

Phosphoreszenz und Verzögerte Fluoreszenz von Naphthalin in verschiedenen Mischkristallen

H. PORT und H. C. WOLF

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 23 a, 315—329 [1968]; eingegangen am 27. Oktober 1967)

Measurements of the phosphorescence and delayed fluorescence emission at temperatures between 1.6 and 50 °K are reported for the following mixed crystal systems: Naphthalene- h_8 in Naphthalene- d_8 and Durene; Thionaphthene, Durene and β -Methyl-Naphthalene in Naphthalene- h_8 . The emitting species is either the guest molecule (trap emission) or the vicinity of the guest molecule (disturbed exciton emission of the host). By an analysis of the temperature dependence of the intensities of delayed fluorescence and phosphorescence it can be shown that the delayed fluorescence is at least mostly due to a thermally activated triplet triplet annihilation. Triplet energy is transferred from a trap to the annihilation partner by using the exciton band of the host. Spectroscopic and thermal energy gaps between trap levels and the host exciton band are measured. In addition we report some lifetime measurements in these crystals.

Im elektronischen Anregungssystem organischer Moleküle wie Benzol, Naphthalin und Anthracen gibt es außer den diamagnetischen Singulett-Zuständen auch Triplett-Zustände mit dem resultierenden Gesamtspin $S = 1$. Der tiefste Triplett-Zustand ist metastabil. Strahlende Interkombination zwischen dem Singulett- und dem Triplett-System ist stark verboten. Bei der Emission aus dem tiefsten Triplett-Anregungszustand T_1 zum Singulett-Grundzustand S_0 – der sogenannten Phosphoreszenz – handelt es sich deshalb um eine Emission mit sehr langer Abklingdauer. Die Absorptionskonstante für den Übergang vom Singulett-Grundzustand zum Triplett-Zustand ist sehr klein (ca. 10^{-4} cm^{-1}). Man regt den Triplett-Zustand deshalb zweckmäßigerweise über einen höheren Singulett-Anregungszustand (z. B. S_1) an. Von dort wird ein nennenswerter Bruchteil der Anregungsenergie strahlungslos auf das Triplett-System übertragen (sogenanntes inter-system-crossing). Bei Naphthalin beträgt dieser Bruchteil mindestens 50%.

Der Triplett-Zustand ist in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen geworden. Der Hauptgrund für das große Interesse, das man ihm entgegenbringt, ist die Beobachtung, daß Triplett-Zustände wegen ihrer großen Lebensdauer im Kristall relativ

weit wandern können. Energieübertragung durch Triplett-Excitonen ist deshalb viel wirkungsvoller als Energieübertragung durch Singulett-Excitonen¹.

Die wichtigsten Experimente zum Nachweis dieser Energieübertragung waren Beobachtungen der *Sensibilisierten Fluoreszenz und Phosphoreszenz* in Mischkristallen^{2, 3} und Experimente zur *Verzögerten Fluoreszenz* in reinen Kristallen^{4, 5}. Wegen zahlreicher anderer Experimente sei auf zusammenfassende Darstellungen verwiesen^{1, 6}.

Die *Verzögerte Fluoreszenz* ist eine Emission mit der Lebensdauer des Triplett-Zustandes und der Quantenenergie der Singulett-Emission (Fluoreszenz). Sie wird durch Triplett-Triplett-Annihilation nach dem Schema $T_1 + T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ erzeugt.

Es gibt noch viele offene Fragen. Der *Mechanismus der Energieübertragung* im Triplett-Zustand und der *Verzögerten Fluoreszenz* gehören dazu. Völlig ungeklärt ist noch die Frage, warum die reinen Kristalle nicht oder fast nicht⁷ phosphoreszieren, d. h. die Frage nach der physikalischen Natur des *strahlunglosen Konkurrenzprozesses*, der die Lebensdauer des Triplett-Zustandes in reinen Naphthalin-Kristallen auf ca. 20 msec⁸ verkürzt – gegen 2,6 sec in einer Durol-Matrix.

¹ H. C. WOLF, Festkörperprobleme IV, Verlag Vieweg, Braunschweig 1965, S. 57.

² G. C. NIEMAN u. G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. **37**, 2150 [1962].

³ M. A. EL SAYED, M. T. WAUK u. G. W. ROBINSON, Mol. Phys. **5**, 205 [1962].

⁴ R. G. KEPLER, J. C. CARIS, P. AVAKIAN u. E. ABRAMSON, Phys. Rev. Letters **10**, 400 [1963].

⁵ H. STERNLIGHT, G. C. NIEMAN u. G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. **38**, 1326 [1963].

⁶ S. K. LOWER u. M. A. EL SAYED, Chem. Rev. **66**, 199 [1966].

⁷ D. F. WILLIAMS u. W. G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. **45**, 4756 [1966].

⁸ P. AVAKIAN, persönliche Mitteilung.



Die vorliegende Arbeit versucht, experimentelle Beiträge zu den genannten Fragen zu liefern. Dazu werden im Abschnitt III die Struktur der Phosphoresenzspektren, im Abschnitt IV die Intensität von Phosphoreszenz und Verzögerter Fluoreszenz und im Abschnitt V die Abklingdauern untersucht.

I. Untersuchte Mischkristalle

In Tab. 1 sind die untersuchten Mischkristalle zusammengestellt.

Wirt	Gast	Konzentration in der Schmelze %
Naphthalin-d ₈ (N-d ₈) Durol	Naphthalin-h ₈ (N-h ₈)	0,05 bis 50
	Naphthalin-h ₈	0,5
	Naphthalin-d ₈	0,5
Naphthalin-h ₈	Thionaphthen	0,1, 0,01
	Durol	0,1
	β-Methyl-Naphthalin(βMN)	0,1

Tab. 1. Untersuchte Systeme.

Die Ausgangsmaterialien für die Kristallzucht wurden sehr sorgfältig durch Chromatographie und Zonenschmelzen (bis zu 200 Zonendurchgänge) gereinigt. In abgeschmolzenen Glasbomben wurden nach Bridgman aus der Schmelze Einkristalle gezogen. Die Kristalle ließen sich im allgemeinen gut spalten. Die Meßproben waren ca. 0,5 cm² groß und 1 mm dick. Zur Messung wurden die natürlichen Spaltflächen (ab-Ebene bei Naphthalin) verwendet.

Die angegebenen Konzentrationen sind die Werte in der Schmelze. Im System Naphthalin-h₈ in Naphthalin-d₈ stimmen sie überein mit der tatsächlichen Konzentration im Kristall. In den anderen Mischkristallen sind die eingebauten Konzentrationen wesentlich kleiner.

II. Apparatur

Der *Gesamtaufbau* der Apparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Zur *Anregung* diente eine Hg-Hochstdrucklampe Osram HBO 200 mit den Filterkombinationen Schott UG 11, 2 mm und K₂CrO₄-Lösung. Es wird also im wesentlichen mit dem Hg-Licht bei 313 nm angeregt, d. h. im Singulett-System des Kristalls.

Rotierende Sektoren mit einer Frequenz von 50 Hz ermöglichen eine Trennung von Phosphoreszenz und Verzögerter Fluoreszenz einerseits von der prompten Fluoreszenz andererseits, solange die Abklingdauern der langsamem Emissionen länger als 1/50 sec sind.

Das spektrale *Auflösungsvermögen* betrug 5 cm⁻¹. Die Wellenzahlen der beobachteten Linien wurden mit Hilfe von Eichspektren (Hg/Cd-Spektrallampe) und unter Verwendung der Tabelle von Kayser bestimmt.

Die direkt photoelektrisch gemessenen *Intensitäten* mußten noch unter Berücksichtigung der spektralen Empfindlichkeit der Gesamtapparatur in relative Quantenstrom-Einheiten umgerechnet werden. Die Eichung geschah wie üblich mit Hilfe einer W-Bandlampe bekannter spektraler Intensitätsverteilung⁹.

Abb. 2 zeigt die Konstruktion des verwendeten *Kühltopfes*. Er ist für lange Meßzeiten bei Tieftemperatur und extrem langsames Aufwärmen konstruiert, so daß auch Temperaturabhängigkeit verfolgt werden können. Deshalb besitzt er 2 Kühlmantel, von denen der innere mit flüssigem Helium gefüllt werden kann. Die Aufwärmraten lagen im Temperaturbereich von 4,2 bis 30 °K zwischen 0,01 und 0,3 Grad/Minute. Die Temperaturen wurden mit einem neben dem Kristall befestigten Thermistor gemessen.

III. Analyse der Phosphoresenzspektren

1. Naphthalin in Durol

Das Phosphoresenzspektrum von Naphthalin-h₈ in Durol zeigt Abb. 3. Die wichtigsten Ergebnisse der Spektrenanalyse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

System	O.O-Übergang	Abstände zwischen den stärksten vibron. Linien
Naphthalin-h ₈ in Durol	21355 ± 4 cm ⁻¹	512, 1022, 1383, 1578, 1168 cm ⁻¹
Naphthalin-d ₈ in Durol	21452 ± 4 cm ⁻¹	491, 1379, 1548, 830 cm ⁻¹

Tab. 2. Phosphoresenzspektrum von Naphthalin in Durol bei 4,2 °K.

In Übereinstimmung mit früheren Messungen^{3, 10} ergibt sich als Energieunterschied zwischen Naphthalin-h₈ und Naphthalin-d₈ 100 cm⁻¹. Dies ist das wichtigste Ergebnis für die folgenden Untersuchungen.

Die intensivsten vibronischen Übergänge gehören zu totalsymmetrischen Molekülschwingungen. In Tab. 2 sind nur 2 nicht-totalsymmetrische Schwingungen enthalten, nämlich 1168 cm⁻¹ für N-h₈ und 830 cm⁻¹ für N-d₈.

Die genannten vibronischen Übergänge zeigen eine charakteristische *Phonenenstruktur*. Sie ist in Abb. 3 nicht völlig aufgelöst. Man findet folgende charakteristische Abstände für die Begleiter aller

⁹ K. W. BENZ, Diplomarbeit, Stuttgart 1963.

¹⁰ A. ZMERLI, J. Chim. Phys. **56**, 405 [1959].

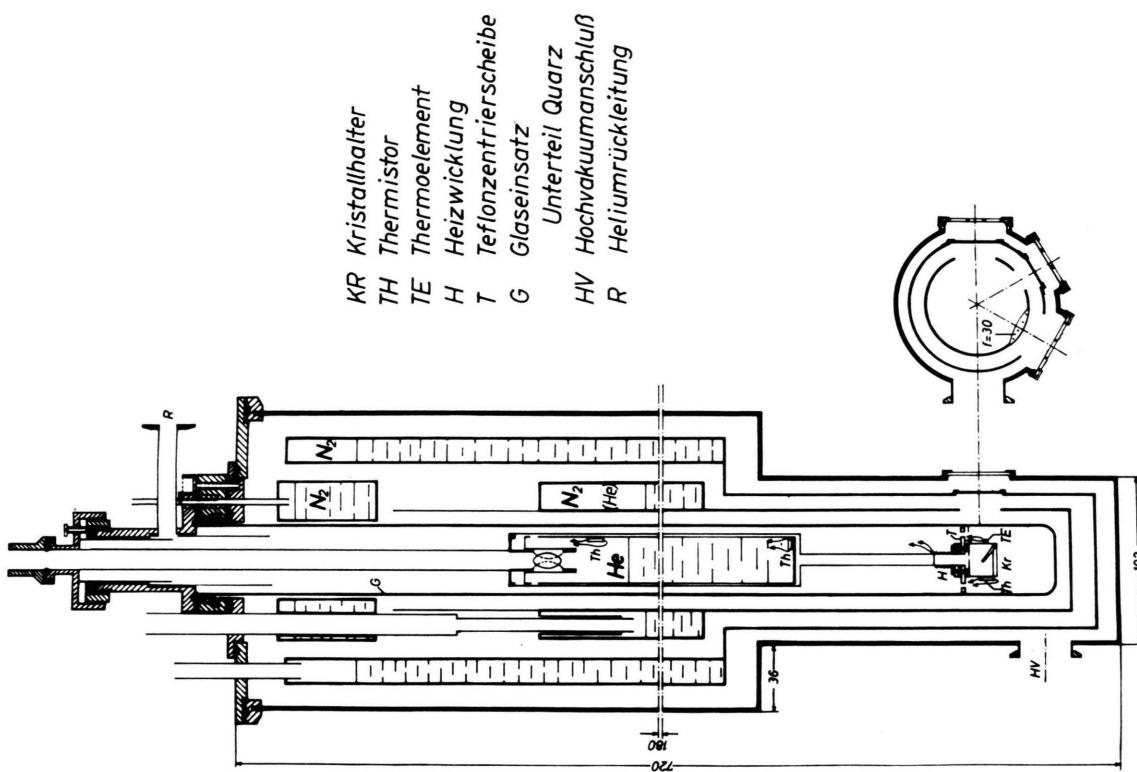


Abb. 1. Gesamtaufbau der Apparatur.

- 1** HBO 200 **7** Hochspannungsgerät
2 Filterkombination **8** Verstärker
3 Rotierender Sektor 1 **9** Schreiber
4 Kristall **10** Umlenkspiegel
5 Rotierender Sektor 2 **11** Wärmeschutzfilter
6 SEV (EMI 6256 A) **12** Umlenkkristalle
Gittermonochromator: Bausch u. Lomb (50 cm). Der Quarz-Spektrograph (FUESS 110 M) diente zur Aufnahme von Fluoreszenz-Vergleichsspektren.

KR Kristallhalter **TH** Thermistor
TE Thermoelement **H** Heizwicklung
T Teflonzentrierterscheibe **G** Glaseinsatz
U Unterteil Quarz **HV** Hochvakuumanschluss
R Heliumrückleitung

21000 cm⁻¹

20000

19000

18000

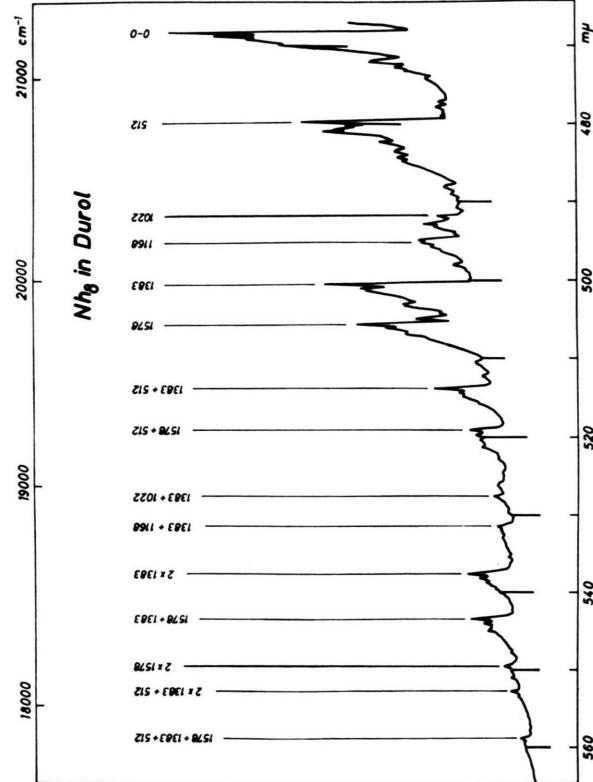


Abb. 3. N-h₈ in Durol. N-h₈-Phosphoreszenz bei 4,2 °K.

Absolutlage cm ⁻¹	rel. gegen- über 0.0 cm ⁻¹	Raman 13	Interpretation	rel. In- tensität	Absolutlage cm ⁻¹	rel. gegen- über 0.0 cm ⁻¹	Raman 13	Interpretation	rel. In- tensität
21209	51	0.0		100	19058	2151	1383 +	770	
21258	91			+ 50	19039	2170	1383 +	784	
21118				+ 90 (X)	19023	2186	1163 +	1022	
21043	166	395*		393	18976	2233	1207 +	1022	
20816	393	435		435	18919	2290	1383 +	512 +	393
20772	437	512		512	18873	2336	1383 +	952	
20697	512				18840	2369	1383 +	980	
20648	561				18803	2406	1383 +	1022	12
20608	601				18677	2532	1383 +	1150	
20555	654				18661	2548	1383 +	1163	
20480	729	725		725	18651	2558	2 · 1022 +	512	
20437	772	765		770	18608	2601	1578 +	1022	
20422	787	784		784	18584	2625	1383 +	1241	
20363	846	843		843	18560	2649	1629 +	1022	
20305	904			+ 150	18546	2663	1383 +	770 +	512
20258	951	952		952	18481	2728	1383 +	952 +	393
20225	984	980		980	18470	2739	1578 +	1163	
20286	1023	1022		1022	18443	2766	2 · 1383		53
20136	1073				18391	2818	1578 +	1241	
20060	1149	1150		1150	18363	2846	1383 +	952 +	512
20047	1162	1168		1163	18253	2956	1578 +	1383	67
20002	1207	1205		1205	18196	3013	1629 +	1383	
19964	1245	1241		1241	18153	3056	3055		
19928	1281			+ 50	18099	3110	1578 +	1022 +	512
19866	1343				18053	3156	2 · 1578		23
19854	1355				18001	3208	1629 +	1578	
19826	1383	1383		1383	17960	3249	1578 +	1163 +	512
19776	1432				17931	3278	2 · 1383 +	512	22
19757	1462				17861	3348	1578 +	1383 +	
19714	1495				17779	3430	1383 +	2 · 1022	
19676	1533				17744	3465	1578 +	1383 +	512
19632	1577	1578		1578	17689	3520	1629 +	1578 +	27
19580	1629	1629		20	17674	3535	2 · 1383 +	770	
19536	1673				17590	3619	1578 +	2 · 1022	
19495	1714				17544	3665	2 · 1578 +	512	12
19433	1776				17492	3717	1629 +	1578 +	
19355	1854				17466	3743	2 · 1383 +	980	
19345	1564				17423	3768	2 · 1383 +	1022	
19314	1895				17279	3930	2 · 1383 +	1163	
19268	1941				17232	3977	1578 +	1383 +	
19237	1972				17093	4116	4116		
19203	2006				17064	4145	3 · 1383		
19159	2050				16871	4338	1578 + 2 · 1383		
19119	2090				16672	4537	2 · 1578 + 1383		
19068	2141			10					

Tab. 3. N-h₈ in N-d₈. Phosphoreszenzspektrum. * Als Mittelwert aus verschiedenen Angaben (385 bis 406 cm⁻¹).

Übergänge: 19, 38 und 47 cm^{-1} . Es handelt sich hierbei um Phononenenergien des Wirtsgitters. Auf diese Struktur wird im folgenden nicht mehr eingegangen.

Die hier beschriebene Naphthalin-Phosphoreszenz ist teilweise überlagert von einem anderen Phosphoreszenzspektrum, das auch im reinen Durolkristall beobachtet wird. Es beginnt bei $24\,154\text{ cm}^{-1}$ und ist offenbar ein Photoprodukt des Durol¹¹.

Kühlt man den Kristall bis auf $1,7\text{ }^{\circ}\text{K}$ ab, so erscheint ein zusätzliches, schwaches Spektrum im kurzwelligen (Beginn bei $27\,840\text{ cm}^{-1}$). Dabei könnte es sich vielleicht um Emission des Durol-Wirkkristalles handeln.

2. Naphthalin-*h*₈ in Naphthalin-*d*₈

Das Phosphoreszenzspektrum dieses Mischkristalles (1%; 4,2°K) ist in Abb. 4 dargestellt. Tab. 3 enthält eine Analyse des Spektrums. Der beobach-

tete 0.0-Übergang bei $21\,209 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ stimmt mit Messungen anderer Autoren^{12, 3} gut überein. Den intensivsten vibronischen Linien sind die bekannten totalsymmetrischen Molekülschwingungen des Naphthalins und ihre Kombinationen zuzuordnen. Es treten nahezu alle anderen aus dem Raman-Spektrum^{13, 14} bekannten Schwingungen einzeln und in Kombination mit den totalsymmetrischen Schwingungen auf. Die intensivsten Linien zeigen mindestens 3 charakteristische Begleiter im Abstand 50, 95 und 150 cm^{-1} . Deren physikalische Natur wurde nicht weiter untersucht.

Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität des Phosphoreszenzspektrums rasch ab, Abb. 5. Im Gegensatz dazu werden einige Linien, besonders eine Linie bei $18\,652\text{ cm}^{-1}$ intensiver. Auch diese Linien werden nicht näher untersucht.

Das in Abb. 4 dargestellte Spektrum ist charakteristisch für den Konzentrationsbereich von 0,1 bis

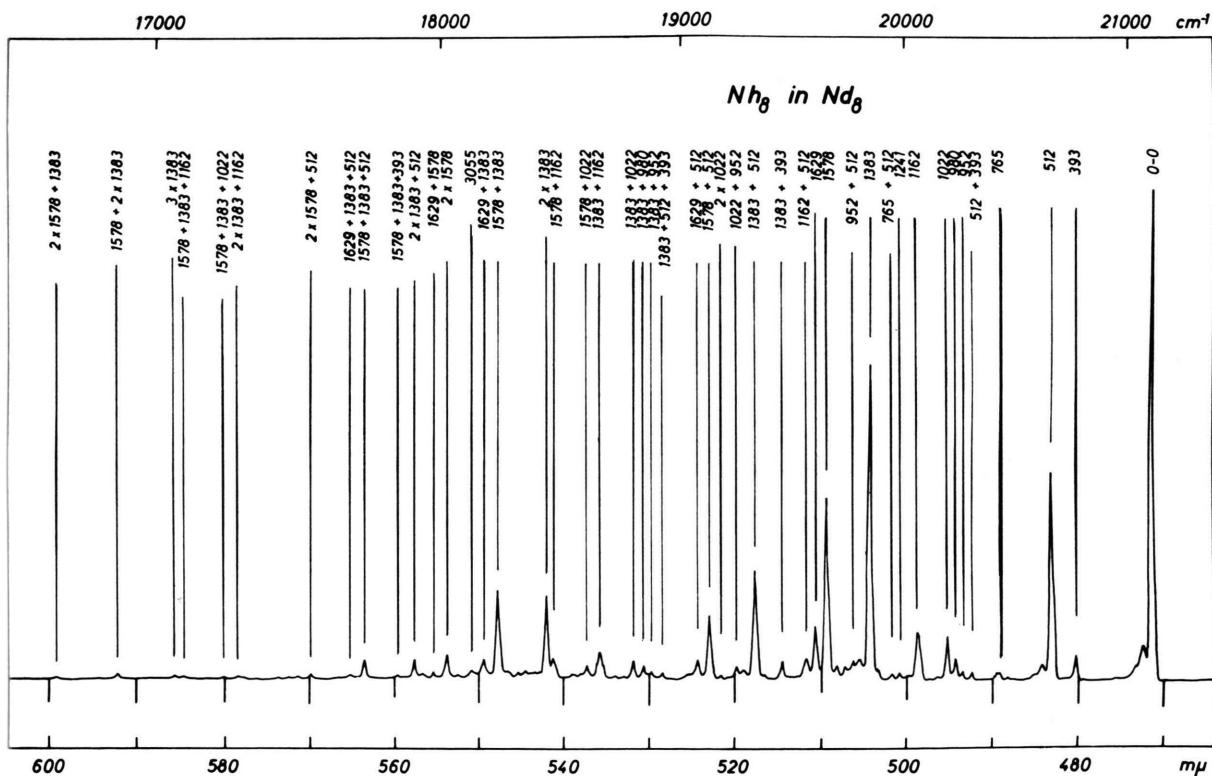


Abb. 4. 1% N-h₈ in N-d₈. Phosphoreszenzspektrum bei 4,2 °K.

¹¹ S. LEACH u. E. MIGIRDICIAN, Chem. Phys. Letters 1, 21 [1967].

¹² D. M. HANSON u. G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. **43**, 4174 [1965].

¹³ H. MOSER u. D. STIELER, Z. Angew. Phys. **12**, 280 [1960].

¹⁴ N. J. ZHIRNOV, Opt. Spectr. **9**, 385 [1960].

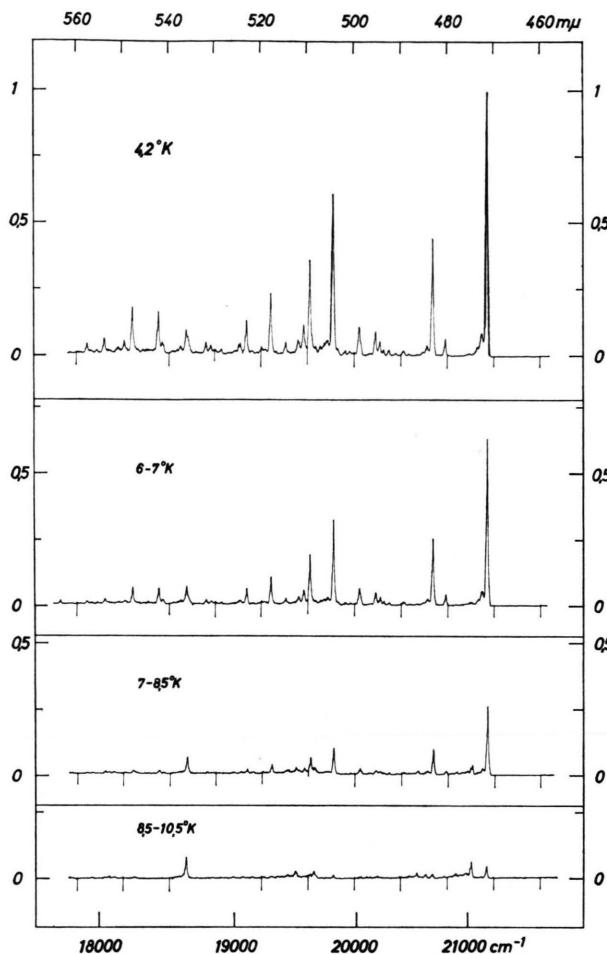


Abb. 5. 1% N-h₈ in N-d₈. Temperaturabhängigkeit des Phosphoreszenzspektrums.

5%. Bei *kleinsten Konzentrationen* beobachtet man bei 1,6 °K ein zusätzliches, kurzwellig verschobenes neues Liniensystem mit dem 0.0-Ubergang bei 21 270 cm⁻¹ und den charakteristischen Schwingungszahlen 502, 1002, 1381 und 1568 cm⁻¹. Seine Intensität ist bei 1,6 °K mit derjenigen der Naphthalin-h₈-Emission vergleichbar. Bei 2,1 °K ist sie bereits auf 20% abgefallen. Hierbei handelt es sich um die Emission aus Fallen im Wirkkristall, deren Abstand zum Triplet-Excitonenband des Wirtes wesentlich kleiner ist (40 cm⁻¹) als der für Naphthalin-h₈ (100 cm⁻¹). Deshalb werden sie bereits bei viel tieferer Temperatur thermisch entleert. — Die Schwingungsstruktur zeigt, daß es sich bei diesen Fallen vielleicht um teilweise deuteriertes Naphthalin handelt.

Bei *höheren Konzentrationen* verändert sich die Struktur des Spektrums stark, Abb. 6. Das gesamte Spektrum ist eine Überlagerung von mehreren, gegeneinander verschobenen Teilspektren. Die relative Intensität dieser Teilspektren hängt stark von der Temperatur ab, Abb. 7. Hierbei handelt es sich um die Emission aus Zentren mit unterschiedlichem Abstand vom Excitonenband des Wirtes, d. h. unterschiedlicher Fallentiefe. Als solche Zentren kommen Paare, Tripels oder höhere Aggregate von Naphthalin-h₈-Molekülen als nächste Nachbarn im Wirkgitter in Frage¹⁵. Eine genauere Analyse dieser Spektren liegt noch nicht vor.

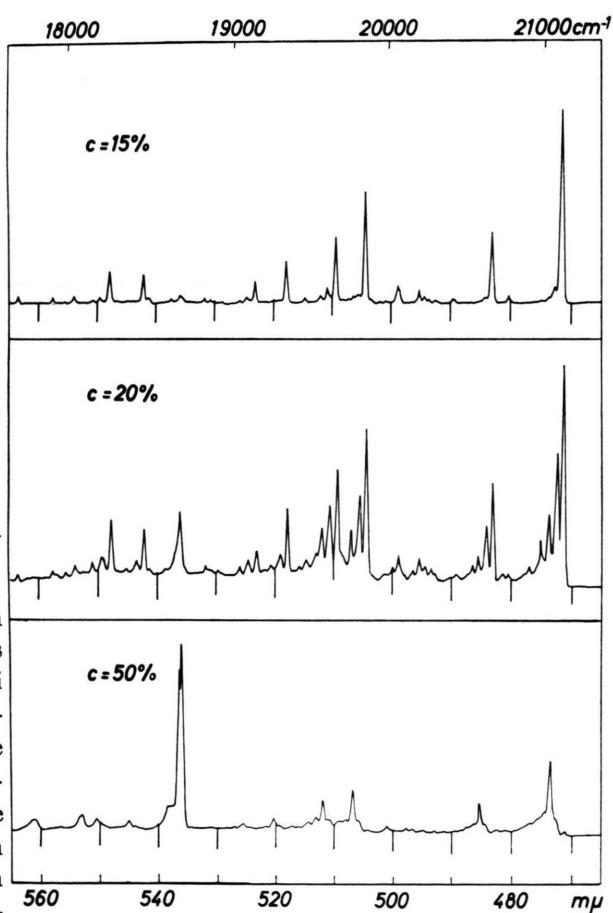


Abb. 6. N-h₈ in N-d₈. Phosphoreszenzspektrum für verschiedene N-h₈-Konzentrationen bei 4,2 °K.

Teilbild (a) : 15% N-h₈;
Teilbild (b) : 20% N-h₈;
Teilbild (c) : 50% N-h₈
(Monochromatorspalt 30 μ, 70 μ, 200 μ).

¹⁵ M. SCHWOERER u. H. C. WOLF, Mol. Cryst. 3, 177 [1967].

Mit zunehmender Konzentration nimmt die Gesamtintensität der Phosphoreszenz stark ab. Man nähert sich dem reinen Kristall. Dementsprechend wird die Phosphoreszenz sehr stark strahlungslos gelöscht. Bei 50% [Abb. 6, Teilbild (c)] ist deshalb die nicht identifizierte Störemission bei $18\ 652\text{ cm}^{-1}$ besonders stark zu sehen.

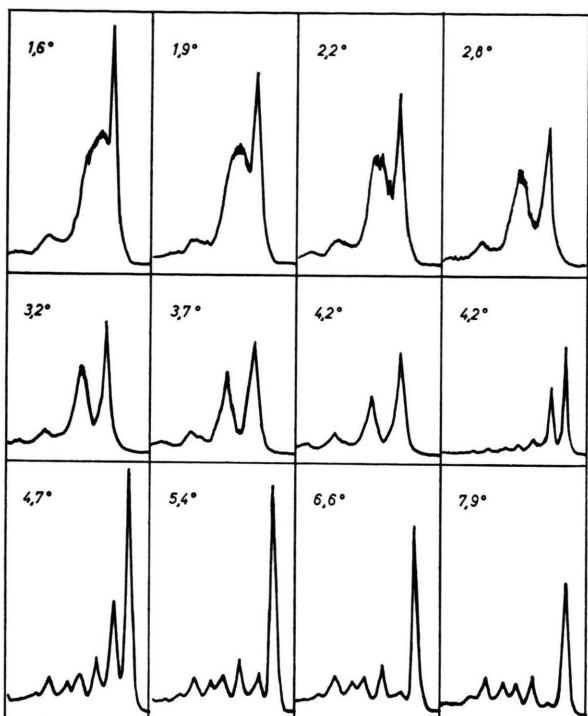


Abb. 7. 20% N-h₈ in N-d₈. Temperaturabhängigkeit der Teilspektren, gezeigt an der Liniengruppe im Gefolge des 0.0-Überganges [vgl. Abb. 6 (b)]. (Teilbild 1–7: Bereich 470 bis 475 mμ; Teilbild 8 Bereich 470–480 mμ; ab Teilbild 9 höhere Verstärkung.)

3. Thionaphthen und Durol in Naphthalin

Abb. 8 zeigt das Phosphoresenzspektrum von Naphthalin-Kristallen, die Thionaphthen bzw. Durol (0,1%) enthalten. Man beobachtet ein Emissionspektrum, das mit dem von Naphthalin-h₈ in d₈ identisch ist, jedoch nach langen Wellenlängen verschoben. Die Wellenzahlen des 0.0-Überganges sind 21 162 bzw. $21\ 147 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ entsprechend einer Verschiebung um 47 bzw. 62 cm^{-1} gegen die Emission von Naphthalin-h₈ in -d₈, d. h. gegen die Lage des tiefsten Triplett-Excitonenbandes im Naphthalin-Kristall ($21\ 209\text{ cm}^{-1}$).

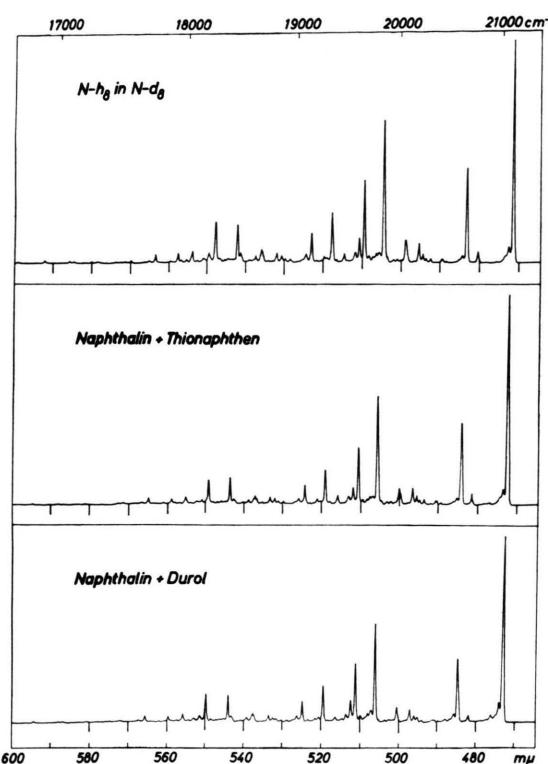
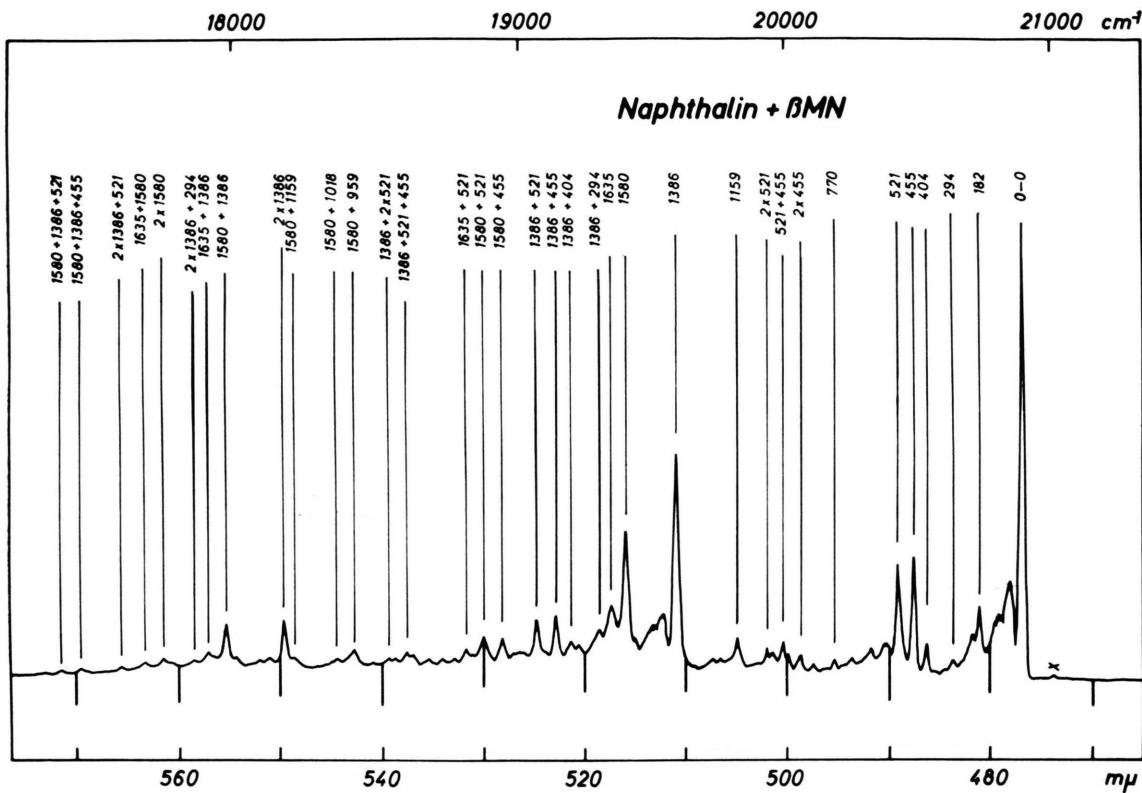


Abb. 8. Phosphoresenzspektrum verschiedener Mischkristalle:
Teilbild (a) : N-h₈ in N-d₈ bei 4,2 °K;
Teilbild (b) : N-h₈+Thionaphthen bei 1,6 °K;
Teilbild (c) : N-h₈+Durol bei 1,6 °K.

Hier handelt es sich um *gestörte Excitonen-Emission* des Naphthalin-Wirtgitters, sogenannte X-Emission¹⁶. Im Singulett-Zustand ist sie bereits bekannt. Für den Triplett-Zustand wird sie hier zum ersten Male beschrieben. Die Moleküle Thionaphthen bzw. Durol können nicht selber als Fallen für die im Excitonenband des Wirtgitters laufende Energie wirken, weil ihr tiefster Anregungszustand energetisch höher liegt. Sie stören jedoch die in ihrer Nähe befindlichen Naphthalin-Moleküle derart, daß deren Energieniveaus etwas abgesenkt werden. Damit werden diese gestörten Naphthalin-Moleküle zu Fallen für die Anregungsenergie und damit zu Emissionszentren.

Die Störenergie (Tiefe der X-Fallen) für Thionaphthen in Naphthalin beträgt im tiefsten Singulett-Zustand 28 cm^{-1} (s. Anm. ¹⁶). Der hier gemessene Wert für den Triplett-Zustand ist mit 47 cm^{-1} erheblich größer.

¹⁶ A. PRÖPSTL u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **18a**, 724 [1963].

Abb. 9. β -Methyl-Naphthalin in N-h₈. Phosphoresenzspektrum bei 4,2 °K.

4. β -Methyl-Naphthalin in Naphthalin

Abb. 9 enthält das Phosphoresenzspektrum von β -Methyl-Naphthalin in Naphthalin. Es ist ein einfaches *Gast-Spektrum*. Der 0.0-Übergang liegt bei $20\ 967\text{ cm}^{-1}$. Die Abstände der vibronischen Linien stimmen mit den Molekülschwingungsfrequenzen des β -Methyl-Naphthalins überein.

5. Zusammenfassung

In allen untersuchten Systemen handelt es sich um eine sensibilisierte Phosphoreszenz. Die Anregungsenergie wird mit Hilfe des Triplett-Excitonenbandes

des Wirtkristalles auf die Fallen übertragen. Sind im gleichen Kristall mehrere Fallen vorhanden, so treten sie untereinander in Konkurrenz. Mit steigender Temperatur werden sie ihrer Tiefe entsprechend nacheinander thermisch entleert. Tab. 4 enthält eine Übersicht über die Beobachtungen.

6. Verzögerte Fluoreszenz

Die Spektren der verzögerten Fluoreszenz waren in allen Fällen identisch mit den Spektren der prompten Fluoreszenz, die man in den gleichen Kristallen beobachtet.

	Mischsystem Wirt	Gast	emittierendes Zentrum	0.0 (cm ⁻¹)	Fallentiefe unter dem Excitonenband
Durol	Naphthalin-h ₈	N-h ₈		21355	groß
Durol	Naphthalin-d ₈	N-d ₈		21452	groß
N-d ₈	N-h ₈	$< 5\%$: N-h ₈ $> 5\%$: N-h ₈ und Aggregate	21209	100 cm^{-1} 100 cm^{-1} und größer	
N-h ₈	Thionaphthen	0,05% Gast (?)	21270	40	
		N-h ₈ , „X-Fallen“	21162	47	
Durol		N-h ₈ , „X-Fallen“	21147	62	
β -Methyl-N	β -Methyl-N	β -Methyl-N	20967	240	

Tab. 4. Lage der 0.0-Übergänge im Phosphoresenzspektrum der emittierenden Zentren.

IV. Temperaturabhängigkeit von Phosphoreszenz und Verzögerte Fluoreszenz

1. Meßergebnisse

In allen untersuchten Mischsystemen beobachtet man eine prinzipiell gleichartige Temperaturabhängigkeit der Intensität von Phosphoreszenz und Verzögterer Fluoreszenz.

Sie kann in 3 Bereiche eingeteilt werden. Die verschiedenen Systeme unterscheiden sich nur durch die Lage der 3 Bereiche in der Temperaturskala.

Bereich 1: Bei tiefster Temperatur sind die Intensitäten unabhängig von der Temperatur.

Bereich 2: Bei zunehmender Temperatur nimmt die Intensität der Phosphoreszenz ab und die der Verzögerten Fluoreszenz zu.

Bereich 3: Bei weiter steigender Temperatur nehmen die Intensitäten von Phosphoreszenz und Verzögterer Fluoreszenz gemeinsam sehr rasch ab.

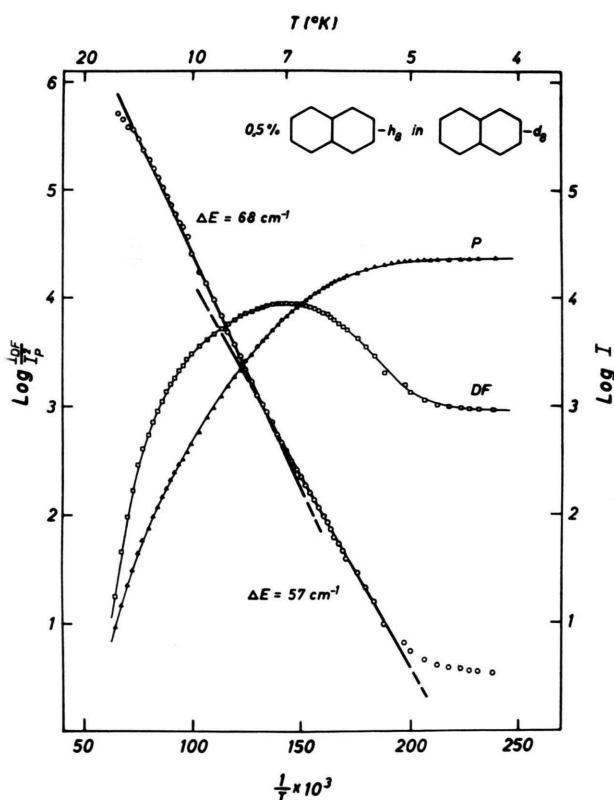


Abb. 10. 0,5% N-h₈ in N-d₈. I_P , I_{DF} und I_{DF}/I_P^2 als Funktion der Temperatur.

Die Abb. 10 – 15 zeigen die Meßkurven. Empirisch ergibt sich für die Bereiche 1 und 2 die Beziehung

$$I_{DF}/I_P^2 = A e^{-\Delta E/kT} + B. \quad (1)$$

Dabei bedeuten I_{DF} und I_P die Intensitäten von Verzögterer Fluoreszenz (Delayed Fluorescence DF) und Phosphoreszenz (P).

2. Diskussion: Die Triplet-Triplet-Annihilation

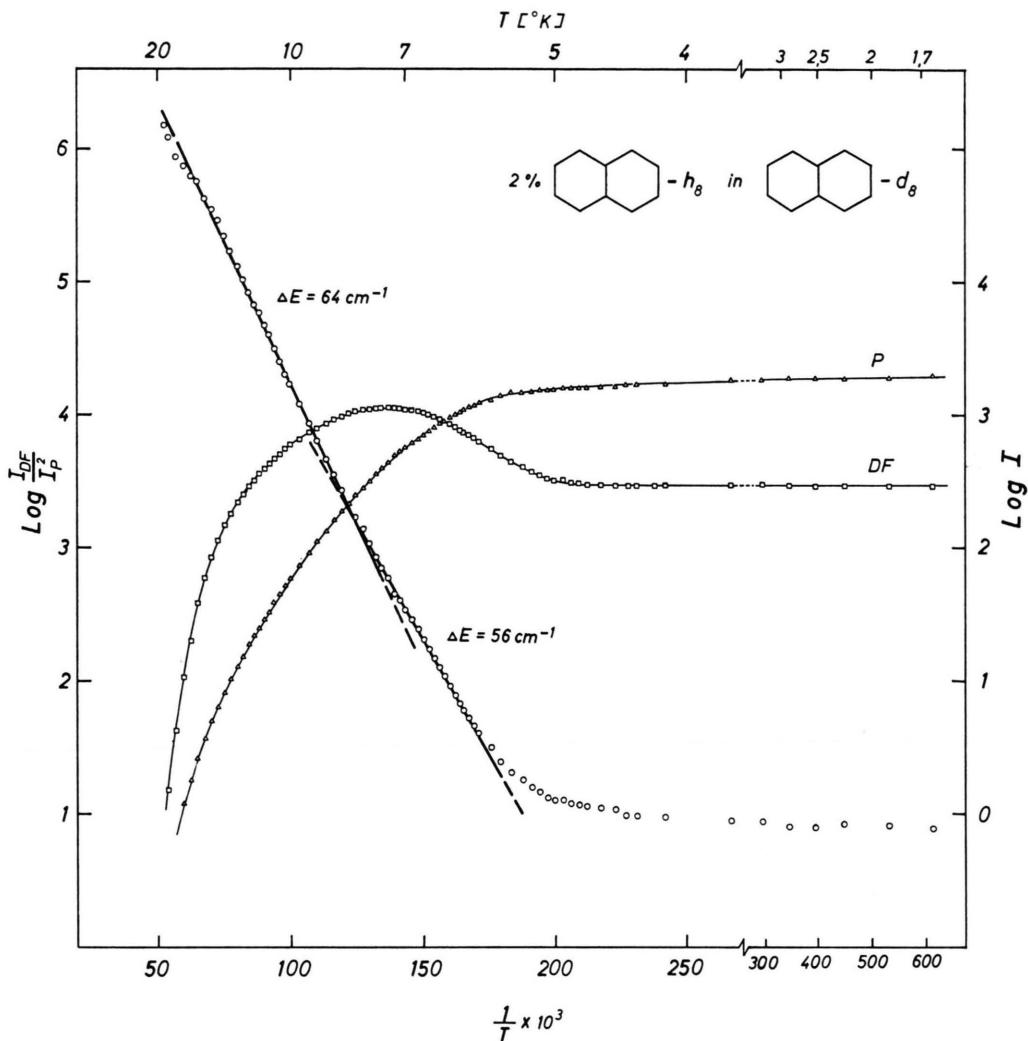
Die Verzögerte Fluoreszenz entsteht durch Triplet-Triplet-Annihilation. Es muß also die Anregungsenergie eines Moleküls auf ein anderes angeregtes Molekül (oder Zentrum) übertragen werden, damit Verzögerte Fluoreszenz entstehen kann.

Der Temperaturbereich 1 soll hier nicht weiter diskutiert werden. Ob hier die Energieübertragung über virtuelle Zustände des Wirkristalls⁵ oder über thermische Aktivierung sehr flacher Fallen erfolgt, muß durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Die Größe B in der empirischen Beziehung (siehe oben) bleibt also unerörtert. Ihr Meßwert liegt bei 10^{-4} bis 10^{-5} für kleine Konzentrationen. Bei höherer Konzentration (5% N-h₈ in N-d₈) steigt er auf 10^{-2} .

Am besten verständlich ist der Bereich 2. Hier handelt es sich um den Prozeß der thermisch aktivierte Triplet-Triplet-Annihilation, wie er bereits in anderen Systemen diskutiert wurde¹⁷.

Abb. 16 veranschaulicht den Annihilationsprozeß. Ein Fallenmoleköl G_1 , das sich im tiefsten Triplet-Anregungszustand T_{1G} befindet, wird thermisch in den Zustand T_{1G} angeregt und erreicht damit die Höhe des Triplet-Excitonenbandes T_{1W} des Wirkristalls. Das Exciton wandert im Band bis zu einem Wirtmoleköl W_n , das wieder einem Gastmoleköl benachbart ist. G_2 sei auch angeregt. Im abschließenden Annihilationsschritt übernimmt G_2 dann zusätzlich die Energie des Excitons und geht in einen höher angeregten Singulett-Zustand über. Strahlunglos wird S_{1G} erreicht. Beim Übergang in den Grundzustand S_0 wird Verzögerte Fluoreszenz des Fallenenmoleküls G_2 ausgesandt. Je nachdem was für Moleküle die Moleküle G_1 und G_2 sind, sind 3 Typen der Annihilation möglich: Gast/Gast, Fallen/Gast und Fallen/Fallen-Annihilation. Hierbei wird als „Gast“ das dem Mischkristall vom Experimentator beigemischte Moleköl verstanden, z. B. N-h₈ in N-d₈. Fallen sind z. B. die oben erwähnten X-Fal-

¹⁷ T. N. MISRA u. S. P. McGLYNN, J. Chem. Phys. **44**, 3816 [1966].

Abb. 11. 2% N-h₈ in N-d₈. I_P , I_{DF} und I_{DF}/I_P^2 als Funktion der Temperatur.

len in den Mischkristallen, in denen Durol oder Thionaphthen Gäste sind. — Alle drei Annihilationsprozesse sind gleichberechtigt und werden auch beobachtet, je nach Konzentration der Fallen oder Gastmoleküle.

Allen drei Mechanismen gemeinsam ist, daß *nur ein Moleköl* thermisch aktiviert werden muß. Daraus entsteht ein im Excitonenband des Wirtes frei bewegliches Exciton. Man kann deshalb auch von Exciton/Fallen-Annihilation sprechen (im Gegensatz zu Exciton/Exciton-Annihilation).

Anwendung der hier skizzierten Überlegungen auf unser Modell ergibt für den Bereich 2 sofort die Gleichung

$$I_{DF}/I_P^2 = (k_2/k_1^2) \cdot e^{-\Delta E/kT}. \quad (2)$$

Dabei bedeuten k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Phosphoreszenz, k_2 die Geschwindigkeitskonstante für den Gesamtprozeß der Triplett-Triplett-Annihilation von der Aktivierung von G_1 bis zur Emission des Lichtquantes der Verzögerten Fluoreszenz, ΔE die Tiefe der Falle, die thermisch aktiviert wird.

Der Vergleich der nach Gl. (2) aus den Messungen Abb. 10–15 bestimmten thermischen Aktivierungsenergien ΔE_{th} mit den spektroskopisch gemessenen Fallentiefen ΔE_{sp} in Tab. 5 ergibt gute Übereinstimmung. Nur im System N-h₈ in N-d₈ ist ΔE_{th} (60 cm^{-1}) viel kleiner als $\Delta E_{spectr.}$ (100 cm^{-1}). Dieses Verhalten wird durch die in diesem System zusätzlich vorhandene Falle bei $21\,270 \text{ cm}^{-1}$ (siehe

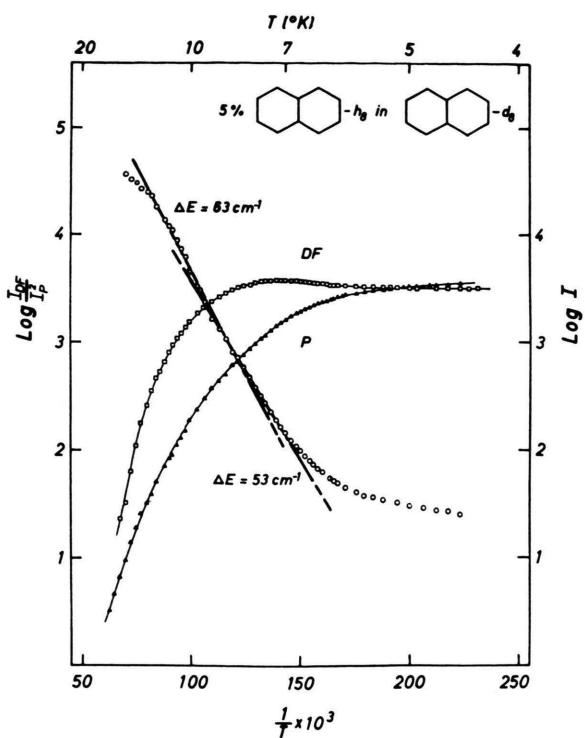


Abb. 12. 5% N-h₈ in N-d₈. I_P , I_{DF} und I_{DF}/I_P^2 als Funktion der Temperatur.

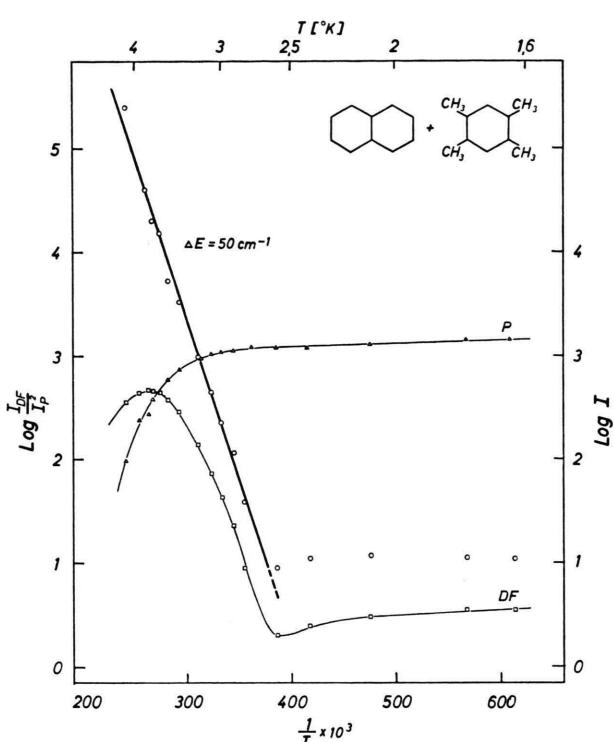


Abb. 14. N-h₈ + Durol. I_P , I_{DF} und I_{DF}/I_P^2 als Funktion der Temperatur.

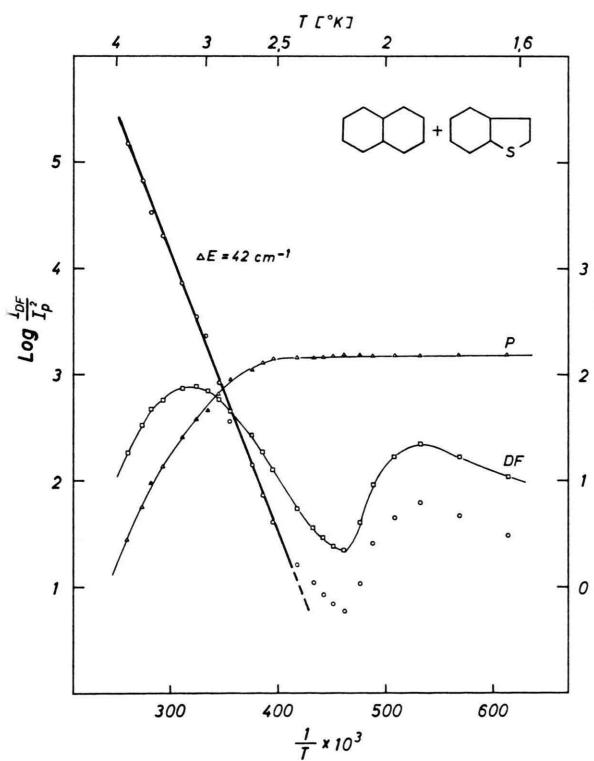


Abb. 13. N-h₈ + Thionaphthen. I_P , I_{DF} und I_{DF}/I_P^2 als Funktion der Temperatur.

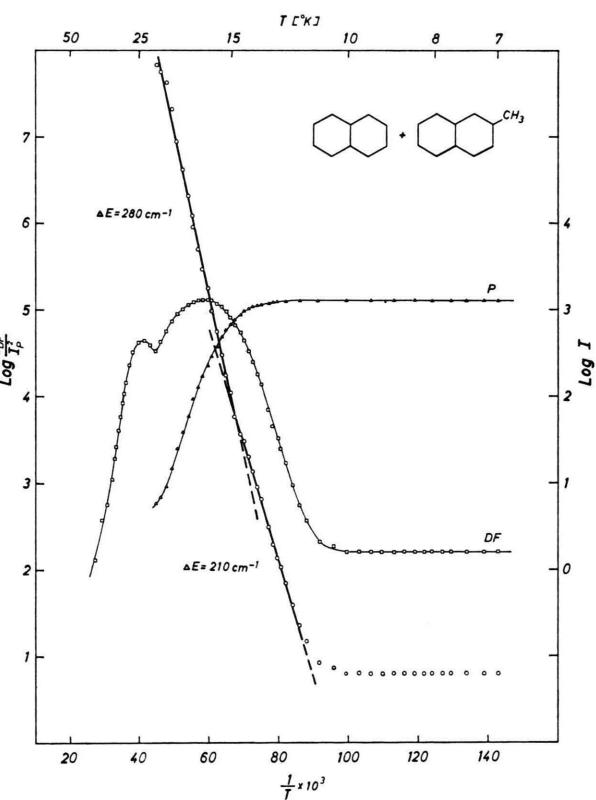


Abb. 15. N-h₈ + β -Methyl-Naphthalin. I_P , I_{DF} und I_{DF}/I_P^2 als Funktion der Temperatur.

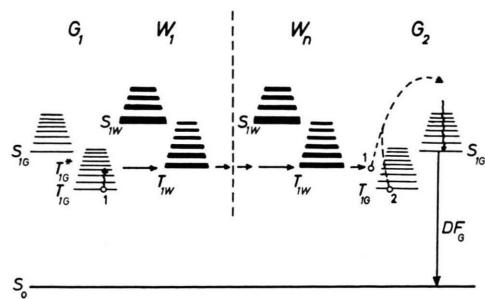


Abb. 16. Der Prozeß der thermisch aktivierten Triplett-Triplett-Annihilation.

III. 2) erklärt. Offenbar muß ein angeregtes N-h₈-Molekül thermisch nur bis zu diesem Fallen-Niveau angeregt werden. Bei der dazu nötigen Temperatur sind diese ihrerseits wieder thermisch mit dem Excitonenband verbunden, so daß Triplett-Triplett-Annihilation erfolgen kann. Hier findet also Gast-Gast-Annihilation unter Verwendung einer Falle als Zwischenstufe statt.

System	ΔE_{spectr} (cm ⁻¹)	ΔE_{th} (cm ⁻¹)
0,05% N-h ₈ in N-d ₈	40	36
N-h ₈ in N-d ₈ , 0,1–5%	100	60
Thionaphthen in N-h ₈	47	42
Durol in N-h ₈	62	50
β -Methyl-Naphthalin in N-h ₈	240	240

Tab. 5. Vergleich von spektroskopischer und thermischer Fallentiefe.

Durch die Analyse des Bereiches 2 ist also nachgewiesen, daß die verzögerte Fluoreszenz durch thermisch aktivierte Triplett-Triplett-Annihilation zwischen Fallen oder Gastmolekülen über das Excitonenband des Wirtskristalls erfolgt.

Die Meßwerte für die Größe A in Gl. (1) liegen bei $10^{7 \pm 0,5}$ für die Systeme Thionaphthen, Durol und β -Methyl-Naphthalin in N-h₈ sowie 10^4 bis $10^{4,5}$ für N-h₈ in N-d₈. Sie sollen hier nicht näher diskutiert werden.

Der Temperaturbereich 3 ist dadurch zu erklären, daß bei höherer Temperatur ein zusätzlicher Löscheffekt einsetzt, der Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz in gleicher Weise betrifft. Daraus folgt, daß dieser strahlungslose Konkurrenzprozeß im Excitonenband des Wirtes stattfinden muß. Vermutlich ist dies der gleiche Löschprozeß, der für das Fehlen einer Phosphoreszenz-Emission reiner Naphthalin-Kristalle verantwortlich ist.

Bei der quantitativen Analyse des Bereiches 3 ist zu beachten, daß mit zunehmender Temperatur auch die Abklingdauern von Phosphoreszenz und verzögter Fluoreszenz kürzer werden. Mit unserer Meßanordnung (50 Hz-Phosphoroskop) ergeben sich systematische Fehler, wenn die Abklingdauern kürzer als 1/50 sec werden.

Abb. 17 zeigt als Beispiel das System β -Methyl-Naphthalin in Naphthalin. Im Bereich 3 kann man I_P neben I_{DF} vernachlässigen. Für I_{DF} gilt

$$I_{DF} \cong (1 - e^{-\Delta E_L/kT}) \quad \text{mit } \Delta E_L = 430 \pm 40 \text{ cm}^{-1}. \quad (3)$$

Für die Lösung ergibt sich also hier eine Aktivierungsenergie ΔE_L , die doppelt so groß ist wie diejenige für die verzögerte Fluoreszenz. Das gleiche Ergebnis wurde auch für das System N-h₈

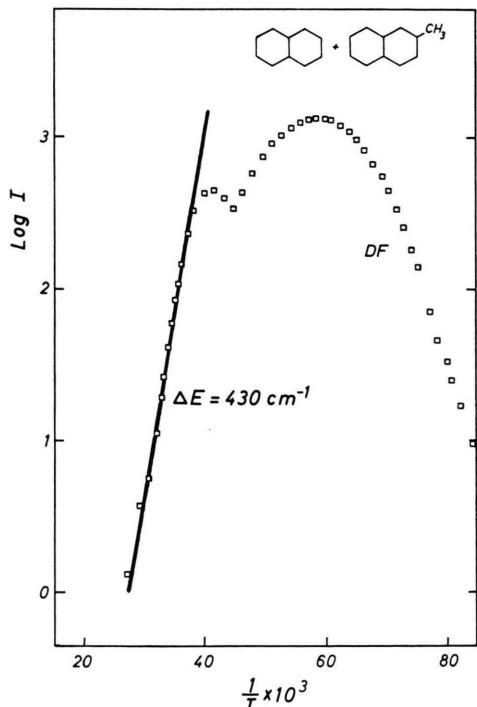


Abb. 17. β -Methyl-Naphthalin in N-h₈. Verlauf von I_{DF} bei höheren Temperaturen.

in N-d₈ gefunden. Es legt folgende spekulativen Deutung nahe: Während zur verzögerten Fluoreszenz nur ein Triplett-Molekül thermisch in das Excitonenband des Wirtes aktiviert werden muß (Exciton-Fallen-Annihilation), führt eine Exciton/Exciton-Annihilation zwischen zwei thermisch aktivierten Triplett-Zuständen zur Lösung. Weitere Untersuchungen zu dieser Frage sind in Vorbereitung.

3. Konzentrationsabhängigkeit

Im Mischkristall-System N-h₈ in N-d₈ kann man auch die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Intensität von Verzögerter Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Bereich 1 untersuchen. Wie zu erwarten, nimmt die relative Intensität von I_{DF} mit zunehmender Gast-Konzentration zu. Abb. 18 faßt die Ergebnisse zusammen. Bei kleinen Konzentrationen ist das Verhältnis I_{DF}/I_P^2 etwa proportional zu c.

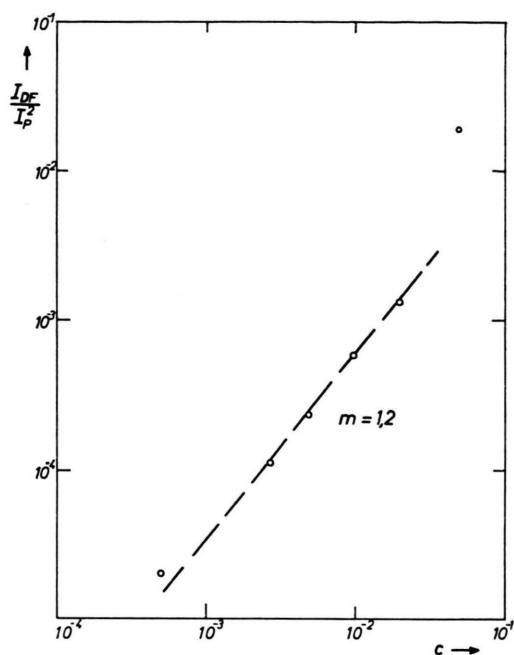


Abb. 18. N-h₈ in N-d₈. I_{DF}/I_P^2 als Funktion der N-h₈-Konzentration bei 4,2 °K.

V. Messungen von Abklingdauern

In diesem Abschnitt sollen noch einige Messungen über Abklingdauern zusammengestellt werden. Sie sind noch unvollständig. Bei *tiefen Temperaturen* (Bereich 1) und *kleinen Konzentrationen* klingt die Phosphoreszenz exponentiell ab nach der Gleichung

$$dn_T/dt = - (1/\tau_P) n_T.$$

Dabei bedeutet n_T die Konzentration angeregter Triplet-Zustände. Meßwerte sind in Tab. 6 zusammengestellt.

System	Temperatur	Zerfallzeit
N-h ₈ in Durool	4,2 °K	
N-h ₈ in N-d ₈	4,2 °K	
Thionaphthen in N-h ₈	2 °K	
Durool in N-h ₈	1,6 °K	
β MN in N-h ₈	4,2 °K	$2,4 \pm 0,05$ sec
N-d ₈ in Durool	4,2 °K	$18,5 \pm 0,5$ sec

Tab. 6. Übersicht über beobachtete Abklingdauern.

Mit *zunehmender Temperatur* und *zunehmender Konzentration* (Bereich 2) kann die Triplet-Triplet-Annihilation nicht mehr vernachlässigt werden. Der Zerfall der Phosphoreszenz erfolgt schneller und nicht-exponentiell nach der Gleichung

$$dn_T/dt = - (1/\tau_P) n_T - \gamma n_T^2.$$

Meßbeispiele sind die Abb. 19 und 20.

Im Bereich 3 tritt zusätzlich noch der oben erwähnte Löschprozeß hinzu. Dies führt zu einem noch rascheren Zerfall der Phosphoreszenz.

In den *Mischsystemen* β -Methyl-Naphthalin und Thionaphthen in Naphthalin beobachtet man bei *tiefsten Temperaturen* ($T < 4,2$ °K bzw. $T < 2$ °K) ein erheblich langsameres Abklingen der Phosphoreszenz, Abb. 21.

Die *Verzögerte Fluoreszenz* klingt wesentlich schneller ab als die Phosphoreszenz, sowie nicht-exponentiell, Abb. 22. In Übereinstimmung mit anderen Autoren¹⁸⁻²⁰ beobachten auch wir keine einfache Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Abklingdauer.

Eine ausführlichere Untersuchung der Abklingdauern in den hier besprochenen Systemen ist in Vorbereitung. Es ist zu erwarten, daß eine sorgfältige vergleichende Untersuchung von Intensitäten und Abklingdauern zu einem noch besseren Verständnis der Prozesse führen wird, die für Phosphoreszenz und Verzögerte Fluoreszenz verantwortlich sind.

VI. Zusammenfassende Diskussion

Die hier mitgeteilten Untersuchungen der Phosphoreszenz und Verzögerten Fluoreszenz in Mischkristallen haben zu den folgenden neuen Ergebnissen geführt:

¹⁸ M. KINOSHITA u. S. P. McGLYNN, Mol. Cryst. 3, 163 [1967].

¹⁹ N. HIROTA u. C. A. HUTCHISON, J. Chem. Phys. 42, 2869 [1965].

²⁰ N. HIROTA, J. Chem. Phys. 43, 3354 [1965].

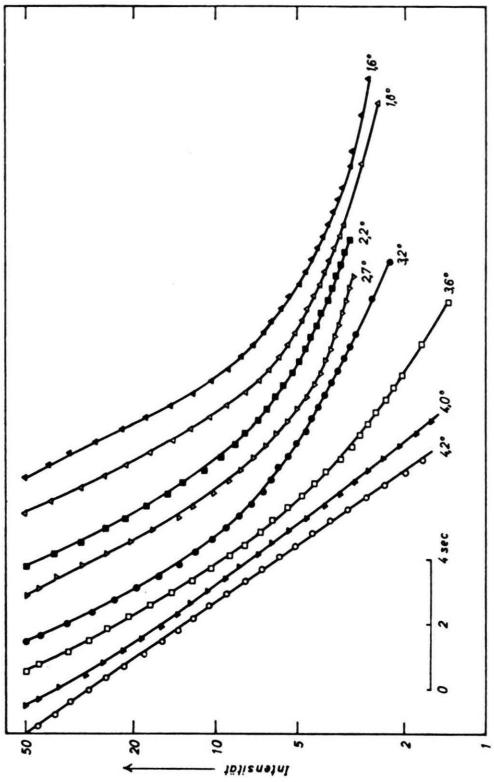


Abb. 21. β -Methyl-Naphthalin in $N\text{-}h_8$. Zerfall der Phosphoreszenz bei tiefsten Temperaturen; $T=1.6$ bis $T=4.2$ °K.

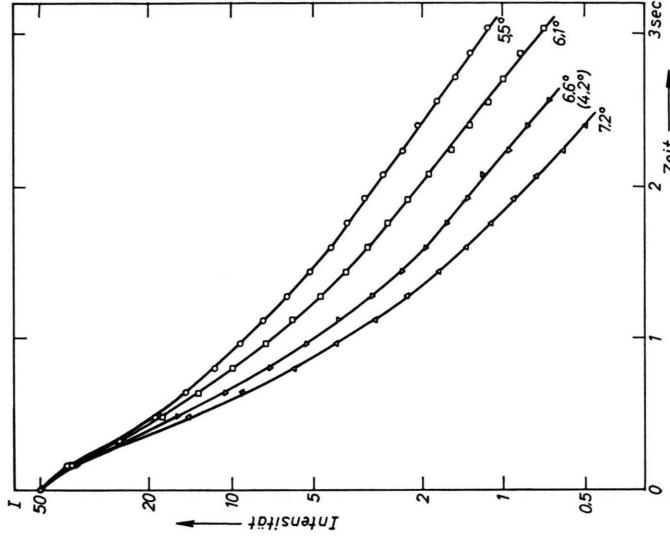


Abb. 22. 2% $N\text{-}h_8$ in $N\text{-}d_8$. Temperaturabhängiger Zerfallsverlauf der verzögerten Fluoreszenz (für $T=4.2$ °K und $T=6.6$ °K ist der Verlauf identisch).

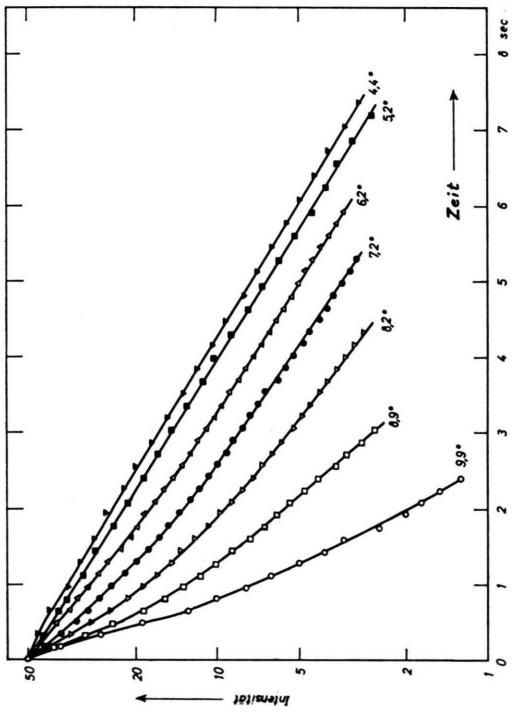


Abb. 19. 2% $N\text{-}h_8$ in $N\text{-}d_8$. Temperaturabhängiges Abklingen der Phosphoreszenz; $T=4.4$ °K bis $T=9.9$ °K.

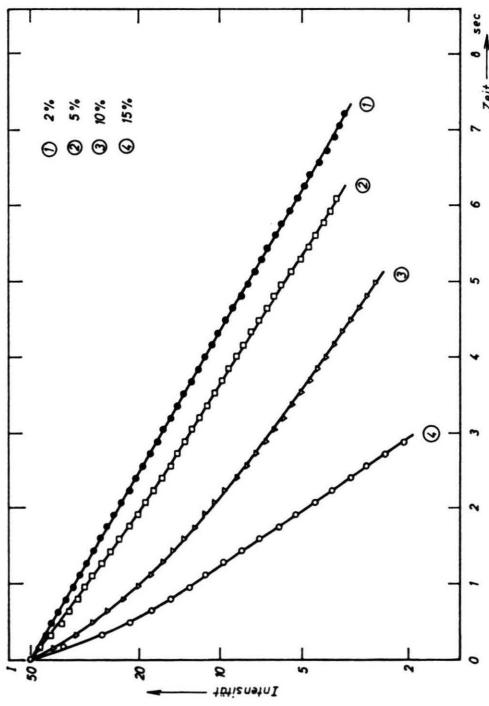


Abb. 20. $N\text{-}h_8$ in $N\text{-}d_8$. Konzentrationsabhängiges Abklingen der Phosphoreszenz bei 4.2 °K. (1): 2% $N\text{-}h_8$, (2): 5%, (3): 10%, (4): 15%.

1. Auch im Triplett-Zustand gibt es eine Emission aus gestörten Excitonenzuständen des Wirt-Kristalls – sogenannten X-Fallen. In der Singulett-Emission sind solche gestörten Excitonen-Zustände als besonders charakteristisch für die Spektren von Molekülkristallen schon länger bekannt.

2. Die Verzögerte Fluoreszenz entsteht durch Triplett-Triplett-Annihilation aus zwei angeregten Triplett-Zuständen. Dabei wird einer von beiden zusätzlich thermisch aktiviert. Die Anregungsenergie gelangt über das Triplett-Excitonenband des Wirtes zu dem zweiten Partner. Diese Exciton/Fallen-Annihilation kann zwischen zwei Gastmolekülen, zwei Fallen oder auch zwischen einer Falle und einem Gast stattfinden. Dieser thermisch aktivierte Prozeß ist mindestens in dem Temperaturbereich maßgebend, in dem die verzögerte Fluoreszenz am intensivsten ist. Es kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob es bei tiefsten Temperaturen auch eine

Triplett-Triplett-Annihilation zwischen zwei nicht direkt benachbarten Triplett-Molekülen im Gitter ohne thermische Aktivierung in das Excitonenband gibt.

3. Ein bei höherer Temperatur einsetzender strahlungloser Konkurrenzprozeß ist verantwortlich dafür, daß ähnlich wie in den reinen Kristallen Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz sehr schwach werden. Der Löschprozeß ist thermisch aktiviert. Die Aktivierungsenergie ist doppelt so groß wie diejenige für die verzögerte Fluoreszenz.

4. Zu einer vollständigen Reaktionskinetik für die Wechselwirkung zwischen Triplett-Zuständen in Molekülkristallen benötigt man noch mehr Messungen, besonders auch über die Abklingprozesse.

5. Ein Ziel einer solchen Reaktionskinetik in Mischkristallen ist ein besseres Verständnis der Triplett-Excitonenprozesse in reinen Kristallen und eine Erklärung für die geringe Intensität der Phosphoreszenz in vielen reinen Kristallen.