1,58$ cm, Temperatur: 170 °C, Spannung 4 kV.

Die Deutung der Kurve in Abb. 7 ist einfach: Nach Abschnitt I ist die Anzahl n_a bzw. n_k der aus der im Abstand x von der Anode befindlichen Anregungsschicht [Zellenquerschnitt $\times dx$] zu Anode bzw. Kathode gelangenden Excitonen mit dem gemessenen Photostrom durch die folgende Gleichung verknüpft:

$$\partial i / \partial x = e (\varkappa_a n_a + \varkappa_k n_k) . \quad (18)$$

Dabei bedeuten \varkappa_a und \varkappa_k die anodische bzw. kathodische Dissoziationswahrscheinlichkeit. Außer-

¹² TH. FÖRSTER, Z. Naturforsch. 4a, 321 [1949].

¹³ Radiolysis of Hydrocarbons, ed. A. V. TOPCHIEV, Elsevier Publishing Co. Amsterdam 1964.

dem gilt

$$n_a \sim \exp(-x^2/L^2) \quad \text{und} \quad n_k \sim \exp[-(d-x)^2/L^2]. \quad (19)$$

Integration von (18) liefert mit (19) die Meßkurve $i_{ph}(x)$ bei gleichzeitigem Auftreten von anodischem und kathodischem Photoeffekt:

$$i_{ph}(x) \sim e \zeta_a \int_0^x \exp(-x^2/L^2) dx + e \zeta_k \int_0^x \exp[-(d-x)^2/L^2] dx. \quad (20)$$

Für $L \leq d/2$ (d = Elektrodenabstand) und $\zeta_a \approx \zeta_k$ besitzt diese Kurve in der Nähe der Stelle $x = d/2$ einen Wendepunkt: Bei Beleuchtung im Bereich $0 \leq x \leq d/2$ kann nur die Anode von Excitonen erreicht werden. Wird die Blende weiter zur Kathode verschoben ($d/2 \leq x \leq d$), so können aus dem Be-

reich $d/2 \leq x \leq d$ zusätzlich Excitonen die Kathode erreichen und bewirken für $x < d/2$ ein erneutes Anwachsen von $i(x)$.

Die Frage, ob an der Kathode dasjenige Molekül zum Anion wird, das zuletzt Träger des Energiequants war, ist an Hand der bisherigen Messungen nicht zu entscheiden. Es kann auch aus der Erfüllung der Energiebilanz (17) nicht die Elektronenaffinität berechnet werden, da weder P_- noch die Austrittsarbeit Φ der Kathode hinreichend genau bekannt sind. Da die Kathodenoberfläche nicht speziell behandelt wurde, sind lokale Unterschiede von Φ möglich. Durch die Versuche wird jedoch eindeutig die Möglichkeit nachgewiesen, in organische Flüssigkeiten durch die Wirkung von Triplet-Excitonen ambipolar Ladungsträger zu injizieren.

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL danke ich für sein fördern-des Interesse an der Arbeit.

Elektronenbeweglichkeit in Zinksulfid-Einkristallen

F. MATOSSI, K. LEUTWEIN und G. SCHMID

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.;
Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 21 a, 461–464 [1966]; eingegangen am 29. Januar 1966)

The HALL mobility of photoelectrons in a cubic ZnS crystal grown by transport reaction with iodine (dark conductivity less than $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) is determined as $(110 \pm 10) \text{ cm}^2/\text{Vs}$. The drift mobility of a ZnS:Al,Zn crystal (grown by sublimation technique, cubic but with stacking faults) could be computed from the time of the delay of electrophotoluminescence after application of the electric field. Its value in a direction parallel to the stacking fault planes is $(88 \pm 5) \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Die Elektronenbeweglichkeit in Zinksulfid ist nur selten der Gegenstand von Messungen gewesen. Das liegt zu einem Teil an der Schwierigkeit der Messungen des HALL-Effekts bei geringer Leitfähigkeit, zu einem anderen Teil aber auch an der Schwierigkeit, Kristalle von ausreichender Größe und Güte zu erhalten.

Messungen des HALL-Effekts an synthetischem Zinksulfid liegen bisher von KRÖGER¹ sowie von AVEN und MEAD² vor. In beiden Arbeiten wurden für 300 °K HALL-Beweglichkeiten von etwa $120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erhalten. Während AVEN und MEAD gut leitende Kristalle benutzt haben (σ zwischen 0,1 und $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), standen uns für die HALL-Effekt-Messungen solche

sehr geringer Leitfähigkeit zur Verfügung, und zwar mit einwandfrei kubischer Struktur. Die geringe Leitfähigkeit nötigte allerdings dazu, den HALL-Effekt an Photoelektronen zu messen, wie es auch schon KRÖGER getan hatte. KRÖGER benutzte hexagonale Kristalle, über deren genauere kristallographischen Eigenschaften, wie Existenz und Orientierung von Stapelfehlern, nichts ausgesagt wurde.

Neben der HALL-Beweglichkeit μ_H interessiert die Driftbeweglichkeit $\mu = \sigma/(ne)$, die im allgemeinen, je nach dem zugrunde liegenden Streumechanismus, von μ_H verschieden ist. Zur direkten Messung der Driftbeweglichkeit bietet sich der GUDDEN–POHL-Effekt, die Elektrophotolumineszenz (EPL) an. Nach

¹ F. A. KRÖGER, Physica 22, 637 [1956].

² M. AVEN u. C. A. MEAD, Appl. Phys. Letters 7, 8 [1965].