

*Acknowledgements*

Acknowledgements are due to Prof. S. PIZZINI of the Electrochemical dept. of the Milan University, Italy, for encouraging discussions.

Thanks are also due to Dr. G. PELLGRINI (C. C. R. Petten) and to members of the staff of the Analytical chemistry dept. of the C. E. N. Mol, Belgium for the analytical support offered to this work.

## Verzögerte Fluoreszenz von Mischkristallen aus Benzophenon und aromatischen Kohlenwasserstoffen

H. DREESKAMP

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenschemie, Mülheim a. d. Ruhr

und

M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke AG., Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. 28a, 45—50 [1973]; eingegangen am 13. November 1972)

### *Delayed Fluorescence of Benzophenone-Aromatic Hydrocarbon Mixed Crystals*

The earlier observation of delayed fluorescence in mixed crystals of aromatic hydrocarbons in benzophenone is studied by time-resolved spectroscopy using methyl-coronene, pentaphene, anthanthrene and 1,8,9-peri-naphto-xanthene besides naphthalene as guests. Host-guest triplet annihilation is identified as the mechanism of delayed fluorescence. Naphthalene as an additional guest component acts as trap for the triplet excitation of the host and further increases the delay of fluorescence emission.

### Einleitung

Die verzögerte Fluoreszenz von Mischkristallen, bei denen sowohl die Wirts- wie die Gastkomponente aromatische Kohlenstoffe sind, ist gut untersucht<sup>1-3</sup>. Dagegen wurde in Mischkristallen mit Benzophenon als Wirt und aromatischen Kohlenwasserstoffen als Gast-Komponenten eine verzögerte Fluoreszenz erst kürzlich beobachtet<sup>4</sup>. Die beiden Typen von Mischkristall-Systemen unterscheiden sich in spektroskopischer Hinsicht charakteristisch durch die erheblich größere Triplett-Exciton-Leitfähigkeit des Wirts im Falle der reinen Kohlenwasserstoff-Systeme. Da der Anregungsmechanismus der verzögerten Fluoreszenz bei den Kohlenwasserstoff-Systemen wesentlich an die große

Triplett-Exciton-Leitfähigkeit des Wirts gebunden ist, mußte für die Benzophenon-Aromat-Systeme ein anderer Anregungsmechanismus der verzögerten Fluoreszenz erwartet werden.

Der niedrigste Triplettzustand von Benzophenon ist vom  $n, \pi^*$ -Typ. Die hiermit verbundene, für einen Phosphoreszenzübergang große Oszillatorenstärke ist die wesentliche Ursache dafür, daß Benzophenon auch im Kristallzustand im Gegensatz zu reinen aromatischen Kohlenwasserstoff-Kristallen eine deutliche Phosphoreszenz zeigt<sup>5</sup>. Diese Festkörperphosphoreszenz des Benzophenons wird bei genügend tiefer Temperatur durch aromatische Kohlenwasserstoffe als Gast-Komponenten gelöscht, wobei die sensibilisierte Phosphoreszenz des Gastes auftritt<sup>6</sup>. Bei geeigneter Trip-

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. H. DREESKAMP, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenschemie, D-4330 Mülheim (Ruhr), Stiftsstraße 34—36.

- <sup>1</sup> M. ZANDER, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 68, 301 [1964].
- <sup>2</sup> L. AZARRAGA, T. N. MISRA u. S. P. McGLYNN, J. Chem. Phys. 42, 3720 [1965].
- <sup>3</sup> S. P. McGLYNN, B. N. SRINIVASAN u. H. J. MARIA in

„Spectrochemical Methods of Analysis“, ed. J. D. WINEFORDNER, Wiley-Interscience, John Wiley u. Sons, Inc., New-York 1971, S. 295 ff.

<sup>4</sup> M. ZANDER, Z. Naturforsch. 27a, 172 [1972].

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

<sup>6</sup> R. M. HOCHSTRASSER, J. Chem. Phys. 39, 3153 [1963]; 40, 1038 [1964].



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.

lett-Termdifferenz zwischen Wirt und Gast (z. B. Naphthalin als Gast) beobachtet man mit steigender Temperatur eine thermische Reaktivierung des Benzophenon-Triplets, das dann seine Anregungsenergie verzögert als Phosphoreszenz ausstrahlt<sup>7</sup>.

Auch im System Benzophenon-Coronen resp. Benzophenon-1-Methylcoronen findet man die sensibilisierte Phosphoreszenz des Gastes. Daneben tritt bei Raumtemperatur mit geringer Intensität eine kürzerwellig liegende mit Phosphoroskop beobachtbare Lumineszenz auf, bei der es sich nach Lage und Struktur des Spektrums um die (verzögerte) Fluoreszenz des Gastes handelt. Führt man in diese Systeme Naphthalin als zweite Gastkomponente ein, so stellt man eine starke Zunahme der Intensität dieser verzögerten Fluoreszenz fest, was entweder auf eine Erhöhung der Lumineszenzausbeute oder, da mit Phosphoroskop gemessen wurde- auf eine Erhöhung der Zeitkonstante des Emissionsvorgangs zurückgeführt werden kann<sup>4</sup>.

Die emittierenden Terme des Coronen-Systems ( $S_1$  und  $T_1$ ) liegen niedriger als der  $T_1$ -Zustand des Benzophenons. Andere Systeme mit Gastkomponenten, deren  $S_1$ -Zustand deutlich über dem  $T_1$ -Zustand des Benzophenons liegt, zeigten den Effekt nicht<sup>4</sup>.

Die vorliegende Arbeit hatte zwei Zielrichtungen: 1. Es sollte geprüft werden, ob andere Benzophenon-Aromat-Systeme mit ähnlicher Lage der Anregungszustände wie in dem System mit Coronen den beschriebenen Fluoreszenz-Effekt zeigen. 2. Es sollte versucht werden, den Anregungsmechanismus dieses Typs von verzögter Fluoreszenz zu klären.

Grundsätzlich sind vier verschiedene Anregungsmechanismen für verzögerte Fluoreszenz bei organischen Systemen in diesem Zusammenhang in Betracht zu ziehen: 1. E-Typ-verzögerte Fluoreszenz<sup>8, 9</sup> (JABLONSKI<sup>10</sup>), 2. P-Typ-verzögerte Fluoreszenz<sup>9, 11</sup> (Triplet-Triplet-Annihilation, KAUTSKY<sup>12</sup>), 3. Rekombinationsleuchten (Rekombination von Molekülkationen und aus Fallen stammenden Elektronen zu Molekülen im  $S_1$ -Zustand<sup>13</sup>), 4. Verzögerte Anregung durch Absorption einer Phosphoreszenz<sup>14</sup> (im vorliegenden Fall der Phosphoreszenz des Benzophenons).

Den oben aufgeführten Anregungsmechanismen der

verzögerten Fluoreszenz entspricht jeweils ein charakteristisch unterschiedliches zeitliches Verhalten der Lumineszenz. Zur Klärung des Mechanismus des hier interessierenden Lumineszenzeffektes wurde daher im wesentlichen zeitaufgelöste Spektroskopie herangezogen.

### Experimentelles

Von den als Gastkomponenten verwendeten Verbindungen handelte es sich bei 1-Methylcoronen, Pentaphen und Anthanthen um synthetische Präparate, bei 1,8,9-Peri-naphthoxanthen um ein aus Steinkohlelenteer isoliertes Präparat. 1-Methylcoronen, Pentaphen und 1,8,9-Peri-naphthoxanthen stammten aus der Sammlung der Rüters-Werke AG, Castrop-Rauxel. Anthanthen hatten wir dankenswerterweise von Herrn Prof. E. CLAR, Universität Glasgow, erhalten. Die obigen Verbindungen wurden durch Hochvakuumsublimation, Säulenchromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Kristallisation bis zur Konstanz von Schmelzpunkt, UV- und Luminesenzspektren gereinigt. – Kommerzielles Benzophenon reinigte man durch Zonenschmelzen. Mit einem Handelspräparat (zonengeschmolzenes Benzophenon der Fa. Schuchardt GmbH, München) wurden identische Ergebnisse erhalten.

Die Konzentration der Gastkomponenten war  $10^{-3}$  Mol/Mol.

Die Herstellung der Mischkristalle erfolgte in allen Fällen aus der Schmelze, die in der Phosphoreszenz-Küvette schnell abgekühlt wurde.

Zur Messung der verzögerten Luminesenzspektren verwendete man ein Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter. Die Auflösungszeit des Phosphoroskops betrug ca. 1 msec (Umdrehungszahl ca. 13000 U/Min). Die Gesamtluimeszenz- sowie die Anregungsspektren wurden an einem Hitachi Perkin-Elmer, Typ MPF 2 A-Fluorimeter gemessen. Auf eine die spektrale Empfindlichkeitskurve des Photomultipliers berücksichtigende Korrektur wurde verzichtet.

Für die Registrierung des zeitlichen Verlaufs der Emissionsprozesse wurde das MPF 2 A mit elektromechanischem Verschluß im Anregungsstrahlengang und ein Speicheroszilloskop (Tektronix, Typ 549) mit photographischer Registrierung benutzt. Die Zeitauflösung des Systems betrug 5 msec.

Angeregt wurde mit der Wellenlänge 365 nm, bei der Benzophenon einen molaren Extinktionskoeffizienten von 80 besitzt, so daß das Anregungslicht bei den angewandten Gastkonzentrationen praktisch ausschließlich vom Benzophenon absorbiert wurde. Zur

<sup>7</sup> E. T. HARRIGAN u. N. HIROTA, J. Chem. Phys. **49**, 2301 [1968].

<sup>8</sup> C. A. PARKER u. C. G. HATCHARD, Trans. Faraday Soc. **57**, 1894 [1961].

<sup>9</sup> C. A. PARKER, Photoluminescence of Solutions, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1968.

<sup>10</sup> A. JABLONSKI, Nature [London] **131**, 839 [1933]; Z. Physik **94**, 38 [1935].

<sup>11</sup> C. A. PARKER u. C. G. HATCHARD, Proc. Roy. Soc. [London] **A 269**, 574 [1962].

<sup>12</sup> H. KAUTSKY u. G. O. MÜLLER, Naturwiss. **29**, 150 [1941]; Z. Naturforsch. **2a**, 167 [1947].

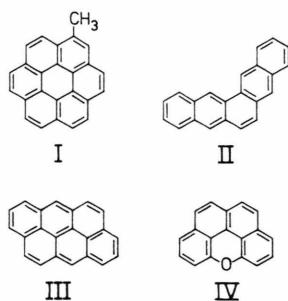
<sup>13</sup> M. EWALD u. G. DUROCHER, Chem. Phys. Lett. **12**, 385 [1971].

<sup>14</sup> C. A. PARKER u. T. A. JOYCE, J. Chem. Soc. **1966**, 821.

Messung bei variabler Erregungsintensität wurden komplementäre Graufilter im Anregungs- und Emissionsstrahlengang verwendet.

### Ergebnisse und Diskussion

In der vorausgegangenen Arbeit<sup>4</sup> wurde als Bedingung für das Auftreten von verzögterer Fluoreszenz in den hier behandelten Benzophenon-Aromat-Mischkristallen abgeleitet, daß das  $T_1$ - und  $S_1$ -Niveau des emittierenden Gastes unter dem  $T_1$ -Niveau des Wirts liegen müssen. Außer für das Coronensystem (I) ist diese Bedingung auch für andere aromatische Kohlenwasserstoffe erfüllt. Als Beispiele haben wir jetzt ent-



sprechende Systeme mit Pentaphen (II) und Anthanthen (III) als Gastkomponenten untersucht. Im System Benzophenon-Pentaphen beobachtet man bei

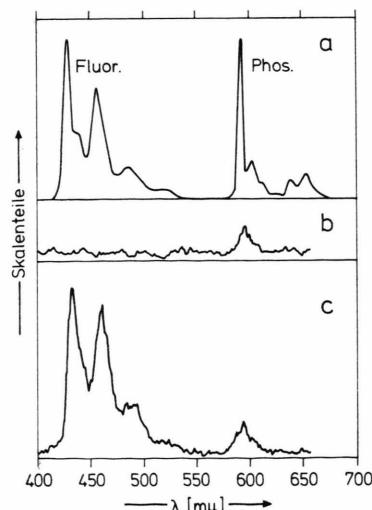


Abb. 1. Mit Phosphoroskop gemessene Lumineszenzspektren von Pentaphen in a) EPA bei 77 °K (Fluoreszenz ohne Phosphoroskop), b) in Benzophenon bei Raumtemperatur und c) in Benzophenon-Naphthalin-Mischkristallen bei Raumtemperatur.

Raumtemperatur mit Phosphoroskop ausschließlich die Phosphoreszenz des Pentaphens (Abb. 1b). Im System Benzophenon-Anthanthen wird unter diesen Bedingungen keine Lumineszenz beobachtet, da die Phosphoreszenz dieses Kohlenwasserstoffs wegen der sehr langwelligen Lage und extrem schwachen Intensität nicht nachweisbar war. Die Einführung von Naphthalin in diese Systeme als zweite Gastkomponente führt wie beim Benzophenon-Coronen-Naphthalin-System zum Auftreten der intensiven verzögerten Fluoreszenz des Pentaphens resp. Anthanthen (Abb. 1c und 2b). In den 3-Stoffsystemen mit beobachtbarer Phosphores-

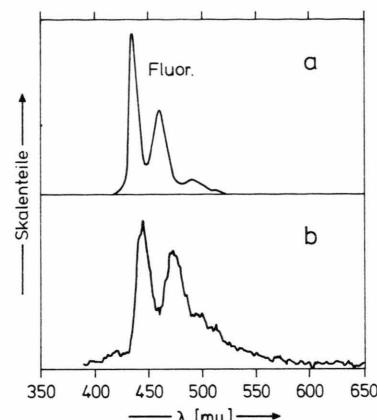


Abb. 2. Mit Phosphoroskop gemessene Lumineszenzspektren von Anthanthen in a) EPA bei 77 °K (ohne Phosphoroskop) und b) in Benzophenon-Naphthalin-Mischkristallen bei Raumtemperatur.

zenz der Gastkomponenten (I und II) nimmt mit steigender Intensität des Erregungslichtes die Intensität der verzögerten Fluoreszenz stärker zu als die der Phosphoreszenz.

Es war schon gezeigt worden<sup>4</sup>, daß Systeme, die anstelle des Coronens Kohlenwasserstoffe enthielten, deren  $S_1$ -Term weit über dem  $T_1$ -Term des Benzophenons liegt, den Effekt nicht zeigen. Von Interesse schien nun, auch noch ein System zu prüfen, bei dem der  $S_1$ -Term der emittierenden Komponente nur wenig über dem  $T_1$ -Term des Benzophenons liegt. Das System Benzophenon-1,8,9-Perinaphtho-xanthen (IV) ( $S_{1(IV)} - T_{1(Wirt)} = 900 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>15</sup> zeigt bei Messung mit Phosphoroskop bei Raumtemperatur praktisch nur die Phosphoreszenz des Perinaphtho-xanthens (Abb. 3b). Im 3-Stoff-System mit Naphthalin als zweiter Gastkomponente beobachtet man wiederum die intensive verzögerte Fluoreszenz des Heterocyclus (Abb. 3c). Offenbar ist die obige Term-Bedingung dahingehend zu erweitern, daß die Termdifferenz zwischen  $S_1$  des emit-

tierenden Gastes und  $T_1$  des Wirts  $< \text{ca. } 1000 \text{ cm}^{-1}$  sein muß. Im übrigen ist der Effekt aber offenbar unabhängig vom Bauprinzip der emittierenden Aromaten und ihrer Triplett-Lebensdauer, die bei den hier untersuchten Verbindungen von 9.4 sec (Coronen in EPA, 77 °K) und ca. 50 msec (Anthranthen, geschätzt aus

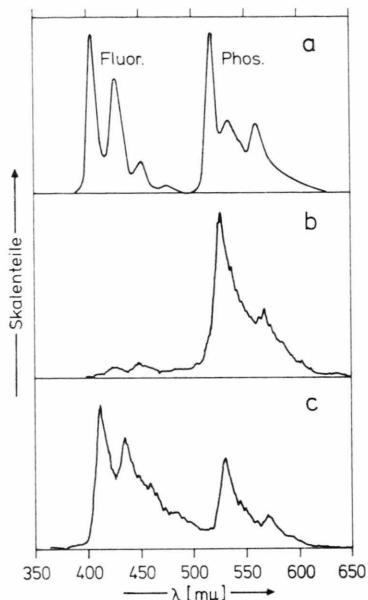


Abb. 3. Mit Phosphoroskop gemessene Lumineszenzspektren von 1.8.9-Peri-naphthoxanthenen in a) EPA bei 77 °K (Fluoreszenz ohne phosphoroskop), b) in Benzophenon bei Raumtemperatur und c) in Benzophenon-Naphthalin-Mischkristallen bei Raumtemperatur.

den experimentellen Werten von Anthrazen und Tetracen<sup>16</sup> aufgrund des Zusammenhangs zwischen Lage des Phosphoreszenzübergangs und Triplettlebensdauer) variierte.

Hinsichtlich des zeitlichen Verhaltens der Emissionen wurden die Systeme mit 1-Methylcoronen besonders gründlich studiert. Der charakteristische Verlauf des An- und Abklingens der Phosphoreszenz des 3-Stoffsystems Benzophenon-Methylcoronen-Naphthalin bei Raumtemperatur ist in Abb. 4a, der der Fluoreszenz in Abb. 4b dargestellt. Das An- und Abklingen der Phosphoreszenz ist im Bereich einer Zehnerpotenz exponentiell. Die Konstante des Abklingens der Phosphoreszenz ist unabhängig von der Intensität des Anregungslichts, während die Konstante des Anklingens der Phosphoreszenz mit steigender Anregungsintensi-

tät abnimmt, was an Gläsern gut geklärt ist, durch eine hohe Besetzung des  $T_1$ -Niveaus bedingt ist<sup>17</sup>. Anders das Verhalten der verzögerten Fluoreszenz (Abb. 4b): Das Abklingen der verzögerten Fluoreszenz ist

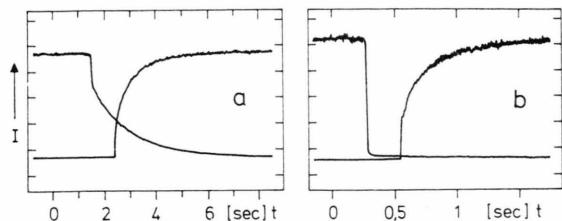


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der Lumineszenz im 3-Stoffsystem Benzophenon-1-Methylcoronen-Naphthalin bei Raumtemperatur.  
a) Phosphoreszenz bei 570 nm u. dnb) Fluoreszenz bei 452 nm, jeweils bei An- und Abschalten des Erregerlichts (Schaltzeit 5 msec).

unter den angewandten Bedingungen (Raumtemperatur) nicht mehr auflösbar, während das Anklingen wesentlich langsamer erfolgt. Das Anklingen der Fluoreszenz ist – wenn man von einem geringen Anteil von prompter Fluoreszenz oder Streulicht absieht – exponentiell. Die Zeitkonstante des Anklingens ist wiederum eine Funktion der Anregungslichtintensität und wird für die Intensität  $\lim I \rightarrow 0$  identisch mit der des Phosphoreszenz-An- resp. Abklingens (1,5 sec). Ein qualitativ gleiches Verhalten wurde auch an den 3-Stoffsystemen mit Pentaphen resp. Perinaphthoxanthen beobachtet, wobei die auf die Anregungsintensität 0 extrapolierten Zeitkonstanten des An- und Abklingens der Phosphoreszenz und des Anklingens der Fluoreszenz sich zu 0,48 resp. 0,3 sec ergeben. Aus der Beobachtung, daß in allen untersuchten Fällen die auf Anregungsintensität 0 extrapolierte Zeitkonstante des Anklingens der verzögerten Fluoreszenz mit der des An- und Abklingens der Phosphoreszenz übereinstimmt, folgt eindeutig, daß am Anregungsmechanismus der verzögerten Fluoreszenz der  $T_1$ -Zustand der emittierenden Komponente wesentlich beteiligt ist.

Damit entfallen von den eingangs diskutierten möglichen Mechanismen einer verzögerten Fluoreszenz für das hier diskutierte Phänomen die Mechanismen 3 (Rekombinationsleuchten) und 4 (verzögerte Anregung durch Absorption von Benzophenon-Phosphoreszenz durch den Fluoreszenz-emittierenden Gast).

<sup>16</sup> Die Lage der längstwelligen Absorptionsbande von 1.8.9-Perinaphthoxanthenen in Benzophenon (Raumtemperatur) bestimmten wir zu 24 700  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>17</sup> M. ZANDER, Phosphorimetry, Academic Press, New York 1968, S. 36 und 77.

<sup>17</sup> l. c.<sup>3</sup> S. 286 ff.

Beim 3-Stoffsystem mit Anthanthren (Raumtemperatur) beobachtet man ebenfalls, daß das Anklingen der verzögerten Fluoreszenz signifikant langsamer ist als das Abklingen. Eine Phosphoreszenz konnte, wie bereits erwähnt, hier noch nicht beobachtet werden. Aus dem Anklingen der Fluoreszenz wird auf eine Triplet-Lebensdauer des Anthanthrens unter diesen Bedingungen von ca. 11 msec geschlossen.

In Übereinstimmung mit der Schlußfolgerung, daß der  $T_1$ -Zustand der emittierenden Komponente am Anregungsmechanismus der verzögerten Fluoreszenz beteiligt ist, steht auch die folgende Beobachtung: Ein langsames Anklingen der verzögerten Fluoreszenz wird nur beobachtet, wenn der Anregung eine gegen

und Phosphoreszenz im System Benzophenon-1-Methylcoronen bei Raumtemperatur und hoher Anregungsintensität ist in Abb. 6 dargestellt. Diese Charakteristiken entsprechen qualitativ den an den 3-Stoffsystemen beobachteten (siehe Abb. 4). Insbesondere findet man wieder gleiche Zeitkonstanten des An- und

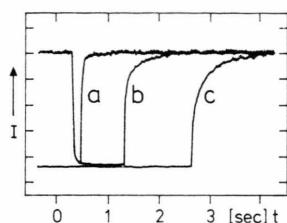


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenz bei 452 nm im 3-Stoffsystem Benzophenon-1-Methylcoronen-Naphthalin nach Dunkelperiode variabler Länge. Dunkelperiode: a) 0,2 sec, b) 1 sec, c) 10 sec.

die Phosphoreszenzlebensdauer lange Dunkelperiode vorgeschaltet war. Wenn eine gegen die Phosphoreszenzlebensdauer kurze Dunkelperiode vor der Anregung lag, nahm der Anteil der langsam anklingenden verzögerten Fluoreszenz ab (Abb. 5). Die Deutung dieser Beobachtung ergibt sich mit der Annahme, daß der verzögerten Fluoreszenz die Besetzung von Tripletzuständen des emittierenden Gastes vorgelagert ist, deren zeitlicher Verlauf mit Einschalten des Erregerlichtes in Abb. 4 dargestellt ist.

Eine weitere Klärung des Mechanismus der verzögerten Fluoreszenz in den hier untersuchten 3-Stoff-Systemen brachte das Studium der Lumineszenzeigenschaften der entsprechenden 2-Stoff-Systeme (ohne Naphthalin). Diese Systeme zeigen ohne Benutzung des Phosphoroskops ein Gesamtemissionsspektrum, bestehend aus der Fluoreszenz des Gastes und, soweit beobachtbar, seiner Phosphoreszenz. Wie oben erwähnt, erfolgt unter den gewählten Bedingungen die primäre Lichtabsorption praktisch nur im Wirt. Entsprechend wurde als Anregungsspektrum dieser Emissionen das Absorptionsspektrum des Benzophenons beobachtet. Die An- und Abklingcharakteristik der Fluoreszenz

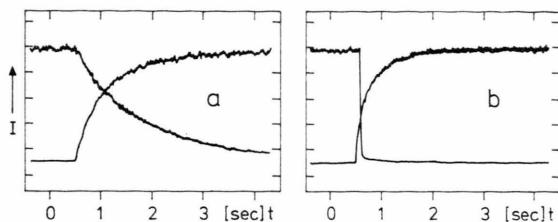


Abb. 6. Zeitlicher Verlauf der Lumineszenz im 2-Stoffsystem Benzophenon-1-Methylcoronen bei Raumtemperatur. a) Phosphoreszenz bei 570 nm und b) Fluoreszenz bei 452 nm, jeweils bei An- und Abschalten des Erregerlichts (Schaltzeit 5 msec).

Abklingens der Phosphoreszenz und des Anklingens der verzögerten Fluoreszenz für Anregungsintensitäten  $\lim I \rightarrow 0$ . Wie aus Abb. 6b ersichtlich, steigt bei Einschalten der Erregung die Intensität der Fluoreszenz mit endlicher Steilheit, woraus folgt, daß auch im 2-Stoffsystem unter den angewandten Bedingungen der Anteil einer prompten Fluoreszenz vernachlässigbar ist. Bei Untersuchung mit dem Phosphoroskop besteht, wie oben ausgeführt, der wesentliche Unterschied im Verhalten von 2- und 3-Stoffsystem darin, daß man nur im 3-Stoffsystem eine intensive verzögerte Fluoreszenz feststellen kann. Da das Anklingen der Fluoreszenz sowohl im 2- wie im 3-Stoffsystem langsam ist gegenüber der Auflösungszeit des Phosphoroskops, muß der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten in unterschiedlichen Geschwindigkeiten des Fluoreszenzabklingens im 2- resp. 3-Stoffsystem zu suchen sein. Tatsächlich ergaben entsprechende Messungen am 2- resp. 3-Stoffsystem einen signifikanten Unterschied in der Geschwindigkeit des Fluoreszenzabklingens. Wegen des begrenzten Auflösungsvermögens der Apparatur ist dieser Unterschied bei tieferer Temperatur deutlicher. Im 2-Stoffsystem Benzophenon-1-Methylcoronen (Abb. 7a) liegt das Abklingen der Fluoreszenz bei  $-15^{\circ}\text{C}$  innerhalb des Auflösungsvermögens der Apparatur (Abb. 7b). Im 3-Stoffsystem Benzophenon-1-Methylcoronen-Naphthalin beobachtet man für das Fluoreszenzabklingen bei  $-15^{\circ}\text{C}$  eine Zeitkonstante von ca. 20 msec (Abb. 7c). Lumineszenzen mit einer Abklinggeschwindigkeit von 20 msec bei  $-15^{\circ}\text{C}$  resp.

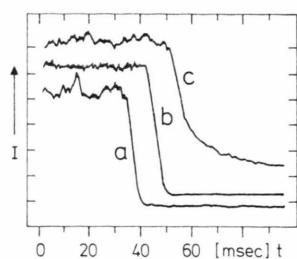


Abb. 7. Abklingen der verzögerten Fluoreszenz a) im 2-Stoffsystem Benzophenon-1-Methylcoronen bei  $-15^{\circ}\text{C}$  und c) im 3-Stoffsystem Benzophenon-1-Methylcoronen-Naphthalin bei  $-15^{\circ}\text{C}$ , b) Zeitauflösung des Apparates (Streulicht bei 365 nm).

10 msec bei Raumtemperatur werden durch das hier verwendete Phosphoroskop mit einer Zeitauflösung von ca. 1 msec registriert, während schneller abklingende Emissionen mit dem verwendeten Phosphoroskop nicht erfaßt werden.

Wie bereits gezeigt wurde, muß der Triplettzustand des emittierenden Gastes am Anregungsmechanismus der verzögerten Fluoreszenz in den hier untersuchten Systemen entscheidend beteiligt sein. Von den damit noch möglichen Mechanismen – E- und P-Typ-Mechanismus – läßt sich der E-Typ-Mechanismus aufgrund folgender Beobachtungen ausschließen: 1. Für Pentaphen und Anthanthren ist der Energieabstand zwischen  $S_1$  und  $T_1$  (6700 resp. 10000  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>18</sup> zu groß, als daß er thermisch bei Raumtemperatur während der Lebensdauer des Triplettzustandes überbrückt werden könnte. 2. Das Abklingen der verzögerten Fluoreszenz müßte für einen E-Typ-Mechanismus gleich dem Abklingen der Phosphoreszenz sein, was bei den hier untersuchten Systemen nicht der Fall ist. Lediglich die am System Benzophenon-1-Methylcoronen bei Raumtemperatur unter Verwendung des Phosphoroskops beobachtete intensitätsschwache verzögerte Fluoreszenz<sup>4</sup> dürfte als E-Typ-verzögerte Fluoreszenz zu deuten sein. Beim Coronen ist E-Typ-verzögerte Fluoreszenz bei Raumtemperatur in anderen Systemen (Matrix: Perhydrocoronen<sup>19</sup> resp. Plexiglas<sup>20</sup>) schon früher beobachtet worden. Zur Deutung der übrigen Erscheinungen in den von uns untersuchten Mischkristallen verbleibt allein der P-Typ-Mechanismus (Triplett-Triplett-Annihilation). Über die Identität der beiden

annihilierenden Triplets können folgende Aussagen gemacht werden: 1. Für Anregungsintensitäten  $\lim I \rightarrow 0$  ergeben sich für das Anklingen der verzögerten Fluoreszenz und der Phosphoreszenz gleiche Zeitkonstanten. Daraus folgt, daß einer der beiden Partner der Annihilation das emittierende Molekül im Triplettzustand ist. Bei einer Annihilation wird dieser Zustand gelöscht, so daß – wie oben erwähnt – mit steigender Anregungsintensität die aus dieser Lösung resultierende verzögerte Fluoreszenz stärker anwächst als die Phosphoreszenz. 2. Aus dem um Größenordnungen schnelleren Abklingen der verzögerten Fluoreszenz – verglichen mit dem Anklingen – muß geschlossen werden, daß es sich bei dem zweiten Partner der Annihilation um einen sehr kurzlebigen Triplettzustand handeln muß. Als solcher kommt nur der Triplett-Zustand des Wirts in Frage. Es handelt sich also hier um eine Wirt-Gast-Triplett-Triplett-Annihilation, wodurch sich diese Systeme von reinen Kohlenwasserstoff-Mischkristallen unterscheiden, bei denen man für die verzögerte Fluoreszenz bei höherer Temperatur überwiegend einen Gast-Gast-Annihilationsmechanismus vorfindet<sup>21</sup>. Die Deutung der Beobachtung, daß die verzögerte Fluoreszenz im 3-Stoffsystem mit Naphthalin langsamer abklingt als im 2-Stoffsystem ergibt sich aus den Untersuchungen von HARRIGAN und HIROTA<sup>7</sup>, wonach das Naphthalin in einem derartigen System als thermisch entleerbare Triplett-Excitonenfalle wirken kann. Dadurch wird das Abklingen der Benzophenon-Triplets um die Zeit verlängert, die die Triplettenergie in den Naphthalinfallen gespeichert war. Es sei erwähnt, daß ein derartiger Beitrag zur Verzögerung einer Fluoreszenz bisher nicht bekannt war. Die Beobachtung, daß in den 3-Stoffsystemen mit Gastkomponenten, deren  $S_1$ -Niveau wesentlich höher als das  $T_1$ -Niveau des Wirts liegt, keine verzögerte Fluoreszenz beobachtet wird<sup>4</sup>, schließt nicht aus, daß in solchen Systemen der hier diskutierte Mechanismus nicht abläuft, wenn man annimmt, daß die dabei erzeugten Singlettzustände der Kohlenwasserstoffe durch das Benzophenon gelöscht werden.

H. D. dankt Fräulein RANCANS, M. Z. Herrn BULLIK für experimentelle Hilfe.

<sup>18</sup> Die Lage des  $T_1$ -Niveaus von Anthanthren wurde aus der Lage seiner La-Absorption und unter Annahme eines Singlett-Triplett-splitting von 10.000  $\text{cm}^{-1}$  zu 13.000  $\text{cm}^{-1}$  geschätzt.

<sup>19</sup> M. ZANDER, Naturwiss. 47, 443 [1960].

<sup>20</sup> J. L. KROPP u. W. R. DAWSON, J. Phys. Chem. 71, 4499 [1967].

<sup>21</sup> S. P. McGLYNN, T. N. MISRA u. E. F. McCOY, Internat. Lumineszenz-Symposium über die Physik und Chemie der Szintillatoren, 5. — 9.9.1965, München, Verlag Karl Thiemig KG, München 1966, S. 98 ff.