

## 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  $\beta$ -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.  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). 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 intersystem-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-Excitonen<sup>1</sup>.

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

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 nicht<sup>7</sup> phosphoreszieren, d. h. die Frage nach der physikalischen Natur des *strahlungslosen Konkurrenzprozesses*, der die Lebensdauer des Triplett-Zustandes in reinen Naphthalin-Kristallen auf ca. 20 msec<sup>8</sup> verkürzt — gegen 2,6 sec in einer Durool-Matrix.

<sup>1</sup> H. C. WOLF, Festkörperprobleme IV, Verlag Vieweg, Braunschweig 1965, S. 57.

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

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

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

<sup>5</sup> H. STERNLICHT, G. C. NIEMAN u. G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. **38**, 1326 [1963].

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

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

<sup>8</sup> P. AVAKIAN, persönliche Mitteilung.



Die vorliegende Arbeit versucht, experimentelle Beiträge zu den genannten Fragen zu liefern. Dazu werden im Abschnitt III die Struktur der Phosphoreszenzspektren, 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 <sub>8</sub> (N-d <sub>8</sub> ) | Naphthalin-h <sub>8</sub> (N-h <sub>8</sub> ) | 0,05 bis 50                     |
| Durol   | Naphthalin-h <sub>8</sub>                     | 0,5                             |
|   | Naphthalin-d <sub>8</sub>                     | 0,5                             |
| Naphthalin-h <sub>8</sub>                     | Thionaphthen                                  | 0,1, 0,01                       |
|   | Durol   | 0,1                             |
|   | $\beta$ -Methyl-Naphthalin ( $\beta$ MN)      | 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 cm<sup>2</sup> 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-h<sub>8</sub> in Naphthalin-d<sub>8</sub> 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-Höchstdrucklampe Osram HBO 200 mit den Filterkombinationen Schott UG 11, 2 mm und K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-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 langsamen Emissionen länger als 1/50 sec sind.

Das spektrale *Auflösungsvermögen* betrug 5 cm<sup>-1</sup>. 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 Intensitätsverteilung<sup>9</sup>.

Abb. 2 zeigt die Konstruktion des verwendeten *Kühltopfes*. Er ist für lange Meßzeiten bei Tieftemperatur und extrem langsames Aufwärmen konstruiert, so daß auch Temperaturabhängigkeiten verfolgt werden können. Deshalb besitzt er 2 Kühlmäntel, 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 Phosphoreszenzspektren

#### 1. Naphthalin in Durol

Das Phosphoreszenzspektrum von Naphthalin-h<sub>8</sub> 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 <sub>8</sub> in Durol | 21355 ± 4 cm <sup>-1</sup> | 512, 1022, 1383, 1578, 1168 cm <sup>-1</sup>   |
| Naphthalin-d <sub>8</sub> in Durol | 21452 ± 4 cm <sup>-1</sup> | 491, 1379, 1548, 830 cm <sup>-1</sup>          |

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

In Übereinstimmung mit früheren Messungen<sup>3, 10</sup> ergibt sich als Energieunterschied zwischen Naphthalin-h<sub>8</sub> und Naphthalin-d<sub>8</sub> 100 cm<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup> für N-h<sub>8</sub> und 830 cm<sup>-1</sup> für N-d<sub>8</sub>.

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

<sup>9</sup> K. W. BENZ, Diplomarbeit, Stuttgart 1963.

<sup>10</sup> A. ZMERLI, J. Chim. Phys. 56, 405 [1959].

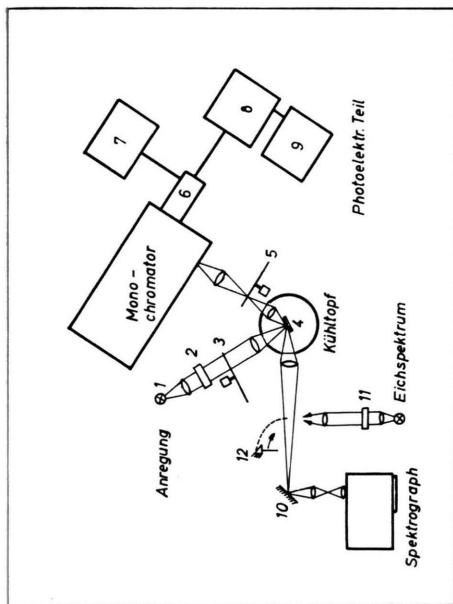


Abb. 1. Gesamtaufbau der Apparatur.

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

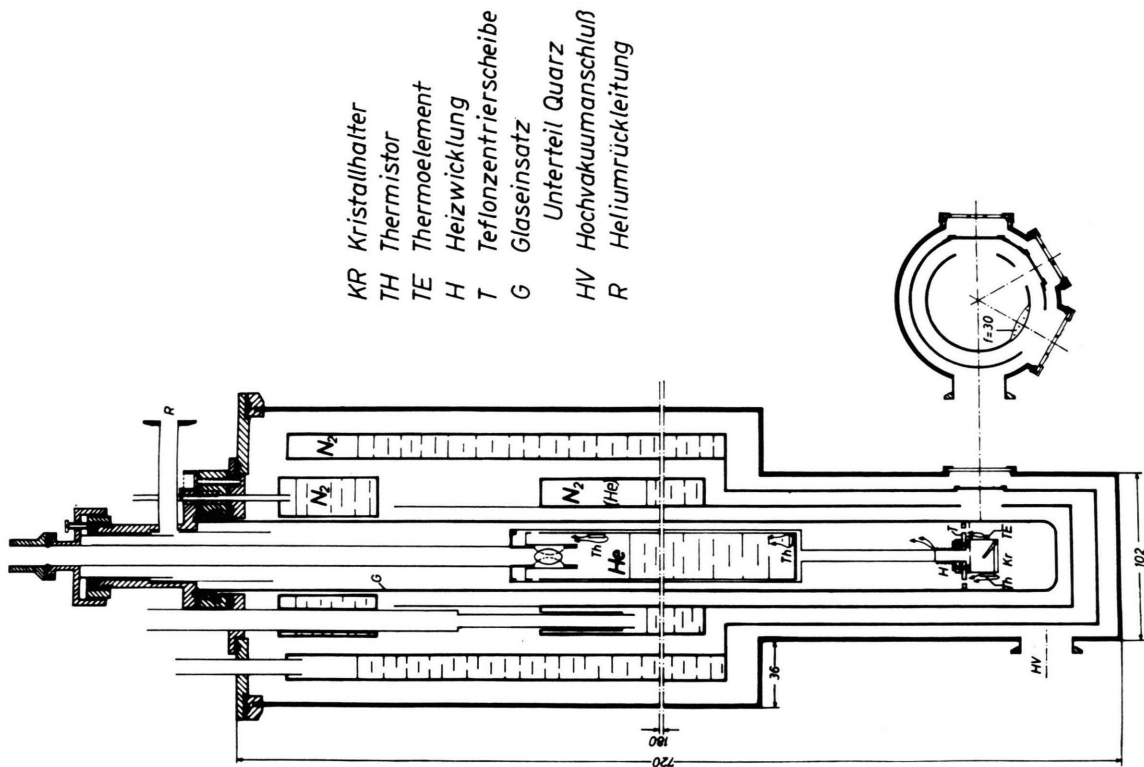


Abb. 2. Kühltopf.

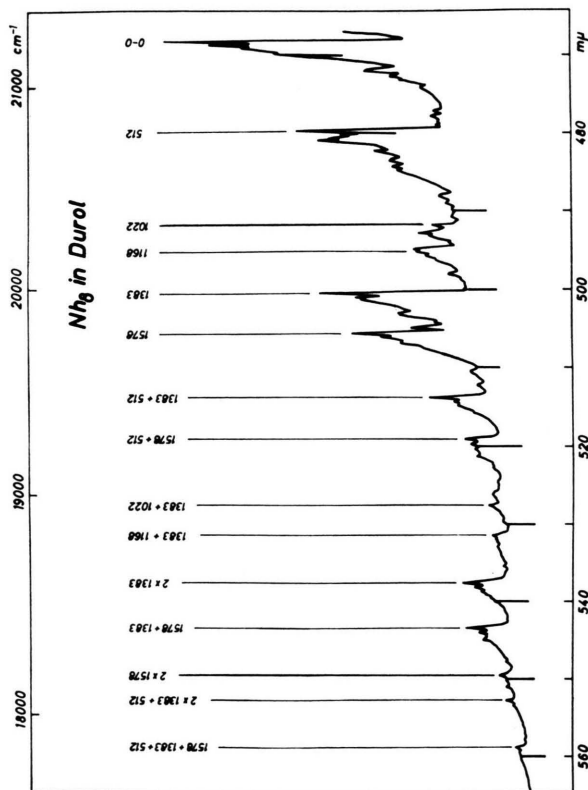


Abb. 3. N-hg in Durool. N-hg-Phosphoreszenz bei 4,2 °K.

| Absolutlage      |                  | rel. gegen-<br>über |                  | Raman <sup>13</sup> | Interpretation |     | rel. In-<br>tensität |     |
|------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|----------------|-----|----------------------|-----|
| cm <sup>-1</sup> | cm <sup>-1</sup> | 0.0                 | cm <sup>-1</sup> |                     |                |     |                      |     |
| 21209            |                  | 0.0                 |                  |                     |                |     |                      |     |
| 21258            | 51               |                     |                  |                     | +              | 50  |                      | 100 |
| 21118            | 91               |                     |                  |                     | +              | 90  |                      |     |
| 21043            | 166              |                     |                  |                     |                | (X) |                      |     |
| 20816            | 393              | 395*                |                  |                     |                |     |                      |     |
| 20772            | 437              | 435                 |                  |                     |                |     |                      |     |
| 20697            | 512              | 512                 |                  |                     |                |     |                      | 50  |
| 20648            | 561              |                     |                  |                     | +              | 50  |                      |     |
| 20608            | 601              |                     |                  |                     | +              | 90  |                      |     |
| 20555            | 654              |                     |                  |                     | +              | 150 |                      |     |
| 20480            | 729              | 725                 |                  |                     |                |     |                      |     |
| 20437            | 772              | 765                 |                  |                     |                |     |                      |     |
| 20422            | 787              | 784                 |                  |                     |                |     |                      |     |
| 20363            | 846              | 843                 |                  |                     |                |     |                      |     |
| 20305            | 904              | 512                 | +                | 393                 |                |     |                      |     |
| 20258            | 951              | 952                 |                  |                     |                |     |                      |     |
| 20225            | 984              | 980                 |                  |                     |                |     |                      |     |
| 20286            | 1023             | 1022                |                  |                     |                |     |                      | 12  |
| 20136            | 1073             |                     |                  |                     | +              | 50  |                      |     |
| 20060            | 1149             | 1150                |                  |                     |                |     |                      |     |
| 20047            | 1162             | 1168                |                  |                     |                |     |                      |     |
| 20002            | 1207             | 1205                |                  |                     |                |     |                      |     |
| 19964            | 1245             | 1241                |                  |                     |                |     |                      |     |
| 19928            | 1281             | 770                 | +                | 512                 |                |     |                      |     |
| 19866            | 1343             | 952                 | +                | 393                 |                |     |                      |     |
| 19854            | 1355             | 843                 | +                | 512                 |                |     |                      |     |
| 19826            | 1383             | 1383                |                  |                     |                |     |                      | 105 |
| 19777            | 1432             |                     |                  |                     | +              | 50  |                      |     |
| 19757            | 1462             | 952                 | +                | 512                 |                |     |                      |     |
| 19714            | 1495             | 980                 | +                | 512                 |                |     |                      |     |
| 19676            | 1533             | 1022                | +                | 512                 |                |     |                      |     |
| 19632            | 1577             | 1578                |                  |                     |                |     |                      | 70  |
| 19580            | 1629             | 1629                |                  |                     |                |     |                      | 20  |
| 19536            | 1673             | 1163                | +                | 512                 |                |     |                      |     |
| 19495            | 1714             | 1205                | +                | 512                 |                |     |                      |     |
| 19433            | 1776             | 1383                | +                | 393                 |                |     |                      |     |
| 19355            | 1854             | 952                 | +                | 512                 | +              | 393 |                      |     |
| 19345            | 1564             | 1022                | +                | 843                 |                |     |                      |     |
| 19314            | 1895             | 1383                | +                | 512                 |                |     |                      | 50  |
| 19268            | 1941             | 1022                | +                | 952                 | +              | 50  |                      |     |
| 19237            | 1972             | 1022                | +                | 980                 |                |     |                      |     |
| 19203            | 2006             | 2 · 1022            |                  |                     |                |     |                      |     |
| 19159            | 2050             | 1578                | +                | 512                 |                |     |                      | 30  |
| 19119            | 2090             | 1629                | +                | 512                 |                |     |                      | 10  |
| 19068            | 2141             |                     |                  |                     |                |     |                      |     |

| Absolutlage      |                  | rel. gegen-<br>über |                  | Raman <sup>13</sup> | Interpretation |  | rel. In-<br>tensität |     |
|------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|----------------|--|----------------------|-----|
| cm <sup>-1</sup> | cm <sup>-1</sup> | 0.0                 | cm <sup>-1</sup> |                     |                |  |                      |     |
| 19058            | 2151             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 19039            | 2170             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 19023            | 2186             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18976            | 2233             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18919            | 2290             |                     |                  |                     |                |  |                      | 393 |
| 18873            | 2336             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18840            | 2369             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18803            | 2406             |                     |                  |                     |                |  |                      | 12  |
| 18677            | 2532             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18661            | 2548             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18651            | 2558             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18611            | 2601             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18608            | 2625             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18584            | 2649             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18560            | 2663             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18546            | 2728             |                     |                  |                     |                |  |                      | 512 |
| 18481            | 2739             |                     |                  |                     |                |  |                      | 393 |
| 18470            | 2766             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18443            | 2818             |                     |                  |                     |                |  |                      | 53  |
| 18391            | 2846             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18363            | 2856             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18253            | 3013             |                     |                  |                     |                |  |                      | 67  |
| 18196            | 3056             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18153            | 3110             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18099            | 3156             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18053            | 3208             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 18001            | 3249             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 17960            | 3278             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 17931            | 3348             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 17861            | 3430             |                     |                  |                     |                |  |                      | 23  |
| 17779            | 3465             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 17744            | 3520             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 17689            | 3535             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 17674            | 3619             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 17590            | 3665             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 17544            | 3717             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 17466            | 3743             |                     |                  |                     |                |  |                      | 12  |
| 17423            | 3768             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 17279            | 3930             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 17232            | 3977             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 17093            | 4116             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 17064            | 4145             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 16871            | 4338             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |
| 16672            | 4537             |                     |                  |                     |                |  |                      |     |

Tab. 3. N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub>. Phosphoreszenzspektrum. \* Als Mittelwert aus verschiedenen Angaben (385 bis 406 cm<sup>-1</sup>).

Übergänge: 19, 38 und  $47\text{ cm}^{-1}$ . 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 Durokristall beobachtet wird. Es beginnt bei  $24\,154\text{ cm}^{-1}$  und ist offenbar ein Photoprodukt des Durok<sup>11</sup>.

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

## 2. Naphthalin- $h_8$ in Naphthalin- $d_8$

Das Phosphoreszenzspektrum dieses Mischkristalles (1%;  $4,2^\circ\text{K}$ ) 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<sup>12, 3</sup> 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<sup>13, 14</sup> bekannten Schwingungen einzeln und in Kombination mit den totalsymmetrischen Schwingungen auf. Die intensivsten Linien zeigen mindestens 3 charakteristische Begleiter im Abstand  $50,95$  und  $150\text{ cm}^{-1}$ . 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

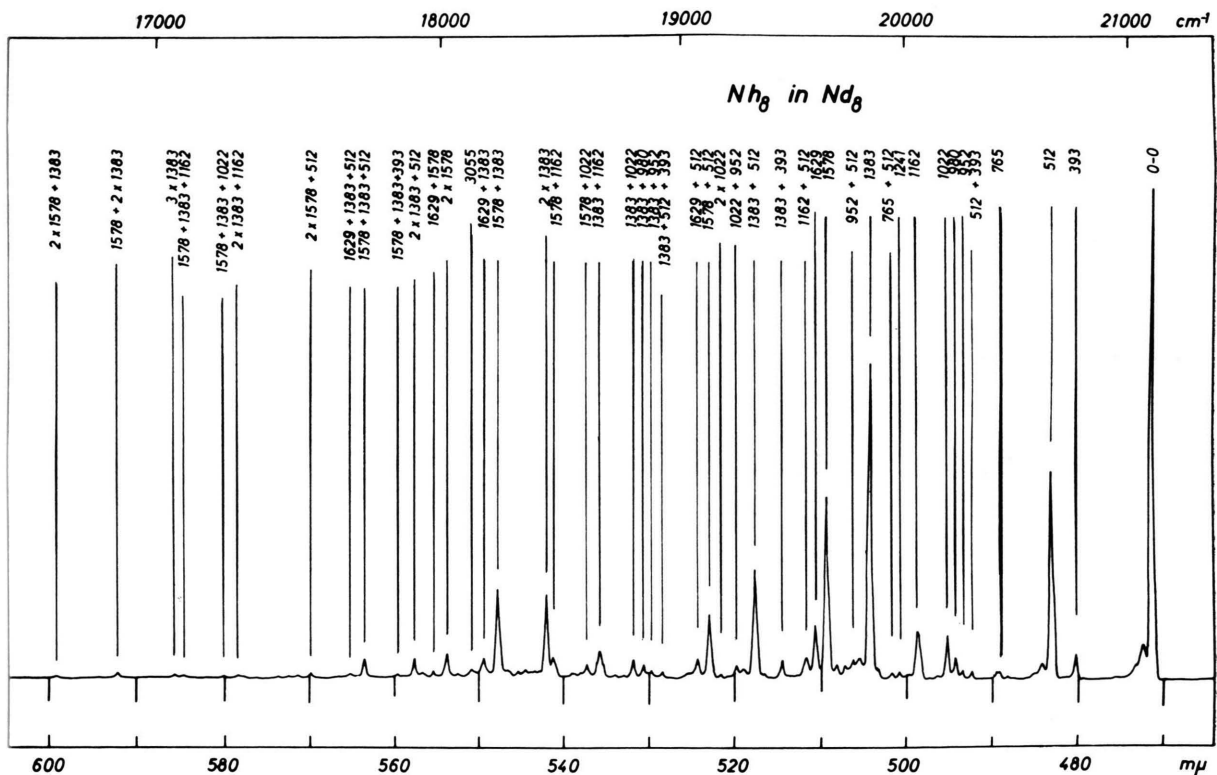


Abb. 4. 1% N- $h_8$  in N- $d_8$ . Phosphoreszenzspektrum bei  $4,2^\circ\text{K}$ .

<sup>11</sup> S. LEACH u. E. MIGIRDICAN, Chem. Phys. Letters **1**, 21 [1967].

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

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

<sup>14</sup> N. J. ZHIRNOV, Opt. Spectr. **9**, 385 [1960].

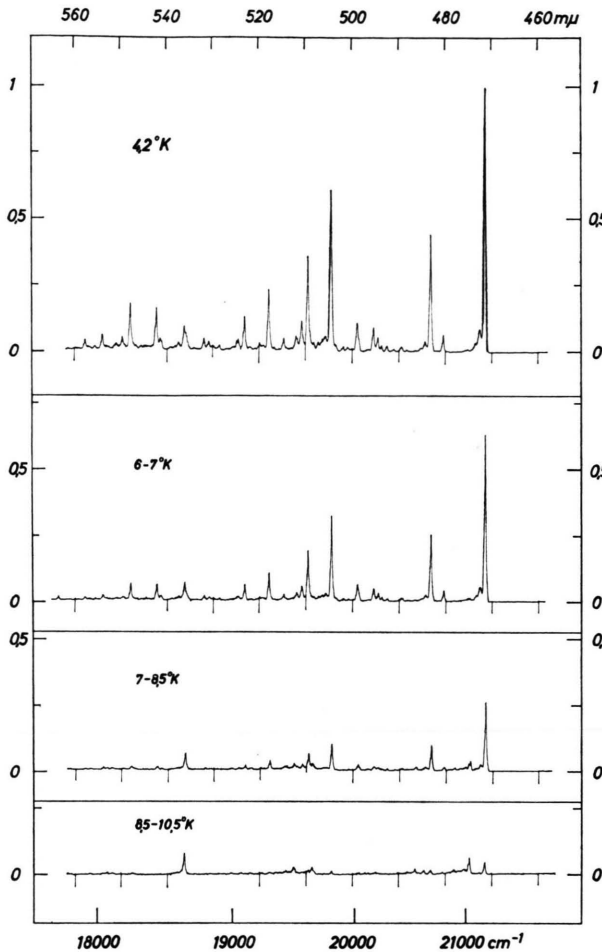


Abb. 5. 1% N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub>. Temperaturabhängigkeit des Phosphoreszenzspektrums.

5%. Bei *kleinsten Konzentrationen* beobachtet man bei 1,6 °K ein zusätzliches, kurzweilig verschobenes neues Liniensystem mit dem 0.0-Übergang bei 21 270 cm<sup>-1</sup> und den charakteristischen Schwingungszahlen 502, 1002, 1381 und 1568 cm<sup>-1</sup>. Seine Intensität ist bei 1,6 °K mit derjenigen der Naphthalin-h<sub>8</sub>-Emission vergleichbar. Bei 2,1 °K ist sie bereits auf 20% abgefallen. Hierbei handelt es sich um die Emission aus Fallen im Wirtkristall, deren Abstand zum Triplet-Excitonenband des Wirtes wesentlich kleiner ist (40 cm<sup>-1</sup>) als der für Naphthalin-h<sub>8</sub> (100 cm<sup>-1</sup>). 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-h<sub>8</sub>-Molekülen als nächste Nachbarn im Wirtgitter in Frage<sup>15</sup>. Eine genauere Analyse dieser Spektren liegt noch nicht vor.

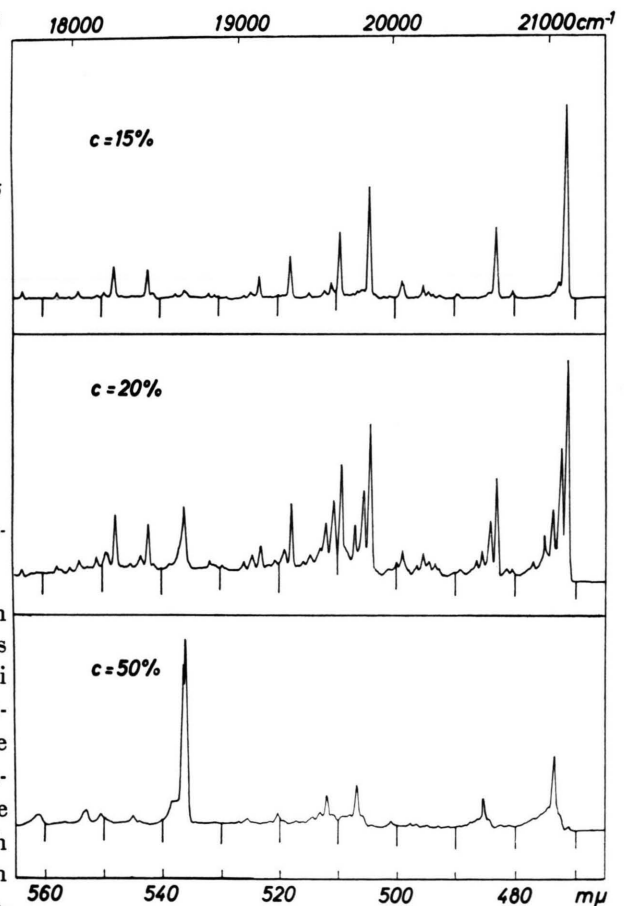


Abb. 6. N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub>. Phosphoreszenzspektrum für verschiedene N-h<sub>8</sub>-Konzentrationen bei 4,2 °K.

Teilbild (a): 15% N-h<sub>8</sub>;

Teilbild (b): 20% N-h<sub>8</sub>;

Teilbild (c): 50% N-h<sub>8</sub>

(Monochromatorspalt 30 μ, 70 μ, 200 μ).

<sup>15</sup> 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.

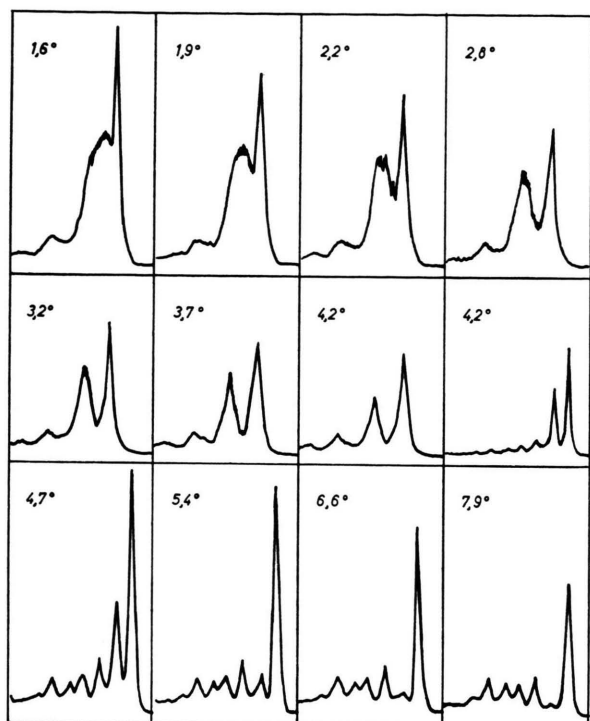


Abb. 7. 20% N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub>. Temperaturabhängigkeit der Teilspektren, gezeigt an der Liniengruppe im Gefolge des 0.0-Überganges [vgl. Abb. 6 (b)]. (Teilbild 1–7: Bereich 470 bis 475 m $\mu$ ; Teilbild 8 Bereich 470–480 m $\mu$ ; ab Teilbild 9 höhere Verstärkung.)

### 3. Thionaphthen und Durol in Naphthalin

Abb. 8 zeigt das Phosphoreszenzspektrum von Naphthalin-Kristallen, die Thionaphthen bzw. Durol (0,1%) enthalten. Man beobachtet ein Emissionsspektrum, das mit dem von Naphthalin-h<sub>8</sub> in d<sub>8</sub> 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.  $62\text{ cm}^{-1}$  gegen die Emission von Naphthalin-h<sub>8</sub> in -d<sub>8</sub>, d. h. gegen die Lage des tiefsten Triplett-Excitonenbandes im Naphthalin-Kristall ( $21\,209\text{ cm}^{-1}$ ).

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

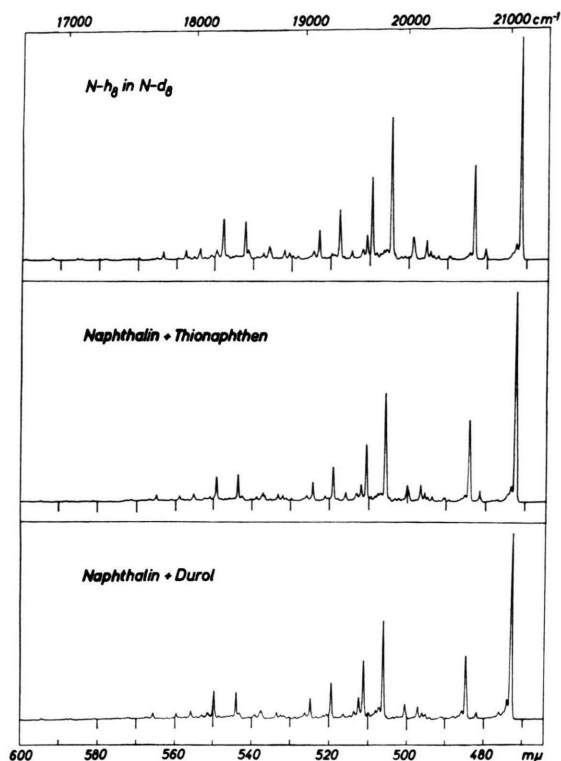


Abb. 8. Phosphoreszenzspektrum verschiedener Mischkristalle: Teilbild (a): N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub> bei  $4,2\text{ }^\circ\text{K}$ ; Teilbild (b): N-h<sub>8</sub>+Thionaphthen bei  $1,6\text{ }^\circ\text{K}$ ; Teilbild (c): N-h<sub>8</sub>+Durol bei  $1,6\text{ }^\circ\text{K}$ .

Hier handelt es sich um *gestörte Excitonen-Emission* des Naphthalin-Wirtgitters, sogenannte X-Emission<sup>16</sup>. 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 Störeneergie (Tiefe der X-Fallen) für Thionaphthen in Naphthalin beträgt im tiefsten Singulett-Zustand  $28\text{ cm}^{-1}$  (s. Anm. <sup>16</sup>). Der hier gemessene Wert für den Triplett-Zustand ist mit  $47\text{ cm}^{-1}$  erheblich größer.

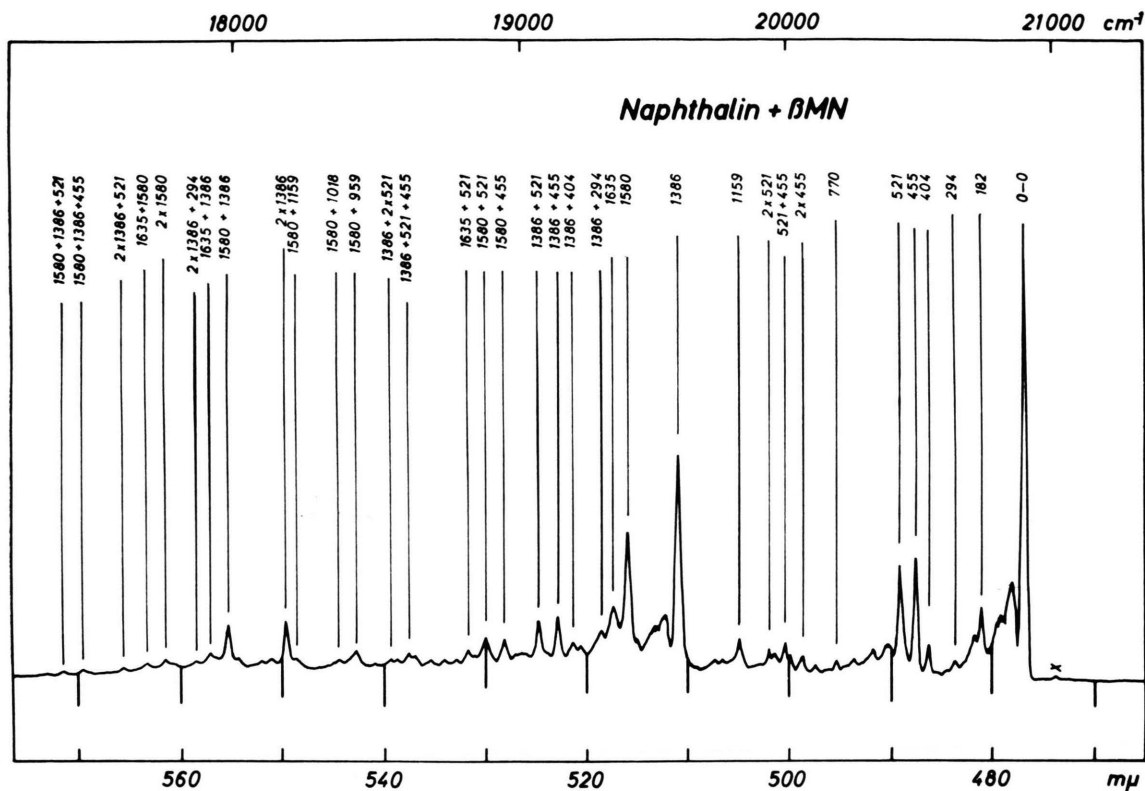


Abb. 9.  $\beta$ -Methyl-Naphthalin in N-h<sub>8</sub>. Phosphoreszenzspektrum bei 4,2 °K.

#### 4. $\beta$ -Methyl-Naphthalin in Naphthalin

Abb. 9 enthält das Phosphoreszenzspektrum von  $\beta$ -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  $\beta$ -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<br>Wirt | Gast                      | emittierendes<br>Zentrum  | 0.0<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Fallentiefe<br>unter dem<br>Excitonenband                  |
|---------------------|---------------------------|---|-----------------------------|--|
| Durol               | Naphthalin-h <sub>8</sub> | N-h <sub>8</sub>  | 21355                       | groß   |
| Durol               | Naphthalin-d <sub>8</sub> | N-d <sub>8</sub>  | 21452                       | groß   |
| N-d <sub>8</sub>    | N-h <sub>8</sub>          | < 5%: N-h <sub>8</sub><br>> 5%: N-h <sub>8</sub> und<br>Aggregate | 21209                       | 100 $\text{cm}^{-1}$<br>100 $\text{cm}^{-1}$<br>und größer |
| N-h <sub>8</sub>    | Thionaphthen              | 0,05% Gast (?)  | 21270                       | 40   |
|                     | Durol                     | N-h <sub>8</sub> , „X-Fallen“                                     | 21162                       | 47   |
|                     | Durol                     | N-h <sub>8</sub> , „X-Fallen“                                     | 21147                       | 62   |
|                     | $\beta$ -Methyl-N         | $\beta$ -Methyl-N   | 20967                       | 240  |

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



#### IV. Temperaturabhängigkeit von Phosphoreszenz und Verzögerter Fluoreszenz

##### 1. Meßergebnisse

In allen untersuchten Mischsystemen beobachtet man eine prinzipiell gleichartige Temperaturabhängigkeit der Intensität von Phosphoreszenz und Verzögerter 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 Verzögerter Fluoreszenz gemeinsam sehr rasch ab.

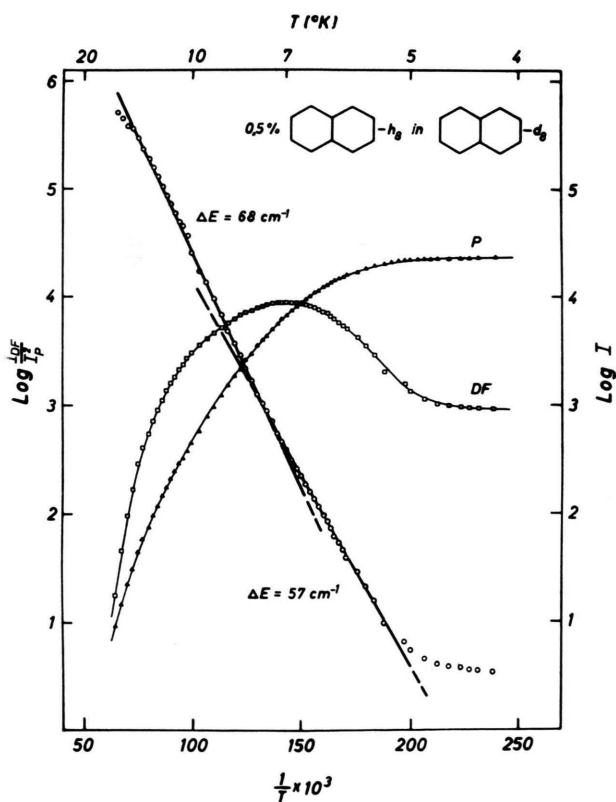


Abb. 10. 0,5% N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub>.  $I_P$ ,  $I_{DF}$  und  $I_{DF}/I_P^2$  als Funktion der Temperatur.

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 Verzögerter Fluoreszenz (Delayed Fluorescence DF) und Phosphoreszenz (P).

##### 2. Diskussion: Die Triplett-Triplett-Annihilation

Die Verzögerte Fluoreszenz entsteht durch Triplett-Triplett-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 Wirtkristalls<sup>5</sup> 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-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub>) steigt er auf  $10^{-2}$ .

Am besten verständlich ist der *Bereich 2*. Hier handelt es sich um den Prozeß der thermisch aktivierten Triplett-Triplett-Annihilation, wie er bereits in anderen Systemen diskutiert wurde<sup>17</sup>.

Abb. 16 veranschaulicht den Annihilationsprozeß. Ein Fallenmolekül  $G_1$ , das sich im tiefsten Triplett-Anregungszustand  $T_{1G}$  befindet, wird thermisch in den Zustand  $T_{1G}$  angeregt und erreicht damit die Höhe des Triplett-Excitonenbandes  $T_{1W}$  des Wirtkristalls. Das Exciton wandert im Band bis zu einem Wirtmolekül  $W_n$ , das wieder einem Gastmolekül 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. Strahlungslos wird  $S_{1G}$  erreicht. Beim Übergang in den Grundzustand  $S_0$  wird Verzögerte Fluoreszenz des Fallenmoleküls  $G_2$  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 Molekül verstanden, z. B. N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub>. Fallen sind z. B. die oben erwähnten X-Fal-

<sup>17</sup> T. N. MISRA u. S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. **44**, 3816 [1966].

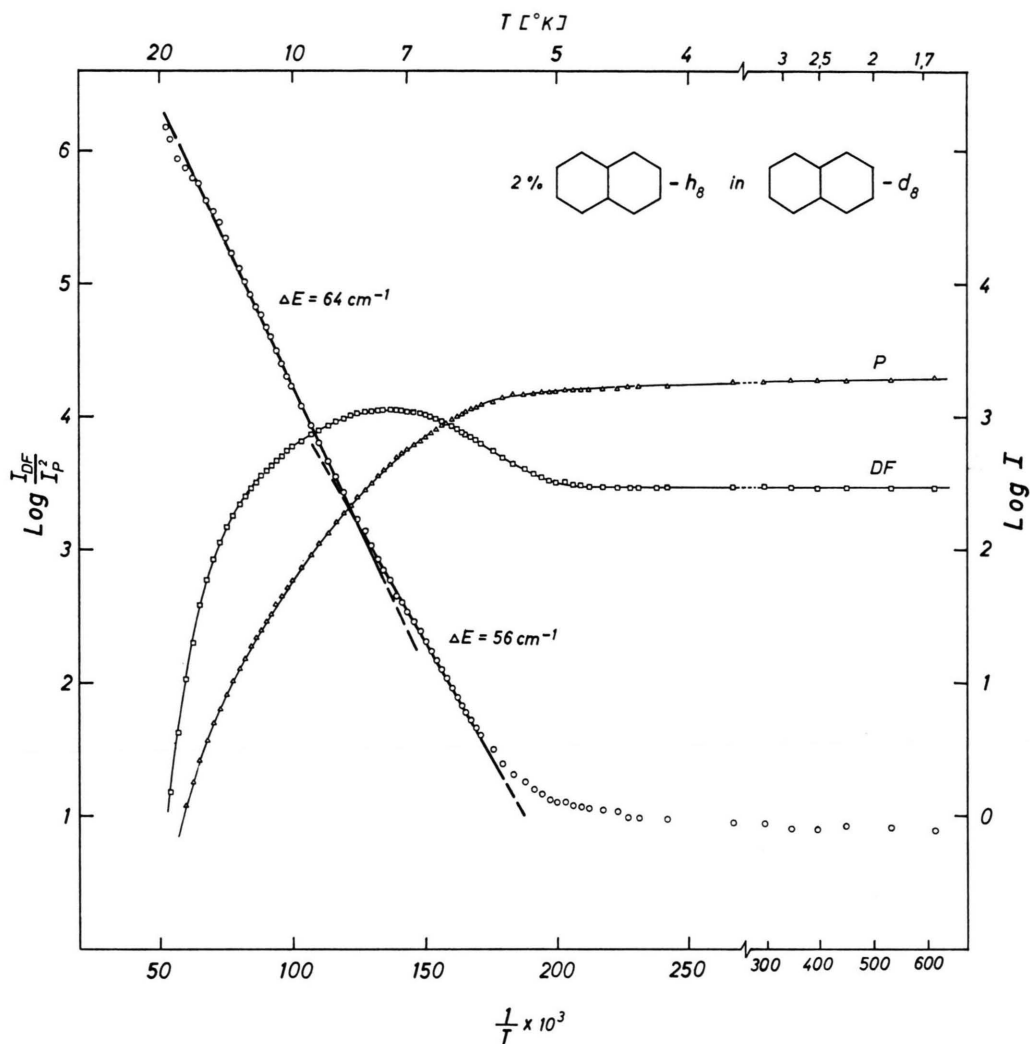


Abb. 11. 2% N- $h_8$  in N- $d_8$ .  $I_P$ ,  $I_{DF}$  und  $I_{DF}/I_P^2$  als Funktion der Temperatur.

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 Molekül* thermisch aktiviert werden muß. Daraus entsteht ein im Excitonenband des Wirtes frei bewegliches Exciton. Man kann deshalb auch von Excitonen/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 Lichtquantens der Verzögerten Fluoreszenz,  $\Delta E$  die Tiefe der Falle, die thermisch aktiviert wird.

Der Vergleich der nach Gl. (2) aus den Messungen Abb. 10–15 bestimmten thermischen Aktivierungsenergien  $\Delta E_{th}$  mit den spektroskopisch gemessenen Fallentiefen  $\Delta E_{sp}$  in Tab. 5 ergibt gute Übereinstimmung. Nur im System N- $h_8$  in N- $d_8$  ist  $\Delta E_{th}$  ( $60 \text{ cm}^{-1}$ ) viel kleiner als  $\Delta E_{sp}$  ( $100 \text{ cm}^{-1}$ ). Dieses Verhalten wird durch die in diesem System zusätzlich vorhandene Falle bei  $21\,270 \text{ cm}^{-1}$  (siehe

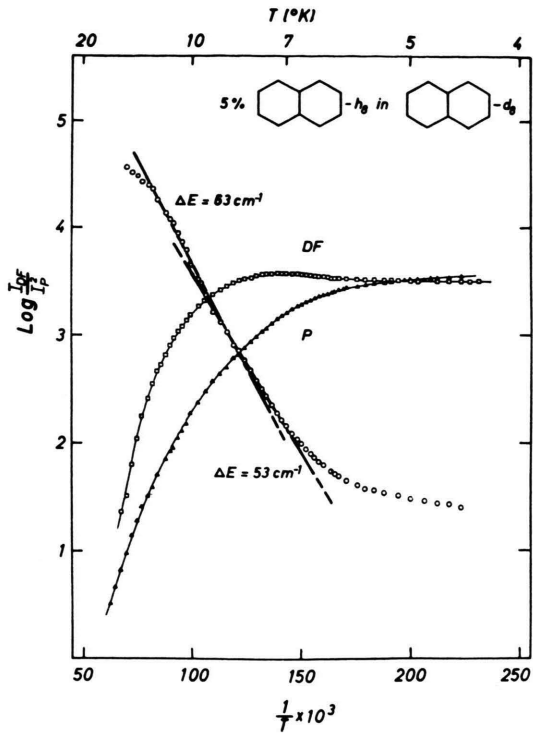


Abb. 12. 5% N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub>.  $I_P$ ,  $I_{DF}$  und  $I_{DF}/I_P^2$  als Funktion der Temperatur.

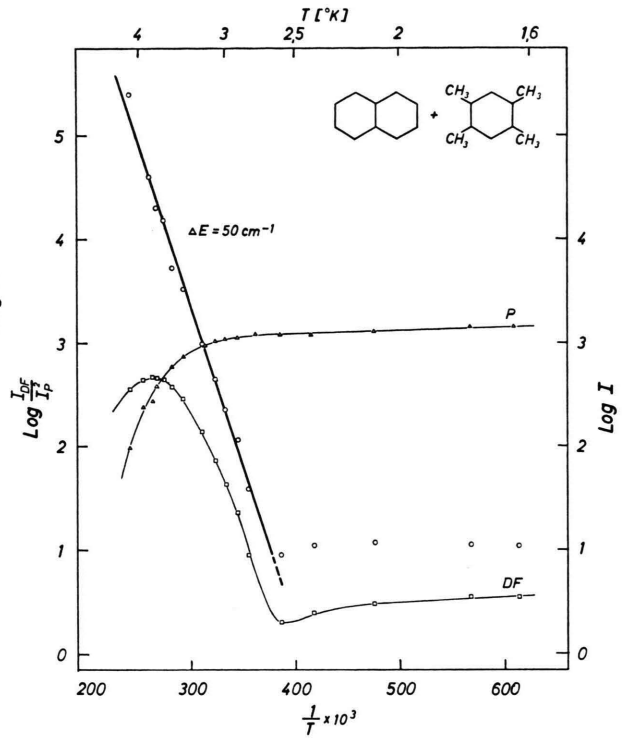


Abb. 14. N-h<sub>8</sub>+Durol.  $I_P$ ,  $I_{DF}$  und  $I_{DF}/I_P^2$  als Funktion der Temperatur.

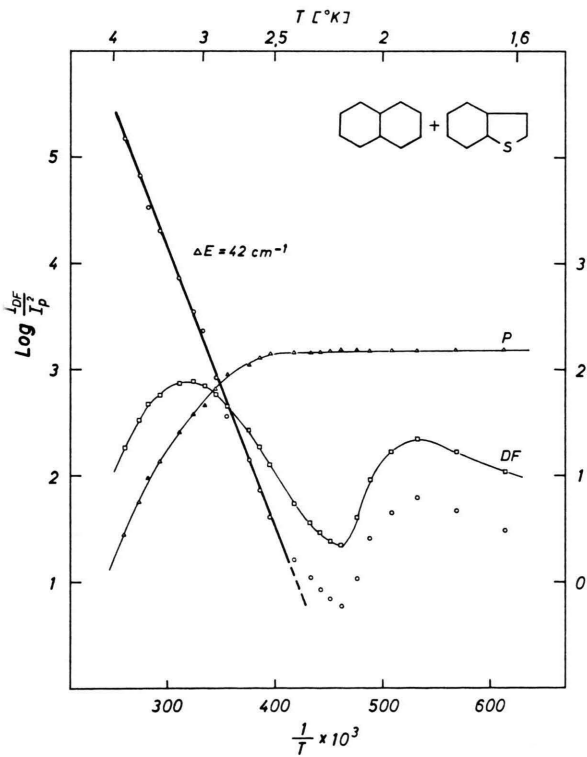


Abb. 13. N-h<sub>8</sub>+Thionaphthen.  $I_P$ ,  $I_{DF}$  und  $I_{DF}/I_P^2$  als Funktion der Temperatur.

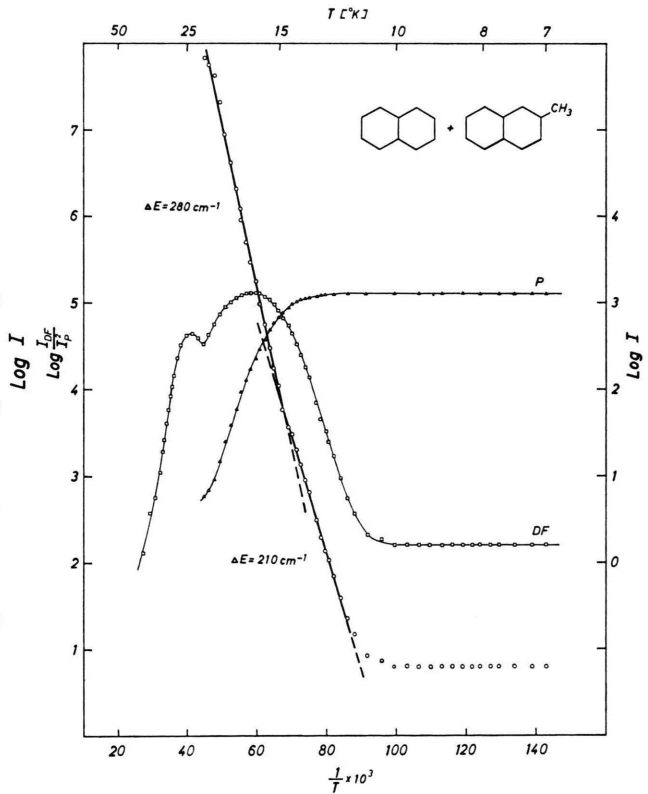


Abb. 15. N-h<sub>8</sub>+β-Methyl-Naphthalin.  $I_P$ ,  $I_{DF}$  und  $I_{DF}/I_P^2$  als Funktion der Temperatur.

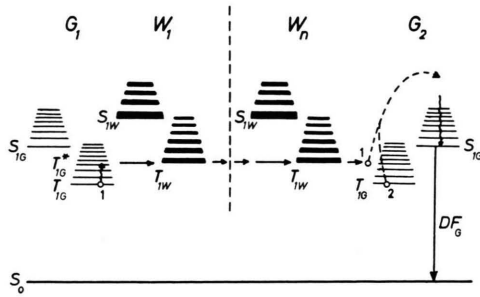


Abb. 16. Der Prozeß der thermisch aktivierten Triplet-Triplett-Annihilation.

III. 2) erklärt. Offenbar muß ein angeregtes N-h<sub>8</sub>-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 Triplet-Triplett-Annihilation erfolgen kann. Hier findet also Gast-Gast-Annihilation unter Verwendung einer Falle als Zwischenschritt statt.

| System   | $\Delta E_{\text{spectr}}$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | $\Delta E_{\text{th}}$<br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|--|---|---|
| 0,05% N-h <sub>8</sub> in N-d <sub>8</sub>     | 40  | 36  |
| N-h <sub>8</sub> in N-d <sub>8</sub> , 0,1–5%  | 100   | 60  |
| Thionaphthen in N-h <sub>8</sub>               | 47  | 42  |
| Duroil in N-h <sub>8</sub>                     | 62  | 50  |
| $\beta$ -Methyl-Naphthalin in N-h <sub>8</sub> | 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 Triplet-Triplett-Annihilation zwischen Fallen oder Gastmolekülen über das Excitonenband des Wirtkristalls erfolgt.

Die Meßwerte für die Größe  $A$  in Gl. (1) liegen bei  $10^{7 \pm 0.5}$  für die Systeme Thionaphthen, Duroil und  $\beta$ -Methyl-Naphthalin in N-h<sub>8</sub> sowie  $10^4$  bis  $10^{4.5}$  für N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub>. 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 verzögerter 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  $\beta$ -Methyl-Naphthalin in Naphthalin. Im Bereich 3 kann man  $I_P$  neben  $I_{DF}$  vernachlässigen. Für  $I_{DF}$  gilt

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

Für die Löschung ergibt sich also hier eine Aktivierungsenergie  $\Delta E_L$ , die doppelt so groß ist wie diejenige für die verzögerte Fluoreszenz. Das gleiche Ergebnis wurde auch für das System N-h<sub>8</sub>

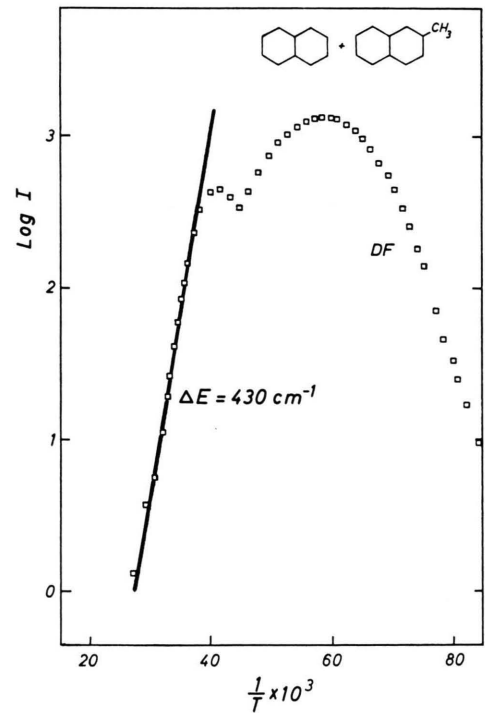


Abb. 17.  $\beta$ -Methyl-Naphthalin in N-h<sub>8</sub>. Verlauf von  $I_{DF}$  bei höheren Temperaturen.

in N-d<sub>8</sub> gefunden. Es legt folgende spekulative Deutung nahe: Während zur verzögerten Fluoreszenz nur ein Triplet-Molekül thermisch in das Excitonenband des Wirtes aktiviert werden muß (Exciton-Fallen-Annihilation), führt eine *Exciton/Exciton-Annihilation* zwischen zwei thermisch aktivierten Triplet-Zuständen zur Löschung. Weitere Untersuchungen zu dieser Frage sind in Vorbereitung.

3. Konzentrationsabhängigkeit

Im Mischkristall-System N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub> 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<sub>DF</sub> mit zunehmender Gast-Konzentration zu. Abb. 18 faßt die Ergebnisse zusammen. Bei kleinen Konzentrationen ist das Verhältnis I<sub>DF</sub>/I<sub>P</sub><sup>2</sup> etwa proportional zu c.

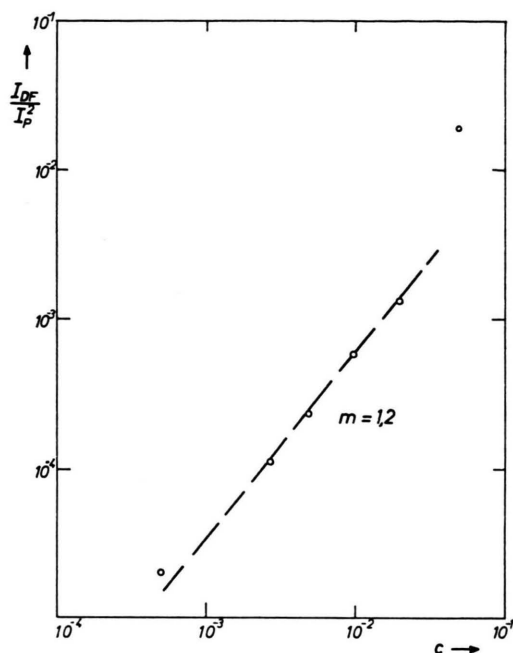


Abb. 18. N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub>. I<sub>DF</sub>/I<sub>P</sub><sup>2</sup> als Funktion der N-h<sub>8</sub>-Konzentration bei 4,2 °K.

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<sub>T</sub> die Konzentration angeregter Triplet-Zustände. Meßwerte sind in Tab. 6 zusammengestellt.

| System                               | Temperatur | Zerfallzeit     |
|--------------------------------------|------------|-----------------|
| N-h <sub>8</sub> in Durol            | 4,2 °K     | 2,65 ± 0,05 sec |
| N-h <sub>8</sub> in N-d <sub>8</sub> | 4,2 °K     |                 |
| Thionaphthen in N-h <sub>8</sub>     | 2 °K       |                 |
| Durol in N-h <sub>8</sub>            | 1,6 °K     | 2,4 ± 0,05 sec  |
| βMN in N-h <sub>8</sub>              | 4,2 °K     |                 |
| N-d <sub>8</sub> in Durol            | 4,2 °K     |                 |

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 langsames Abklingen der Phosphoreszenz, Abb. 21.

Die Verzögerte Fluoreszenz klingt wesentlich schneller ab als die Phosphoreszenz, sowie nicht-exponentiell, Abb. 22. In Übereinstimmung mit anderen Autoren<sup>18-20</sup> 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:

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

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

<sup>20</sup> N. HIROTA, J. Chem. Phys. 43, 3354 [1965].

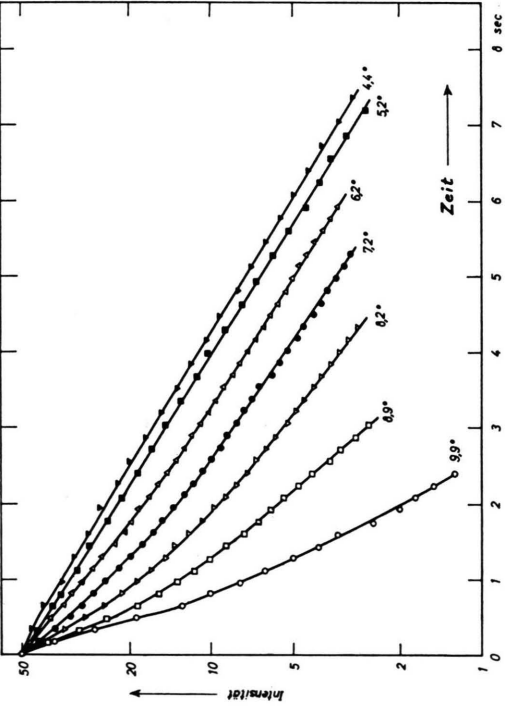


Abb. 19. 2% N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub>. Temperaturabhängiges Abklingverhalten der Phosphoreszenz:  $T=4,4$  °K bis  $T=9,9$  °K.

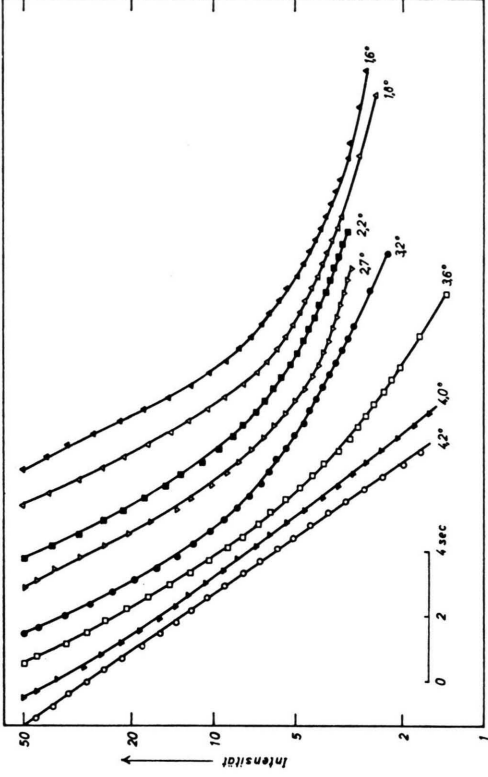


Abb. 21.  $\beta$ -Methyl-Naphthalin in N-h<sub>8</sub>. Zerfall der Phosphoreszenz bei tiefsten Temperaturen;  $T=1,6$  bis  $T=4,2$  °K.

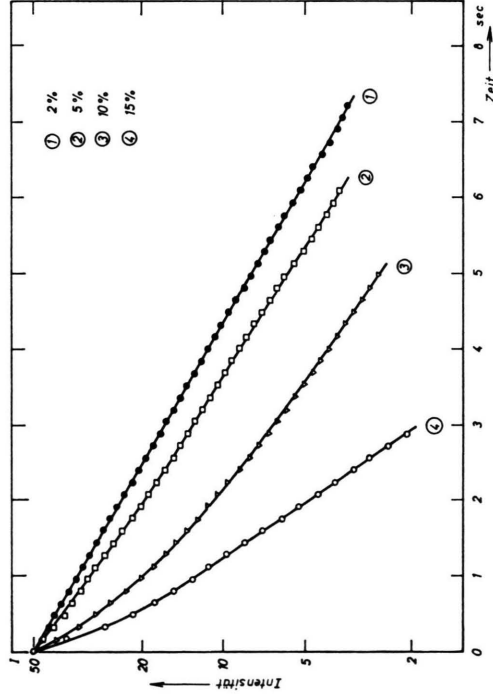


Abb. 20. N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub>. Konzentrationsabhängiges Abklingverhalten der Phosphoreszenz bei 4,2 °K. (1) : 2% N-h<sub>8</sub>, (2) : 5%, (3) : 10%, (4) : 15%.

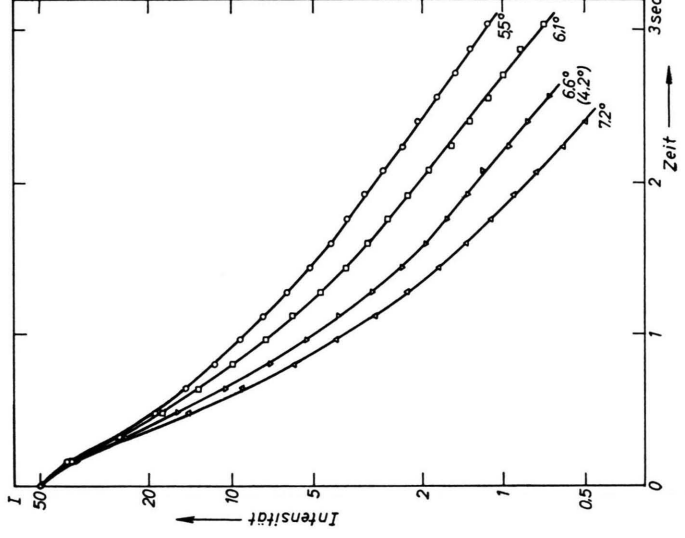


Abb. 22. 2% N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub>. Temperaturabhängiger Zerfallsverlauf der verzögerten Fluoreszenz (für  $T=4,2$  °K und  $T=6,6$  °K ist der Verlauf identisch).

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 Excitonenzustände 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-Excitonenzustand des Wirtes zum 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 Excitonenzustand gibt.

3. Ein bei höherer Temperatur einsetzender strahlungsloser Konkurrenzprozeß ist verantwortlich dafür, daß ähnlich wie in den reinen Kristallen Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz sehr schwach werden. Der Löschozeß 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-Excitonenzustände in reinen Kristallen und eine Erklärung für die geringe Intensität der Phosphoreszenz in vielen reinen Kristallen.