

Verzögerte Fluoreszenz und Phosphoreszenz in reinen Naphthalin-Kristallen

K. W. BENZ, H. PORT und H. C. WOLF

III. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 26 a, 787—793 [1971]; eingegangen am 9. Februar 1971)

Herrn Professor Dr. Nikolaus Riehl zum 70. Geburtstag gewidmet

In extremely purified naphthalene crystals triplet exciton lifetimes up to 500 msec at room temperature were measured. The triplet annihilation coefficient is measured from an analysis of the light intensity dependence of delayed fluorescence as $\gamma = 3.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ at 300 °K and at 135 °K. The quantum yields in the weak excitation limit at room temperature are $\eta_{\text{DF}} = (3 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$ for delayed fluorescence and $\eta_{\text{P}} = (1.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ for prompt phosphorescence, both after triplet excitation. The phosphorescence spectra of naphthalene and perdeuterionaphthalene crystals are analyzed between 300 and 50 °K. The line width decreases from 270 cm^{-1} at 300 °K down to 42 cm^{-1} at 60 °K.

1. Einleitung

Mit Hilfe der verzögerten Fluoreszenz¹ und Phosphoreszenz in aromatischen Molekülkristallen, wie Naphthalin und Anthracen erhält man Informationen über die Eigenschaften von Triplett-Excitonen. Die verzögerte Fluoreszenz entsteht durch Annihilation aus zwei angeregten Triplettzuständen mit anschließender Emission aus dem ersten angeregten elektronischen Singulettzustand. Die verzögerte Fluoreszenz hat bei Raumtemperatur die gleiche spektrale Verteilung wie die prompte Fluoreszenz (Wirt-Wirt-Annihilation), ihre Lebensdauer ist jedoch um den Faktor 10^6 größer. Bei tiefen Temperaturen unterscheidet sich auch die spektrale Verteilung der verzögerten Fluoreszenz von der der prompten, wenn Wirt-Fallen-Annihilation vorherrscht².

Über Eigenschaften von Triplett-Excitonen in Naphthalinkristallen existieren nur wenige Messungen²⁻⁶. PRIESTLEY und HAUG⁴ bestimmen eine Triplettlebensdauer $\tau_{\text{T}} = 130 \text{ msec}$ sowohl aus der Abklingkurve der verzögerten Fluoreszenz als auch aus dem Abklingverhalten der schwachen Phospho-

reszenz. Unsere eigenen Messungen ergeben in Naphthalin Zeiten bis zu $\tau_{\text{T}} = 500 \text{ msec}$.

Naphthalin sollte zum Studium der Eigenschaften von Triplett-Excitonen noch besser geeignet sein als Anthracen. Es läßt sich mit den Methoden der chemischen Reinigung und einem anschließenden Zonenreinigungprozeß besser reinigen als Anthracen. Viele bekannte, spektroskopisch meßbare Verunreinigungen^{7,8} kann man somit bis $c < 0,1 \text{ ppm}$ entfernen.

Der Triplett- T_1 -Zustand des Naphthalins ($\tilde{\nu}_{00} = 21208 \text{ cm}^{-1}$)⁵ liegt höher als der von Anthracen ($\tilde{\nu}_{00} = 14750 \text{ cm}^{-1}$)⁹. Die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Prozesse sollte deshalb in Naphthalin geringer sein¹⁰. Die gemessene Triplettlebensdauer in Naphthalinkristallen ist tatsächlich größer als in Anthracenkristallen.

In der folgenden Arbeit wird über Messungen der verzögerten Fluoreszenz und Phosphoreszenz berichtet. Dabei wird die Größe des Triplett-Triplett-Annihilationskoeffizienten γ für Naphthalin bestimmt. Für beide Emissionen wird die Quantenausbeute bei Raumtemperatur ermittelt. Zuletzt werden die Phosphoreszenzspektren von normalem und deuteriertem Naphthalin diskutiert.

Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Phys. H. PORT, III. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Azenbergstraße 12.

¹ P. AVAKIAN u. R. E. MERRIFIELD, Mol. Cryst. 5, 37 [1968].

² K. W. BENZ, W. HÄCKER u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. 25 a, 5, 657 [1970].

³ G. V. MOORE u. J. H. MUNRO, Nature London 208, 722 [1965].

⁴ E. B. PRIESTLEY u. A. HAUG, J. Chem. Phys. 49, 2, 622 [1968].

⁵ D. M. HANSON u. G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. 43, 4174 [1965].

⁶ D. HAARER u. H. C. WOLF, Mol. Crystals 10, 337 [1970].

⁷ A. PRÖPSTL u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. 18 a, 6, 724 [1963].

⁸ H. PORT u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. 23 a, 315 [1968].

⁹ S. SINGH et al., J. Chem. Phys. 42, 1, 330 [1965].

¹⁰ G. W. ROBINSON u. R. P. FROSCHE, J. Chem. Phys. 37, 9, 1962 [1962].



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.

2. Experimentelles

a) Kristalle

Die in der Arbeit verwendeten Kristalle wurden aus vorgereinigtem Naphthalin hergestellt. Ausgangsmaterial war Naphthalin von der Firma Merck, Darmstadt (Art. Nr. 6200). Dieses Material wurde zuerst vertikal zonengereinigt, dann mit Kalium bei 100 °C umgesetzt, zweimal sublimiert und anschließend nochmals einem vertikalen bzw. waagrechten Zonenreinigungsprozeß unterworfen. Die Kristalle wurden nach Bridgman aus der Schmelze gezogen. Im Anhang (Kap. 8) wird auf Probleme der Zonenreinigung und Kristallzucht näher eingegangen.

b) Meßapparaturen

Die verzögerte Fluoreszenz wurde angeregt mit einer XBO 900 W-Lampe und folgenden Filtern: 10 cm Wasser, Schott GG 420, 2 cm CuSO₄ (konzentriert). Zur Bestimmung des Triplett-Triplett-Annihilationskoeffizienten erfolgte die Anregung mit einem He-Cd-Laser (Spectra Physics, $\lambda = 4416 \text{ \AA}$, 80 mW). Das Streulicht wurde mit einem Filter Corning 7-37 entfernt. Gemessen wurde mit einem Photomultiplier EMI 6256 S.

Zur Messung von Abklingzeiten wurde in den Anregungsstrahlengang ein Rotor mit variabler Drehzahl gestellt.

Zur Messung der Phosphoreszenz bestand die Apparatur aus Laser-Lichtquelle (Argon-Ionen-Laser 52 A von CRL), Kryostat, 0,5 m Bausch und Lomb-Monochromator ($f/4,4$) mit 6256 S-Photomultiplier, Lock-in-Verstärker und Schreiber. Rotierende Sektorscheiben (125 Hz) im Anregungs- und Beobachtungsstrahlengang lassen die langlebige Phosphoreszenz streulichtfrei beobachten.

Der Argon-Ionen-Laser lieferte bei 457,9 nm maximal 150 mW ($3,5 \cdot 10^{17}$ Photonen/sec). Die Absorptionskonstante von Naphthalin für diese Wellenlänge bei Raumtemperatur ist kleiner als für die He-Cd-Laser-Linie: $\alpha_{457,9 \text{ nm}} \approx 0,3 \alpha_{441,6 \text{ nm}}$. Die Anregung erfolgte von vorn unter einem Winkel von 60° gegenüber der Beobachtungsrichtung.

3. Kinetik

In Abb. 1 ist das Termschema für die Triplett-anregung der verzögerten Fluoreszenz und Phosphoreszenz dargestellt. Ohne die Anwesenheit von Fallenmolekülen lauten die Bilanzgleichungen für die Triplett-Excitonen:

$$dn_T/dt = \alpha I_E - \beta n_T - \gamma n_T^2, \quad (1)$$

$$dn_S/dt = \frac{1}{2} \gamma' n_T^2 - k_S n_S; \quad (2)$$

n_T , n_S = Anzahl der Triplett- und Singulett-Excitonen pro cm³, I_E = eingestrahlte Lichtintensität in Photonen pro cm² sec, $1/\beta = \tau_T$ gemessene Lebensdauer

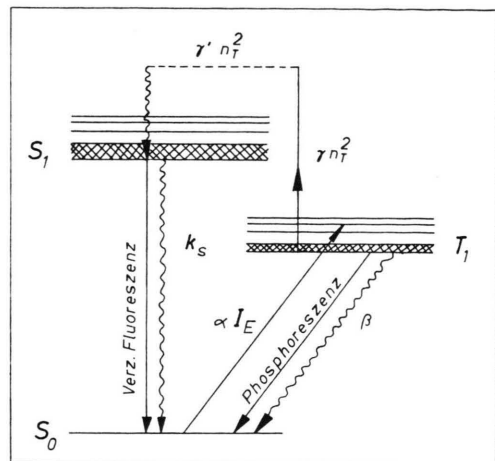


Abb. 1. Kinetisches Schema.

der Triplett-Excitonen in sec, γ = gesamte bimolekulare Annihilationsrate in cm³ pro sec, $\gamma' = f \gamma$ Annihilationsrate der Triplets, die einen Beitrag zur verzögerten Fluoreszenz liefern, k_S = reziproker Wert der gemessenen Singulett-Lebensdauer.

Bei stationärer Einstrahlung gilt $dn_T/dt = 0$.

Die stationäre Triplett-Konzentration ergibt sich aus (1):

$$n_T = \frac{\alpha I_E}{\sqrt{\gamma \alpha I_E + \frac{1}{4} \beta^2 + \frac{1}{2} \beta}}. \quad (3)$$

Für die Grenzfälle schwacher Anregung ($\beta n_T \gg \gamma n_T^2$) und starker Anregung ($\beta n_T \ll \gamma n_T^2$) treten an Stelle von (3):

$$n_T^{(\beta)} = \frac{\alpha I_E}{\beta}, \quad (4)$$

$$n_T^{(\gamma)} = \sqrt{\frac{\alpha}{\gamma}} \sqrt{I_E}. \quad (5)$$

Für die Intensitäten von Phosphoreszenz und verzögerter Fluoreszenz gilt

$$I_P = A' k_T^* n_T, \quad (6)$$

$$I_{DF} = A k_S^* n_S. \quad (7a)$$

Hierbei ist A und A' eine Apparate-Konstante, die die Geometrie des Strahlenganges und die Multiplierempfindlichkeit enthält. k_T^* und k_S^* sind die Reziprokwerte der strahlenden Triplett- und Singulett-Lebensdauer.

Wegen $k_S \gg \beta$ ist immer $dn_S/dt = 0$ und aus (2) und (7a) erhält man:

$$I_{DF} = \frac{1}{2} A \gamma' \eta_S n_T^2 \quad (7)$$

($\eta_S = k_S^*/k_S$ ist die Singulett-Quantenausbeute). Die stationären Intensitäten von Phosphoreszenz

und verzögerter Fluoreszenz sind damit nach (4) –

$$(7): \quad I_P^{(B)} = A' k_T^* \alpha \tau_T I_E, \quad (8a)$$

$$I_P^{(V)} = A' k_T^* \sqrt{\alpha/\gamma} \sqrt{I_E}, \quad (8b)$$

$$I_{DF}^{(B)} = \frac{1}{2} A \gamma' \eta_s \alpha^2 \tau_T^2 I_E^2 \quad (9a)$$

$$I_{DF}^{(V)} = \frac{1}{2} A (\gamma'/\gamma) \eta_s \alpha I_E. \quad (9b)$$

Gleichungen (8a) bis (9b) werden durch das Experiment bestätigt. Nach Abb. 2 ist bei Kristallen mit langer Lebensdauer und bei starker Anregung $I_{DF} \sim I_E$ und $I_P \sim \sqrt{I_E}$. Bei schwacher Anregung ist $I_{DF} \sim I_E^2$ und $I_P \sim I_E$. Die für $I_E = \text{const}$ bei schwacher Anregung geltende Beziehung $I_{DF}^{(B)} \sim \tau_{DF}^2$ ist ebenfalls erfüllt².

4. Verzögerte Fluoreszenz, Messung des Triplett-Triplett-Annihilationskoeffizienten

Aus den Messungen der Intensitätsabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz lassen sich nach Gleichung (9a) und (9b) Zahlenwerte für den Absorptionskoeffizienten und den Triplett-Triplett-Annihilationskoeffizienten angeben. Zusätzlich sind hier jedoch Kenntnisse folgender Größen wichtig:

Die Größe $f = \gamma'/\gamma$ muß aus weiteren unabhängigen Messungen gewonnen werden. Sie gibt an, wie viele der Excitonen, die als Resultat des Zusammenstoßes einen Paarzustand bilden, tatsächlich zur verzögerten Singulett-Emission führen. Aus Messungen der Magnetfeldabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz an Anthracenkristallen bestimmen GROFF et al.¹¹ f zu 0,4. Den gleichen Wert erhielten HELFRICH und SCHNEIDER aus Photostrommessungen an Anthracen¹². Für Naphthalin existieren bisher keine solchen Messungen. Als obere Grenze wird für die folgende Rechnung $f = 0,4$ angenommen.

Zur Bestimmung des Faktors A in Gl. (4) ist die Eichung des Multipliers in absoluten Quanten (Photonen/sec) erforderlich. Außerdem muß man das Anregungsvolumen V kennen.

Die Eichung des Multiplierstromes in Photon/sec Lichtstrom im Spektralbereich der verzögerten Fluoreszenz erfolgte mit einem Energiemeßgerät der Firma „Controldata“ (Typ TRG 100). Die Empfindlichkeit dieses mit Thermoelementen arbeitenden Gerätes ist $240 \mu\text{V/m joule}$. Das Anregungsvolumen war im vorliegenden Fall $V = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$.

Zunächst wurde mit Hilfe des Lasers die verzögerte Fluoreszenz bei zwei Kristallen mit verschiedener Triplettlebensdauer in Abhängigkeit von der Anregungsintensität gemessen (Abb. 2).

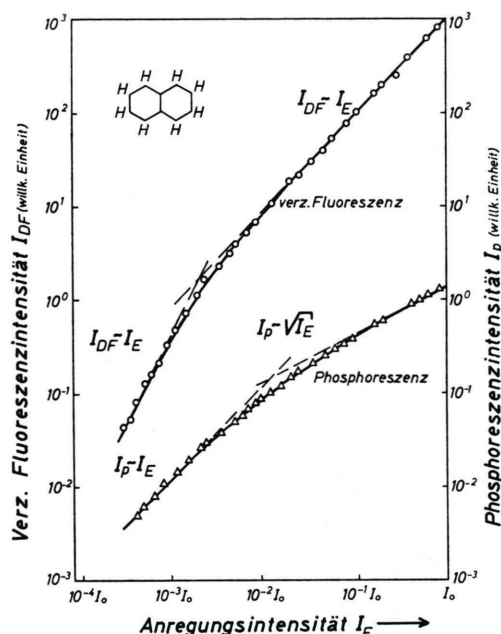


Abb. 2. Intensitäten der verzögerten Fluoreszenz I_{DF} und der Phosphoreszenz I_P in Abhängigkeit von der Anregungsintensität I_E (I_{DF} und I_P nicht vergleichbar). (Im 1. Teil der Kurve für die verzögerte Fluoreszenz muß es heißen $(I_{DF} - I_E^2)$!)

Der Schnittpunkt der Geraden $I_{DF} \sim I_E$ und $I_{DF} \sim I_E^2$ an der Stelle I_{E0} ist durch die Gln. (9a) und (9b) gegeben.

$$\alpha \gamma = 1/4 \tau_{DF}^2 I_{E0}. \quad (11)$$

Aus dem Intensitätsverlauf der verzögerten Fluoreszenz läßt sich also nur das Produkt $(\alpha \gamma)$ bestimmen.

Aus Gl. (9b) erhält man einen Wert für $f \alpha$:

$$I_{DF}^{(V)}/A = Q_{DF} = \frac{1}{2} \eta_s f \alpha I_{E0}; \quad f = \gamma'/\gamma \quad (9c)$$

$$f \alpha = 2 Q_{DF}^{(V)}/\eta_s I_{E0}.$$

Mit $I_{E0} = 6,9 \cdot 10^{18}$ Photonen/sec cm^2 wurde nun $f \alpha$ und $f \gamma^{-1}$ nach den Gln. (6c) und (8) an zwei Kristallen mit unterschiedlicher Triplettlebensdauer ($\tau_{DF} = 135 \text{ msec}$, $\tau_{DF}' = 60 \text{ msec}$) bestimmt.

Als Mittelwerte erhält man:

$$f \alpha = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \pm 20\%, \quad \lambda = 4416 \text{ Å},$$

$$\gamma \alpha = 1,3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \pm 30\%,$$

$$\gamma f^{-1} = 8,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \pm 50\%.$$

¹¹ R. P. GROFF et al., Chem. Phys. Lett. **5**, 3, 168 [1970].

¹² W. HELFRICH u. G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. **44**, 2902 [1966].

Mit $f \sim 0,4$ ergibt sich:

$$\alpha_i = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1},$$

$$\gamma = 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}.$$

Der so erhaltene γ -Wert stimmt mit dem von SWENBERG¹³ berechneten gut überein.

Zwischen 135 °K und 300 °K bleibt γ innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 20\%$) konstant.

5. Quantenausbeute der verzögerten Fluoreszenz

Bei der Bestimmung des Annihilationskoeffizienten (Kap. 4) werden die Absolutwerte der Zahl der absorbierten Quanten Q_{abs} und des gesamten Quantenstromes der verzögerten Fluoreszenz Q_{DF} benötigt. So liefern diese Messungen gleichzeitig die Quantenausbeute der verzögerten Fluoreszenz:

$$\eta_{\text{DF}} = 2 Q_{\text{DF}} / Q_{\text{abs}}. \quad (13)$$

Der Faktor zwei berücksichtigt die Annihilation zweier angeregter Triplets vor der Emission eines Quants verzögerter Fluoreszenz. η_{DF} ist abhängig von der eingestrahnten Intensität und anhand von Abb. 3 punktweise berechenbar. Für die Grenzbereiche schwacher und starker Anregung, für 0,046% und 100% I_E , erhält man bei Kristall 1 mit $\tau_{\text{DF}} = 135 \text{ ms}$ (300 °K):

$$\eta_{\text{DF}}^{(\text{B})} = (3 \pm 0,6) \cdot 10^{-3},$$

$$\eta_{\text{DF}}^{(\gamma)} = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}.$$

Wie nach Gln. (9 a) und (9 b) zu erwarten, ist die Quantenausbeute nur für schwache Anregung abhängig von der Lebensdauer.

6. Phosphoreszenzspektren von N-h₈ und N-d₈

Die Phosphoreszenzspektren von reinen undeuterten (N-h₈) und perdeuterten (N-d₈) Naphthalinkristallen bestehen bei Raumtemperatur aus breiten, wenig strukturierten Linien, Abb. 3 und 4. Die Linienbreite ist in beiden Fällen $270 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Die bekannten, für N-h₈ und N-d₈ deutlich verschiedenen totalsymmetrischen Molekülschwingungen bestimmen die Gestalt der Spektren. Die Lage des ersten Linienmaximums ist für N-h₈ $21135 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, für N-d₈ $21235 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

Mit sinkender Temperatur werden die Phosphoreszenzlinien schmaler. Bei 60 °K beträgt die Linienbreite 42 cm^{-1} .

In Abb. 3 und 4 wird jeweils dem Raumtemperaturspektrum das Phosphoreszenzspektrum bei 150 °K gegenübergestellt. Die Auswertung der Lage des o-o-Überganges bei 150 °K ergibt in Übereinstimmung mit Literaturangaben^{5, 8, 14}

$$\text{N-h}_8: 21\,206 \pm 4 \text{ cm}^{-1},$$

$$\text{N-d}_8: 21\,306 \pm 4 \text{ cm}^{-1}.$$

Bei etwa 150 °K liegt das Maximum der Gesamtintensität. Die integrale Intensität nimmt zwischen

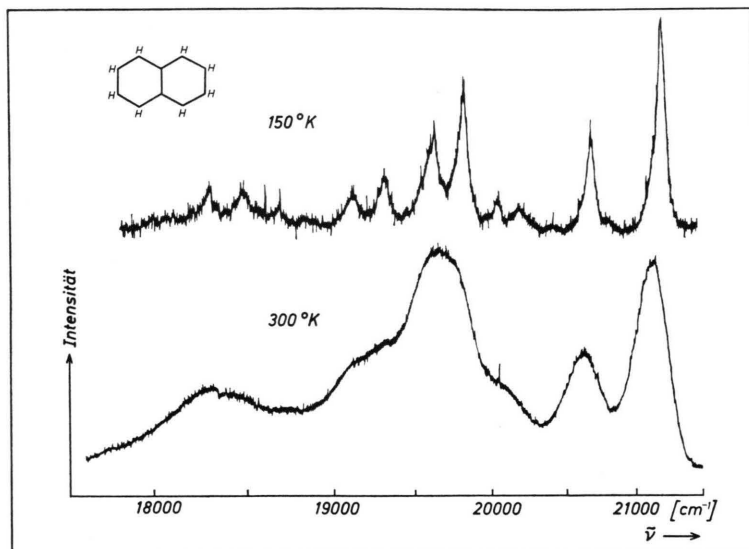
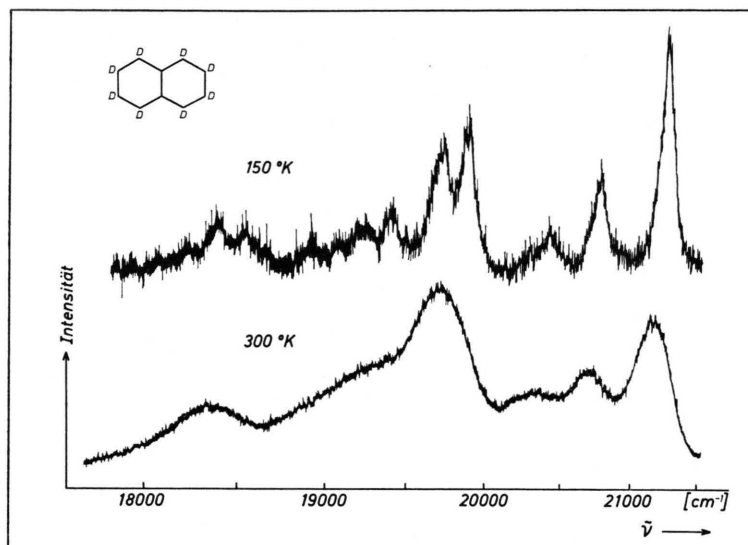


Abb. 3. N-h₈: Phosphoreszenzspektren bei 150 °K und 300 °K.

¹³ C. E. SWENBERG, J. Chem. Phys. **51**, 5, 1753 [1969].

¹⁴ D. M. HANSON, J. Chem. Phys. **51**, 5063 [1969].

Abb. 4. N-d₈: Phosphoreszenzspektren bei 150 °K und 300 °K.

150 und 300 °K nur wenig ab, fällt dagegen unterhalb 150 °K rasch ab. Die Phosphoreszenz verschwindet schließlich zwischen 50 und 60 °K im langwelligen Ausläufer der verzögerten Fluoreszenz.

Die Phosphoreszenzlinien sind stark asymmetrisch. Die Linienform läßt sich nicht durch einfache Gauß- oder Lorentzfunktion beschreiben. Die Gesamtlinienbreite als Funktion der Temperatur ist in Abb. 5 dargestellt. Für $T > 100$ °K ergibt sich ein

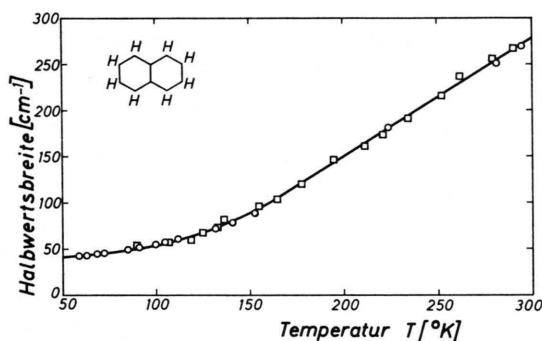


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenz-Linienbreite in reinem Naphthalin (0–0-Übergang).

linearer Zusammenhang. Die Asymmetrie der Linien und die starke Linienverbreiterung bewirken, daß sich die Mitte des Intensitätsmaximums und damit die beobachtete Linienlage mit steigender Temperatur zu größeren Wellenlängen verschiebt.

7. Quantenausbeute der N-h₈-Phosphoreszenz

Bei Kenntnis der Quantenausbeute der verzögerten Fluoreszenz [Kap. 5] können die Schwierigkeiten einer Absolutmessung des gesamten Phosphoreszenz-Quantenstromes umgangen werden. Unter identischen Bedingungen wurden die relativen Quantenströme der Spektren der verzögerten Fluoreszenz und der Phosphoreszenz gemessen:

$$\eta_P = \eta_{DF} (Q_P / 2 Q_{DF}) \quad (14)$$

η_P ist ebenfalls von der Anregungsintensität abhängig.

Für Kristall 1 ($\tau_{DF} = 135$ ms; 300 °K) wurde für die Grenzbereiche schwacher und starker Anregung, für 0,046% I_E und 100% I_E , gemessen:

$$\eta_P^{(B)} = (1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3},$$

$$\eta_P^{(Y)} = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}.$$

Beim Übergang zu schwacher Anregung wird auch η_P abhängig von der Triplett-Lebensdauer (Gleichung 8 a).

8. Anhang. Reinigung des Naphthalins

Vertikales Zonenreinigen

Der Zonenreinigungsapparat bestand aus 24 übereinander angeordneten Heizspulen. Die dazwischengeschalteten Kühlzonen waren aus Massivkupfer gefertigt und auf zwei Seiten in thermischem Kontakt

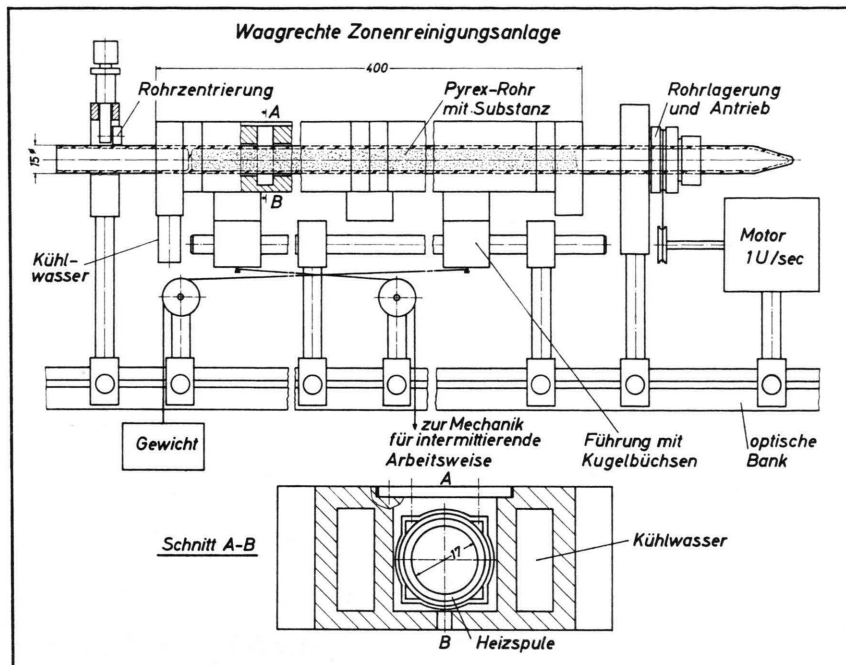


Abb. 6. Waagrechte Zonenreinigungsanlage (Erklärungen im Text).

mit je einem wassergekühlten Kupferrohr ($T = 20^\circ\text{C}$). Die Arbeitsweise war intermittierend, die Ziehgeschwindigkeit betrug 12 mm/h.

Horizontales Zonenreinigen

Die prinzipielle Arbeitsweise des horizontalen Verfahrens für organische Verbindungen wurde von PFANN¹⁶ angegeben. In unserem Falle wurden zur Konstruktion die vorher beschriebenen Gesichtspunkte der vertikalen Anlage benutzt (Abb. 6). Hauptbestandteil ist ein Stück aus Aluminiumguß, das Aussparungen für das Kühlwasser besitzt. Die Kammern für das Einhängen der Heizspulen und die Bohrung für die Glasrohrführung sind nachträglich genau gefräst bzw. gebohrt worden. Das gesamte Gußstück läuft auf 2 Führungsstäben mit Kugelhülsen. Der Abstand der Heizspulen voneinander beträgt 28 mm, die Zonenhöhe $l = 6 - 8$ mm und die Barrenlänge $L = 400$ mm. Der Innendurchmesser der Rohrführung beträgt 17 mm, der Außendurchmesser der Glasröhre 15 mm. Ein größerer Rohrdurchmesser konnte nicht gewählt werden, da während des Betriebs die Pyrexrohre nicht geradlinig bleiben und somit die Kühlwand berühren und abgebremst werden. Das Glasrohr war links und rechts

drehbar gelagert. Damit die Phasengrenzen parallel bleiben, mußte das Glasrohr gedreht werden. Die Drehgeschwindigkeit betrug ca. 60 U/min. Die Arbeitsweise war wie beim vertikalen Verfahren intermittierend. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 7 mm/h. Das horizontale Verfahren hat gegenüber dem vertikalen folgende Vorteile:

- Über dem Barrenanfang befindet sich kein Hohlraum.
- Formt man den Barrenanfang zu einer Spitze, so ist bei langsamer Ziehgeschwindigkeit nach dem Reinigungsprozeß ein Kristallziehen möglich.
- Entstehende Blasen, die sich beim vertikalen Verfahren an der oberen Phasengrenze fest/flüssig befinden und eventuell den Reinigungsprozeß stören, sind beim horizontalen Verfahren an der Glaswand und werden an ein Ende des Barrens transportiert.

Durch den langsamen Ziehprozeß beim Zonenreinigen (12 mm/h) erhält man bei Naphthalin im Zonenrohr bereits monokristalline Bereiche (Bereiche, deren einkristalline Teile größer sind als die Diffusionslänge der Excitonen in Naphthalin). Somit ist eine Messung der Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz direkt am Zonenreinigungsrohr sinn-

¹⁵ G. CASTRO u. G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. **50**, 1159 [1969].

¹⁶ W. G. PFANN et al., Rev. Sci. Instr. **37**, 5, 649 [1964].

voll¹⁷. Die besten Ergebnisse liefert das waagrechte Zonenreinigungsverfahren. Nach sehr viel weniger Zonenschritten erhält man die gleiche Endreinheit wie beim vertikalen Verfahren. Direkt im Zonenrohr wurde eine Abklingzeit der verzögerten Fluoreszenz von $\tau_{DF} = 210$ msec bestimmt.

Dies entspricht einer Lebensdauer der Triplett-excitonen $\tau_T = 420$ msec. Manche gut einkristalline Bereiche im vorderen Teil des Rohres zeigten $\tau_{DF} = 250$ msec ($\tau_T = 500$ msec). Die hier gemessene Lebensdauer ist die längste, die bisher für Naphthalin gemessen wurde. Am Ende des Barrens ist die Reinheit geringer und demnach die Lebensdauer der Triplett-Excitonen verkürzt. Die Verkürzung der Lebensdauer am Anfang beim vertikalen Verfahren mit großem Hohlraum ist eine Folge der ständigen Beimischungen von Verunreinigungen zur obersten Schmelzzone. Dies wird beim vertikalen Verfahren mit sehr kleinem Hohlraum oder beim waagrechten Verfahren vermieden. Die horizontalen Bereiche mit langer Lebensdauer wurden mit den Methoden der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektroskopie bei 4,2 °K untersucht. Der dabei festgestellte totale Verunreinigungsgehalt (β -Methyl-Naphthalin, Thionaphthen, Anthracen usw.) ist kleiner als 1 ppm. Die Natur der Verunreinigungen, die die Lebensdauer verkürzen, konnte nicht festgestellt werden.

Kristallzucht

Die Kristalle wurden nach Bridgman aus der Schmelze gezogen. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 1,2 mm/h, die Abkühlrate 2 °C/h. Das Kristallmaterial wurde unter Hochvakuum aus den Zonenreinigungsrohren in die Kristallbomben übersublimiert. Die gemessenen Lebensdauern τ_{DF} der verzögerten Fluoreszenz der so hergestellten Kristalle waren stets kleiner als die direkt am Zonenreinigungsrohr gemessenen Abklingzeiten. Dies rührt möglicherweise daher, daß beim Übersublimieren noch Reste von Sauerstoff vorhanden waren. Der Sauerstoff oder Reaktionsprodukte von Sauerstoff mit Naphthalin werden dann beim Kristallziehprozeß in den Festkörper mit eingebaut und verkürzen die Lebensdauer. In Lösungen ist die Löschung der Phosphoreszenz durch Sauerstoff eine bekannte Tatsache^{18,19}. Die Kristalle mit den längsten Lebensdauern wurden deshalb direkt aus dem waagrechten Zonenreinigungsrohr entnommen. Die Kristalle wurden mit einer Fadensäge bearbeitet. Spalten der Kristalle wurde vermieden, da nach dem Spaltvorgang die Triplettzeit stark zurückging. Überhaupt wurde darauf geachtet, jede mechanische Beanspruchung der Kristalle auszuschließen.

¹⁷ K. W. BENZ, Z. Naturforsch. **24a**, 268 [1969].

¹⁸ N. KARL u. K. H. PROBST, Mol. Cryst., wird veröffentlicht.

¹⁹ C. S. PARAMETER u. J. D. RAU, J. Chem. Phys. **51**, 5, 2242 [1969].