

Die Abklingdauer der Fluoreszenz von Naphthalin-Kristallen

T. B. EL-KAREH und H. C. WOLF

3. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 22 a, 1242—1246 [1967]; eingegangen am 21. April 1967)

The fluorescence decay time of naphthalene crystals has been measured as a function of sample thickness ($1\text{ }\mu\text{--}1\text{ cm}$) and temperature ($4.2\text{ }^{\circ}\text{K--}300\text{ }^{\circ}\text{K}$) when excited in the first electronic state with UV pulses of short duration. A simple model is proposed to explain the decay mechanism, assuming constant quantum yield and oscillator strength and taking into account both DAVYDOV-levels A and B. The reabsorption is found to be directly proportional to the temperature. The decay time of the lower DAVYDOV-component can be measured directly as $\tau_A = (115 \pm 5)\text{ nsec}$. The decay time of the higher level B is calculated from the dependence on the thickness as $\tau_B = (20 \pm 10)\text{ nsec}$, and from the temperature dependence as $\tau_B = (30 \pm 10)\text{ nsec}$.

Der erste elektronische Anregungszustand in Naphthalin-Kristallen ist in zwei DAVYDOV-Niveaus A und B aufgespalten, wobei B etwa 150 cm^{-1} über A liegt (Abb. 1). Bei sehr tiefer Temperatur beobachtet man praktisch nur Übergänge aus dem Niveau A. Sie sind in der kristallographischen ac-Ebene polarisiert. Die Emission aus B nimmt mit der Temperatur zu und ist b-polarisiert ^{1, 2}.

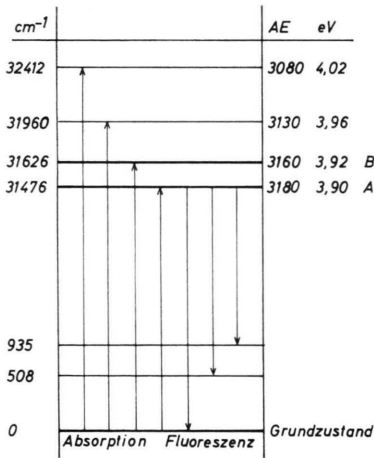


Abb. 1. Energie-Niveau-Schema für den ersten Singulett-Übergang bei tiefer Temperatur in Naphthalin-Kristallen nach D. P. CRAIG u. H. C. WOLF, J. Chem. Phys. 40, 2057 [1964]. A, B: DAVYDOV-Niveaus.

Da die Oszillatorenstärken f_A und f_B der Übergänge vom Grundzustand zu beiden Niveaus verschieden sind, $f_B > f_A$ ^{1, 2}, würde man zunächst zwei Abklingkomponenten τ_A und τ_B im Gesamtabklingverlauf erwarten, mit $\tau_A > \tau_B$. Die bis jetzt mitgeteilten Abklingzeiten von Naphthalin-Kristallen zeigen jedoch nur eine Komponente. Sie sind in Tab. 1

zusammengestellt. Alle Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur. Die Emission erfolgt hier weitaus überwiegend aus dem DAVYDOV-Niveau B. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß Abweichungen auftreten, die durch die verschiedenartigen Meßmethoden bedingt sein können.

Kristallform	Dicke (mm)	Anregung	Energie	τ (nsec)	Zitat
Pulver	1	e	60 keV	90	a
Einkristall	10	UV	ca 5 eV	82	b
Einkristall	4—6	Laser	ca. 6 eV	120	c
Pulver	—	Alpha	MeV	52	d
Einkristall	20	UV	ca. 5 eV	82	e
Einkristall	20	Gamma	MeV	86	e
Einkristall	—	e	1 MeV	76	f
Einkristall	2,1	Alpha	MeV	79	f
Einkristall	0,01	Alpha	MeV	65	g
Polykristall	—	UV	ca. 5 eV	57	g

- a H. SCHÜTZ, Z. Phys. 156, 27 [1959].
b J. B. BIRKS, I. A. KING u. I. H. MUNRO, Proc. Phys. Soc. London 80, 355 [1962].
c S. SINGH u. L. T. BRADLEY, Phys. Rev. Letters 12, 612 [1964].
d A. SCHMILLEN, Z. Phys. 150, 123 [1958].
e M. D. GALANIN u. Z. A. CHIZHIKOVA, Opt. Spectr. USSR 11, 143 [1961].
f H. KALLMAN u. G. J. BRUCKER, Phys. Rev. 108, 1122 [1957].
g G. B. COLLINS, Phys. Rev. 74, 1543 [1948].

Tab. 1. Fluoreszenzabklingzeiten von Naphthalin-Kristallen aus der Literatur. Werte bei Zimmertemperatur.

In dieser Arbeit wird das Abklingverhalten von Naphthalin-Kristallen als Funktion von Kristalldicke und Temperatur untersucht und zum ersten Mal die unterschiedliche Oszillatorenstärke der Übergänge berücksichtigt. Es wird gezeigt, daß trotz Beteiligung beider Niveaus an der Strahlung das Abklingen exponentiell verläuft und im Temperaturbereich zwischen $4,2\text{ }^{\circ}\text{K}$ und $300\text{ }^{\circ}\text{K}$ nur wenig von der Temperatur abhängig ist. Die letzte Tatsache wird auf zwei temperaturabhängige Vorgänge zurückgeführt,

¹ A. S. DAVYDOV, Soviet Phys.-Uspekhi 6, 145 [1964].
² H. C. WOLF, Solid State Phys. 9, 1 [1959].



welche die Abklingzeit in entgegengesetzter Richtung beeinflussen, nämlich die Verlängerung der Abklingdauer infolge zunehmender Reabsorption mit der Temperatur³ und ihre Verkürzung durch höhere Besetzung des B-Niveaus.

Bei der Auswertung wird zur Vereinfachung angenommen, daß die Quantenausbeute η ⁴ und die Oszillatorenstärken f_A und f_B unabhängig von der Temperatur sind.

I. Gleichung für die Abklingdauer

Die Emission aus dem Niveau A allein bei sehr tiefer Temperatur wird zunächst betrachtet. Ihre Intensität I nimmt nach Abschalten der Anregung exponentiell ab. Es gilt

$$I = I_0 e^{-k_A t}, \quad (1)$$

wobei I_0 die Intensität zur Zeit des Abschaltens und $k_A = 1/\tau_A$ die Übergangshäufigkeit vom Niveau A zum Grundzustand bedeuten. Mit steigender Temperatur beobachtet man an den Spektren zweierlei:

1. Die Reabsorption steigt infolge der zunehmenden Überdeckung der Absorptions- und Emissionsspektren.
2. Die Emission aus dem Niveau B nimmt wegen der zunehmenden thermischen Besetzung zu.

Der Einfluß beider Vorgänge auf die Abklingzeit soll nun diskutiert werden.

1. Die Reabsorption

Es wird zunächst angenommen, daß die Moleküle nur in den Zustand A angeregt werden. Von der Emission sei ein Bruchteil a reabsorbiert. Wenn n die Zahl der angeregten Moleküle bedeutet, ist die Zahl der spontanen Übergänge vom Niveau A zum Grundzustand in der Zeit dt : $-k_A \cdot n \cdot dt$. Die Zahl der durch Reabsorption hervorgerufenen Übergänge vom Grundzustand zum Anregungszustand ist dann $+a \cdot k_A \cdot n \cdot dt$. Die Lösung der Differentialgleichung

$$dn/dt = -k_A n + a k_A n$$

ergibt

$$n = n_0 e^{-(1-a)k_A t}. \quad (2)$$

Durch die Reabsorption wird also die Abklingzeit um den Faktor $1/(1-a)$ verlängert. Die gleiche Überlegung gilt für den Zustand B allein, mit einem Reabsorptionsgrad $a' \approx a$. Zur Abschätzung des re-

absorbierten Bruchteils a der Fluoreszenz wird im folgenden eine Gleichung abgeleitet, wonach die Reabsorption direkt proportional zur Temperatur ist. Es seien n_0 die Zahl der Absorptionsvorgänge aus dem schwingungslosen Niveau des Grundzustands und, wenn man eine BOLZMANNsche Verteilung annimmt, $n = n_0 e^{-\Delta E/kT}$ die Zahl der Absorptionsvorgänge aus einem um ΔE höheren Schwingungsniveau ($k = 8,62 \cdot 10^{-5}$ eV/°K, T in °K). Die Gesamtzahl der Absorptionsvorgänge bei einer Temperatur T entspricht der Fläche

$$F = \int_0^\infty n \cdot dE = n_0 \int_0^\infty e^{-\Delta E/kT} dE = n_0 k T = C' T. \quad (3)$$

Da $a \sim F$ ist, kann man schreiben

$$a = C T, \quad (4)$$

wobei C und C' Konstanten sind.

Aus den Naphthalinspektren bei 4 °K und 300 °K entnimmt man $a \approx 0,6$ bei Zimmertemperatur. Daraus berechnet sich C zu $2 \cdot 10^{-3}/^\circ\text{K}$ (Abb. 2).

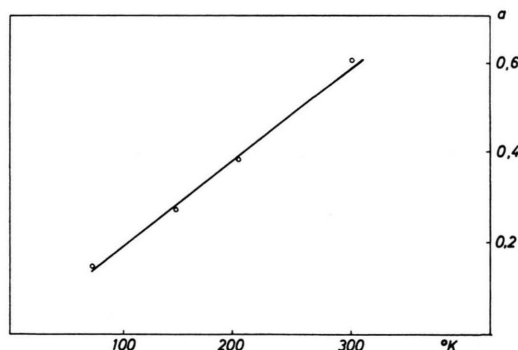


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit von a .

2. Die temperaturabhängige Besetzung der Davydov-Niveaus

Es seien k_A und k_B die mittleren Übergangshäufigkeiten aus den Anregungszuständen A und B zum Grundzustand, k_{AB} und k_{BA} die Übergangshäufigkeiten vom Zustand A zum Zustand B und umgekehrt. Für den Zustand A erhält man

$$-dn_A/dt = k_A n_A + k_{AB} n_A - k_{BA} n_B \quad (5)$$

und für den Zustand B

$$-dn_B/dt = k_B n_B + k_{BA} n_B - k_{AB} n_A. \quad (6)$$

Da $n = n_A + n_B$, ist die beobachtete Intensität

$$I = -dn_A/dt - dn_B/dt, \quad (7)$$

³ J. B. BIRKS, Proc. Phys. Soc. London **79**, 494 [1962].

⁴ V. L. ZIMA u. A. N. FAIDYSH, Opt. i Spectr. USSR **19**, 203 [1965].

wobei n_A durch (5) und n_B durch (6) bestimmt ist. Stellt sich ein thermisches Gleichgewicht in einer gegenüber der Abklingzeit sehr kurzen Dauer ein, so ist

$$k_{AB} n_A = k_{BA} n_B. \quad (8)$$

Die gesamte Übergangshäufigkeit ergibt sich als die Summe der Häufigkeiten aus den beiden Niveaus A und B unter Berücksichtigung der thermischen Besetzung. Bei Vorliegen einer BOLTZMANN-Verteilung gilt:

$$n_B = n_A e^{-\Delta E/kT} \quad (9)$$

und
$$I = I_0 e^{-Kt} \quad (10)$$

mit
$$K = \frac{k_B e^{-\Delta E/kT} + k_A}{1 + e^{-\Delta E/kT}}.$$

Trotz Beteiligung beider Niveaus an der Strahlung ist also die Abklingkurve einfach exponentiell.

Die Gln. (2), (4) und (10) ergeben zusammen

$$I = I_0 e^{-(1-CT)Kt} \quad (11)$$

und mit Berücksichtigung der Quantenausbeute

$$I = I_0 e^{-(1-CT)(K/\eta)t}. \quad (12)$$

Die Gln. (9) bis (12) zeigen: Bei konstanter Quantenausbeute nimmt mit steigender Temperatur der Anteil der Emission aus dem höheren B-Niveau zu. Wenn $k_B > k_A$ ist, bedeutet das eine *Verkürzung* des gesamten Abklingens. Der mit der Temperatur anwachsende Reabsorptionsgrad *verlangsamt* dagegen den Abklingprozeß. Die zwei gegenläufigen Vorgänge heben sich im Falle des Naphthalins teilweise auf. Dementsprechend beobachtet man eine nur wenig temperaturabhängige resultierende Abklingzeit: Max. 126 nsec, Min. 97 nsec zwischen 4,2 °K und 300 °K. Die Abklingzeit τ_A kann bei tiefer Temperatur direkt gemessen werden. Mit (11) wird τ_B berechnet.

II. Methodik

Die Apparatur zur Messung der Abklingzeiten und zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren ist in ⁵ ausführlich beschrieben. Es wird eine UV-Einzelimpulsmethode verwendet. Die Naphthalinproben werden in einem Helium-Kryostat befestigt und mit UV-Lichtimpulsen von 9 nsec Halbwertszeit im Wellenlängenbereich um 313 m μ senkrecht zur ab-Ebene angeregt. Das Fluoreszenzlicht fällt auf die Photokathode eines schnellen Photovervielfachers (56 AVP, Anstiegszeit 2 nsec). Die an der Anode des Vervielfachers entstehenden Spannungs-

impulse werden an einem 50 Ω -Arbeitswiderstand abgegriffen und über eine koaxiale Leitung von 50 Ω Wellenwiderstand an die Vertikalplatten eines Oszillographen (Tektronix 585A, Anstiegszeit 3,9 nsec) angelegt. Die Anodenimpulse werden vom Schirm des Oszillographen abphotographiert und mit einem Bildbetrachter ausgewertet.

Die Proben

Aus dem zonengereinigten Material (ca. 200 Zonendurchgänge) werden Einkristalle von 1 bis 2 cm Dicke nach der BRIDGMAN-Methode unter Vakuum gezogen und die Kristalle dann in Scheiben parallel zur ab-Ebene gespalten. Die Scheibendicke beträgt 1 bis 5 mm und die Spaltfläche 0,5 bis 1 cm². Zur Herstellung von Mikrokristallen wird das gereinigte Naphthalin in Petroläther (Siedepunkt 60–70 °C) gelöst und der Kristall auf der Wasseroberfläche unter langsamem Verdampfen des Petroläthers (6 bis 10 Stunden) gezogen. Durch Veränderung der Lösungskonzentration ergeben sich Kristalldicken zwischen ca. 1 μ und 10 μ . Zur Messung hafteten diese Kristalle auf einer Quarzunterlage aus Suprasil. Die Bestimmung der Kristalldicke und Achsenrichtungen erfolgt mit einem Polarisationsmikroskop. Es zeigt sich, daß die ab-Ebene parallel zur Quarzoberfläche liegt und die Kristalldicke im allgemeinen äußerst inhomogen ist. Mikrokristalle von ca. 100 μ Dicke können durch langsame Sublimation (einige Wochen) gewonnen werden.

Für die Herstellung von Aufdampfschichten wird ein zweiter Kryostat verwendet, für dessen ausführliche Beschreibung auf die Arbeit von GALLUS ⁶ verwiesen sei.

III. Meßergebnisse

Die Abklingzeitmessungen erstrecken sich über 1½ Intensitätsdekaden. Im Laufe der ersten halben Dekade weicht die Kurve häufig vom exponentiellen Verlauf ab. Bei Zimmertemperatur wird eine Verlangsamung am Anfang des Abklingvorgangs beobachtet. Dieser langsame Verlauf läßt sich wenigstens teilweise durch die endliche Dauer des Anregungslichtes deuten (Abb. 3).

Besonders bei tiefer Temperatur tritt eine kurze Abklingkomponente auf, die auf das reflektierte und gestreute Anregungslicht in Richtung des SEV zurückgeführt werden kann.

Für den Verlauf zwischen ca. 50 nsec und ca. 300 nsec nach Beginn des Abklingens sind die Mittelwerte aus durchschnittlich 40 einzelnen Messungen in Tab. 2 zusammengestellt. In dieser Zeit verläuft das Abklingen exponentiell. Der Meßfehler beträgt ± 5 nsec.

⁵ T. B. EL-KAREH, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart 1966.

⁶ G. GALLUS u. H. C. WOLF, Phys. Status Solidi **16**, 277 [1966].

d	$^{\circ}\text{K}$	304	260	240	220	180	160	140	120	100	80	60	40	20	4,2
1–3 mm	(1)	116	106	103	97	105	110	111	113	125	126	121	117	115	115
100 μm	(2)	101	85	90	98	100	103	100	102	104	104	100	96	98	98
8–10 μm	(3)	96	94	80	82	78	80	76	78	76	81	78	80	78	78
4–6 μm	(3)	79	71	69	72	68	60	59	56	59	60	58	57	56	56
1–3 μm	(3)	62	60	58	57	60	54	54	56	45	55	53	53	54	53
< 1 μm	(3)	46													
10 μm	(4)	64	—	—	78	78	79	78	80	83	85	95	96	95	95

Tab. 2. Mittlere Abklingzeiten von Naphthalin-Kristallen in Abhängigkeit von Temperatur und Dicke; Zeiten in nsec. d Kristalldicke, (1) Aus der Schmelze, (2) Durch Sublimation, (3) Auf der Wasseroberfläche, (4) Aufdampfschicht.

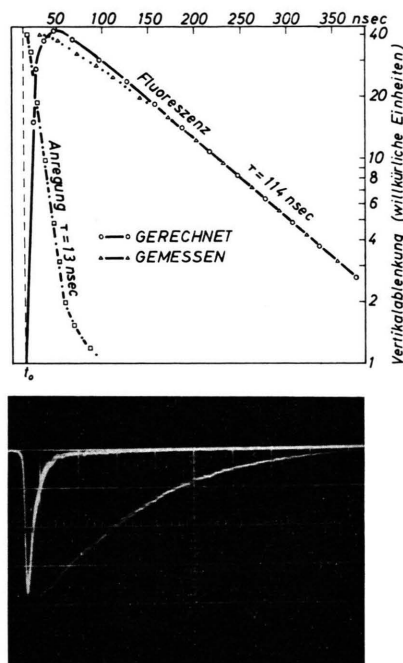


Abb. 3. Anregung und Fluoreszenz-Abklingkurve eines 2 mm dicken Naphthalin-Kristalls bei 300 $^{\circ}\text{K}$.

IV. Diskussion

Der Grundgedanke zur Analyse der Ergebnisse ist die Annahme, daß sich bei jeder Temperatur ein thermisches Gleichgewicht zwischen beiden DAVYDOV-Niveaus in einer gegenüber der Abklingdauer kurzen Zeit einstellt. Es kann dann Gl. (10) und (11) angewendet werden.

Messung bei 4,2 $^{\circ}\text{K}$, dicke Kristalle

Bei 4,2 $^{\circ}\text{K}$ beobachtet man nur die Emission aus dem Niveau A⁷. Die dazugehörige Abklingzeit beträgt

$$\tau_A = (115 \pm 5) \text{ nsec.}$$

⁷ A. PRÖPSTL u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **18 a**, 822 [1963].

Dickenabhängigkeit bei 300 $^{\circ}\text{K}$, Berechnung von τ_B

Die Abklingzeit ist gegen die Kristalldicke in Abb. 4 aufgetragen. Sie nimmt mit der Kristalldicke d zu und erreicht bei d_{∞} einen konstanten mittleren Wert von 110 nsec, wobei d_{∞} zwischen 100 und 1000 μ liegt. Extrapoliert man bis auf

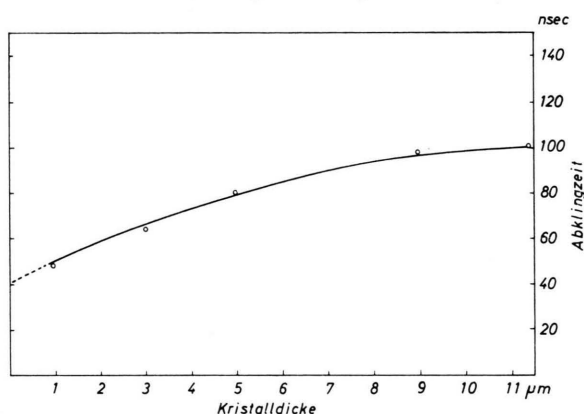


Abb. 4. Dickenabhängigkeit der Abklingzeit bei Zimmertemperatur. Extrapolation auf $d=0$.

$d=0$, so erhält man einen Wert von etwa 43 nsec, der als die resultierende Abklingzeit der beiden DAVYDOV-Komponenten bei verschwindender Reabsorption anzusehen ist. Mit Hilfe von $\tau_A = 115$ nsec und Gl. (11) erhält man

$$\tau_B = (20 \pm 10) \text{ nsec.}$$

Temperaturabhängigkeit bei dicken Kristallen, Berechnung von τ_B

Die Abklingzeit von dicken Kristallen ist wenig temperaturabhängig. Zur Erklärung des Temperaturverlaufs sind zwei gegenläufige Vorgänge zu berücksichtigen [s. Gl. (11)]. Mit steigender Temperatur führt die Reabsorption zu einer Verlängerung der Abklingdauer, während die Emission aus dem Niveau B auf Kosten der Emission aus dem Niveau A zunimmt und die Abklingzeit verkürzt.

Setzt man bei jeder Temperatur den Wert $\tau_A = 115$ nsec, die Reabsorptionsgerade aus Abb. 2 und die gemessenen Abklingzeiten für dicke Kristalle aus Tab. 2 in Gl. (11) ein, so erhält man als durchschnittlichen Wert

$$\tau_B = (30 \pm 10) \text{ nsec.}$$

Temperaturabhängigkeit bei Mikrokristallen

Nach den obigen Überlegungen erwartet man, daß die Abklingzeiten von Mikrokristallen und dicken Kristallen bei tiefer Temperatur fast übereinstimmen. Die Tab. 2 zeigt, daß dies nicht der Fall ist. Außer von Reabsorption und Besetzung der DAVYDOV-Niveaus wird die Abklingdauer bei tiefer Temperatur offensichtlich von anderen Parametern beeinflusst, nämlich von Verunreinigungen⁵, plastischer Verformung⁸⁻¹⁰ oder Diffusion der angeregten Zustände zur Oberfläche des Kristalls¹¹⁻¹³.

Aufdampfschichten

Die Abklingzeit von Aufdampfschichten nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Dies wäre der er-

wartete Temperaturverlauf bei Mikrokristallen. Die Spektren von Aufdampfschichten zeigen jedoch, daß es sich hier im wesentlichen um Dimeren-Emission handelt⁵. Diese Werte werden deshalb nicht berücksichtigt.

V. Zusammenfassung

Abschließend kann festgestellt werden, daß die erwartete Existenz von zwei verschiedenen Abklingzeiten für die beiden DAVYDOV-Komponenten nachgewiesen ist. Das Verhältnis τ_A/τ_B ist von ähnlicher Größe wie das Verhältnis der beiden Oszillatorenstärken^{1, 2}.

Zur Ergänzung dieser Messung wäre eine quantitative Messung des Temperaturverlaufes von Quantenausbeute und Oszillatorenstärke von großer Bedeutung. Außerdem ist der Einfluß von Fremdmolekülen auf die Abklingzeit eingehender zu untersuchen. Über solche Messungen wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Die Untersuchungen erfolgten mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

⁸ R. SCHNAITHMANN u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **20 a**, 76 [1965].

⁹ A. F. PRIKHOTKO, M. S. SOSKIN u. A. K. TOMASCHIK, Opt. i Spectr. USSR **16**, 337 [1964].

¹⁰ H. W. OFFEN, J. Chem. Phys. **44**, 699 [1966].

¹¹ V. M. AGRANOVICH u. Yu. V. KONOBEEV, Soviet Phys.-Solid State **5**, 999 [1963].

¹² V. L. ZIMA u. A. N. FAIDYSH, Opt. i Spectr. USSR **20**, 566 [1966].

¹³ A. A. KAZAZ u. A. B. ZAHLAN, Phys. Rev. **124**, 90 [1961].