

Die vorgetragenen Überlegungen haben gezeigt, daß die Herstellung eines Zusammenhanges zwischen dem schwer zugänglichen Vorzeichen von  $\partial\mu_A/\partial r$  und experimentellen Befunden sehr wohl möglich ist, und daß die Frequenz-Verschiebungen, welche beim Milieu-Wechsel einer Molekel stattfinden, mit Hilfe der Formel (15) gemäß gewissen

Grund-Effekten aufgeschlüsselt werden können. Schließlich seien die hier dargestellten Ergebnisse als ein weiterer Hinweis auf die Brauchbarkeit des von KIRKWOOD<sup>8</sup> angegebenen Ausdrucks für das Potential der Dispersionskräfte im Falle von Molekeln gewertet.

## Excitonendiffusion in Naphthalin-Aufdampfschichten

G. GALLUS und H. C. WOLF

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1333–1339 [1968]; eingegangen am 29. Mai 1968)

Films of pure naphthalene and such doped with about  $10^{-2}$  iodobenzene are evaporated. The diffusion length of singlet excitons in evaporated naphthalene is found to be 250 Å at 77 °K and 500 Å at 170 °K. Besides the well known fluorescence of naphthalene the films show increasing emission from lattice defects with decreasing temperature. Therefore it is impossible to deduce the mechanism of exciton diffusion from the temperature dependence of the diffusion length. Energy migrates from naphthalene to anthracene guest molecules in an easier way than in single crystals. Surface quenching of singlet excitons in evaporated films is demonstrated.

### I. Einführung

Die Energieübertragung durch Excitonen gehört zu den zentralen Problemen der organischen Festkörperphysik. Trotz vieler qualitativer Hinweise für die Diffusion (z. B. sensibilisierte Fluoreszenz) ist die Zahl direkter Messungen von Diffusionslängen der Singulett-Excitonen recht klein<sup>1–5</sup> und die Werte streuen stark. Die Diffusionslänge  $L$  wurde über die Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von der Eindringtiefe des Anregungslichts<sup>6</sup> zu 2000 bis 3000 Å, über die Abklingzeit<sup>7</sup> zu 1000 bis 1600 Å und aus Messungen zur Energieübertragung<sup>8</sup> zu 400 Å bestimmt. Alle diese Messungen an Naphthalin wurden bei 290 °K durchgeführt. Aus Messungen bei 90 °K ergab sich eine Zunahme von  $L$  um 10 bis 20%.

In dieser Arbeit wird die Diffusionslänge der Singulett-Excitonen in Naphthalin in einer gegenüber<sup>5</sup> und<sup>1</sup> wesentlich verbesserten Form direkt bestimmt.

Wegen der zu erwartenden kleinen Diffusionslänge wurden dünne Schichten aufgedampft. Unter geeigneten Versuchsbedingungen gelingt es, Schichten herzustellen, deren Fluoreszenz und Absorption der von Einkristallen sehr nahe kommt.

Die Diffusion wird an Doppelschichten aus reinem ( $K_1$ ) und mit Jodbenzol dotiertem ( $K_2$ ) Naphthalin beobachtet. Dabei wird die Tatsache benutzt, daß von  $K_1$  nach  $K_2$  diffundierende Excitonen durch Jodbenzol strahlungslos vernichtet werden. Aus der Abhängigkeit dieser Fluoreszenzlösung von der Dicke von  $K_1$  folgt direkt die Diffusionslänge.

### II. Experimentelles

#### 1. Meßanordnung

Abb. 1 zeigt die Meßanordnung. Die Probe wird angeregt mit einer stabilisierten Quecksilber-Hochdrucklampe (Quarzlampen GmbH, St 75) und einem Gitter-Doppelmonochromator (82-400 Jarrell Ash 0,25 m). Das Fluoreszenzlicht wird mit einem Prismen-Monochromator (Carl Zeiss, M4QII) spektral zerlegt und über einen Multiplier (EMI 6256A) von einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet. Ein Getriebe verändert die Durchlaßfrequenz des M4QII stetig.

Das Vakuum während der Messungen ist besser als  $3 \cdot 10^{-6}$  Torr.

Den verwendeten Metall-Kühltopf zeigt Abb. 2. Das reine bzw. dotierte Naphthalin ist in zwei getrennten Stutzen (a). Die Substanz wird auf 60 °C aufgewärmt und schlägt sich bei geöffnetem Ventil (b) entweder

<sup>1</sup> G. GALLUS u. H. C. WOLF, Phys. Stat. Sol. **16**, 277 [1966].

<sup>2</sup> S. D. KHAN-MAGOMETOVA u. G. B. RADZIEVSKII, Opt. Spectry **16**, 457 [1964].

<sup>3</sup> B. J. MULDER, Philips Res. Repts. **21**, 283 [1966].

<sup>4</sup> B. J. MULDER, Philips Res. Repts. **22**, 142 [1967].

<sup>5</sup> O. SIMPSON, Proc. Roy. Soc. London A **238**, 402 [1956].

<sup>6</sup> M. D. BORISOV u. V. N. VISHNEVSKII, Ukr. Fiz. Zh. **1**, 371 [1956].

<sup>7</sup> A. M. BONCH-BRUEVICH, B. P. KOVALEV, L. M. BELYAEV u. G. S. BELIKOVA, Opt. Spectry **11**, 335 [1961].

<sup>8</sup> V. L. ZIMA u. A. N. FAIDYSH, Opt. Spectry **20**, 566 [1966].



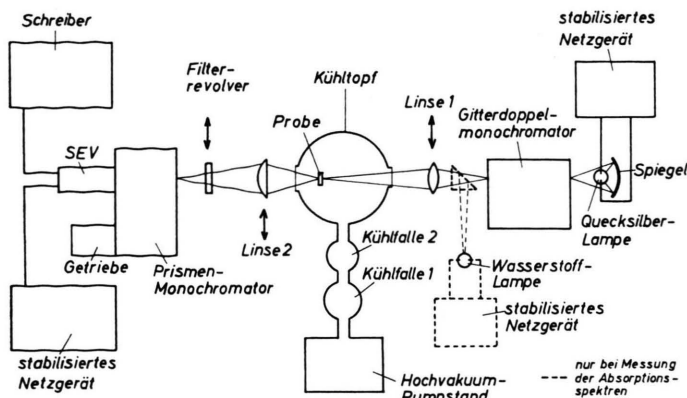


Abb. 1. Aufbau der Apparatur.

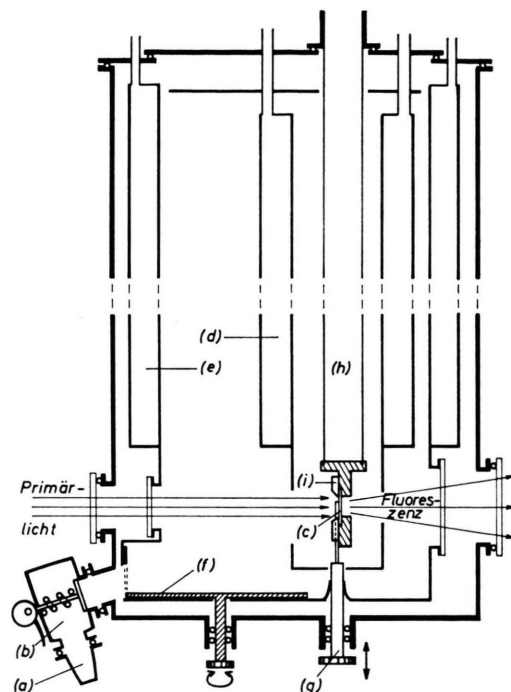


Abb. 2. Kühltopf. Erläuterung im Text. →

auf der gekühlten Quarzkristallscheibe (c) oder auf den gekühlten Flächen des Helium-Tanks (d) und des Stickstoff-Tanks (e) nieder. Naphthalin gelangt daher nicht auf die Rückseite der Quarzscheibe.

Die zum Aufdampfen nötigen Öffnungen können durch den drehbaren Schild (f) geschlossen werden, so daß die Probe gegen Wärmestrahlung abgeschirmt ist. Mit dem Stift (g) kann ein Schieber einen Teil der Quarzscheibe von aufdampfendem Naphthalin freihalten.

## 2. Kristalle

Die reinen Naphthalinkristalle sind nach chemischer Vorreinigung 200-mal mit Natrium und 200-mal mit Kalium zongereinigt.

Das dotierte Naphthalin enthält  $7 \cdot 10^{-3}$  Mol/Mol (Einwaage) Monojodbenzol, das über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert ist.

## 3. Meßprinzip

In Abb. 3 sei  $K_1$  eine Schicht reiner Substanz,  $K_2$  eine dotierte. Die beiden Schichten haben verschiedene Fluoreszenzquantenausbeuten  $\eta$ . Eine Excitonendiffusion von  $K_1$  nach  $K_2$  ändert die Quantenausbeute der Doppelschicht. Excitonen diffundieren nicht von  $K_2$  nach  $K_1$ , da in  $K_2$  wegen der Gastmoleküle die Diffusionslänge klein ist. Mißt man daher die Emission der Doppelschicht in Abhängigkeit von der Dicke von  $K_1$ , so läßt sich die Diffusionslänge bestimmen.

Die Schicht  $K_2$  besteht aus Naphthalin + ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  Monojodbenzol. Das Jod verstärkt die Singulett-Triplett-

Interkombinationsrate des Naphthalins und senkt so die Fluoreszenz auf  $1/20$  der des reinen Naphthalins.

Reabsorption der Fluoreszenz von  $K_1$  durch  $K_2$  kann eine Löschung der Fluoreszenz durch Diffusion vortäuschen<sup>5,9</sup>. Sie wird hier ausgeschlossen: (1) Der Singulett-Zustand des Naphthalins liegt ca.  $5500 \text{ cm}^{-1}$  tiefer als der des Jodbenzols. Der Gast absorbiert keine Wirtsfluoreszenz. (2) Reabsorption durch die Wirtsmoleküle von  $K_2$ : Bestimmt man die Fluoreszenzausbeute  $\eta$  nur für Wellenzahlen unterhalb  $30\,500 \text{ cm}^{-1}$ , so wird diese Strahlung von  $K_2$  nicht absorbiert. Nur der Bereich ab ca.  $31\,000 \text{ cm}^{-1}$  wird nennenswert absorbiert (wie die Messung zeigt, maximal 20%). Wegen der um den Faktor 20 gegenüber  $\eta_1$  kleineren Quantenausbeute  $\eta_2$  wirkt sich die teilweise Einspeisung dieser absorbierten Intensität nicht auf die Fluoreszenzintensität von  $K_2$  für Wellenzahlen unterhalb  $30\,500 \text{ cm}^{-1}$  aus.

## 4. Aufdampfung und Meßvorgang

Die Temperatur  $T_A$  der Quarzplatte beträgt beim Bedampfen  $180^\circ\text{K}$ . Die reine Meßschicht sitzt auf der dotierten (Abb. 4). Die dotierte Schicht  $K_2$  ist so dick, daß Einflüsse der Unterlage auf  $K_1$  wegfallen.

$K_2$  enthält ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol/Mol Jodbenzol (Einwaage) und ist ca.  $10 \mu$  dick (s. u.). Ein Teil der Quarzscheibe wird durch einen Schieber abgedeckt und von Naphthalin freigehalten. Das Fluoreszenzspektrum wird bei  $77^\circ\text{K}$  bzw.  $170^\circ\text{K}$  gemessen (Anregung mit  $266 \text{ m}\mu$ ), woraus sich die relative Quantenausbeute  $\eta_2$  er-

<sup>9</sup> G. GALLUS, Diplomarbeit, Stuttgart 1965.

gibt. Durch Verschieben der Linsen 1 und 2 (Abb. 1) wird dann durch die vom Schieber freigehaltene Stelle der Quarzscheibe angeregt und die reine Schicht aufgedampft. Die Dicke wird über die Durchlässigkeit von 266 m $\mu$ -Anregungslicht bestimmt (ergibt Dicke von K<sub>1</sub>). Die Anregung wird in die Ausgangsstellung justiert und die relative Fluoreszenzausbeute  $\eta$  der Doppelschicht bestimmt. Die Schichten zeigen eine starke Alterung (s. u.). Über die zeitliche Änderung von  $\eta$  kann auf die Quantenausbeute der frischen Doppelschicht extrapoliert werden. Abschließend werden auf die Doppelschicht ca. 3  $\mu$  reines Naphthalin aufgedampft und die zugehörige Fluoreszenz gemessen (ergibt  $\eta_1$ ).

### 5. Bestimmung der Schichtdicke

a) Die ca. 10  $\mu$  dicke dotierte Schicht streut Licht der Linie 436 m $\mu$  stark. Die Streuung gehorcht einem Lambert-Beerschen Gesetz. Die dotierten Schichten sind in allen Messungen gleich dick, d. h. sie zeigen dieselbe Streuung. Die Schichtdicke (ca. 10  $\mu$ ) wird aus der Aufdampftrate durch Vergleich mit b) abgeschätzt.

b) Die Dicke von K<sub>1</sub> wird über die Durchlässigkeit für 266 m $\mu$  während des Aufdampfens bestimmt. Der Absorptionskoeffizient wird  $\varepsilon = 2450 \text{ cm}^{-1} (\text{Mol/Liter})^{-1}$  gesetzt<sup>10</sup> und <sup>11</sup>  $\rho = 1,186 \text{ g/cm}^3$ . Es wird dabei Gebrauch davon gemacht, daß die Absorptionskoeffizienten von Einkristallen und Aufdampfschichten innerhalb 10% dieselben sind<sup>9, 12</sup>.

## III. Mathematische Behandlung der Excitonendiffusion

Die Bewegung der Excitonen kann durch ein Hüpfmodell beschrieben werden (s. u.) und damit durch die gewöhnliche Diffusionsgleichung. Die Diffusion wird über die Fluoreszenzausbeute von Naphthalin-Doppelschichten nachgewiesen. Zur Auswertung der Messungen benötigt man den mathematischen Zusammenhang zwischen  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  und der Fluoreszenzausbeute  $\eta$  der Doppelschicht, sowie der Dicke  $d$  von K<sub>1</sub>. Nach<sup>5</sup> gilt für die Excitonenkonzentration

$$\frac{\partial n}{\partial t} = I_0 k \cdot e^{-kx} - \frac{n}{\tau} + D \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} = 0. \quad (1)$$

Dabei ist  $I_0$  Intensität des Primärlichts,  
 $k$  Absorptionskonstante für das Primärlicht,  
 $x$  Eindringtiefe,  
 $\tau$  Lebensdauer der Excitonen,  
 $D$  Diffusionskoeffizient.

Die Randbedingungen zur Lösung von Gl. (1) sind:

a) An der vorderen, freien Oberfläche werden die Excitonen strahlungslos vernichtet, d. h.  $(n)_{x=0} = 0$  (s. Anhang).

b) An der Rückseite der reinen Schicht werden Excitonen durch die dotierte Schicht bei  $x = d$  eingefangen und weitgehend vernichtet, d. h. in guter Näherung  $(n)_{x=d} = 0$ .

Aus der Excitonendichte  $n(x)$  ergibt sich mit den Quantenausbeuten  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  und  $\eta$  für die Gesamtfluoreszenzausbeute mit Diffusion

$$\eta = Q_D/I_0 \quad (2)$$

$$= \eta_1 \left( 1 - C D \left( \frac{1}{L} + k \right) + \frac{C D}{L \text{ sh } d/L} (e^{d/L} - e^{-kd}) \right) + (\eta_2 - \eta_1) e^{-kd} + (\eta_2 - \eta_1) \cdot \left( \frac{C D}{L} (e^{d/L} - e^{-kd}) \text{cth } \frac{d}{L} - C D \left( \frac{1}{L} e^{d/L} + k e^{-kd} \right) \right)$$

und ohne Diffusion

$$\eta = (\eta_2 - \eta_1) e^{-kd} + \eta_1. \quad (3)$$

## IV. Meßergebnisse

### 1. Fluoreszenzspektren

Bei drei Aufdampfptemperaturen  $T_A$  wurden Schichten hergestellt, deren Fluoreszenzspektren stark voneinander abweichen.

(1)  $T_A = 8^\circ \text{K}$ . Strukturloses Spektrum für  $T < 77^\circ \text{K}$ .

(2)  $T_A = 77^\circ \text{K}$ . Unterhalb ca.  $40^\circ \text{K}$  ausgeprägte Struktur, die auf Gitterfehlordnungen mit den Falltiefen 100 bzw. 160  $\text{cm}^{-1}$  zurückgeführt wird. Oberhalb ca.  $40^\circ \text{K}$  fehlende Struktur.

(3)  $T_A = 180^\circ \text{K}$ . Oberhalb ca.  $70^\circ \text{K}$  starke Ähnlichkeit mit den Spektren von Einkristallen, unterhalb weitgehend verschwindende Struktur.

Wegen der großen Ähnlichkeit der Spektren (3) mit jenen von Einkristallen soll in der Folge nur (3) behandelt werden.

Abb. 5 zeigt die Fluoreszenzspektren einer bei  $T_A = 180^\circ \text{K}$  aufgedampften reinen Naphthalinschicht. Die Spektren bestehen aus zwei Teilen: Monomeremission für Wellenzahlen oberhalb ca. 28 000  $\text{cm}^{-1}$  und „Dimeremission“ für Wellenzahlen unterhalb 28 000  $\text{cm}^{-1}$ .

„Dimeremission“: Das bei  $77^\circ \text{K}$  beobachtete Spektrum ähnelt den an plastisch verformten Naph-

<sup>10</sup> H. C. WOLF, Festkörperprobleme IV, F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1965.

<sup>11</sup> K. ZIEGLER u. F. DITZEL, Just. Lieb. Ann. **473**, 194 [1929].

<sup>12</sup> G. GALLUS, Dissertation, Stuttgart 1968.

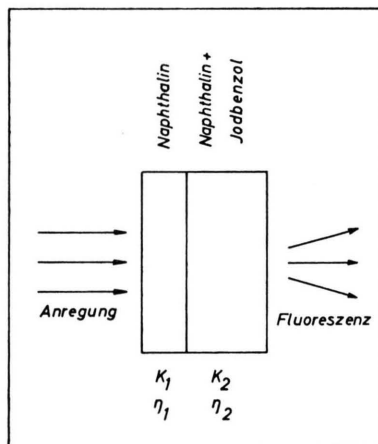


Abb. 3. Prinzip zur Bestimmung der Diffusionslänge.

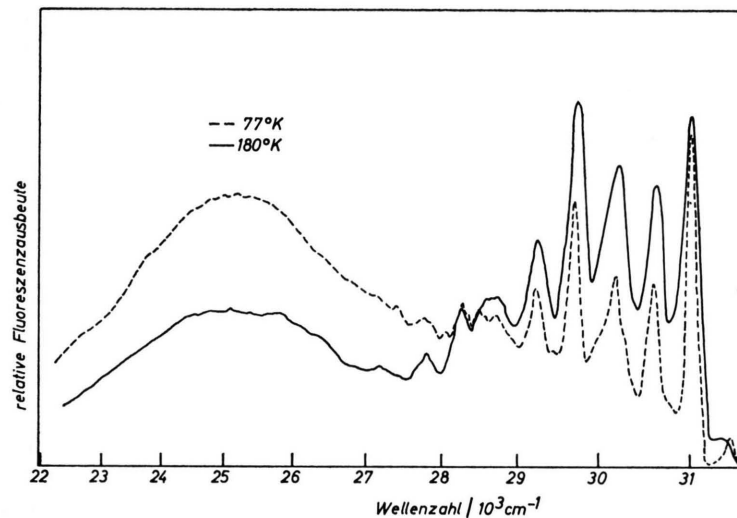


Abb. 5. Fluoreszenzspektrum von aufgedampftem, reinem Naphthalin. Aufdampftemperatur 180 °K, Meßtemperatur 77 °K bzw. 180 °K. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar.

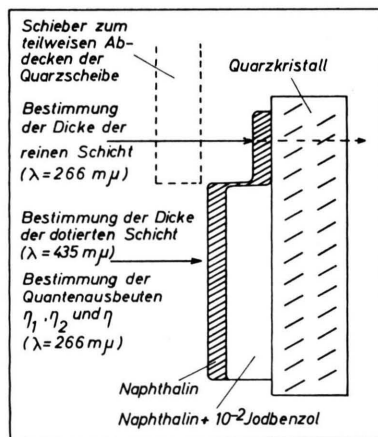
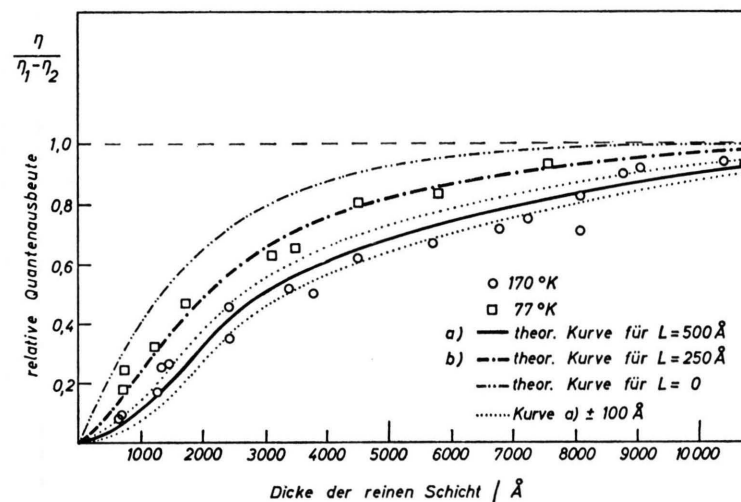


Abb. 4. Schnitt durch eine aufgedampfte Doppelschicht auf einer Quarzunterlage.

Abb. 6. Relative Quantenausbeute der Fluoreszenz als Funktion der Dicke der reinen Schicht  $K_1$  für Doppelschichten aus reinem Naphthalin ( $K_1$ ) und Naphthalin + Monojodbenzol ( $K_2$ ). Eingetragen sind die Meßpunkte sowie berechnete Kurven für verschiedene Diffusionslängen  $L$ .



thalkristallen<sup>13</sup> bzw. in erstarrten Lösungen von n-Hexan mit  $5 \cdot 10^{-2}$  Naphthalin<sup>14</sup> beobachteten Spektren. Beide Gruppen deuten ihre Spektren mit Dimerbildung, d. h. Parallelstellung von Molekülen. Ob die in unserer Arbeit beobachtete strukturlose Emission auch von anders fehlgeordneten Molekülen und nicht nur von parallelen stammt, kann nicht entschieden werden. Durch Vergleich der Intensität der „Dimeremission“ mit der Fluoreszenzintensität von Anthracengastmolekülen bekannter Konzentration in Naphthalinschichten schätzen wir die „Dimerkonzentration“ auf  $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  Mol/Mol „Dimermoleküle“. Die Abnahme der „Dimeremission“ oberhalb 90 °K bedeutet im Bild des Dimers eine thermisch bedingte Verkürzung seiner Lebensdauer<sup>15</sup>, im Bild einer Falle deren thermische Entleerung.

Reine Naphthalinschichten zeigen mit und ohne Bestrahlung eine Alterung (Fluoreszenzabnahme ohne Veränderung der Spektren). Es wird festgestellt, daß diese Schädigung nur bei Schichten mit großer Diffusionslänge auftreten. Es wird vermutet, daß Gitterfehlstellen unbekannter Art entstehen, die die Fluoreszenz strahlungslos vernichten.

## 2. Diffusionslänge

In Abb. 6 sind die gemessenen Quantenausbeuten von Doppelschichten in Abhängigkeit von der Dicke der Schicht  $K_1$  dargestellt. Es ergeben sich für 170 °K  $L = (500 \pm 100)$  Å, für 77 °K  $L = (250 \pm 70)$  Å, bzw. für die mittleren Reichweiten:

$$170^\circ\text{K } \bar{r} = 870 \text{ Å}, \quad 77^\circ\text{K } \bar{r} = 435 \text{ Å}.$$

## V. Diskussion der Diffusionslänge

Die bei 170 °K beobachtete Diffusionslänge steht in guter Übereinstimmung mit der von ZIMA und FAIDYSH<sup>8</sup> an Einkristallen gemessenen von 400 Å. In den wenig gestörten Schichten (schwache „Dimeremission“) wird also die Diffusion nicht wesentlich durch die Korngrenzen zwischen den Kristalliten beeinflusst. Ob der Übergang der Excitonen aus einem Kristallit in einen anderen erst durch Phononen ermöglicht wird, kann nicht entschieden werden.

Für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gibt es verschiedene Modelle. Benötigen die Excitonen zum Wandern Gitterenergie  $Q$ , so ist<sup>15</sup>  $D \sim \exp(-Q/kT)$ , werden freie Excitonen in idealen Kristallen durch Gitterschwingungen gestreut, so ist<sup>16</sup>  $D_f \sim 1/\sqrt{T}$ , und werden freie Excitonen an thermischen Gitterdefekten [Streuquerschnitt  $\sigma(T)$ , Aktivierungsenergie  $u$  der Defekte] gestreut, so ist  $D_f \sim \sqrt{T} \exp(u/kT)/\sigma(T)$ .

Von 77 °K bis 170 °K steigt die Diffusionslänge um den Faktor zwei, während die „Dimeremission“ um diesen Faktor fällt. Faßt man die „Dimermoleküle“ als Fallen auf, so folgt aus der doppelten „Dimeremission“ eine Verringerung von  $L$ . Die beobachtete Abnahme von  $L$  beruht also nicht notwendig auf einer Temperaturabhängigkeit der Excitonenbeweglichkeit, sondern enthält sicher eine Temperaturabhängigkeit des Excitonenfangs durch Fallen. Es kann keine Entscheidung zwischen obigen Mechanismen der Excitonenwanderung getroffen werden.

Unterhalb 70 °K wird eine Abnahme der Energieübertragung auf Anthracengastmoleküle beobachtet, die für eine Zunahme von  $L$  mit der Temperatur spricht. Dies ist wegen der bei tieferen Temperaturen als Fallen wirkenden Fehlstellen verständlich. Ferner ist wahrscheinlich die Diffusion mit abnehmender Temperatur wegen der geringer werdenden Phononenenergien zunehmend durch die Korngrenzen behindert.

Die hier gemessenen Diffusionslängen sowie die Davydov-Aufspaltung<sup>12</sup> erlauben die Berechnung weiterer Größen, die die Kinetik der Excitonen in Naphthalinschichten beschreiben. Wegen der starken Störung der Schichten bei 77 °K („dimere Moleküle“) erfolgen die weiteren Auswertungen nur für Excitonen bei 170 °K.

Für den Diffusionskoeffizienten ergibt sich mit  $\tau = 78$  nsec<sup>17</sup>  $D = 3,2 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/sec. Werte der gleichen Größenordnung werden für Singulett- und Triplettexcitonen in Anthracen beobachtet<sup>18, 19</sup>. Die Hüpfzeit  $t_H$  eines Excitons von einem Gitterplatz zum andern folgt aus der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation mit der Davydov-Aufspaltung<sup>12</sup>  $\Delta = 145$  cm<sup>-1</sup> zu  $t_H \geq h/\Delta = 2,3 \cdot 10^{-13}$  sec. Aus<sup>9</sup>

<sup>13</sup> R. SCHNAITHMANN u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **20 a**, 76 [1965].

<sup>14</sup> T. KAWAKUBO, M. OKADA u. T. SHIBATA, J. Phys. Soc. Japan **21**, 1469 [1966].

<sup>15</sup> M. TRILFAT, J. Czech. Phys. **6**, 533 [1956].

<sup>16</sup> V. M. AGRANOVICH u. I. V. KONOBEEV, Sov. Phys. Sol. Stat. **5**, 999 [1963].

<sup>17</sup> T. B. EL-KAREH u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **22 a**, 1242 [1967].

<sup>18</sup> P. AVAKIAN, V. ERN, R. E. MERRIFIELD u. A. SUNA, erscheint in Phys. Rev. 1968.

<sup>19</sup> H. C. WOLF, Advances in Atomic and Molecular Physics, Vol. 3, ed. BATES and ESTERMANN, Academic Press, New York 1967, p. 119.

$t_H = \lambda^2/3D$  folgt für die freie Weglänge der Excitonen  $\lambda \geq 1,5 \text{ \AA}$ . Der Abstand zweier nächster Nachbarn in Naphthalin ist <sup>20</sup>  $5,1 \text{ \AA}$ . Die Bedingung für die Anwendbarkeit des Hüpfmodells auf die Excitonenbewegung, daß die freie Weglänge kleiner oder gleich dem Molekülabstand ist <sup>18</sup>, ist damit erfüllt.

Innerhalb der Lebensdauer  $\tau$  wird nach

$$L = \sqrt{\lambda^2 z/3} = \sqrt{v \tau \lambda/3}$$

ein Exciton  $3,4 \cdot 10^5$ -mal gestreut und hat eine mittlere Geschwindigkeit von  $6,5 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$ .

In Naphthalin-Einkristallen ist die Energieübertragung auf Anthracen-Gastmoleküle ungefähr zehnmal geringer als in Schichten <sup>12</sup>, obwohl die Diffusionslänge in beiden Fällen gleich groß ist. Ob diese Zunahme der Einfangwahrscheinlichkeit von Excitonen durch Anthracen mit den Gitterstörungen der Schichten zusammenhängt, ist ungeklärt.

## Anhang

### Vernichtung von Singulett-Excitonen an Schichtoberflächen

Die Frage, welche Rolle die Kristalloberfläche in der Kinetik der Excitonen spielt, ist nicht geklärt <sup>21, 22</sup>. Im folgenden wird gezeigt, daß in Naphthalin-Aufdampfschichten Singulett-Excitonen an der Oberfläche strahlungslos vernichtet werden.

#### 1. Theorie

Unter der Annahme, daß höchstens die Oberfläche vom Kristallinneren abweichende Eigenschaften zeigt und Lebensdauer und Diffusionskoeffizient der Excitonen sowie Fluoreszenzausbeute für das Volumen ortsunabhängig sind, kann mit den in Abb. 7 gezeigten Oberflächeneffekten gerechnet werden.

An die Oberfläche gelangende Excitonen werden entweder (1) reflektiert, (2) strahlungslos vernichtet, (3) sofort strahlend vernichtet, (4) nach einer gewissen Zeit strahlend vernichtet. Im Fall (4) müssen wegen des längeren Aufenthalts an der Oberfläche die Energietermine der Moleküle tiefer sitzen als im Innern. Die Fluoreszenzspektren geben hierfür keine Hinweise, so daß Fall (4) in der Folge nicht näher behandelt wird. Im zu (4) entgegengesetzten Fall (5) liegen die Anregungsterme der Oberflächenmoleküle und einiger Moleküllagen darunter höher als im Kristallinneren. Hier gelangen die Excitonen überhaupt nicht an die Oberfläche.

Das Prinzip zur Klärung der Randbedingungen ist folgendes. Auf die Aufdampfschicht (oder den Kristall)

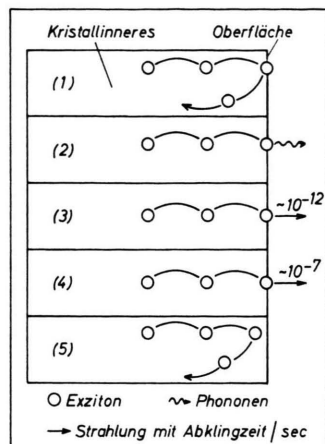


Abb. 7. Theoretische Modelle für die Kinetik der Excitonen an Schichtoberflächen, schematische Darstellungen. Erläuterungen im Text.

$K_1$  wird eine Schicht  $K_2$  mit sehr kleiner Fluoreszenzausbeute  $\eta_2$  aufgedampft. Die Anregung erfolgt durch  $K_2$  hindurch. Gelangen Excitonen aus  $K_1$  an die Grenzfläche mit der löschenden Schicht  $K_2$ , so werden sie dort praktisch quantitativ strahlungslos vernichtet. Dies ergibt für obige Fälle: (1) Alle aus  $K_1$  an die Grenzfläche  $K_1/K_2$  gelangenden Excitonen werden strahlungslos vernichtet. Die Fluoreszenzausbeute ist mit löschen der Schicht kleiner als ohne. (2) Es fällt zwar die Vernichtung an der jetzt fehlenden freien Oberfläche des Kristalls  $K_1$  weg, dafür werden die Excitonen in der löschenden Schicht zerstört. Die Fluoreszenzausbeute ist mit und ohne  $K_2$  dieselbe. (3) Die ohne  $K_2$  auftretende Oberflächenstrahlung von  $K_1$  wird nach Aufdampfen von  $K_2$  gelöscht und die Fluoreszenzausbeute sinkt. (5) Die löschende Schicht beeinflusst die Fluoreszenzausbeute nur, wenn die Oberflächensterme von  $K_1$  nach Bedampfen mit  $K_2$  abgesenkt werden.

#### 2. Experimentelles

Bei  $170^\circ\text{K}$  wird eine Naphthalinschicht auf den Träger aufgedampft und über das Fluoreszenzspektrum die relative Fluoreszenzausbeute  $\eta_1$  bestimmt. Auf diese Schicht wird eine mit  $7 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/Mol}$  Jodbenzol dotierte Naphthalinschicht  $K_2$  bekannter Dicke aufgedampft [ $\eta_2 = (1/10 \dots 1/20) \eta_1$ ] und die relative Gesamtfluoreszenzausbeute  $\eta$  bei Bestrahlung der Oberfläche der dotierten Schicht gemessen. Multiplikation der in den jeweiligen Einzelschichten absorbierten Primärintensitäten mit den zugehörigen  $\eta_1$ - und  $\eta_2$ -Werten und Addition erlaubt auch eine Berechnung der Fluoreszenzausbeute  $\eta$  der Doppelschicht [unter der Annahme der Fälle (2) und (5)].

<sup>20</sup> J. M. ROBERTSON, Proc. Roy. Soc. London **142**, 674 [1933].

<sup>21</sup> V. V. EREMENKO u. V. S. MEDVEDEV, Fiz. tverd. Tela **2**, 1572 [1960].

<sup>22</sup> G. T. WRIGHT, Proc. Phys. Soc. London B **68**, 701 [1955].

### 3. Meßergebnis

Bei einer Absorption von 10% des Primärlichts durch die dotierte Schicht werden 90% der Fluoreszenzintensität der reinen Schicht beobachtet, entsprechend z. B. bei 20% Absorption noch 80%. Die Messung zeigt also (nach Abzug des in der dotierten Schicht absorbierten Anregungslichts) mit und ohne  $K_2$  dieselbe Fluoreszenzausbeute. Es liegt Fall (2) oder (5) vor.

Aus den Diffusionsmessungen dieser Arbeit ist bekannt, daß Excitonen von einer Schicht in die andere

wandern können. Singulett-Excitonen zerfallen also an der Oberfläche von Naphthalinschichten strahlungslos.

Die Meßgenauigkeit von 4% ist ausreichend, da der Diffusionsstrom durch die vordere Oberfläche 21% der erzeugten Excitonen entspricht. Dieser Diffusionsstrom läßt sich aus der Diffusionsgleichung mit der bekannten Diffusionslänge berechnen.

Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

## Electron Spin Resonance of Fluorinated Benzophenone Anion Radicals

P. H. H. FISCHER and H. ZIMMERMANN

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, Germany

(Z. Naturforsch. 23 a, 1339—1342 [1968]; received 20 June 1968)

Electron spin resonance spectra have been observed for anion radicals derived from 4-fluorobenzophenone, 2-fluorobenzophenone, 4,4'-difluorobenzophenone, 3,3'-difluorobenzophenone and decafluorobenzophenone. All radicals have been generated by electrolytic means in dimethoxyethane-acetonitrile mixtures. In the case of the mono- and difluorinated species, interpretation of the spectra as arising from the corresponding anion radicals is possible. In the case of decafluorobenzophenone, the anion radical cannot be the species giving rise to the spectrum.

### I. Introduction

Several fluorine containing radicals have been investigated by ESR techniques, but their number is still quite limited, and as yet not sufficient reliable data on such radicals exist to permit a satisfactory evaluation of C-F-spin-polarization parameters.

In an attempt to obtain spin polarization parameters applicable to a larger number of aromatic anion radicals we have prepared a large number of fluorine containing species.

We wish to report here the results obtained for the anion radicals of 4,4'-difluorobenzophenone, 3,3'-difluorobenzophenone, 4-fluorobenzophenone, 2-fluorobenzophenone, and the anomalous behavior of decafluorobenzophenone under polarographic conditions.

### II. Experimental

2-Fluoro- and 4-fluorobenzophenone were obtained from Fluka AG/Switzerland, 3,3'-difluorobenzophenone from Pierce Chemical Co./USA and 4,4'-difluoro- and decafluorobenzophenone from Aldrich Chemical Co./USA. All substances were used without further purification. The solvents employed were acetonitrile, dimethylformamide, dimethylsulfoxide and dimethoxyethane. As supporting electrolyte we used tetra-n-propylammonium perchlorate, prepared according to GESKE and MAKI's procedure<sup>1</sup>.

The radicals were generated in a vacuum electrolytic cell and reductions carried out at a platinum wire cathode. The solutions were generally  $10^{-3}$  M in the substance being investigated, and  $10^{-1}$  to  $5 \cdot 10^{-2}$  M in supporting electrolyte. The spectra were recorded with a Varian V-4500 spectrometer using 100 kHz first, and in some cases 400 Hz second modulation, for recording of second derivative spectra. The field from a 6" magnet was monitored with an AEG magnetometer.

### III. Results and Discussion

4,4'-Difluorobenzophenone : 4,4'-difluorobenzophenone in a 75%/25% mixture of dimethoxyethane and acetonitrile yielded, upon reduction, a faintly blue solution which gave rise to the EPR spectrum shown in Fig. 1. The spectrum consists of 45 of the theoretically possible 75 lines. The spectrum can easily and without ambiguity be analyzed in terms of three coupling constants:  $4a_1 = 2.74$  and  $4a_2 = 0.96$  gauss from two sets of four equivalent protons, and  $a_F = 7.50$  gauss. There is no uncertainty in assigning the 7.50 gauss splitting as arising from the fluorine nuclei. From work on the benzophenone anion radical<sup>2</sup> and from experimental knowledge of

<sup>1</sup> D. H. GESKE and A. H. MAKI, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2671 [1960].

<sup>2</sup> P. H. RIEGER and G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **37**, 2811 [1962].