

# Das Spektrum der verzögerten Fluoreszenz in Anthracen- und Naphthalin-Kristallen

K. W. BENZ, W. HÄCKER und H. C. WOLF

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 25 a, 657—664 [1970]; eingegangen am 31. Januar 1970)

The spectra of delayed fluorescence of high purity anthracene and naphthalene crystals have been measured as a function of temperature. Below 50 °K they are very different from the spectra of prompt fluorescence. The spectra of delayed fluorescence are the superposition of three types of subspectra: different X-traps-spectra, a broad continuum, and the pure crystal spectrum. From the temperature dependence of the relative intensities of these spectra one can measure the trap depth. — It is shown that the delayed fluorescence is at least 100 times more sensitive against traps and guest molecules than the prompt fluorescence. This is demonstrated using naphthalene-anthracene mixed crystals.

## I. Einleitung

Die verzögerte Fluoreszenz in organischen Molekülkristallen entsteht durch Triplett-Triplett-Annihilation aus zwei angeregten Triplett-Zuständen. Wenn zwei Triplett-Anregungszustände zusammentreffen, dann können sie einen Singulett-Anregungszustand mit der Summe ihrer Anregungsenergien bilden. Von dort aus erfolgt in der üblichen Weise strahlungslos der Übergang zum tiefsten Singulett-Exciton-Zustand und anschließend Fluoreszenz zum Grundzustand. Bei der verzögerten Fluoreszenz handelt es sich also um eine Emission mit der Quantenenergie des tiefsten Singulett- und der Lebensdauer des (metastabilen) tiefsten Triplett-Zustandes<sup>1</sup>.

Die symbolisch mit  $T_1 + T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$  beschriebene Triplett-Triplett-Annihilation kann aus dem Zusammenstoß von freien, d. h. im Excitonenband beweglichen, Excitonen untereinander erfolgen (frei-frei), oder aus dem Zusammenstoß eines freien Excitons mit einem in einer Falle eingefangenen Exciton (frei-Falle) oder schließlich auch aus der Wechselwirkung von zwei gebundenen Excitonen (Falle-Falle), wenn die Wechselwirkung hinreichend stark ist.

Für die Triplett-Konzentration und die durch Triplett-Triplett-Annihilation erzeugten Singulett-Excitonen gelten folgende Bilanzgleichungen:

$$\frac{dn_T}{dt} = \alpha I - \beta n_T - \gamma n_T^2, \quad (1)$$

$$\frac{dn_S}{dt} = \frac{1}{2} f \gamma n_T^2 - k n_S, \quad (2)$$

<sup>1</sup> P. AVAKIAN u. R. E. MERRIFIELD, Mol. Cryst. 5, 37 [1968].  
<sup>2</sup> P. AVAKIAN, E. ABRAMSON, R. G. KEPLER u. J. C. CARIS, J. Chem. Phys. 39, 4, 1127 [1963].

$I$  = eingestrahlte Lichtquanten,  
 $\alpha$  = Triplett-Absorptionskoeffizient,  
 $\beta^{-1}$  = gemessene Triplettlebensdauer,  $\beta^{-1} = 2 \tau_{DF}$ ,  
 $\tau_{DF}$  = gemessene Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz,  
 $n_T, n_S$  = Anzahl der Triplett- bzw. Singulett-Excitonen pro cm<sup>3</sup>,  
 $\gamma$  = Triplett-Triplett-Anihilationskoeffizient,  
 $f$  = Bruchteil der Tripletpaare, die zu Singulett-Excitonen führen (für Anthracen ist  $f \sim 0,4$ )<sup>1</sup>,  
 $k^{-1}$  = gemessene Singulettlebensdauer.

In Tab. 1 sind einige Meßwerte zusammengestellt.

	$\beta^{-1}=2\tau_{DF}$ [msec]	$\alpha$ [cm <sup>-1</sup> ]	$f \gamma_{exp.}$ [cm <sup>3</sup> ·sec <sup>-1</sup> ]	$f \gamma_{theor.}$ [cm <sup>3</sup> ·sec <sup>-1</sup> ]
Anthracen	29 (s. <sup>4</sup> )	$2,1 \cdot 10^{-5}$ (s. <sup>2</sup> )	$5 \cdot 10^{-11}$ (s. <sup>1</sup> )	$4 \cdot 10^{-11}$ (s. <sup>3</sup> )
			$\lambda = 6943 \text{ \AA}$	
Naphthalin 500 (s. <sup>4</sup> )	—	—	—	$\sim 4 \cdot 10^{-12}$ (s. <sup>3</sup> )

Tab. 1. Zahlenwerte einiger wichtiger Konstanten.

Bei Raumtemperatur wird das Intensitäts- und Abklingverhalten der verzögerten Fluoreszenz im wesentlichen durch die Gln. (1) und (2) bestimmt. Bei starker Anregung ist  $\gamma n_T^2 \gg \beta n_T$  und somit die Intensität der verzögerten Fluoreszenz  $I_{DF}$  proportional der Intensität des Anregungslichts. Bei schwächer Anregung und  $\beta n_T \gg \gamma n_T^2$  ist  $I_{DF} \sim I^2$ . Für das Abklingverhalten der verzögerten Fluoreszenz gilt bei starker Anregung und  $t \gg \beta^{-1}$  oder bei schwächer Anregung  $I_{DF} \sim \exp(-2\beta t)$ . Diese Beziehungen wurden bei Anthracen experimentell bestätigt<sup>1</sup>. Daraus folgt, daß die verzögerte Fluoreszenz bei Raumtemperatur durch Annihilation freier Triplett-Excitonen zustande kommt.

<sup>3</sup> C. E. SWENBERG, J. Chem. Phys. 51 (5), 1753 [1964].

<sup>4</sup> Eigene Messungen. Bei Naphthalin einkristalline Bereiche im waagerechten Zonenreinigungsrohr.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Im Gegensatz hierzu wird das Verhalten der verzögerten Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen durch Fallen bestimmt, die durch chemische und physikalische Defekte erzeugt werden können. Erste Aufschlüsse hierüber ergaben Messungen der Temperaturabhängigkeit der Gesamtintensität der verzögerten Fluoreszenz von Anthracenkristallen<sup>5</sup> zwischen 4 °K und 300 °K. Man erhält eine Serie von Intensitätsmaxima, deren Lage und Stärke von der Qualität und chemischen Reinheit der Kristalle abhängt. Abb. 1 zeigt dies als Beispiel bei zwei Anthracenkristallen mit verschiedener „Vorgeschichte“. Diese Temperaturabhängigkeit wurde bereits früher<sup>5-7</sup> durch Fallen erklärt. Dabei wurden die Tiefe der Fallen, ihre Konzentration und die Triplettlebensdauer in der Falle als Parameter eingeführt.

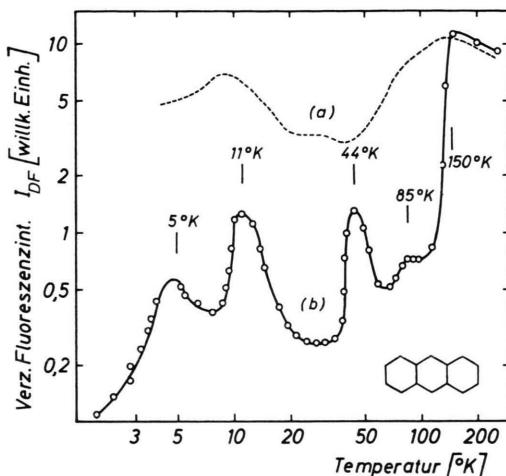


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Gesamtintensität zweier verschiedener reiner Anthracenkristalle. Kristall (a), (b).

In der folgenden Arbeit wird über die spektrale Verteilung der verzögerten Fluoreszenz von Anthracen- und Naphthalinkristallen und deren Temperaturabhängigkeit berichtet. Diese Messungen erlauben die Identifizierung einiger Fallen auf Grund ihres Spektrums und tragen deshalb zu einem besseren Verständnis der Triplet-Triplet-Annihilation bei.

## 2. Meßanordnungen

### Gesamtintensität, verzögerte Fluoreszenz

Die Anregung in das Tripletabsorptionsgebiet von Anthracen bzw. Naphthalin erfolgte mit einer Xenon-

Hochdrucklampe HBO 900. Zur Ausfilterung von Fremdlicht wurde folgende Filterkombination gewählt: 10 cm H<sub>2</sub>O, Wärmereflektionsfilter [Calflec C (B a - z e r s)] und ein Schott-Kantenfilter RG 590 für Anthracen bzw. 2 cm Cu SO<sub>4</sub> konz. und Schott-Filter GG 420 für Naphthalin.

Um möglichst wenig Streulicht zu erhalten, wurde die Intensität der verzögerten Fluoreszenz senkrecht zur Anregung mit einem EMI 6256 S-Photomultiplier gemessen. Zur Entfernung des Streulichts wurden die Filter Cu SO<sub>4</sub> konz. (8 cm) und Corning CS 5-58 für Anthracen bzw. CS 7-37 für Naphthalin benutzt.

Die Abklingzeit der verzögerten Fluoreszenz wurde mit Hilfe einer rotierenden Unterbrecherscheibe bestimmt.

### Spektren der verzögerten Fluoreszenz

Die Anregung erfolgte hier ebenfalls in das Triplet-Absorptionsgebiet mit den oben angegebenen Anordnungen. Die Spektren der verzögerten Fluoreszenz wurden mit einem 0,5 m-Bausch-u.-Lomb-Monochromator, einem Keithley 610 B-Elektrometer und einem EMI 6256 S-Photomultiplier aufgenommen. Zur Entfernung von Anregungsstreulicht wurden für Anthracen bzw. Naphthalin die Corning-Filter CS 4-96 bzw. CS 7-54 benutzt.

### Spektren der prompten Fluoreszenz

Die Anregung erfolgte mit einer Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200 und der üblichen Filterkombination für die 313 μm-Hg-Linien. Die Spektren wurden mit der oben beschriebenen Anordnung aufgenommen.

## 3. Kristalle

### a) Anthracen

Das Material für Kristall (a) (Firma Fluka AG) wurde über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heißchromatographiert und anschließend zonengereinigt. Die Kristalle wurden nach dem Bridgman-Verfahren unter Hochvakuum gezogen. Die Abklingzeit der verzögerten Fluoreszenz betrug bei diesem Kristall bei Raumtemperatur  $\tau_{DF} = 11$  msec. Kristall (b) wurde bei der Firma Harshaw (USA) gekauft ( $\tau_{DF} = 8$  msec).

Die Kristalle wurden senkrecht zur Wachstumsrichtung mit einer Fadensäge in Scheiben gesägt. Mit dieser Methode sollte das Entstehen von Spannungen im Kristall weitestgehend vermieden werden. Die gesägte Fläche lag nahezu senkrecht zur *ab*-Ebene des Kristalls.

### b) Naphthalin

Hier sollen zunächst einige Besonderheiten beim Zonenreinigen des Materials erläutert werden. Als Ausgangsmaterial wurde Naphthalin der Firma Merck (Art. Nr. 6200) benutzt ( $\tau_{DF} = 2$  msec).

<sup>5</sup> S. SINGH u. F. R. LIPSETT, J. Chem. Phys. **41**, 1163 [1964].

<sup>6</sup> W. SIEBRAND, J. Chem. Phys. **42**, 3951 [1965].

<sup>7</sup> D. H. GOODE u. F. R. LIPSETT, J. Chem. Phys. **51**, 1222 [1969].

Es konnte gezeigt werden, daß man bei diesem Material ohne chemische Vorreinigung nach ungefähr 200 Zonenschritten (vertikales Verfahren, intermittierende Arbeitsweise) in der Mitte des Barrens  $\tau_{DF} = 105$  msec erhält<sup>8</sup>. Verkleinert man jedoch den beim vorstehenden Verfahren über dem Barrenanfang befindlichen notwendigen Hohlraum (mit 400 Torr N<sub>2</sub> gefüllt; auf ca. 1 cm), so mißt man nach 150 Zonendurchgängen  $\tau_{DF} = 210$  msec (einige gut einkristalline Bereiche sogar  $\tau_{DF} = 250$  msec). Dies entspricht einer Triplet-Lebensdauer  $\tau_T = 420$  msec bzw.  $\tau_T = 500$  msec. Reinigt man nach einem waagerechten Verfahren<sup>9</sup>, bei dem am Barrenanfang kein Hohlraum ist, so erhält man schon nach 50 Zonendurchgängen den oben angegebenen Wert (Kristall Nr. 1). Das Verhältnis Barrenlänge/Schmelzzonenhöhe betrug in allen Fällen ca. 50.

Durch chemische Vorreinigung des Naphthalins (Umsatz mit flüssigem K, Sublimation durch Teflonfilz, Aktivkohle und Molekularsieb 5–10° Å) werden bei einem anschließenden Zonenreinigungsprozeß die oben angegebenen Werte schon nach sehr viel weniger Zonenschritten erhalten (Kristall Nr. 2).

#### 4. Meßergebnisse, Anthracen

In Abb. 2 sind die Spektren der prompten und der verzögerten Fluoreszenz des gleichen Anthracen-Kristalls [Kristall (a) von Abb. 1] als Funktion der Temperatur wiedergegeben.

Das Spektrum der *prompten Fluoreszenz* besteht bei der tiefsten Temperatur zum größten Teil aus Linien, die zum reinen Anthracen gehören, ein kleinerer Teil der Gesamtintensität gehört jedoch zu sogenannten X-Fallen. Dies ergibt sich aus einem Vergleich des in Abb. 3 nochmals vergrößert gezeigten Spektrums bei 4 °K mit dem bereits früher eingehend analysierten Spektrum reiner Anthracen-Kristalle<sup>10</sup>. Die intensivsten X-Fallen-Linien gehören zu der Serie X 4<sup>10</sup> mit der intensivsten Linie bei 24 823 cm<sup>-1</sup>. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität dieser X-Serie rasch ab. Außerdem be-

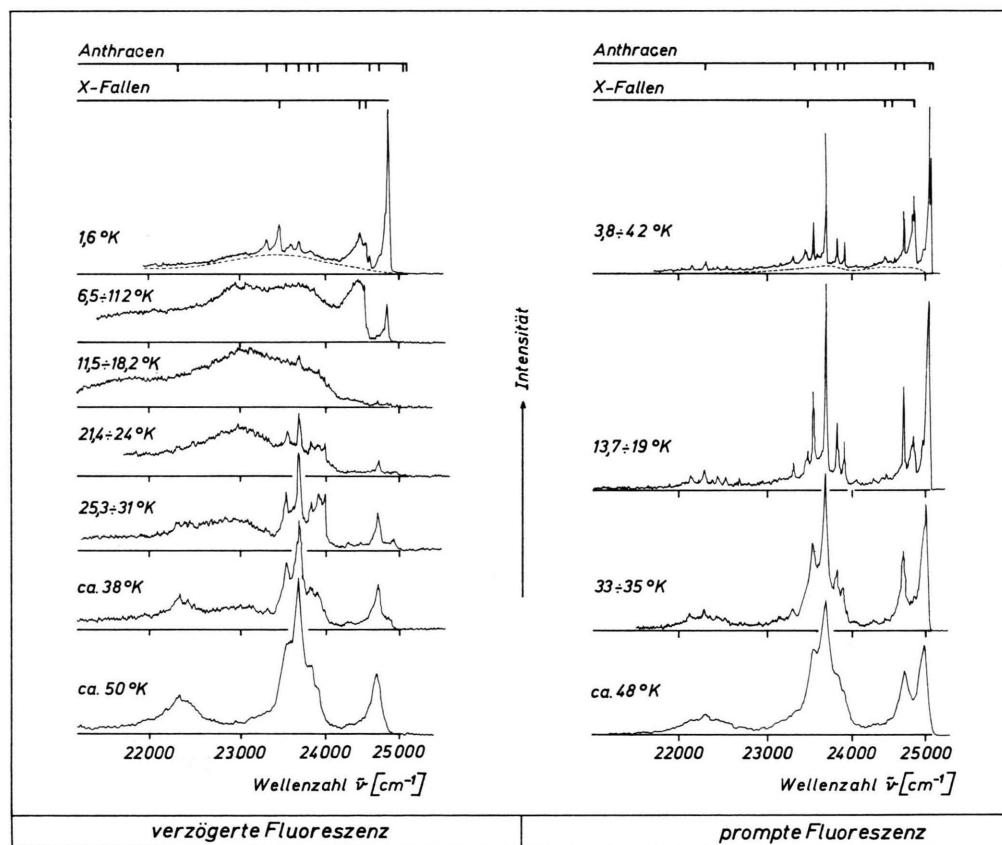


Abb. 2. Spektrum der prompten und verzögerten Fluoreszenz bei verschiedenen Temperaturen. Die Intensitäten der Spektren sind in willkürlichen Einheiten aufgetragen und untereinander nicht zu vergleichen.

<sup>8</sup> K. W. BENZ, Z. Naturforsch. **24a**, (2), 298 [1969].  
<sup>9</sup> W. G. PFANN, C. E. MILLER u. J. D. HUNT, Rev. Sci. Instr. **37** (5), 649 [1966].

<sup>10</sup> E. GLOCKNER u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **24a** (6), 943 [1969].

obachtet man, wie bereits bekannt, bei höherer Temperatur eine Verbreiterung der Linien und einen zunehmenden Einfluß der Reabsorption am kurzwelligen Ende des Spektrums.

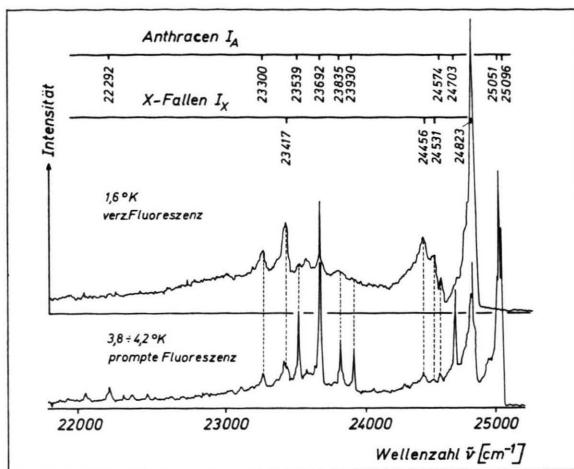


Abb. 3. Spektrum der prompten und verzögerten Fluoreszenz des Anthracen-Kristalls (a) bei 4,2 °K bzw. 1,6 °K. Das DF-Spektrum wurde bei 1,6 °K aufgezeichnet, da hier der Untergrund kleiner ist als bei 4,2 °K.

Das Spektrum der *verzögerten Fluoreszenz* besteht bei der tiefsten Temperatur (Abb. 2 und 3) im wesentlichen aus Linien der Serie X 4 auf einem breiten, kontinuierlichen Untergrund. Linien des reinen Anthracens und andere X-Linien sind nur sehr schwach zu erkennen. Der Bereich in der Nähe des 0.0-Überganges von reinem Anthracen, insbesondere die Linie bei  $25\ 051\ \text{cm}^{-1}$ , ist im Spektrum

der verzögerten Fluoreszenz zusätzlich durch Reabsorption geschwächt, weil die verzögerte Fluoreszenz im Gegensatz zu der prompten Fluoreszenz aus dem Volumen und nicht aus der Oberfläche des Kristalls stammt.

Bei Erhöhung der Temperatur nehmen die X-Linien zwischen 6 und 12 °K sehr rasch ab, und das breite Kontinuum bleibt allein übrig. Dieses Kontinuum verschwindet allmählich mit weiter steigender Temperatur. Ab ca. 20 °K erscheint im Spektrum mit merklicher Intensität das Linienspektrum des „reinen“ Anthracens. Bei 50 °K schließlich sind die Spektren von verzögter und prompter Fluoreszenz einander gleich, wenn man die verstärkte Reabsorption bei der verzögerten Fluoreszenz berücksichtigt. — Ab 50 °K handelt es sich also auch bei dem Spektrum der verzögerten Fluoreszenz nicht mehr um ein Fallenspektrum, sondern um ein reines Anthracen-Exciton-Spektrum.

Zusammenfassend kann also das Spektrum der verzögerten Fluoreszenz im wesentlichen in 3 Teilspektren zerlegt werden:

- a) Das ungestörte Anthracen-Spektrum, A-Serie,
- b) Eine X-Fallen-Serie mit einer Fallentiefe von  $274\ \text{cm}^{-1}$ ,
- c) Ein breiter, kontinuierlicher Untergrund, dessen Maximum bei ca.  $23\ 500\ \text{cm}^{-1}$  liegt.

Die Temperaturabhängigkeit der relativen Intensität dieser Teilspektren kann zur Messung der Fallentiefe verwendet werden (Abb. 4). Die Intensität der X-Fallenlinien  $I_X$  im Spektrum der verzögerten Fluoreszenz nimmt zwischen 5 und 10 °K exponentiell

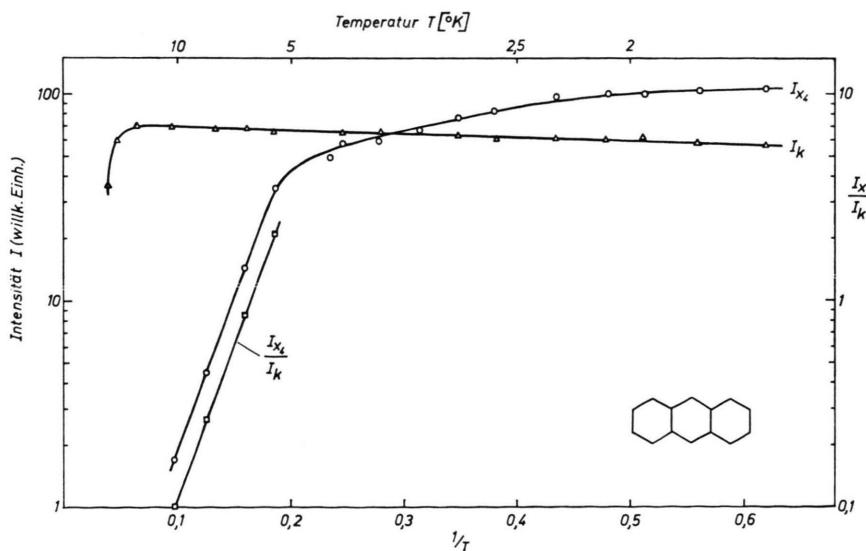


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Intensität  $I_{X4}$  einer Linie des X4-Fallen-Spektrums ( $24\ 823\ \text{cm}^{-1}$ ) sowie des Verhältnisses  $I_X/I_K$  im Spektrum der verzögerten Fluoreszenz von Anthracen.

tiell ab. Im gleichen Temperaturintervall bleibt das kontinuierliche Spektrum weitgehend unverändert. Man kann deshalb die Intensität des kontinuierlichen Spektrums  $I_K$  als Vergleichsgröße verwenden und erhält aus der Beziehung

$$I_{X4}/I_K = \exp(+\Delta E/k T)$$

die Fallentiefe der X-Fallen im Triplett-Excitonenband zu  $\Delta E_T = 24 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Tiefe der gleichen Falle im Singulett-Excitonenband ergab sich — siehe oben — aus den Spektren zu  $\Delta E_S = 274 \text{ cm}^{-1}$ .

## 5. Meßergebnisse, Naphthalin

### a) Gesamtintensität und Abklingverhalten bei Raumtemperatur

Nach den vorhergehenden Bemerkungen variiert die Abklingzeit der verzögerten Fluoreszenz zwischen 2 und 200 msec je nach Vorbehandlung der Naphthalinkristalle. Es soll deshalb zunächst geprüft werden, ob die Gln. (1) und (2) erfüllt sind, d. h., ob bei Raumtemperatur die verzögerte Fluoreszenz durch Wechselwirkung freier Excitonen zustande kommt. Bei schwacher Anregung, d. h.  $\beta n_T \gg \gamma n_T^2$ , gilt nach (1) und (2) für die Intensität der verzögerten

Fluoreszenz:

$$\begin{aligned} I_{DF} &= A k_f n_S, \\ I_{DF} &= \frac{1}{2} A \eta_f f \gamma (a \tau_T)^2 I^2. \end{aligned} \quad (3)$$

$A$  ist ein Faktor, der die Geometrie des Strahlengangs und die Multiplierempfindlichkeit enthält.  $\eta_f$  ist die Fluoreszenzquantenausbeute des Singulettübergangs. Bei konstanter Anregungsintensität gilt  $I_{DF} \sim \tau^2$ . Abb. 5 zeigt, daß diese Beziehung für alle Kristalle bei Zimmertemperatur gut erfüllt ist. Ebenso war für  $\tau_T = \text{const}$  die Beziehung  $I_{DF} \sim I^2$  erfüllt.

Die Temperaturabhängigkeit der Gesamtintensität ist derjenigen von Anthracen ähnlich (Abb. 6). Jedoch hängt auch hier der Verlauf (Lage der Maxima und Minima, usw.) von der Vorgeschichte des Materials ab.

### b) Spektren der prompten und verzögerten Fluoreszenz

In Abb. 7 sind die Spektren der prompten und verzögerten Fluoreszenz des Naphthalin-Kristalls Nr. 2 bei 4,2 °K wiedergegeben.

Das Spektrum der *prompten Fluoreszenz* besteht aus Linien, die zum reinen Naphthalin gehören. Sie stimmen mit den in einer früheren Arbeit ermittelten Molekülschwingungslinien überein<sup>11</sup>. Nur bei

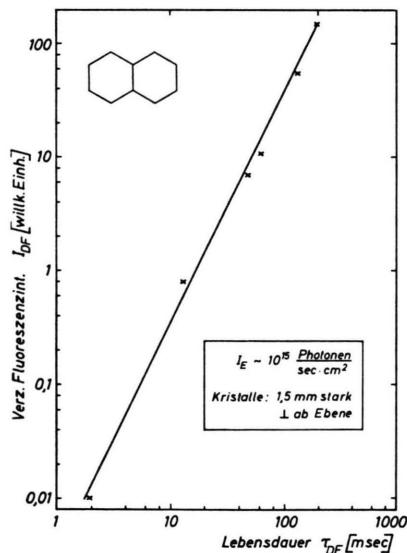


Abb. 5. Intensität der verzögerten Fluoreszenz als Funktion der Lebensdauer  $\tau_{DF}$  in verschiedenen Naphthalinkristallen.

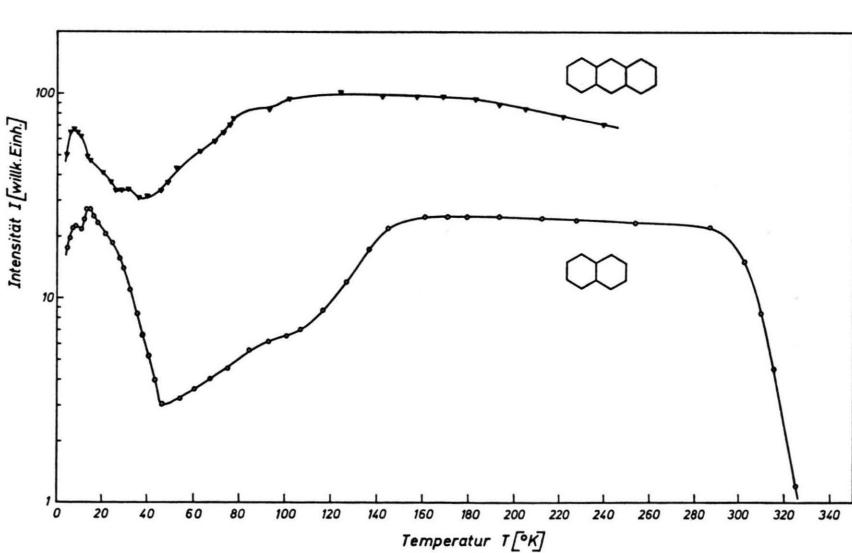


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Gesamtintensität eines waagerecht zonengereinigten Naphthalinkristalls (Kristall Nr. 1). Im Vergleich dazu Anthracen-Kristall (a). Die Ordinatenmaßstäbe sind willkürliche.

<sup>11</sup> A. PRÖPSTL u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. 18a (6), 724 [1963].

30 803 cm<sup>-1</sup> bzw. 30 629 cm<sup>-1</sup> und bei 10-facher Verstärkung bei 31 353 cm<sup>-1</sup> erkennt man schwache, zu X-Fallen gehörende Linien. Zu höheren Temperaturen hin verschwinden diese Linien und die des reinen Naphthalins werden breiter.

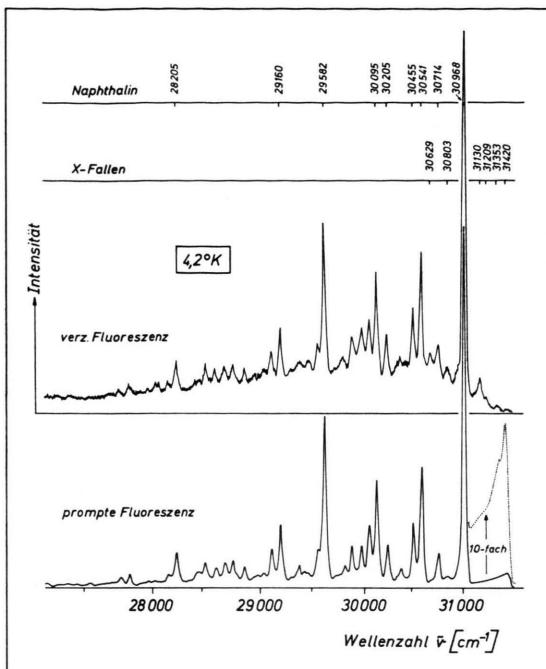


Abb. 7. Spektrum der prompten und verzögerten Fluoreszenz eines „reinen“ Naphthalinkristalls (Nr. 2) bei 4,2°K. Die Intensitäten untereinander sind nicht vergleichbar.

Das Spektrum der verzögerten Fluoreszenz besteht im wesentlichen ebenfalls aus den Linien des reinen Naphthalins und einigen X-Linien auf einem breiten, kontinuierlichen Untergrund.

Bei Temperaturerhöhung verschwinden die X-Linien zwischen 8°K und 15°K verschieden schnell, das Kontinuum nimmt oberhalb 20°K sehr rasch ab. Oberhalb 30°K sind die Spektren der prompten

	Singulett $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	Abstand von Excitonenband		Zuordnung
		Singulett [cm <sup>-1</sup> ]	Triplet [cm <sup>-1</sup> ]	
$\beta$ MN	31 059	417	230	0—0 In Abb. 7
X <sub>a</sub>	31 209	346	32	nicht sichtbar
X <sub>d</sub>	31 130	268	23	
X <sub>c</sub>	31 332	144		
X <sub>b</sub>	31 422	56		

Tab. 2. Einige X-Fallenlinien im Spektrum der verzögerten Fluoreszenz bei 4,2°K.

und verzögerten Fluoreszenz vollkommen identisch. Das Spektrum der verzögerten Naphthalinfluoreszenz läßt sich also in folgende Teilspektren zerlegen:

- a) Das ungestörte Naphthalinspektrum, N-Serie.
- b) Linien, die zu verschiedenen X-Fallen gehören (Tab. 2).
- c) Ein breiter, kontinuierlicher Untergrund mit Maximum bei ca. 30 000 cm<sup>-1</sup>.

In Abschn. 4 wurde gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der relativen Intensität der X-Linien  $I_X$  zur Bestimmung der Fallentiefen im Triplettzustand herangezogen werden kann. In Abb. 8 ist die Temperaturabhängigkeit verschiedener X-Linien aufgetragen. Es gilt wiederum:  $I_X/I_K \sim I_X \sim e^{AE/kT}$ .

Zusätzlich wurde die Temperaturabhängigkeit des verzögerten Fluoresenzspektrums eines Naphthalinkristalls mit schwachem  $\beta$ -Methylnaphthalingehalt gemessen ( $c_{\beta\text{MN}} \sim 1 \cdot 10^{-8}$ ).

In diesem Kristall sind zusätzlich noch einige Linien des  $\beta$ -Methylnaphthalins zu erkennen. Die Temperaturabhängigkeit der Linie des 0—0-Übergangs ( $\tilde{\nu}_{0-0} = 31 059$  cm<sup>-1</sup>) ist ebenfalls in Abb. 8 aufgetragen. Der daraus ermittelte Abstand zum Triplett-Excitonenband des Naphthalins

$$\Delta E = 230 \text{ cm}^{-1} \pm 10\%$$

stimmt mit der von PORT und WOLF<sup>12</sup> im Phosphoreszenz-Spektrum von  $\beta$ -Methylnaphthalin/Naphthalin-Mischkristallen bestimmten Energiedifferenz  $\Delta E = 240$  cm<sup>-1</sup> überein.

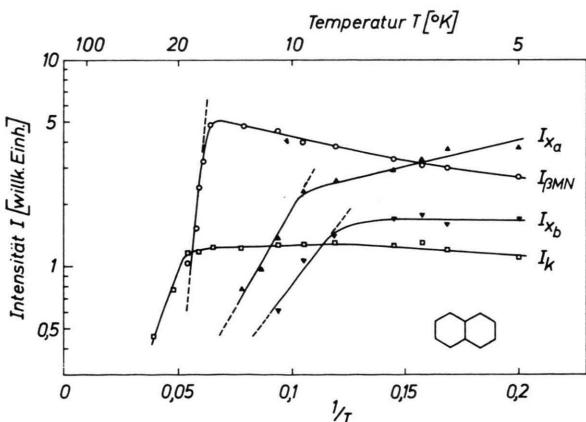


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Intensität verschiedener X-Fallen-Linien (Tab. 2) im Spektrum der verzögerten Fluoreszenz eines Naphthalinkristalls Nr. 2.  $I_{\beta\text{MN}}$  ist die Intensität des  $\beta$ -Methylnaphthalinspektrums der verzögerten Fluoreszenz eines Naphthalin-Kristalls mit einem Zusatz von ca.  $10^{-8}$   $\beta$ MN. Die Verhältnisse  $I_X/I_K$  sind gestrichelt gezeichnet.

<sup>12</sup> H. PORT u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **23a** (2), 315 [1968].

## 6. Meßergebnisse

### Naphthalin-Anthracen-Mischkristalle

An einer vorhandenen Mischkristallserie Naphthalin-Anthracen einer früheren Arbeit<sup>13</sup> wurde die spektrale Verteilung der prompten und verzögerten Fluoreszenz bei Zimmertemperatur gemessen. Anthracen hat in Naphthalin eine sehr große Singulettfallentiefe. Wirt- und Gastemissionsspektrum sind deshalb bei Raumtemperatur voneinander getrennt.

Die Messungen erfolgten mit einer Anordnung nach Abschn. 2, jedoch wurde die Anregung in das Singulettabsorptionsgebiet von Naphthalin gewählt (XBO 450, 10 cm H<sub>2</sub>O, Schott-Filter UG 11). Rotierende Sektoren mit einer Frequenz von 50 Hz ermöglichen eine Trennung von verzögterer und prompter Fluoreszenz. Die Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz betrug bei allen Kristallen  $\tau_{DF} = 3$  msec.

Abb. 9 zeigt das verzögerte Fluoreszenzspektrum eines Naphthalin-Kristalls mit einem Anthracen-Gehalt  $c_A = 2 \cdot 10^{-7}$ . Das dazugehörige Spektrum der prompten Fluoreszenz ist gestrichelt eingezeichnet; dabei ist das Anthracenspektrum nur ganz schwach auf dem langwelligeren Ausläufer des Naphthalinspektrums zu erkennen.

Nach dem Hüpfmodell für Singulett-Excitonen ist das Quantenverhältnis Gast zu Wirt (Anthracen zu

Naphthalin; aus den Intensitätsspektren ermittelt) proportional zur Gastkonzentration<sup>14</sup>. Experimentell ergibt sich meist ein Verhältnis ( $Q_G/Q_W$ )  $\sim c^p$  mit  $0,7 < p < 1$ . In Abb. 10 sind die gemessenen

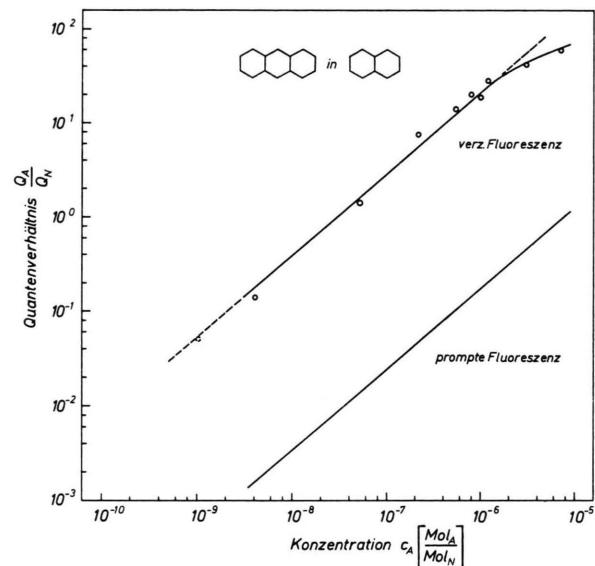
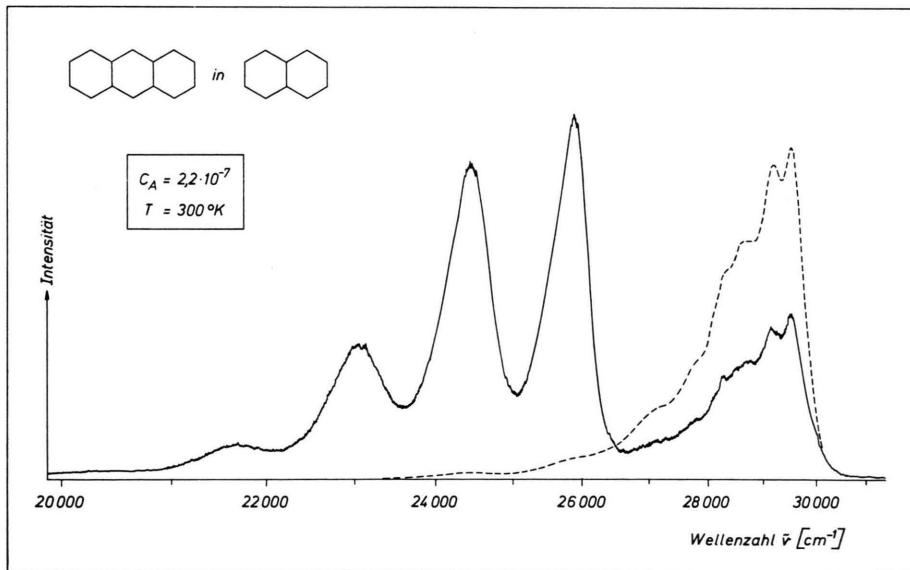


Abb. 10. Fluoreszenz-Quantenverhältnisse  $Q_A/Q_N$  in Abhängigkeit von der Anthracenkonzentration. Untere Kurve: Eichgerade der prompten Fluoreszenz, ermittelt aus Absorptionsmessungen in Lösung<sup>13</sup>. Obere Kurve: Quantenverhältnis der verzögerten Fluoreszenz. Die Konzentration wurde nach<sup>13</sup> aus dem Verhältnis  $(Q_A/Q_N)_{PF}$  bestimmt.



<sup>13</sup> A. HAMMER, Dissertation, Stuttgart 1968.

<sup>14</sup> H. C. WOLF, Festkörperprobleme IV, Verlag Vieweg, Braunschweig 1965.

Abb. 9. Prompte und verzögerte Fluoreszenz eines Naphthalin-Anthracen-Mischkristalls mit einer Anthracenkonzentration von  $C_A = 2 \cdot 10^{-7}$  [Mol<sub>A</sub>/Mol<sub>N</sub>]. Die Ordinatenmaßstäbe sind willkürlich.

Quantenverhältnisse  $(Q_A/Q_N)_{PF}$  und  $(Q_A/Q_N)_{DF}$  der prompten und der verzögerten Fluoreszenz eingetragen. Die Steigung beider Meßgeraden ist die gleiche. Daraus folgt, daß in beiden Fällen der Exponent  $p=0.8$  ist. Die Absolutwerte der beiden Quantenverhältnisse bei gleicher Konzentration sind jedoch sehr verschieden.

## 7. Zusammenfassende Diskussion

Die hier mitgeteilten Untersuchungen über prompte und verzögerte Fluoreszenz in Anthracen- und Naphthalinkristallen haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

- a) Die verzögerten Fluoresenzspektren von Anthracen- und Naphthalinkristallen unterscheiden sich von denen der prompten Fluoreszenz.
- b) Die Spektren der verzögerten Fluoreszenz lassen sich in drei Arten von Teilspektren aufgliedern, die zum ungestörten Kristall, zu definierten Fallen (X-Fallen) und zu einem breiten Kontinuum gehören.
- c) Aus dem verzögerten Fluoresenzspektrum lassen sich die Fallentiefen sowohl für den Singulettzustand als auch den Triplettzustand angeben. Die Fallentiefe im Singulettzustand ergibt sich aus dem

Abstand des 0–0-Übergangs der Falle zum Excitonenband des Kristalls. Die Triplett-Fallentiefe ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der X-Linien.

d) Die Spektren von Fallen oder Gastmolekülen sind in der verzögerten Fluoreszenz wesentlich intensiver als in der prompten Fluoreszenz. Die verzögerte Fluoreszenz ist also eine wesentlich empfindlichere Nachweismethode für Verunreinigungen als die prompte Fluoreszenz. Dies ist eine Folge der bekannten Tatsache<sup>1</sup>, daß die Diffusionslänge von Triplett-Excitonen in organischen Molekülkristallen wesentlich größer ist als die von Singulett-Excitonen.

e) Dies wird am Beispiel Naphthalin-Anthracen quantitativ gezeigt. Das Quantenverhältnis  $Q_A/Q_N$  ist in der verzögerten Fluoreszenz gegenüber der prompten Fluoreszenz bei Anthracenkonzentrationen  $c_A < 10^5$  um den Faktor 100 größer. Bei der prompten Fluoreszenz ist eine sinnvolle Konzentrationsbestimmung bis  $c_A \sim 1 \cdot 10^{-8}$  möglich. Dies entspricht einem Quantenverhältnis  $(Q_A/Q_N)_{PF} \sim 3 \cdot 10^{-3}$ . Im Spektrum der verzögerten Fluoreszenz ergibt sich dieses Quantenverhältnis bei einer Anthracenkonzentration von  $c_A \sim 5 \cdot 10^{-11}$ . Dabei wird die Gültigkeit des Hüpfmodells bis zu diesen Konzentrationen vorausgesetzt.