

ground state of benzvalene or the ground state of benzene that leads in turn to the tautomer. In the latter case, if the rate-determining step is the  $^1B_{2u} - ^1A_{1g}$  internal conversion coupled by intramolecular vibrations, the formation of benzvalene might be catalyzed by chemical substitutions that reduce the planar-symmetric symmetry<sup>73</sup>.

<sup>73</sup> Nonradiative transitions are exceptionally rapid in benzyl-

### Acknowledgments

The work reported here was financed by a fellowship from the Alexander von Humboldt Stiftung. The author wishes to thank Professor WOLFGANG LIPTAY for his hospitality and stimulating arguments. The author is also indebted to Mr. S. J. REHFELD for many helpful discussions.

acetate<sup>48</sup>.

## Lumineszenzuntersuchungen zum Problem der Energieübertragung in organischen Molekulkristallen

F. BELITZ

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 25 a, 955–966 [1970]; eingegangen am 23. März 1970)

From fluorescence spectra and decay times of single crystals of 2,3-dimethylnaphthalene, phenanthrene and p-terphenyl doped with one or two different types of fluorescence molecules (anthracene and, or tetracene) informations about the energy transfer processes are obtained. For doping concentrations smaller than  $4 \cdot 10^{-4}$  Mol/Mol the transfer by excitons is the main process. The dipole-dipole interaction over distances more than 80 Å (14 mean molecular distances) can be excluded. The mean travelling distance of the excitons in the three host lattices was found to be 250–300 mean molecular distances.

### I. Einleitung

Zur Untersuchung des Energieübertragungsmechanismus wurden neben polykristallinen Pulvern<sup>1–3</sup> bereits mehrfach dotierte Einkristalle aromatischer Kohlenwasserstoffe benutzt. Sowohl aus den relativen Intensitäten von Grundgitter- und Gastfluoreszenz<sup>4, 5</sup> als auch aus der Abnahme der Grundgitter-Abklingdauer mit steigender Gastkonzentration<sup>6–8</sup> lassen sich Rückschlüsse auf Art und Reichweite des Energieübertragungsprozesses ziehen.

Für die Erklärung der Energieübertragung in organischen Molekulkristallen wird meistens die Beschreibungsweise durch Excitonenwellen herangezogen<sup>9–11</sup>. POWELL und KEPLER<sup>12</sup> schließen allerdings aus Abklingzeitmessungen am System Anthracen/Tetracen auf eine starke Beteiligung einer weitreichenden Dipol-Dipol-Wechselwirkung<sup>13</sup>. Bei geringen Gastkonzentrationen und großen Schichtdicken wird gelegentlich auch eine zusätzliche Ener-

gieübertragung durch Emission und Reabsorption von Strahlung beobachtet. Die vorliegende Untersuchung versucht durch Messungen an doppelt dotierten Einkristallen mit Gastkonzentrationen zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-3}$  Mol/Mol weiteren Einblick in diese Frage zu gewinnen.

Die Grundgitter- und Gastsubstanzen wurden so gewählt, daß sich ihre Fluoreszenzspektren mit Hilfe von geeigneten Filterkombinationen trennen lassen. Als Grundgitter wurden die Verbindungen 2,3-Dimethylnaphthalin (2,3 DN), Phenanthren (Ph) und p-Terphenyl (p-Tp) gewählt, als Dotierungen dienten Anthracen (A) und Tetracen (T).

In diesen ternären Systemen kann durch gezielte Anregung der einzelnen Komponenten untersucht werden, ob die beiden Dotierungen ihre Anregungsenergie unabhängig voneinander aus dem Excitonenband des Wirtes beziehen, oder ob auch eine Energieübertragung von der einen zur anderen Gastkomponente stattfindet. Letzterer Prozeß könnte bei

Sonderdruckanforderungen an I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 104–108.

<sup>1</sup> E. J. BOWEN, E. MIKIEWICZ u. F. W. SMITH, Proc. Phys. Soc. London A **62**, 26 [1949].

<sup>2</sup> W. HANLE u. H. G. JANSEN, Z. Naturforsch. **9 a**, 791 [1954].

<sup>3</sup> A. SCHMILLEN, Z. Physik **150**, 123 [1958].

<sup>4</sup> K. W. BENZ u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **19 a**, 177 [1964].

<sup>5</sup> W. KLÖPFER, J. Chem. Phys. **50**, 1689 [1969].

<sup>6</sup> A. M. BONCH-BRUEVICH et al., Opt. Spectr. **11**, 335 [1961].

<sup>7</sup> A. SCHMILLEN u. J. KOHLMANNSPERGER, Z. Naturforsch. **18 a**, 627 [1963].

<sup>8</sup> K. KRAMER, Z. Naturforsch. **22 a**, 1108 [1967].

<sup>9</sup> A. S. DAVYDOV, Theory of Molecular Excitons (English Translation), McGraw-Hill Book Co., New York 1962.

<sup>10</sup> D. S. MCCLURE, Solid State Phys. **8**, 1 [1959].

<sup>11</sup> H. C. WOLF, Solid State Phys. **9**, 1 [1959].

<sup>12</sup> R. C. POWELL u. R. G. KEPLER, Phys. Rev. Letters **22**, 636 [1969].

<sup>13</sup> TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.



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 digitalized 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.

homogener Verteilung der Dotierungsmoleküle im Kristall aus energetischen Gründen nur auf einer weitreichenden Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Förster-Prozeß) beruhen.

## II. Präparation der Substanzen und Kristalle

Um einwandfreie Ausgangsbedingungen für Lumineszenzuntersuchungen zu schaffen, kommt der Reinigung der Grundgitter-Materialien eine besondere Bedeutung zu. Die Substanzen wurden in chemisch reiner Form von den Firmen Rütgerswerke AG und Fluka AG bezogen. Die Reinigung erfolgte zunächst mit 30 Zonendurchgängen in einer vertikalen Zonenschmelze. p-Terphenyl wurde danach in ein neues Rohr umgefüllt und weiteren 200 Zonendurchgängen unterzogen. Eine Tetracenverunreinigung des Ausgangsmaterials konnte so auf Grund eines Verteilungskoeffizienten, der deutlich größer als eins ist, bis auf einen Rest von etwa  $10^{-7}$  Molanteilen entfernt werden. Im Fluoreszenzspektrum waren danach keine weiteren Verunreinigungen nachweisbar.

Bei 2,3-Dimethylnaphthalin und Phenanthren ergab sich wegen eines Verteilungskoeffizienten in der Nähe von eins \* nach 30 Zonen nur eine minimale Abtrennung einer intensiven Anthracenverunreinigung. Die weitere Reinigung erfolgte daher durch Chromatographie der Substanzen in Petroläther über Aluminiumoxid, basisch, Aktivitätsstufe 1 der Firma M. Woelm, Eschwege. Bei der Reinigung von Phenanthren zeigte sich eine Abhängigkeit der Trennwirkung von der Zusammensetzung des Lösungsmittels. Petroläther Merck Nr. 910 (Siedebereich 50–70 °C) erbrachte einen relativ guten, Nr. 1774 (Siedebereich 60–80 °C) dagegen nur einen minimalen Reinigungseffekt. Nochmaliges Zonenschmelzen der chromatographierten Substanzen (200 Zonen) ergab keine Änderung des Fluoreszenzspektrums.

Die Kristallzüchtung erfolgte aus der Schmelze nach der Bridgman-Stockbarger-Methode in evakuierten Glasgefäßen. Die eingebauten Dotierungskonzentrationen

\* Über die Verteilungskoeffizienten wird in einer getrennten Veröffentlichung berichtet.

wurden im Anschluß an die Messungen aus der optischen Absorption der in Benzol gelösten Kristalle bestimmt. Die Genauigkeit dieser Messungen ist von der Masse des zur Verfügung stehenden Kristalls abhängig und nimmt für Konzentrationen unter  $10^{-5}$  Mol/Mol im allgemeinen stark ab.

## III. Meßanordnung

### a) Fluoreszenzspektren

Die Fluoreszenzspektren werden durch die unkorrigierten Photometerkurven einer Anordnung aus Leiss-Doppelmonochromator, Photomultiplier und Schreiber dargestellt. Die Anregung der verschiedenen Komponenten erfolgte mit dem Licht einer Hg-Höchstdrucklampe HBO 100 unter Zwischenschaltung von Interferenzfiltern für die Wellenlängen 254 nm, 313 nm und 365 nm.

### b) Abklingzeitmessungen

Zur Messung der Fluoreszenz-Abklingdauer wurde die von KRAMER<sup>8</sup> beschriebene Spannungsimpuls-Stroboskopie nach UV-Blitzanregung benutzt. Die Registrierung der Abklingkurve erfolgte hier mit Hilfe eines Sampling-Oszillographen Tektronix Type 661 und eines Logarithmiervverstärkers über 2 bis 3 Intensitätsdekaden. Die aus der Anstiegszeit des Photomultipliers (Valvo XP 1020) und der Blitzdauer resultierende Zeitkonstante dieser Anordnung lag bei 2,5 nsec. Für Abklingdauern unter 20 nsec wurden die Meßwerte deshalb nach der Formel

$$\tau_{\text{red}} = \sqrt{\tau_M^2 - \tau_{\text{app}}^2}$$

reduziert. Treten in dem Abklingvorgang zwei Komponenten mit verschiedenen Abklingdauern und Anfangsintensitäten auf, so reicht die Registrierung über 2 bis 3 Dekaden häufig nicht aus, um beide Zeitkonstanten mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Als Beispiel dafür wurden in Abb. 1 die

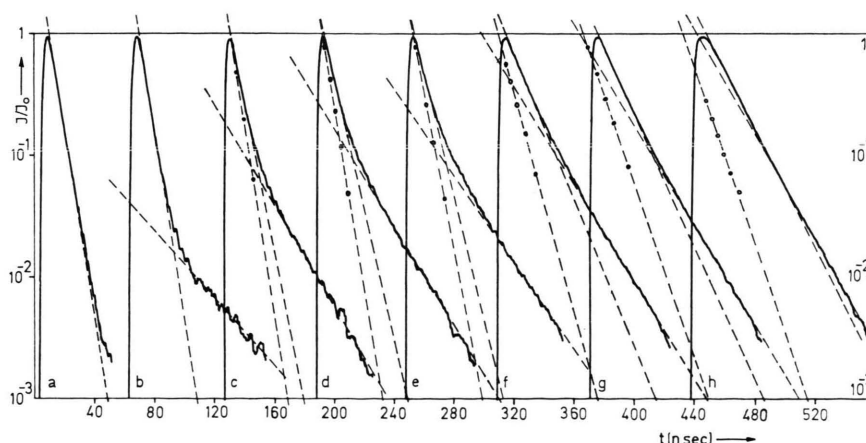


Abb. 1. Überlagerung der Abklingkurven von 2 Kristallen mit Abklingdauern von  $\tau_1 = 5$  nsec und  $\tau_2 = 20$  nsec bei verschiedenen relativen Intensitäten (a nur 5 nsec, b 8 : 1, c 4 : 1, d 2 : 1, e 1 : 1, f 1 : 2, g 1 : 4, h 1 : 8).

Abklingkurven von zwei Kristallen mit Abklingdauern von 5 und 20 nsec, die gemeinsam im Kristallhalter montiert waren, registriert. Die relativen Intensitäten von kurzer und langer Komponente wurden durch Masken im Verhältnis 8 : 1 bis 1 : 8 variiert. Es ist deutlich zu erkennen, daß nach linearer Subtraktion der langen Komponente von der gemessenen Kurve, die kurze Komponente bei geringem Intensitätsanteil wesentlich zu lang ermittelt wird. Dieser Umstand wurde bei der Auswertung aller Abklingkurven mit zwei und mehr Komponenten berücksichtigt und die Abklingdauern wurden entsprechend korrigiert.

#### IV. An- und Abklingvorgänge in doppelt dotierten Kristallen nach Impulsanregung

Das angenommene Energie-Übergangsschema eines doppelt dotierten Kristalls ist in Abb. 2 wiedergegeben.

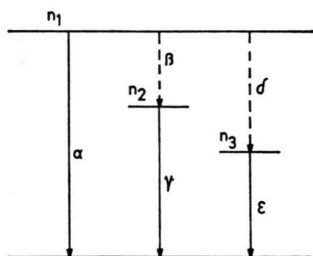


Abb. 2. Übergangsschema eines doppelt dotierten Kristalls ( $n_1 - n_3$  = Besetzungszahlen;  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  = Übergangswahrscheinlichkeiten).

ben. Die Besetzungszahlen der niedrigsten Singulettterme seien  $n_1$  für den Wirt (Excitonenband) und  $n_2$  bzw.  $n_3$  für die beiden Gastkomponenten. Die Übergangswahrscheinlichkeiten aus diesen Niveaus in den Grundzustand sind  $\alpha, \gamma$  und  $\epsilon$ . Die Wahrscheinlichkeiten  $\beta$  und  $\delta$  der strahlungslosen Übergänge aus dem Excitonenband in die Gastniveaus sind proportional der Gastkonzentration. Die Differentialgleichungen für die Besetzungszahlen  $n_1 - n_3$  lauten damit:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -( \alpha + \beta + \delta ) n_1; \\ \frac{dn_2}{dt} &= \beta n_1 - \gamma n_2; \\ \frac{dn_3}{dt} &= \delta n_1 - \epsilon n_3. \end{aligned}$$

Die Lösungen mit den Anfangsbedingungen

$$n_2 = n_3 = 0 \quad \text{für} \quad t = 0$$

lauten

$$n_1 = n_{10} e^{-(\alpha + \beta + \delta) t},$$

$$\begin{aligned} n_2 &= \frac{\beta n_{10}}{\gamma - (\alpha + \beta + \delta)} [e^{-(\alpha + \beta + \delta) t} - e^{-\gamma t}], \\ n_3 &= \frac{\delta n_{10}}{\epsilon - (\alpha + \beta + \delta)} [e^{-(\alpha + \beta + \delta) t} - e^{-\epsilon t}]. \end{aligned}$$

Die Grundgitter-Abklingdauer wird also durch den Konkurrenzprozeß der Energieübertragung auf den Wert  $1/(\alpha + \beta + \delta)$  verkürzt. Der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzintensität der beiden Gastkomponenten setzt sich aus der Überlagerung von zwei Exponentialfunktionen mit verschiedenem Vorzeichen zusammen, d. h. sie zeigt einen Anstieg. Das Anklingen der Gastfluoreszenz wird durch den kleineren der beiden Werte  $1/(\alpha + \beta + \delta)$  und  $1/\gamma$  bzw.  $(1/\epsilon)$ , ihr Abklingen durch den jeweils größeren bestimmt.

Die Möglichkeit einer zusätzlichen Energieübertragung von der einen zur anderen Gastkomponente wurde ebenfalls mathematisch diskutiert. Der Abklingvorgang der zweiten Gastkomponente setzt sich danach aus der Überlagerung von drei Exponentialfunktionen zusammen, deren Zeitkonstanten sich in komplizierter Weise aus allen Übergangswahrscheinlichkeiten zusammensetzen. Die größte Zeitkonstante ist stets im Abklingvorgang enthalten, während die beiden anderen sowohl im An- als auch im Abklingen auftreten können. Da dieser Fall bei den Messungen nicht beobachtet wurde, wird er hier nicht ausführlich behandelt.

Die Zeitkonstanten  $1/\gamma$  und  $1/\epsilon$  können an einfach dotierten Kristallen bei direkter Anregung der Gastkomponenten gemessen werden. Tritt in den doppelt dotierten Kristallen eine Energieübertragung vom Anthracen zum Tetracen ein, so müßte die Anthracenabklingdauer  $1/\gamma$  durch diesen Konkurrenzprozeß verkürzt werden und zugleich diese neue Zeitkonstante im Anstieg der Tetracenfluoreszenz auftreten.

#### V. Messungen

##### A) Die Kristallsysteme mit dem Grundgitter 2,3-Dimethylnaphthalin

##### a) Fluoreszenzspektren

Die Fluoreszenzspektren von verschiedenen dotierten Kristallen des Systems 2,3 DN/A sind in Abb. 3 bei 300 °K und 100 °K zusammen mit dem Spektrum des undotierten Kristalls wiedergegeben. Der Schwerpunkt des 2,3 DN-Spektrums ist bei 100 °K infolge verminderter Selbstabsorption nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Die Halbwertskonzentration, bei der die Fluoreszenzintensität des 2,3 DN auf 50% abgesunken ist, liegt bei etwa  $10^{-5}$  Mol/Mol.

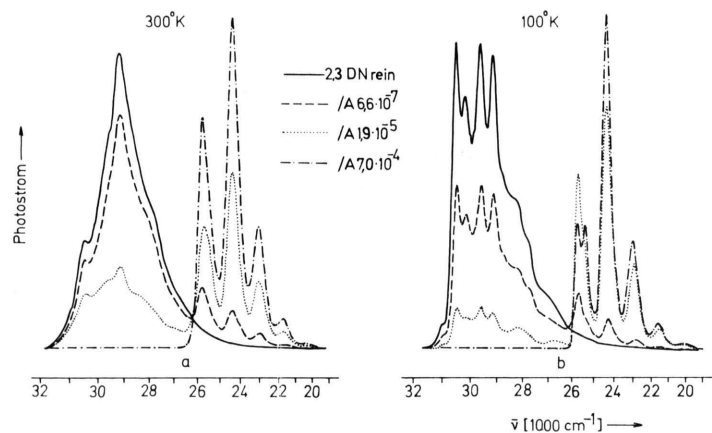


Abb. 3. Fluoreszenzspektren von Einkristallen des Systems 2,3 DN/A bei a) 300 °K, b) 100 °K — Anregung 313 nm.

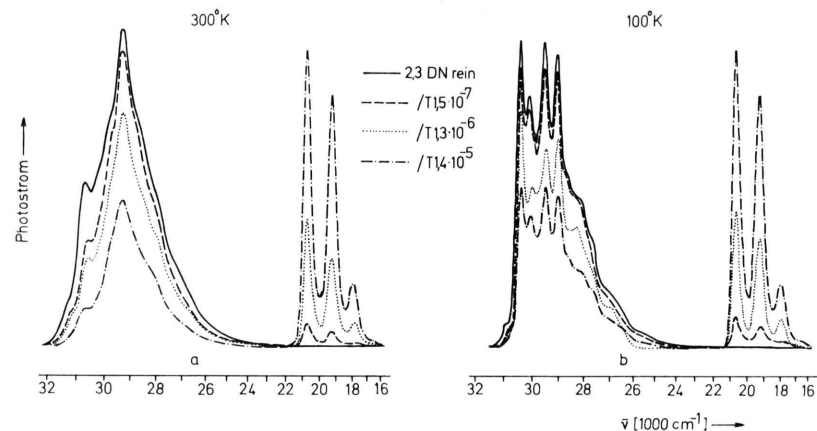


Abb. 4. Fluoreszenzspektren von Einkristallen des Systems 2,3 DN/T bei a) 300 °K, b) 100 °K — Anregung 313 nm.

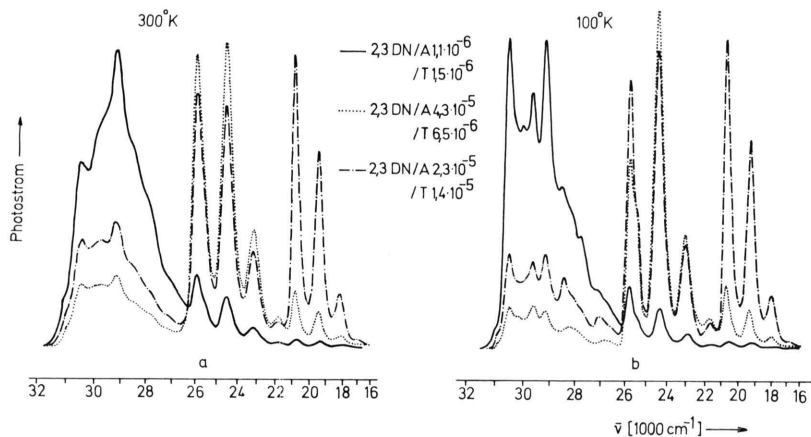


Abb. 5. Fluoreszenzspektren von Einkristallen des Systems 2,3 DN/A/T bei a) 300 °K, b) 100 °K — Anregung 313 nm.

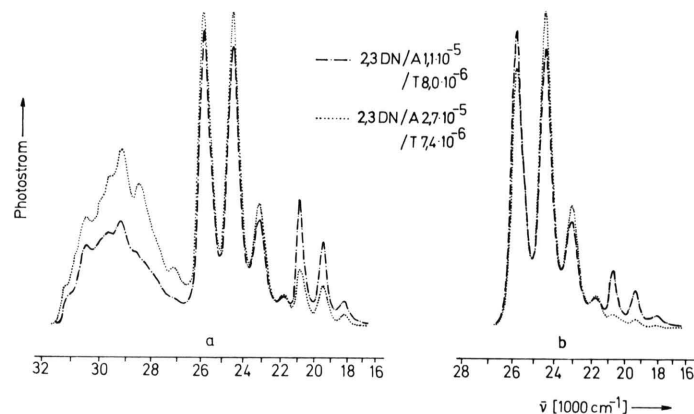


Abb. 6. Fluoreszenzspektren von Einkristallen des Systems 2,3 DN/A/T bei 300 °K a) Anregung mit 313 nm, b) Anregung mit 365 nm.



Praktisch die gleiche Halbwertskonzentration ergibt sich aus den Fluoreszenzspektren des Systems 2,3 DN/T (Abb. 4). Da sich Tetracen in 2,3 DN nur bis zu einer Maximalkonzentration von  $1,4 \cdot 10^{-5}$  Mol/Mol einbauen läßt, ist hier keine vollständige Löschung der Grundgitterfluoreszenz zu beobachten wie beim System 2,3 DN/A.

Aus den Spektren der doppelt dotierten Kristalle 2,3 DN/A/T (Abb. 5) ist zu entnehmen, daß Anthracen und Tetracen weitgehend unabhängig voneinander fluoreszieren. Das Verhältnis der Intensitäten von Gast und Wirt entspricht etwa dem der einfach dotierten Kristalle. Eine weitere Bestätigung für das Fehlen einer Energieübertragung vom Anthracen zum Tetracen liefert Abb. 6. Hier ist in Teil b das in den Kristallen eingebaute Anthracen durch Licht der Wellenlänge 365 nm, das vom Grundgitter nicht mehr absorbiert wird, direkt angeregt. Gegenüber der indirekten Anregung (a) zeigt sich eine deutliche Abnahme der Tetracenfluoreszenz relativ zum Anthracen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Anregung des Tetracen durch Grundgitterexcitonen fehlt. Die direkte Anregung des Tetracen durch Strahlung ist aber wegen eines wesentlich kleineren Extinktionskoeffizienten für 365 nm schwächer als beim Anthracen.

### b) Abklingzeitmessungen

Abb. 7 zeigt die Abklingkurven eines reinen 2,3 DN-Einkristalls, die sich in gleicher Form bei Anregung mit 254 nm und 313 nm ergaben. Kurve  $a_{1,2}$  wurde an einer frischen Spaltfläche bei 300 °K sowohl für das gesamte Spektrum als auch für den intensiven kurzwelligen Teil allein registriert. Sie entspricht einer Abklingdauer von  $85(\pm 2)$  nsec. Nach Abkühlung auf 100 °K ergab sich für das gesamte Spektrum Kurve  $b_1$ , für den kurzwelligen Teil allein Kurve  $b_2$  und für den langwelligen Ausläufer Kurve  $b_3$ . Es tritt hier im langwelligen Spektralbereich eine zusätzliche kurze Komponente auf, deren Abklingdauer nach Korrektur (Abb. 1) zu 14 nsec ermittelt wurde. Nach Wiedererwärmen auf 300 °K zeigte der Kristall einheitlich nur die lange Komponente (Abb. 7  $c_{1-3}$ ).

Eine kurze Komponente von etwa 10 nsec trat auch auf, wenn eine frische Spaltfläche mit Schmirgelpapier aufgeraut, oder wenn der Kristall zermörsert wurde. Auch ältere Spaltflächen zeigten häufig eine kurze Komponente von etwa 15 nsec. Die lange Komponente erscheint in diesen Fällen bei ge-

nügend hoher Intensität der kurzen ebenfalls verkürzt, was bereits von KRAMER<sup>8</sup> an älteren Spaltflächen von 2,3 DN-Kristallen beobachtet wurde. Mikroskopische Untersuchungen zeigten ferner, daß ursprünglich völlig ebene Spaltflächen nach einem Kühlvorgang auf 100 °K eine raue Struktur angenommen hatten. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die kurze Abklingkomponente auf die Fluoreszenz von Molekülen in der gestörten Oberfläche zurückzuführen ist.

Die Abklingkurven von dotierten Kristallen des Systems 2,3 DN/A/T mit geringen Gastkonzentrationen ( $10^{-6} - 10^{-5}$  Mol/Mol) (Abb. 8) zeigen bei 100 °K ( $b_{1-4}$ ) ebenso wie die hier nicht wiedergegebenen Kurven der Systeme 2,3 DN/A und 2,3 DN/T erhöhte Intensität der kurzlebigen Komponente (14 nsec) im ganzen Spektrum ( $b_1$ ) und im langwelligen Teil des Grundgitters, der hier teilweise vom Anthracen überlagert ist ( $b_3$ ). Im Gegensatz zum undotierten Kristall (Abb. 7  $b_2$ ) tritt die kurze Komponente vermutlich infolge ihrer höheren Intensität hier auch im kurzwelligen Teil der Grundgitterfluoreszenz auf (8  $b_2$ ). Im Bereich der Tetracemission (8  $b_4$ ) ist die kurze Komponente dagegen nur mit geringer Intensität enthalten. Wegen der geringen Konzentration stammt die Tetracenfluoreszenz von Molekülen, die von Grundgitterexcitonen im ungestörten Inneren des Kristalls angeregt werden. Die Abklingkurve des indirekt angeregten Tetracen gibt daher in diesem Falle die Excitonenebensdauer am besten wieder.

Die kurze Komponente bleibt bei den dotierten Kristallen auch nach Wiedererwärmen auf 300 °K mit verminderter Intensität erhalten (8  $c_{1-4}$ ). Das kann die Folge einer stärkeren Störung der Oberfläche bzw. eines erschwerten Ausheilens der Oberflächen-Fehlstellen durch den Einfluß der Dotierung sein.

Bei höher dotierten Kristallen ( $10^{-4} - 10^{-3}$  Mol/Mol) ist die Grundgitterfluoreszenz bereits auf Werte unter 15 nsec verkürzt. Hier tritt keine zusätzliche kurze Komponente auf.

Der Abklingvorgang des indirekt angeregten Anthracen wird bis zu Konzentrationen von etwa  $10^{-4}$  Mol/Mol durch die dann noch längere Grundgitterabklingdauer bestimmt (Abb. 10). Die Anthracenabklingdauer steckt in diesem Falle (Abb. 9 c) im Anstieg der Kurve. Für einen Kristall 2,3 DN/A  $4,8 \cdot 10^{-5}$  ergibt sich so aus dem Abfall mit 22 nsec die Abklingdauer des Grundgitters und aus dem An-

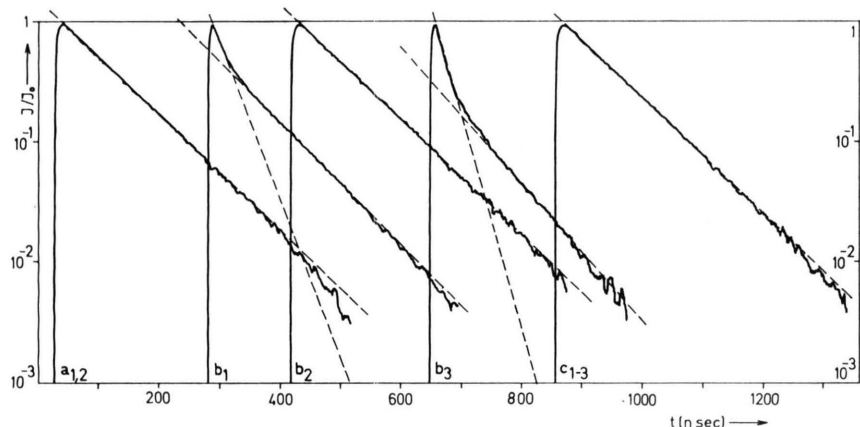


Abb. 7. Abklingkurven eines reinen 2,3 DN-Einkristalls bei a) 300 °K, b) 100 °K, c) wieder aufgeheizt auf 300 °K — 1 = ganzes Spektrum, 2 = kurzwellige 2,3 DN-Fluoreszenz allein, 3 = langwelliges 2,3 DN — Anregung 313 nm.

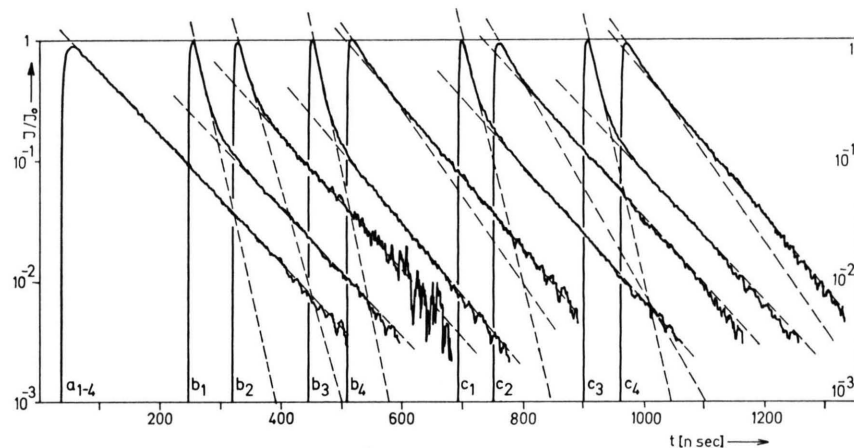


Abb. 8. Abklingkurven eines Einkristalls 2,3 DN/A  $1,1 \cdot 10^{-6}$ /T  $1,5 \cdot 10^{-6}$  bei a) 300 °K, b) 100 °K, c) wieder aufgeheizt auf 300 °K — 1 = ganzes Spektrum, 2 = kurzwelliges Grundgitter allein, 3 = langwelliges Grundgitter + Anthracen, 4 = Anthracen — Anregung 313 nm.

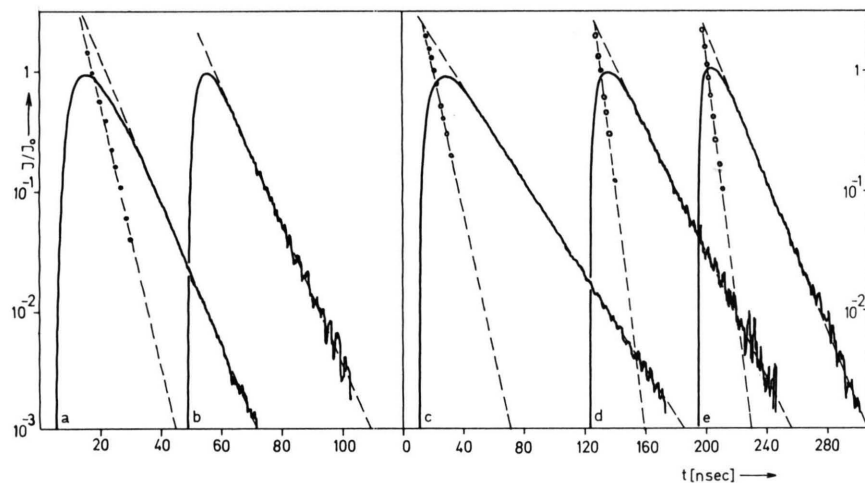


Abb. 9. Abklingkurven von dotierten 2,3 DN-Einkristallen a) 2,3 DN/A  $7,0 \cdot 10^{-4}$ , Anthracenfluoreszenz, Anregung 313 nm; b) 2,3 DN/A  $2,3 \cdot 10^{-5}$ /T  $1,4 \cdot 10^{-5}$ , Anthracenfluoreszenz, Anregung 365 nm, d, e = Tetracenfluoreszenz, d = Anregung mit 365 nm, e = Anregung mit 440 nm; c) 2,3 DN/A  $4,8 \cdot 10^{-5}$ , Anthracenfluoreszenz, Anregung 313 nm.

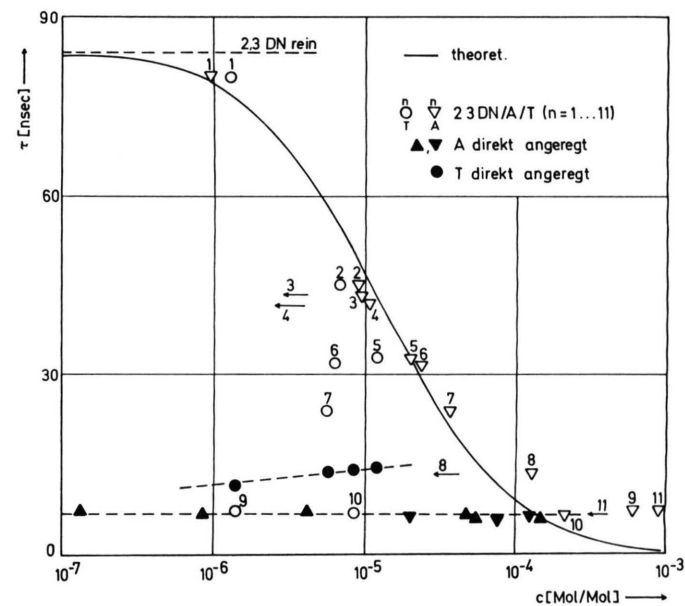


Abb. 10. Grundgitter-Abklingdauer ( $\nabla$ ,  $\circ$ ) und direkt angeregte Gastabklingdauer ( $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangledown$ ,  $\bullet$ ) von 11 doppelt dotierten 2,3 DN-Einkristallen bei 300 °K in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration. Gleiche Ziffern bezeichnen die Dotierungskonzentrationen im gleichen Kristall.

stieg mit 6,0 nsec die des Anthracen. Letzterer Wert stimmt recht gut mit den Daten zwischen 6 nsec und 7 nsec überein, die bei direkter Anregung des Anthracen in mehreren Kristallen gemessen wurden (Abb. 10). Entsprechend ergab sich bei tetracendotierten Kristallen aus dem Anstieg der Abklingkurve ein Wert von 11 nsec, während bei direkter Anregung 14 nsec gemessen wurden.

Für Anthracenkonzentrationen im Bereich von  $10^{-3}$  Mol/Mol ist die Grundgitterfluoreszenz völlig gelöscht. Die Excitonenlebensdauer ist jetzt kürzer als die Abklingdauer des Anthracen und bestimmt den Abklingvorgang. Aus dem Anstieg der Abklingkurve eines Einkristalls 2,3 DN/A  $7,0 \cdot 10^{-4}$  (Abb. 9 a) ergibt sich für die 2,3 DN-Abklingdauer ein Wert von 4,0 nsec.

Zur Klärung der Frage, ob eine Energieübertragung vom Anthracen zum Tetracen stattfindet, wurden die Abklingkurven des am höchsten mit Tetracen dotierten Kristalls 2,3 DN/A  $2,3 \cdot 10^{-5}$ /T  $1,4 \cdot 10^{-5}$  untersucht. Die Fluoreszenz des direkt angeregten Anthracen (Abb. 9 b) zeigt hier mit einer Abklingdauer von 6,0 nsec keine Verkürzung. Die Tetracenfluoreszenz desselben Kristalls zeigt bei gleichzeitiger Anregung des Anthracen und Tetracen mit 365 nm (9 d) ebenso wie bei direkter Anregung des Tetracen allein mit 440 nm (9 e) nur die Zeitkonstante der Apparatur und nicht etwa in 9 d die Anthracen-Abklingdauer.

Aus den Abklingzeitmessungen ergibt sich also ebenso wie aus den Spektren, daß die beiden Gastkomponenten bei indirekter Anregung ihre Energie unabhängig voneinander aus dem Excitonenband des Wirtes beziehen, während sie bei Einstrahlung mit 365 nm beide direkt angeregt werden.

### c) Bestimmung der Excitonenreichweite in 2,3 DN

Durch den Konkurrenzprozeß der Energieübertragung nimmt die Grundgitter-Abklingdauer mit der Gastkonzentration nach der STERN-VOLMER-Relation  $^{14} \tau(c)/\tau_0 = 1/(1 + kc)$  ab. Dabei bedeutet  $c$  die Gastkonzentration und  $k$  nach dem Excitonen-Hüpfmodell  $^{15}$  die Zahl der Hüpf Schritte, die das Exciton innerhalb seiner mittleren Lebensdauer zurücklegt. Für die mittlere Reichweite ergibt sich bei statistischem Richtungswechsel  $L = d \sqrt{k}$ , wobei  $d$

der mittlere Molekülabstand ist, und für die Hüpfzeit folgt  $t_h = \tau_0/k$ .

Die Messungen zeigen (Abb. 10) für den meist überwiegenden Anthracenanteil der doppelt dotierten Kristalle 2,3 DN/A/T eine befriedigende Übereinstimmung mit der theoretischen Stern-Volmer-Kurve. Aus der Halbwertskonzentration von  $1,2 \cdot 10^{-5}$  Mol/Mol ergibt sich die Zahl der Hüpf Schritte  $k = 83\,000$ , die Hüpfzeit  $t_h = 1,0 \cdot 10^{-12}$  sec und die mittlere Excitonenreichweite  $L = 290$  Molekülabstände, was etwa den von KRAMER  $^8$  angegebenen Werten entspricht.

## B) Die Kristallsysteme mit dem Grundgitter Phenanthren

### a) Fluoreszenzspektren

In den Fluoreszenzspektren der Phenanthrenkristalle wiederholen sich weitgehend die am 2,3 DN gemachten Beobachtungen. Die Halbwertskonzentration für Anthracen liegt in den doppelt dotierten Kristallen Ph/A/T (Abb. 13) ebenso wie in den einfach dotierten Ph/A (Abb. 11) in der Größenord-

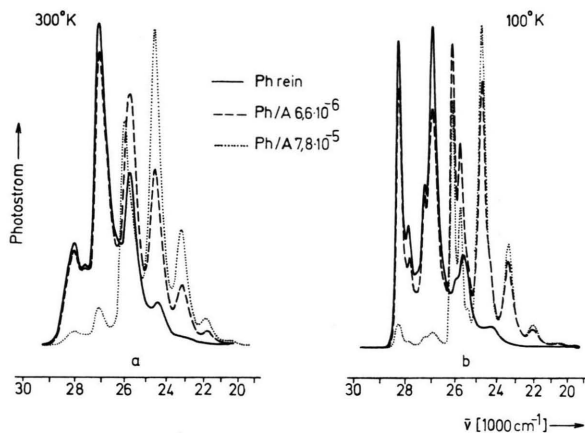


Abb. 11. Fluoreszenzspektren von Einkristallen des Systems Ph/A bei a) 300°K, b) 100°K; Anregung 313 nm.

nung von  $10^{-5}$  Mol/Mol. (Durch die Überlagerung der beiden kurzwelligsten Banden des Anthracen mit Phenanthrenbanden zeigt sich hier häufig eine Verbreiterung bzw. Verschiebung dieser Banden.) Bei direkter Anregung des Anthracen mit 365 nm (Abb.

$^{14}$  O. STERN u. M. VOLMER, Phys. Z. **20**, 183 [1919].

$^{15}$  H. C. WOLF, in: Festkörperprobleme IV, F. SAUTER, Ed., F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1964, S. 57.

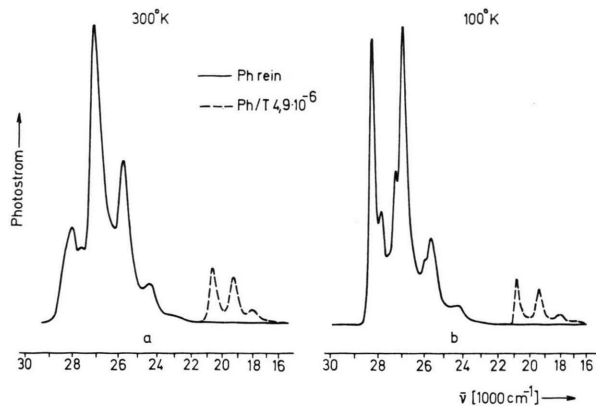


Abb. 12. Fluoreszenzspektren von Einkristallen des Systems Ph/T bei a) 300 °K, b) 100 °K; Anregung 313 nm.

13 b) ergibt sich wie beim 2,3 DN eine Verringerung des Intensitätsquotienten von Tetracen zu Anthracen gegenüber indirekter Anregung (Abb. 13 c).

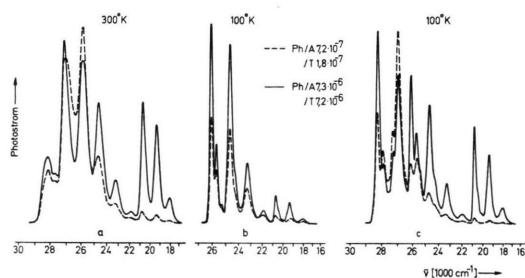


Abb. 13. Fluoreszenzspektren von Einkristallen des Systems Ph/A/T bei a) 300 °K, Anregung 313 nm, b) 100 °K, Anregung 365 nm, c) 100 °K, Anregung 313 nm.

### b) Abklingzeitmessungen

Die Abklingkurven eines reinen Phenanthren-Einkristalls zeigen bereits bei 300 °K und Anregung mit 254 nm eine kurze Komponente, deren Intensität im langwelligen Spektralbereich (Abb. 14 a<sub>2</sub>) größer ist als im kurzwelligen (14 a<sub>1</sub>). Bei Anregung mit 313 nm (14 A<sub>1,2</sub>) fehlt dagegen die kurze Komponente in allen Spektralbereichen völlig. Es ergibt sich hier die exponentielle Abklingdauer von 58 nsec. Bei 100 °K und Anregung mit 254 nm zeigt sich ein Intensitätszuwachs der kurzen Komponente (14 b<sub>1,2</sub>). Bei Anregung mit 313 nm tritt die kurze Komponente wie beim 2,3 DN im langwelligen Spektralbereich auf (14 B<sub>2</sub>) und fehlt im kurzwelligen (14 B<sub>1</sub>).

Die kurze Komponente scheint auf Grund dieser Beobachtungen beim Phenanthren dieselbe Ursache

zu haben wie beim 2,3 DN. Die hohe Intensität der kurzen Komponente bei Anregung mit 254 nm kann dadurch erklärt werden, daß der Extinktionskoeffizient von Phenanthren für diese Wellenlänge etwa 300-mal so groß ist wie für 313 nm. Durch die geringe Eindringtiefe des kurzwelligen Lichtes wird der Anteil der Fluoreszenz von Oberflächenmolekülen stark betont.

Die Abklingkurven eines doppelt dotierten Einkristalls Ph/A 7,2·10<sup>-7</sup>/T 1,8·10<sup>-7</sup> zeigen bei Anregung mit 254 nm (Abb. 15) in allen Spektralbereichen und bei jeder Temperatur eine wesentlich höhere Intensität der kurzen Komponente als bei Anregung mit 313 nm (Abb. 16). Im Abklingvorgang des indirekt angeregten Tetracen tritt in letzterem Falle die kurze Komponente nicht auf (Abb. 16 a<sub>3</sub>, b<sub>3</sub>, c<sub>3</sub>). Die wahre Excitonenlebensdauer wird daher durch diese Kurven am besten wiedergegeben. Die Anthracenfluoreszenz ist bei geringen Dotierungen nicht unabhängig vom langwelligen Ausläufer des Grundgitters zu registrieren, so daß hier stets die kurze Komponente auftritt (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>).

Die Möglichkeit einer Energieübertragung vom Anthracen zum Tetracen in Phenanthrenkristallen kann auf Grund der Abklingzeitmessungen nicht mit der gleichen Sicherheit wie im 2,3 DN ausgeschlossen werden, da bei Einstrahlung mit 365 nm sowohl Anthracen als auch Tetracen teilweise noch indirekt angeregt werden. In dem höchstdotierten Kristall ergibt sich bei dieser Anregung für Anthracen die Abklingdauer 7,5 nsec und für Tetracen 12 nsec. Dagegen erhält man bei ausschließlich indirekter Anregung aus dem Anstieg wie beim 2,3 DN Werte zwischen 6 und 7 nsec für Anthracen und 11 nsec für Tetracen.

### c) Bestimmung der Excitonenreichweite in Phenanthren

In Abb. 17 sind die Grundgitter-Abklingdauern der dotierten Phenanthren-Einkristalle bei Anregung mit 313 nm in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration aufgetragen. Sowohl die Meßpunkte der einfach mit Anthracen und Tetracen dotierten Kristalle als auch die Summe der Dotierungskonzentrationen der doppelt dotierten Einkristalle liegen recht genau auf der theoretischen Stern-Volmer-Kurve für die Halbwertskonzentration 1,8·10<sup>-5</sup> Mol/Mol. Daraus folgt die Zahl der Diffusionsschritte des Excitons  $k = 56\,000$ , die Hüpfzeit  $t_h = 1,0 \cdot 10^{-12}$



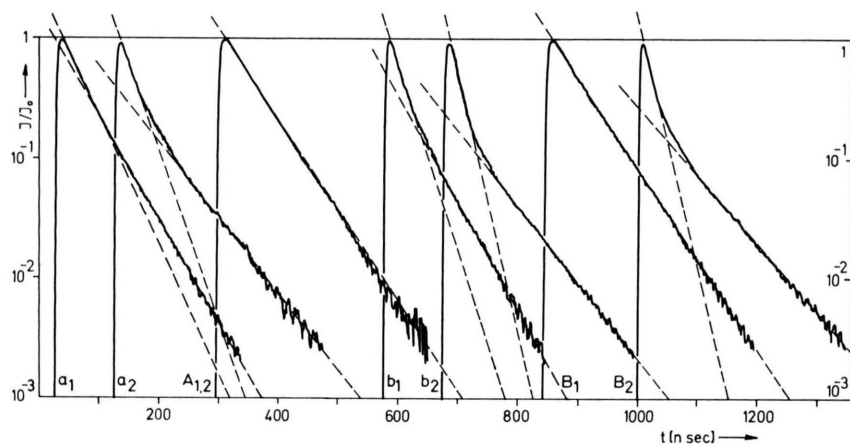


Abb. 14. Abklingkurven eines reinen Phenanthren-Einkristalls bei a) 300 °K, b) 100 °K – Anregung 254 nm, A) 300 °K, B) 100 °K – Anregung 313 nm, 1 = kurzwellige Phenanthrenfluoreszenz, 2 = langwellige Phenanthrenfluoreszenz.

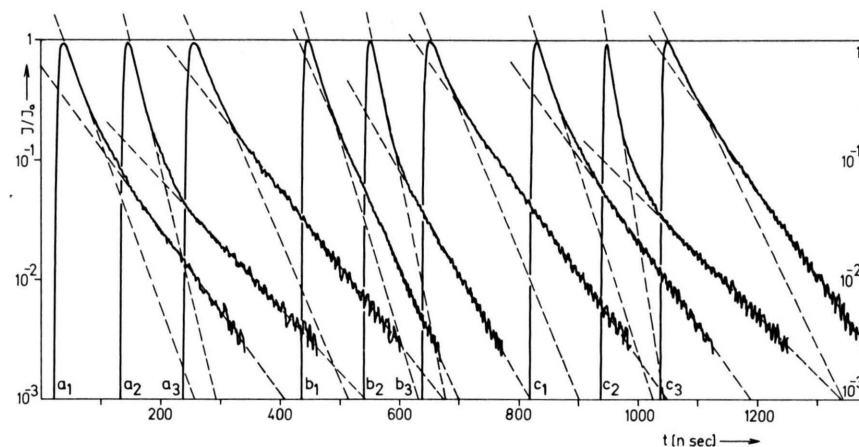


Abb. 15. Abklingkurven eines Einkristalls Ph/A  $7,2 \cdot 10^{-7}$ /T  $1,8 \cdot 10^{-7}$  bei a) 300 °K, b) 100 °K, c) wieder aufgeheizt auf 300 °K – 1 = kurzwelliges Grundgitter, 2 = langwelliges Grundgitter + Anthracen, 3 = Tetracen – Anregung 254 nm.

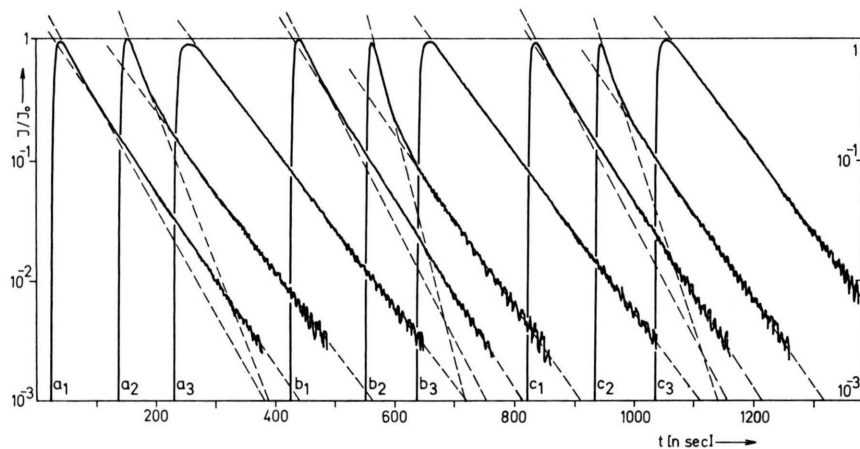


Abb. 16. Abklingkurven eines Einkristalls Ph/A  $7,2 \cdot 10^{-7}$ /T  $1,8 \cdot 10^{-7}$  bei a) 300 °K, b) 100 °K, c) wieder aufgeheizt auf 300 °K – 1 = kurzwelliges Grundgitter, 2 = langwelliges Grundgitter + Anthracen, 3 = Tetracen – Anregung 313 nm.

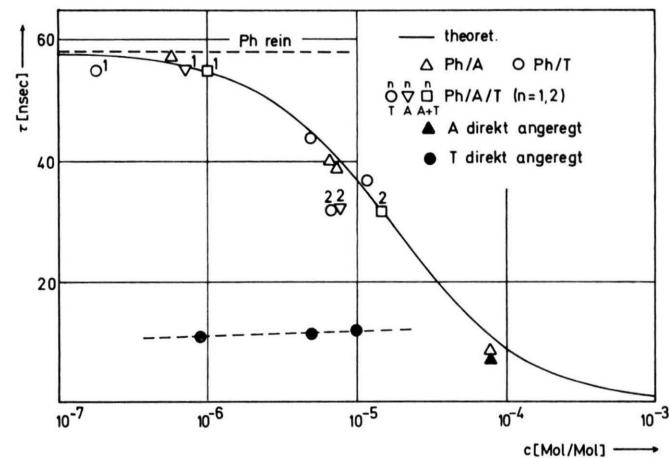


Abb. 17. Grundgitter-Abklingdauer ( $\Delta$ ,  $\nabla$ ,  $\circ$ ,  $\square$ ) und direkt angeregte Gastabklingdauer ( $\blacktriangle$ ,  $\bullet$ ) in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration für Phenanthren-Einkristalle bei 300 °K. Gleiche Ziffern bezeichnen die Dotierungskonzentrationen im gleichen Kristall.

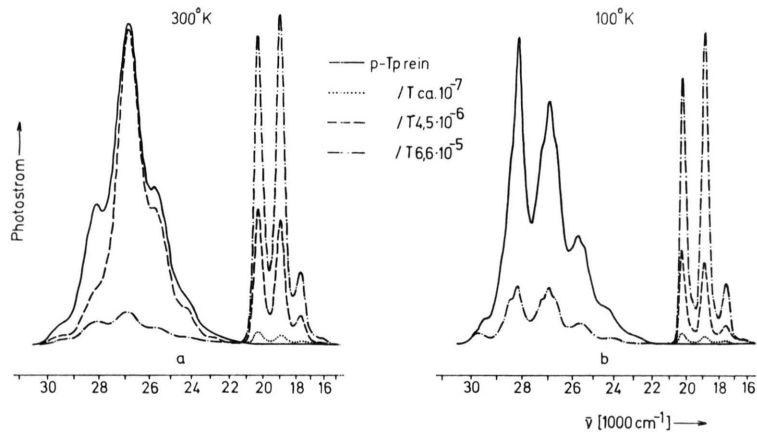


Abb. 18. Fluoreszenzspektren von Einkristallen des Systems p-Tp/T bei a) 300 °K, b) 100 °K — Anregung 313 nm.

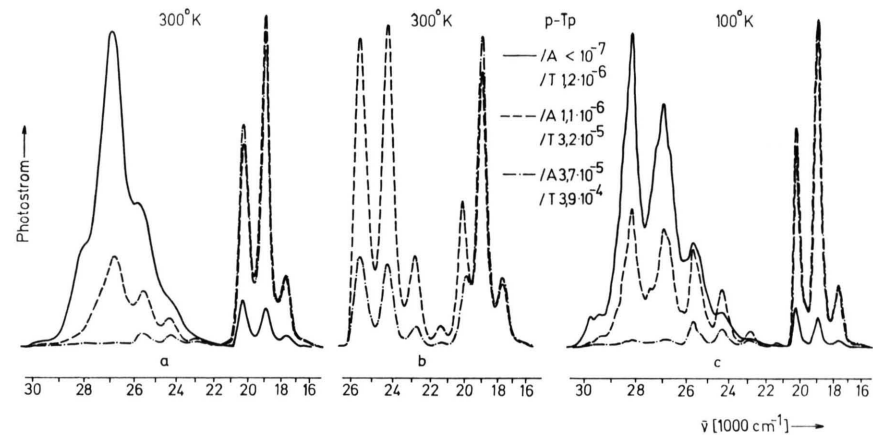


Abb. 19. Fluoreszenzspektren von Einkristallen des Systems p-Tp/A/T bei a) 300 °K, Anregung 313 nm, b) 300 °K, Anregung 365 nm, c) 100 °K, Anregung 313 nm.

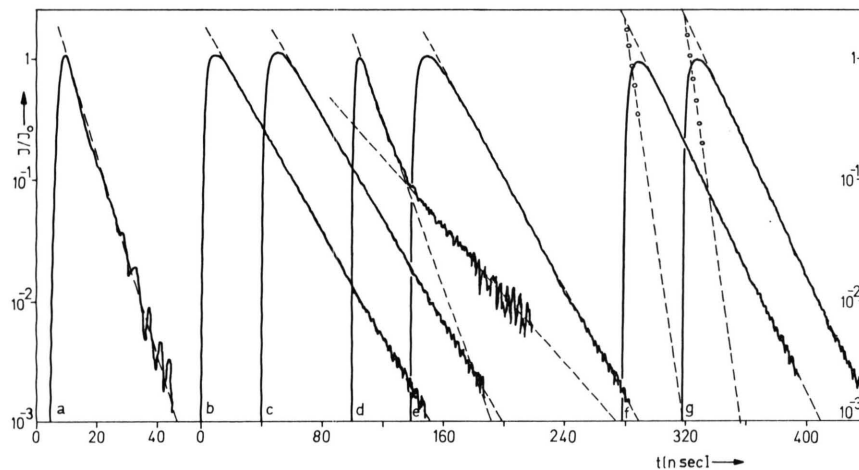


Abb. 20. Abklingkurven von dotierten p-Tp-Einkristallen a—e) p-Tp/T  $6,6 \cdot 10^{-5}$  bei 100 °K — a = kurzwelliges Grundgitter, b = ganzes Spektrum, c = d + e, d = langwelliges Grundgitter, e = Tetracen — f, g) Tetracenfluoreszenz von p-Tp/A  $3,7 \cdot 10^{-5}$ /T  $3,9 \cdot 10^{-4}$  — f = Anregung 365 nm, g = Anregung 440 nm.

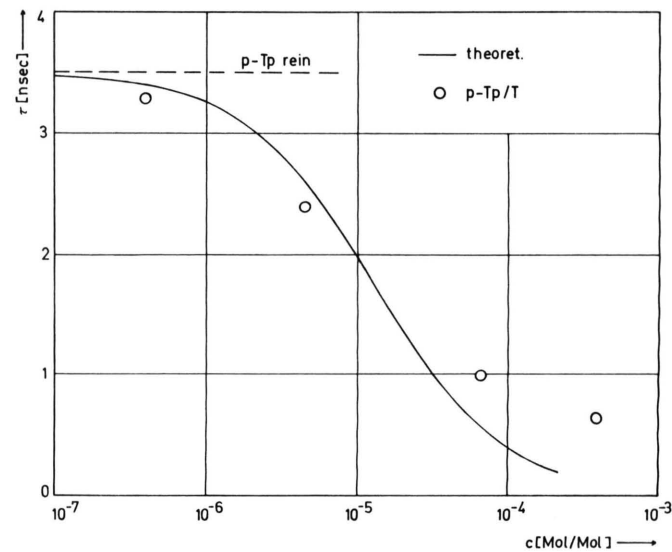


Abb. 21. Grundgitter-Abklingdauer in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration für p-Tp-Einkristalle bei 300 °K.

sec und die mittlere Diffusionsreichweite  $L = 240$  Molekülabstände.

### C) Die Kristallsysteme mit dem Grundgitter *p*-Terphenyl

#### a) Fluoreszenzspektren

Die Fluoreszenzspektren der tetracendotierten *p*-Terphenyl-Einkristalle (Abb. 18) zeigen ebenso wie die hier nicht wiedergegebenen Spektren des Systems *p*-Tp/T im wesentlichen das vom 2,3 DN und Phenanthren bekannte Verhalten. Bemerkenswert ist die starke Selbstabsorption des *p*-Terphenyl, die für die Strukturänderungen an der kurzwelligen Flanke verantwortlich ist, dagegen bei 100 °K bereits weitgehend aufgehoben erscheint.

In den doppelt dotierten Kristallen des Systems *p*-Tp/A/T (Abb. 19) ist durchweg etwa 10-mal mehr Tetracen als Anthracen enthalten, so daß sich eine evtl. vorhandene Energieübertragung hier deutlich bemerkbar machen müßte. Bei direkter Anregung der Dotierungskomponenten mit 365 nm (Abb. 19b) zeigt sich jedoch gegenüber der indirekten Anregungsart (19a) eine noch stärkere Abnahme der Tetracenfluoreszenz im Verhältnis zum Anthracen als dies bei den Kristallen von 2,3 DN und Phenanthren der Fall war. Trotz der hohen Dotierung von  $3,9 \cdot 10^{-4}$  Mol/Mol, die einem mittleren Abstand der Tetracenmoleküle von nur 14 Molekülabständen entspricht, ist auch hier kein Anzeichen einer Energieübertragung vom Anthracen zum Tetracen vorhanden.

#### b) Abklingzeitmessungen

Die hier nicht wiedergegebenen Abklingkurven eines reinen *p*-Tp-Einkristalls zeigten bei 300 °K und Anregung mit 254 bzw. 313 nm für den intensiven kurzwelligen Spektralbereich exponentielles Abklingen mit der Zeitkonstanten 3,5 nsec. Im langwelligen Ausläufer ergab sich eine Verlängerung bis zu 10 nsec, was eine Folge der starken Selbstabsorption sein kann. Bei 100 °K trat hier eine sehr lange Komponente von 50–70 nsec Abklingdauer auf, deren Ursache nicht geklärt ist.

Infolge von Energieübertragung tritt die lange Komponente in tetracendotierten Kristallen nicht auf. In diesem Spektralbereich wird dann bei 100

und 300 °K sowie indirekter und direkter Anregung nur die Abklingdauer des Tetracen gemessen, die wegen der Selbstabsorption mit wachsender Konzentration von 12 auf 16 nsec zunimmt. Die Abklingkurven zeigen bei Registrierung von Licht aus dem ganzen Spektrum (Abb. 20b) keinen Hinweis auf die darin enthaltene kurze Komponente des Grundgitters (20a, andere Zeitbasis!). Ebenso treten die für das langwellige Grundgitter gefundenen Komponenten (20d) nicht auf, wenn das Tetracen mitregistriert wird (20c), ein Zeichen dafür, daß bei diesem Meßverfahren kurze Komponenten geringer Intensität unterdrückt werden.

Die Tetracen-Abklingkurven des doppelt dotierten Kristalls *p*-Tp/A  $3,7 \cdot 10^{-5}$ /T  $3,9 \cdot 10^{-4}$  (Spektrum Abb. 19) zeigen trotz des hohen Tetracengehalts bei Anregung mit 365 nm und 440 nm (Abb. 20f, g) im Anstieg nur die Zeitkonstante der Apparatur. Die Anthracenabklingdauer, die auch im *p*-Terphenyl bei direkter und indirekter Anregung 6–7 nsec beträgt, tritt nicht in Kurve f als Anstieg auf.

#### c) Bestimmung der Excitonenreichweite in *p*-Terphenyl

Da die Grundgitter-Abklingdauer in dotierten *p*-Terphenyl-Kristallen auf Werte unter 3 nsec reduziert ist, mußten zur Überprüfung der Stern-Volmer-Relation Messungen mit dem Phasenfluorometer<sup>16</sup> durchgeführt werden. Auch damit ergibt sich für Abklingdauern unter 1 nsec bei geringer Intensität ein relativ großer Ablesefehler. Die Meßpunkte können daher im unteren Teil nicht mehr zuverlässig die theoretische Kurve mit der Halbwertskonzentration  $1,3 \cdot 10^{-5}$  Mol/Mol (Abb. 21) erfüllen. Der zugehörige Wert für die Zahl der Diffusionsschritte des Excitons ist  $k = 77\,000$ , für die Hüpfzeit  $t_h = 4,5 \cdot 10^{-14}$  sec und für die mittlere Diffusionsreichweite  $L = 280$  Molekülabstände.

## VI. Zusammenfassende Diskussion

Die Lumineszenzuntersuchungen an drei doppelt dotierten Kristallsystemen mit den Grundgittern 2,3 DN, Phenanthren und *p*-Terphenyl haben übereinstimmend ergeben, daß bis zu Dotierungskonzentrationen von etwa  $4 \cdot 10^{-4}$  Mol/Mol keine Energieübertragung von dem ersten Gast (Anthracen) an den zweiten Gast (Tetracen) festgestellt werden kann.

<sup>16</sup> A. SCHMILLEN, Z. Phys. **135**, 294 [1953].

Daher kann im Gegensatz zu den Ergebnissen von POWELL und KEPLER<sup>12</sup> eine Energieübertragung vom Anthracen zum Tetracen durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit einer Reichweite von mehr als 14 mittleren Molekülabständen, d. h. etwa 80 Å, mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse zeigen vielmehr, daß unter  $10^{-3}$  Mol/Mol allein der Excitonenprozeß wirksam ist. Die Diffusionslänge der Excitonen ist weitgehend unabhängig von der Art der Dotierung und wird bei doppelter Dotierung durch die Summe der Gastkonzentrationen bestimmt. Die Einfangquerschnitte verschiedener Gastmoleküle sind daher nahezu als gleich anzusehen. Eine Zusammenfassung der ermittelten Daten (Abklingdauer  $\tau_0$ , Zahl der Hüpf-schritte  $k$ , Hüpfzeit  $t_h$  und Diffusionslänge  $L$ ) gibt Tab. 1.

| Grundgitter | $\tau_0$ [nsec] | $K$    | $t_h$ [sec]          | $L$ [Molekülabst.] |
|-------------|-----------------|--------|----------------------|--------------------|
| 2,3 DN      | 85              | 83 000 | $1,0 \cdot 10^{-12}$ | 290                |
| Phenanthren | 58              | 56 000 | $1,0 \cdot 10^{-12}$ | 240                |
| p-Terphenyl | 3,5             | 77 000 | $4,5 \cdot 10^{-14}$ | 280                |

Tab. 1.

Es ist bemerkenswert, daß sich die Excitonenreichweiten in den drei verschiedenen Grundgittern kaum unterscheiden, obwohl die Lebensdauern um einen Faktor 20 variieren. Das ist darauf zurückzuführen,

daß bei annähernd gleicher Quantenausbeute mit kleinem  $\tau_0$  eine große Oszillatorenstärke, d. h. stärkere Kopplung verbunden ist. Die stärkere Kopplung bewirkt eine bessere Energieübertragung, so daß die kürzere Lebensdauer des Excitons kompensiert wird.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei derartigen Untersuchungen die Einflüsse der Oberfläche sehr zu beachten sind. Die insbesondere bei tiefen Temperaturen durch Oberflächen-Fehlstellen verursachten kurzen Abklingkomponenten entsprechen nicht der wahren Excitonenlebensdauer im ungestörten Kristallinneren. Die von KRAMER<sup>8</sup> betonte Überlegenheit der Spannungsimpuls-Stroboskopie gegenüber phasenfluorometrischen Messungen hat sich hier bei der Erkennung und Eliminierung der kurzen Komponenten, die spektroskopisch nicht vollständig abzutrennen sind, erneut bestätigt.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Universität Gießen ausgeführt. Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. W. HANLE und Herrn Prof. Dr. A. SCHMILLEN, danke ich für ihr förderndes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Herrn Dipl.-Phys. K. D. HEIDERSDORF bin ich für seine Unterstützung bei der Messung der Abklingdauern und Frau B. FALTER für ihre Hilfe bei der Reinigung der Substanzen zu Dank verpflichtet.