

Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Sensibilisierten Verzögerten Fluoreszenz in Naphthalin/Anthracen-Mischkristallen

H. Port, M. Bader, G. Weber and H. C. Wolf

Physikalisches Institut, Teil 3, Universität Stuttgart, Germany

(Z. Naturforsch. **30 a**, 277–286 [1975]; eingegangen am 31. Januar 1975)

Sensitized Delayed Fluorescence in Naphthalene/Anthracene Mixed Crystals: Concentration and Temperature Dependence

The delayed fluorescence of naphthalene crystals doped with anthracene has been investigated for concentrations between 7×10^{-9} and 10^{-5} mol/mol in the temperature range 4.2–300 °K. The concentration dependence of both the quantum ratio of host and guest emission and of the lifetime shows the effectivity of energy transfer by triplet excitons. It can be described quantitatively within the statistical hopping model, which includes the probability for an exciton to visit the same host molecules repetitively before becoming trapped. This incoherent energy transport becomes faster as the temperature is lowered. The exciton hopping time decreases monotonically from $t_H = 2 \times 10^{-10}$ sec at 300 °K to $t_H = 8 \times 10^{-11}$ sec at 130 °K. Below 100 °K the delayed fluorescence is governed by competing trapping effects.

I. Einleitung

Die indirekte strahlende Desaktivierung von Tripletexcitonen über die Verzögerte Fluoreszenz wird sensibilisiert durch Lokalisierung der Anregungsenergie an energetisch tiefer als das Excitonenband gelegenen Tripletniveaus (Fallen). Dieser Effekt wird bei Tieftemperatur als Kontrollmethode zum Nachweis kleinsten Verunreinigungskonzentrationen im undotierten („reinen“) Kristall benutzt¹. Die Sensibilisierte Verzögerte Fluoreszenz gezielt dotierter Kristalle hingegen ist geeignet zur Untersuchung der Mechanismen der Energieübertragung. Energetisch weit unterhalb des Wirtexcitonenbandes liegende Gastniveaus dienen als Sonden zum Studium der Energieleitung durch die Tripletexcitonen zu den Fallen hin. Neben dem System Anthracen + Tetracen^{2–4} ist das Mischsystem Naphthalin (Wirt) dotiert mit Anthracen (Gast) für derartige Untersuchungen besonders geeignet, da die Fallentiefe der Gastniveaus unter dem Wirtexcitonenband etwa 6000 cm^{-1} beträgt. Die Emissionen lassen sich spektral trennen. Die Fallentiefe ist groß gegen die thermische Energie kT selbst bei Raumtemperatur ($kT = 210 \text{ cm}^{-1}$). Deshalb kann die thermische Entleerung der Fallenanregungsenergie zurück ins Band vernachlässigt werden.

Die Verzögerte Fluoreszenz von Naphthalin/Anthracen-Mischkristallen wurde im Temperaturbereich 4,2–300 °K und für Anthracen-Konzentrationen zwischen $7 \cdot 10^{-9}$ und 10^{-5} Mol/Mol untersucht. Ausgewertet wurden die relativen Quantenströme von Wirt und Gast (Quantenverhältnis

Q_G/Q_W) sowie das Abklingverhalten. Die Analyse der Konzentrationsabhängigkeit sowie des Temperaturverhaltens zeigt, daß zumindest bis herab zu ca. 100 °K die Energieübertragung als inkohärenter Hüpfprozeß richtig beschrieben wird. Im Hüpfmodell hüpfen die Excitonen statistisch von Molekül zu Molekül. In Erweiterung des bisher üblichen Ansatzes^{2,5} wird berücksichtigt, daß ein Exciton innerhalb seines Zufallsweges mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit (die von der Dimensionalität der Excitonenbewegung abhängt) dasselbe Molekül mehrfach besucht.

Die berechnete, temperaturabhängige Hüpfzeit bestätigt quantitativ das Resultat für den reinen Naphthalinkristall⁶.

II. Experimentelles

1. Kristalle

Im Stuttgarter Kristalllabor wurden Mischkristallserien Naphthalin dotiert mit Anthracen im Konzentrationsbereich $c_A = 7 \cdot 10^{-9}$ bis $c_A = 10^{-5}$ Mol/Mol hergestellt. Ausgangsmaterial war Naphthalin für Szintillationszwecke der Firma Merck, Darmstadt. Dieses wurde in bekannter Weise⁷ gereinigt. Nach Einwaage der Anthracendotierung wurde das gereinigte Naphthalin unter Ausschluß von Sauerstoff direkt aus dem Zonenreinigungsrohr in die Kristallbombe übersublimiert. Die Mischkristalle wurden dann nach dem Bridgman-Verfahren mit einer Geschwindigkeit von 0,6 mm/h aus der Schmelze gezogen und in ca. 100 Stunden abgekühlt. Die Meßproben wurden aus dem Kristallrohling durch Sägen mit der Fadensäge senkrecht zur Wachstumsrichtung (unter Verwendung von Methanol



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.

p. a.) gewonnen. Die Anthracenkonzentration entspricht nicht der Einwaage⁸. Sie mußte für jede Meßprobe über das Quantenverhältnis der prompten Fluoreszenz ermittelt werden.

2. Meßmethoden

Zur Messung von Abklingzeiten wurde mit der blauen Linie (441,6 nm) eines He-Cd-Lasers im Gebiet der Triplettabsorption des Naphthalins eingestrahlt. Das Anregungslight wurde mit einer rotierenden Sektorschibe periodisch an- und abgeschaltet. Mit geeigneten Filtern wurden Wirt- und Gastemission spektral getrennt und vom Photomultiplierr (EMI 6256 S) registriert. Dessen Signal gelangte über einen schnellen Stromverstärker (Keithley 427; minimale Anstiegszeit 20 μ sec) auf einen Mittelwertrechner (typische Zahl der Durchgänge: 2000).

Bei der Messung von Spektren wurde mit einer Lampe XBO 900 und der folgenden Filterkombination angeregt (Singulettanregung; $\lambda_{\text{max}} \cong 310$ nm): 10 cm Wasser, Schott UG 11; K_2CrO_4 -Lösung. Anregungslight und verzögerte Fluoreszenz wurden in der üblichen Weise⁷ durch im Gegentakt rotierende Sektorschiben (gemeinsame Verschlußzeit 0,4 msec) getrennt. Das Anregungslight gelangte über Zwischenabbildung bei Scheibe I in den Kryostaten. Die Kristallemission gelangte über Scheibe II in den 0,25 m-Gittermonochromator von Jarrel-Ash (1200 Strich/mm; blaze 6000 Å), wurde dort spektral zerlegt und über Photomultiplierr 6256 S, Stromverstärker (Keithley 417 A) und Schreiber registriert.

Die Auswertung der Quantenströme aus den photoelektrisch registrierten Spektren geschah unter Berücksichtigung des spektralen Eichfaktors der Apparatur sowie Korrektur auf Reabsorption des Naphthalins. Für die Reabsorptionskante der Naphthalinemission wurde eine lineare Rot-Verschiebung mit der Temperatur zwischen 70 und 300 °K beobachtet. (Dieses Verhalten kennt man aus photographischen Fluoreszenzmessungen auch für den Tieftemperaturbereich⁹, allgemein unter der Bezeichnung „Urbach-Regel“.)

Die Messung der Temperatur erfolgte stets mit zwei Temperaturfühlern:

- einem Platinwiderstand im Kupferblock des Kristallhalters, der mit der Unterseite der Meßprobe Kontakt hat (4,2 – 300 °K) und
- Thermoelementen, die auf der Oberseite des Kristalls auflagen (4,2 – 80 °K: Gold/Eisen-Chromel-Element; 80 – 300 °K: Eisen-Konstant-Element).

Es wurde stets die Einstellung gleicher Temperaturanzeige, d. h. thermischen Gleichgewichts, abgewartet.

III. Kinetik zur Sensibilisierten Verzögerten Fluoreszenz

Ausgehend von den vollständigen Bilanzgleichungen werden kinetische Beziehungen für die Meßgrößen des Experiments, Quantenverhältnis und Abklingdauer der Verzögerten Fluoreszenz hergeleitet.

1. Bilanzgleichungen

Die Bilanzgleichungen beschreiben die Bevölkerung und Entvölkerung der niedersten angeregten Singulett- und Triplett-Zustände von Wirt und Gast. Es werden die folgenden Prozesse erfaßt (Abb. 1): Parameter: Prozeß:

$\eta_{\text{ISC}} \alpha_S I_E$ Anregung indirekt über Singulett-Absorption; das Triplettssystem wird durch Intersystem-Crossing (ISC) bevölkert (Ausbeute η_{ISC}). Bei Triplettanregung ist statt dessen $\alpha_T I_E$ einzusetzen. α_S, α_T : Singulett- und Triplett-Absorptionskoeffizient, I_E : Anregungsintensität.

β_{WG} Energieübertragung vom Wirt (W) auf den Gast (G) im Triplettssystem.

β_W^*, β_G^* Strahlender Triplett-Zerfall in den Grundzustand S_0 .

β'_W, β'_G Strahlungsloser Triplett-Zerfall in den Grundzustand.

γ_W, γ_{WG} Bimolekulare Triplett-Triplett-Annihilationsreaktion Wirt-Wirt bzw. Wirt-Gast.

k_{WG} Energieübertragung vom Wirt auf den Gast im Singulett-System.

k_W^*, k_G^* Strahlender Singulett-Zerfall in den Grundzustand.

k'_W, k'_G Strahlungsloser Singulett-Zerfall in den Grundzustand.

Auf Grund der großen Fallentiefe des Gastes Anthracen im Wirt Naphthalin (Singulett: $\Delta E_S \cong 5600 \text{ cm}^{-1}$; Triplett: $\Delta E_T \cong 6400 \text{ cm}^{-1}$) kann thermische Entvölkerung der Gastniveaus zurück ins Excitonenband vernachlässigt werden. Ferner wird homogene Anregung vorausgesetzt. Bei den vorliegenden niedrigen Gastkonzentrationen findet keine direkte Gast-Gast-Wechselwirkung statt.

Die Bilanzgleichungen für T_W, T_G, S_W, S_G , die Anzahl der Triplett- und Singulett-Excitonen pro cm^3 , lauten dann:

$$dT_W/dt = \eta_{\text{ISC}} \alpha_S I_E - \beta_W T_W - \beta_{WG} T_W - \gamma_W T_W^2 - \gamma_{WG} T_W T_G, \quad (1)$$

$$dT_G/dt = \beta_{WG} T_W - \beta_G T_G - \gamma_{WG} T_W T_G, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_W}{dt} &= (1/2) \gamma'_W T_W^2 - k_W S_W - k_{WG} S_W \\ &\quad + (1/2) \gamma'_{WG} a_W T_W T_G, \end{aligned} \quad (3)$$

$$dS_G/dt = (1/2) \gamma'_{WG} a_G T_W T_G + k_{WG} S_W - k_G S_G. \quad (4)$$

Hierbei gilt:

$$\begin{aligned} \beta_W &= \beta_W^* + \beta'_W, \quad \beta_G = \beta_G^* + \beta'_G, \\ k_W &= k_W^* + k'_W, \quad k_G = k_G^* + k'_G. \end{aligned}$$

- $1/2 \gamma'_W T_W^2$ ist die Anzahl der Wirt-Wirt-Annihilationen, die zu einem Wirt-Singulett-Exciton führen, wobei $\gamma'_W = f_W \cdot \gamma_W$ ist ($f_W < 1$). Der Faktor $1/2$ bringt zum Ausdruck, daß bei der Entstehung eines Singulett-Excitons *zwei* Tripletts-Excitonen annihilieren.
- $1/2 \gamma'_{WG} T_W T_G$ ist die Anzahl der Wirt-Gast-Annihilationen ($\gamma'_{WG} = f_{WG} \cdot \gamma_{WG}$ mit $f_{WG} < 1$). Davon ergibt ein Bruchteil a_W Wirt-Singulett-Excitonen, ein Bruchteil a_G Gast-Singulett-Excitonen. Es gilt: $a_W + a_G = 1$.

2. Quantenverhältnis der Verzögerten Fluoreszenz

Für das Verhältnis der Quantenströme der Verzögerten Fluoreszenz von Gast und Wirt gilt:

$$(Q_G/Q_W)^{DF} = k_G^* S_G / k_W^* S_W. \quad (5)$$

Der obere Index DF (delayed fluorescence) kennzeichnet im folgenden stets den Unterschied zur Prompten Fluoreszenz PF.

Mit den stationären Lösungen der Bilanzgleichungen (2) bis (4) erhält man den exakten Ausdruck für das Quantenverhältnis:

$$\left(\frac{Q_G}{Q_W} \right)^{DF} = \frac{k_G^*}{k_G \cdot k_W^*} \left[\frac{\gamma'_{WG} a_G \beta_{WG} (k_W + k_{WG})}{\gamma'_W (\beta_G + \gamma_{WG} T_W) + a_W \gamma'_{WG} \beta_{WG}} + k_{WG} \right] \quad (6)$$

Dieser unhandliche Ausdruck läßt sich für den vorliegenden Fall des Mischsystems Naphthalin/Anthracen wesentlich vereinfachen:

a) Der zweite Summand der Gl. (6) ist identisch mit dem Ausdruck für das Quantenverhältnis der Prompten Fluoreszenz⁵:

$$(Q_G/Q_W)^{PF} = k_G^* k_{WG} / k_G k_W^*.$$

Die Vernachlässigung dieses zweiten Summanden ist demnach solange erlaubt, wie im Experiment das gemessene Quantenverhältnis der Verzögerten Fluoreszenz sehr viel größer ist als das der Prompten Fluoreszenz bei derselben Gastkonzentration. Dies trifft aber für den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich zu (vgl. Abbildung 3).

b) Aus früheren Arbeiten sind Werte des Quantenverhältnisses der Prompten Fluoreszenz als Funktion der Konzentration⁸ sowie die Quantenausbeuten des Wirts Naphthalin $\eta_W = k_W^* / k_W$ und des Gastes Anthracen $\eta_G = k_G^* / k_G$ bekannt: $(Q_G/Q_W)^{PF} \leqq 0,2$ für $c_G \leqq 10^{-6}$ (bei Raumtemperatur); $\eta_G \approx 1$, $\eta_W \approx 0,2$ ¹⁰. Damit kann nach der unter a) genannten Beziehung das Verhältnis von Singulett-Energieübertragung und Singulett-Zerfall abgeschätzt werden: $k_{WG}/k_W \leqq 0,04$ (für $c_G \leqq 10^{-6}$). Energieübertragung im Singulettsystem kann vernachlässigt werden. In guter Näherung gilt (wenigstens für $c_G \leqq 10^{-6}$) für Gl. (6) die weitere Vereinfachung: $k_{WG} \ll k_W$.

c) Wird im Experiment die Bedingung schwacher Anregung eingehalten, erfolgt der Triplet-Zerfall überwiegend monomolekular und es gilt:

$$\beta_G \gg \gamma_{WG} T_W.$$

d) Resultat der gemischten Annihilationen sind vorwiegend Gast-Singulets. Näherungsweise gilt: $a_G \approx 1$, $a_W \approx 0$.

Diese Annahme basiert auf der folgenden Abschätzung einer unteren Grenze für a_G . Mit den Vereinfachungen a), b) und c) wird aus Gl. (6) :

$$\left(\frac{Q_G}{Q_W} \right)^{DF} = \frac{\eta_G \gamma'_{WG} \beta_{WG} a_G}{\eta_W (\gamma'_W \beta_G + a_W \gamma'_{WG} \beta_{WG})}. \quad (7)$$

Bei $c_G = 10^{-6}$ wurde ein Quantenverhältnis von etwa 20 gemessen⁵. Wegen $\gamma'_W \beta_G > 0$ gilt deshalb (für $c_G \leqq 10^{-6}$):

$$20 < (\eta_G/\eta_W) (a_G/a_W). \quad (8)$$

Mit $a_W = 1 - a_G$ sowie (siehe oben) $\eta_G = 1$, $\eta_W \approx 0,2$ ergibt sich hieraus $a_G > 0,8$. — Einbeziehung des beim Übergang von Gl. (7) nach Gl. (8) aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassenen zweiten Beitrages im Nenner $\gamma'_W \beta_G$ erhöht diesen untersten Grenzwert für a_G noch.

Somit wird schließlich aus Gl. (6) :

$$\left(\frac{Q_A}{Q_N} \right)^{DF} = \frac{\eta_G \gamma'_{WG}}{\eta_W \gamma'_W \beta_G} \cdot \beta_{WG}. \quad (9)$$

Durch den Übergang zu den Indizes (A) und (N) für die Quantenströme soll deutlich gemacht werden, daß Gl. (9) eine gewisse Spezialisierung auf das Mischsystem Anthracen in Naphthalin beinhaltet.

3. Abklingdauern der Verzögerten Fluoreszenz

Die Bilanzgleichungen Gln. (1) bis (4) sind gekoppelte, nichtlineare Differentialgleichungen. Eine

allgemeine Lösung kann nicht angegeben werden. Um eine Näherungslösung zu gewinnen, wird der folgende Fall betrachtet: Die quadratischen Terme der Gln. (1) und (2) sollen vernachlässigbar sein.

Diese Vernachlässigung ist bei kleinen Triplettkonzentrationen gerechtfertigt, so daß die Entvölkernung des Triplettzustandes überwiegend monomolekular erfolgt. Für das Experiment bedeutet dies den Fall schwacher Anregung oder, was meßtechnisch leichter durchführbar ist, Beobachtung des Zerfallsverlaufs (bei starker Anregung) für große Zeiten nach Abschalten der Anregung.

Als allgemeine Lösung der vereinfachten Bilanzgleichungen ergibt sich für den Wirt:

$$T_W(t) = T_{W0} \exp \{ -(\beta_W + \beta_{WG})t \}, \quad (10)$$

$$S_W(t) = S_0 \exp \{ -k_W t \} + \frac{1}{2} \frac{\gamma'_W T_{W0}^2}{k_W - 2(\beta_W + \beta_{WG})} \exp \{ -2(\beta_W + \beta_{WG})t \}. \quad (11)$$

Wegen $k_W \gg \beta_W, \beta_{WG}$ wird $S_W(t)$ für große Zeiten t nur noch durch den zweiten Summanden der Gl. (11) bestimmt. Im Ausläufer der Abklingkurve der Verzögerten Fluoreszenz-Intensität $I_{DF} \propto S(t)$ gilt somit:

$$I_{\text{DF}}^{\text{W}} \propto \exp \left\{ -2(\beta_{\text{W}} + \beta_{\text{WG}}) t \right\}. \quad (12)$$

Daraus folgt für die Abklingdauer τ_w des Wirts:

$$\tau_w = 1/2(\beta_w \pm \beta_{WG}) . \quad (13)$$

Analoge Ableitungen ergeben für den Gast zwei sich überlagernde Zerfallskomponenten der Verzögerten Fluoreszenz mit den Abklingdauern:

$$\tau_{G1} = 1/[(\beta_W + \beta_{WG}) + \beta_G]; \quad \tau_{G2} = 1/2(\beta_W + \beta_{WG}). \quad (14)$$

Nach Gln. (13) und (14) ist: $\tau_{G2} = \tau_w$. Für die eine Gastkomponente ist die Zerfallskonstante dieselbe wie für den Wirt.

IV. Statistisches Hüpfmodell

Die Übergangsrate β_{WG} , die sowohl in den Ausdruck für das Quantenverhältnis Gl. (9) als auch in die Abklingdauer nach Gln. (13) und (14) eingeht, beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit vom Wirt auf den Gast im Triplettsystem. Sie bestimmt die Effektivität des Energietransports. Im Hüpfmodell ist der Energietransport dadurch charakterisiert, daß die Excitonen statistisch von Molekül zum nächsten Nachbarmolekül hüpfen. Eine einfache ana-

lytische Form für die Übergangsrate erhält man unter den folgenden Voraussetzungen:

- Die Excitonen legen auf ihrer Wanderung durch den Kristall einen Zufallsweg (random walk) zurück. Jeder Sprung ist unabhängig vom vorhergehenden.
- Das Exciton hüpfst nur so lange bis es auf einen Gast trifft. Siehe oben: thermische Befreiungen können ausgeschlossen werden. Der Einfangquerschnitt des Gastes soll gleich dem des Wirts sein.
- Für den Einzelsprung wird eine charakteristische Zeit benötigt, die „Hüpfzeit“ t_H .
- Die gesamte (mittlere) Anzahl der für ein Exciton notwendigen Sprünge, um auf ein Gastmolekül zu kommen, sei Z .

Dann ist der naheliegende Ansatz für die Übergangsrate

$$\beta_{\text{WG}} = 1/t_{\text{H}} Z. \quad (15)$$

Die Sprungzahl Z ist bestimmt durch die Gastkonzentration c_G . Gebräuchlich⁵ ist die Annahme $c_G = 1/Z$.

Beim *random walk* sind jedoch nicht alle besuchten Wirtmoleküle verschiedene Moleküle, sondern bei Z Sprüngen werden nur $F(Z)$ verschiedene Gitterplätze besucht. Die Funktion $F(Z)$ hängt von der

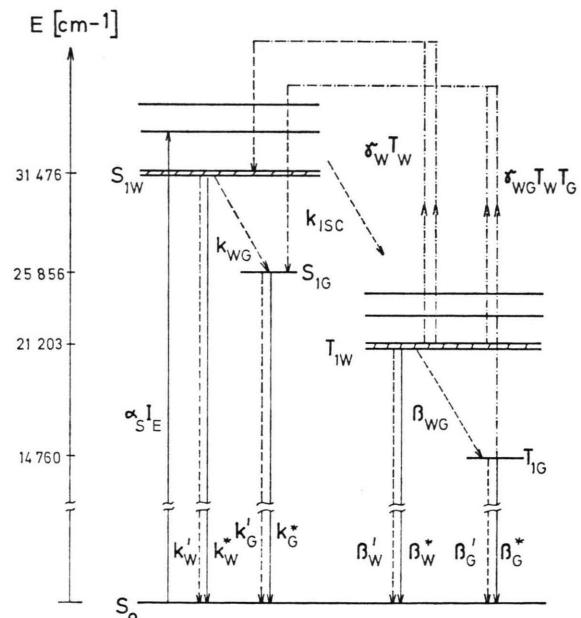


Abb. 1. Kinetik der Sensibilisierten Verzögerten Fluoreszenz für das Mischsystem Naphthalin (Wirt)/Anthracen (Gast). — strahlungslose Prozesse; — strahlende Übergänge; - - - Wirt-Wirt- bzw. Wirt-Gast-Annihilation.

Dimensionalität der Excitonenwanderung ab, d. h. davon, ob das Exciton bevorzugt in linearer Kette oder einer bestimmten Kristallebene oder aber frei im Volumen von Molekül zu Molekül hüpfte. Von den $F(Z)$ besuchten verschiedenen Molekülen ist nur das letzte ein Gastmolekül. Es gilt:

$$c_G = 1/F(Z). \quad (16)$$

Die Funktionen $F(Z)$ wurden mit statistischen Methoden für verschiedene Gittertypen berechnet^{11, 12}. Sie sind in Tab. 1 zusammengestellt. Nach Gl. (16) ergeben sich hiermit neue funktionale Abhängigkeiten der Zahl Z von der Gastkonzentration. Die Ergebnisse für die Übergangsrate β_{WG} nach Gl. (15) sind in Tab. 1 ebenfalls aufgeführt. Die allgemeingültige Beziehung ist:

$$\beta_{WG} = A c_G^p / t_H. \quad (17)$$

Nach Tab. 1 ist für die Konzentrationsabhängigkeit der Unterschied zwischen ein- und zweidimensionalem Hüpfen deutlich, zwischen zwei- und dreidimensionalem Hüpfen weniger deutlich. Statistisches Hüpfen zeigt aber in jedem Fall: $p \geq 1$.

Tab. 1. Übergangsrate β_{WG} , berechnet mit den Funktionen $F(Z)$ für verschiedene Gittertypen. — Die angegebenen Formeln gelten für große Z (für $Z > 10^4$ ist der Fehler $< 0,2\%$). Die Sprungzahl Z liegt für Tripletexcitonen bei $Z > 10^6$ (siehe Anm. 9).

Dimension	Gittertyp	$F(Z)$	β_{WG}
eindimensional	lineare Kette	$\left(\frac{8Z}{\pi}\right)^{1/2}$	$\frac{8C^2}{\pi t_H}$
zweidimensional	quadratisch	$0,76 Z^{0,89}$	$0,73 C^{1,12}$
dreidimensional	kubisch	$0,66 Z$	$0,66 C$
	krz	$0,72 Z$	$0,72 C$
	kfz	$0,74 Z$	$0,74 C$

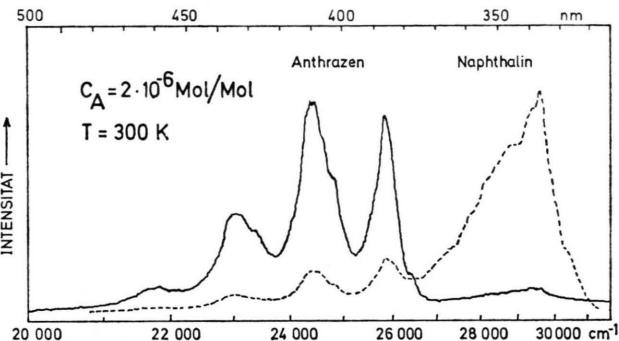


Abb. 2. Spektrum der verzögerten Fluoreszenz eines Mischkristalls Naphthalin dotiert mit Anthracen ($c_A = 2 \cdot 10^{-6}$ Mol/Mol) bei Raumtemperatur. Zum Vergleich ist das Spektrum der prompten Fluoreszenz — — mit eingezeichnet.

zur verzögerten Fluoreszenz dominiert hier im Spektrum der prompten Fluoreszenz noch immer der Wirt.

Das Quantenverhältnis der verzögerten Fluoreszenz ist im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich größer als das der prompten Fluoreszenz. Abbildung 3 zeigt die gemessene Konzentrationsabhängigkeit.

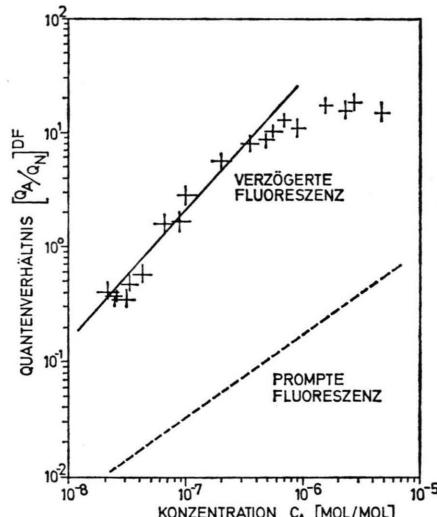


Abb. 3. Quantenverhältnis der verzögerten Fluoreszenz als Funktion der Anthracenkonzentration. — — Eichgerade der prompten Fluoreszenz.

V. Meßergebnisse

1. Messungen bei Raumtemperatur

Im Spektrum der verzögerten Fluoreszenz wird bei schwacher Dotierung überwiegend Emission des Wirts Naphthalin, bei hoher Dotierung fast ausschließlich die Emission des Gastes Anthracen beobachtet. Abbildung 2 gibt ein Beispiel für hohe Anthracenkonzentration, $c_A = 2 \cdot 10^{-6}$. Im Gegensatz

Die Abklingkurven der Wirtsemission verlaufen rein exponentiell im Kurvenausläufer (für $t > 2\tau_w$), Abbildung 4. Die für den Gast erwarteten zwei Zerfallskomponenten [Gl. (14)] lassen sich jedoch experimentell nicht eindeutig trennen. Der Gastzerrfall geht mit einer Zeitkonstante τ_G , die für alle Kri-

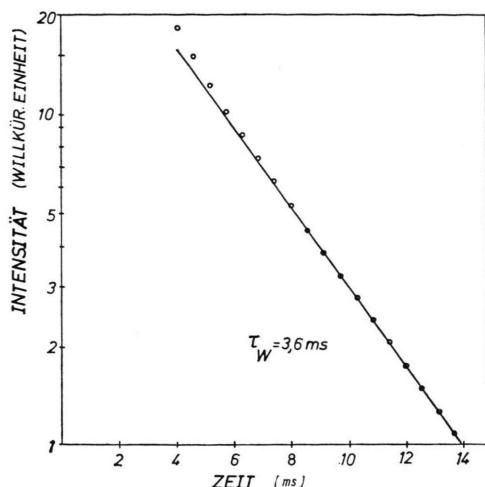


Abb. 4. Abklingverhalten der verzögerten Fluoreszenz des Wirtes. Die Abklingdauer τ_W wird aus dem rein exponentiellen Kurvenausläufer bestimmt.

stallproben stets größer ist als die Wirtabklingdauer: $\tau_G \approx 1,2 \tau_W$. Abbildung 5 gibt den Verlauf der Abklingdauer τ_W des Wirts als Funktion der Gastkonzentration wieder.

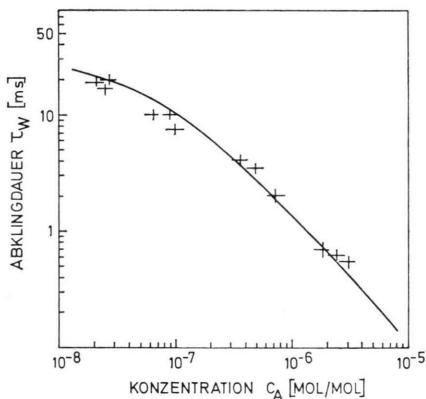


Abb. 5. Abklingdauer der verzögerten Fluoreszenz des Wirts als Funktion der Anthracen-Gast-Konzentration.

2. Temperaturverlauf von Quantenverhältnis und Abklingdauer

Die gemessene Temperaturabhängigkeit von Quantenverhältnis und Abklingdauer zeigt für die verschiedenen Kristallproben nur bis etwa 100 bzw. 130 °K einen einheitlichen Verlauf. In diesem Temperaturbereich nimmt das Quantenverhältnis stetig zu, die Abklingdauer dagegen ab (Abb. 6 und 7). Der Kurvenverlauf ist von der Gastkonzentration unabhängig. Die Lebensdauer des Gastes bleibt größer als die des Wirts ($\tau_G > \tau_W$).

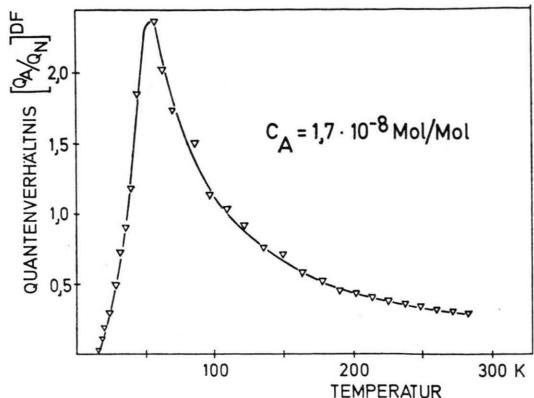


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Quantenverhältnisses der verzögerten Fluoreszenz für einen Kristall mit $c_A = 1,7 \cdot 10^{-8}$ Anthracen.

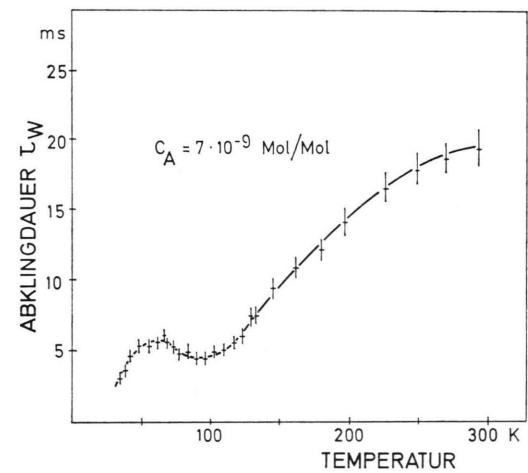


Abb. 7 a

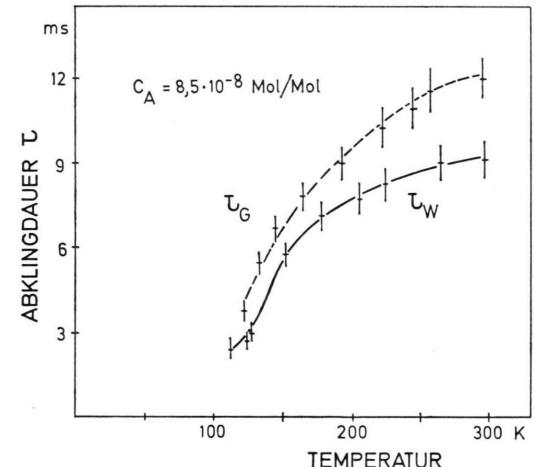


Abb. 7 b

Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Abklingdauer der verzögerten Fluoreszenz für den Wirt (τ_W) und den Gast (τ_G) bei verschiedener Gastkonzentration: a) $c_A = 7 \cdot 10^{-9}$, b) $c_A = 8,5 \cdot 10^{-8}$.

c_A [Mol/Mol]	$8 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$
Q_A/Q_N ($T=130$ °K)	2,2	2,8	2,8	2,2
Q_A/Q_N ($T=300$ °K)				

Tab. 2. Relative Änderung des Quantenverhältnisses zwischen 130 und 300 °K für verschiedene Gastkonzentrationen.

Tab. 3. Relative Änderung der Wirt-Abklingdauer zwischen 130 und 300 °K für verschiedene Gastkonzentrationen.

c_A [Mol/Mol]	$7 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
τ_W ($T=300$ °K)	2,7	2,3	2,2	2,6	2,4	2,2	2,8
τ_W ($T=130$ °K)							

Die Tabellen 2 und 3 geben die relative Änderung von Quantenverhältnis und Wirt-Lebensdauer zwischen 300 und 130 °K. Als Mittelwert für die Messungen bei verschiedenen Gastkonzentrationen ergibt sich in beiden Fällen eine relative Änderung von $2,5 \pm 0,3$.

Im Temperaturverlauf für tiefere Temperaturen treten Maxima verschiedener Zahl und Lage auf, die keine Systematik bezüglich der Gastkonzentration aufweisen.

VI. Diskussion der Experimente bei Raumtemperatur

1. Quantenverhältnis

Nach Abb. 3 ist das Quantenverhältnis der Verzögerten Fluoreszenz für alle untersuchten Konzentrationen 50- bis 100mal größer als das der Prompten Fluoreszenz. Die Energieübertragung im Triplettsystem ist also, wie in Kap. III vorausgesetzt, weitaus effektiver als im Singulettystem.

Für die Konzentrationsabhängigkeit des Quantenverhältnisses wird nach Gln. (9) und (17) bei doppellogarithmischer Auftragung ein linearer Zusammenhang erwartet. Die Meßkurve kann unterhalb von $c_A \approx 10^{-6}$ durch eine Gerade mit der Steigung $p = 1,15 \pm 0,15$ angenähert werden, geht aber oberhalb gegen den konstanten Wert ($Q_A/Q_N \approx 20$).

Im linearen Bereich $c_A < 10^{-6}$ liegt statistisches, sicher *nicht* eindimensionales Excitonenhüpfen vor ($p \geq 1$). Eine weitergehende Entscheidung zwischen zwei- und dreidimensionaler Bewegung ist infolge des großen Meßfehlers hier nicht möglich. Aus dem direkten Experiment am reinen Naphthalinkristall folgt nach¹³ überwiegend zweidimensionale Excitonendiffusion.

Ein abbiegender Kurvenverlauf für hohe Gastkonzentrationen war in⁸ auch für das Quantenver-

hältnis der Prompten Fluoreszenz beobachtet worden, allerdings erst für $c_A > 3 \cdot 10^{-5}$, d. h. oberhalb der Maximalkonzentration der vorliegenden Messungen. Dies erschwert die Interpretation. In⁸ war vermutet worden, daß bei hohen Konzentrationen bereits ein Ausscheidungsprozeß der Gastmoleküle stattfindet. Das Auftreten eines konstanten Quantenverhältnisses der Verzögerten Fluoreszenz kann nach Gl. (7) so verstanden werden, daß bei den höchsten Konzentrationen die Wirt-Wirt-Annihilationen ($\gamma'_{W\beta_G}$) vernachlässigt werden können gegenüber Wirt-Gast-Annihilationen [an Stelle des Kleinerzeichens gilt dann ein Gleichheitszeichen in Gl. (8)].

Nach den obigen Überlegungen deutet die für das Quantenverhältnis der Prompten Fluoreszenz beobachtete⁸ (und hier für die Konzentrationseichung vorausgesetzte) Geradensteigung $p = 0,7$ auf einen gravierenden Unterschied der Energieübertragung im Singulettystem gegenüber dem Triplettsystem hin. $p < 1$ sollte nach Kap. IV für statistisches Hüpfen nicht zugelassen sein. Möglicherweise ist die Erklärung darin zu suchen, daß der Energietransport im Triplettsystem auf der kurzreichweitenen Austauschwechselwirkung, im Singulettystem dagegen auf der viel weiterreichenden Coulomb-Wechselwirkung beruht. Das Hüpfmodell macht über den Grund des Springens keine Aussage.

2. Abklingdauern

Für den Verlauf der Abklingdauer τ_W des Wirtes als Funktion der Gastkonzentration ist in Abb. 5 eine Kurve eingezeichnet, die durch Anpassung gewonnen wurde. Dabei wurde der Wert $p = 1,15$ aus den Messungen der Quantenverhältnisse (Abschn. 1) übernommen. Nach Gln. (13) und (17) gilt:

$$\tau_W = 1/2 (\beta_W + A c_G^p / t_H) . \quad (18)$$

Für kleine Gastkonzentrationen ($c_G \rightarrow 0$) nähert sich der Wert von τ_W der Abklingdauer des reinen Wirtskristalls $\tau_W = 1/2 \beta_W$. Bei hohen Konzentrationen überwiegt die Energieübertragung β_{WG} und der Wirtzerfall wird näherungsweise durch $\tau_W = t_H/2A c_G^p$ beschrieben.

Die Anpassung liefert außer dem Wert für β_W als wichtiges Ergebnis zur Energieübertragung die Hüpfzeit t_H . Mit $A \approx 0,7$ (Tab. 1) ergab sich für den Fall der Abb. 4 $\beta_W = 15 \text{ sec}^{-1}$ und $t_H = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$. Der Mittelwert aller Messungen ist:

$$t_H = 2 \cdot 10^{-10} \text{ sec} \pm 50\%.$$

Derselbe Wert für die Hüpfzeit bei Raumtemperatur wurde aus Phosphoreszenzmessungen am reinen Naphthalinkristall gewonnen⁶. Andere Kristallserien ergaben für β_W Werte von 12 bzw. 20 sec^{-1} . Diese starke Variation der Eigenschaft des Wirtgitters überrascht nicht. Es ist typisch für den Naphthalinkristall, daß seine Abklingdauer stark von seiner Vorgeschichte (Reinigung und Kristallzucht) abhängt⁷.

VII. Temperaturabhängigkeit der Energieübertragung

1. Auswertung der temperaturabhängigen Hüpfzeit ($T \geq 130 \text{ }^\circ\text{K}$)

Das beobachtete Anwachsen des Quantenverhältnisses ist Zeichen einer effektiveren Energieübertragung. Im Rahmen des Hüpfmodells ist es nahe liegend, dies einer Verkürzung der Hüpfzeit t_H zuzuschreiben. Die Abklingdauer τ_W ist ebenfalls Funktion von t_H . Eine temperaturabhängige Hüpfzeit sollte sich deshalb übereinstimmend aus beiden beobachteten Temperatureffekten berechnen lassen.

Nach Gl. (18) enthalten die gemessenen Wirtabklingdauern τ_W außer der Hüpfzeit t_H die Rate β_W . Für die Auswertung von t_H kann die Frage der Temperaturabhängigkeit von β_W umgangen werden. (Wir kommen darauf im nächsten Abschnitt zurück.) β_W kann durch den Vergleich von Meßwerten τ_W für verschiedene Gastkonzentrationen bei fester Temperatur eliminiert und die (konzentrationsabhängige) Hüpfzeit berechnet werden. Das Resultat ist in Abb. 8 aufgetragen. Die Hüpfzeit fällt monoton mit sinkender Temperatur.

Für das Quantenverhältnis folgt aus den Gln. (9) und (17):

$$\left(\frac{Q_A}{Q_N} \right)^{\text{DF}} = \frac{\eta_G \gamma' W A c_G^p}{\eta_W \gamma'_{WG} \beta_G t_H} = B 1/t_H. \quad (19)$$

Der Faktor B enthält in der Annihilationskonstante sowie der Quantenausbeute temperaturabhängige Größen^{6, 10}. Wird für $\gamma' W$ und γ'_{WG} gleiches Temperaturverhalten angenommen, kompensiert sich dieses bei der Quotientenbildung für B .

Die Fluoreszenzquantenausbeuten von Naphthalin/Anthracen-Mischkristallen wurden in¹⁰ untersucht. Für die vorliegenden niederen Konzentrationen ist die Naphthalinquantenausbeute η_W gleich der des reinen Naphthalins. η_W steigt nach¹⁰ zwischen 300 und $130 \text{ }^\circ\text{K}$ geringfügig, von 0,18 auf 0,20. Die Anthracenquantenausbeute ist¹⁰ $\eta_G \approx 1$. Der Beitrag von B zum beobachteten starken Temperatureffekt für das Quantenverhältnis kann mit Sicherheit vernachlässigt werden.

Die Zunahme des Quantenverhältnisses ist demnach allein mit der Verkürzung der Hüpfzeit zu erklären. Abbildung 8 bestätigt dies quantitativ. Sie enthält auch die aus dem Quantenverhältnis ermittelte Temperaturabhängigkeit der Hüpfzeit. Der Kurvenverlauf ist mit dem zuvor aus τ_W berechneten identisch.

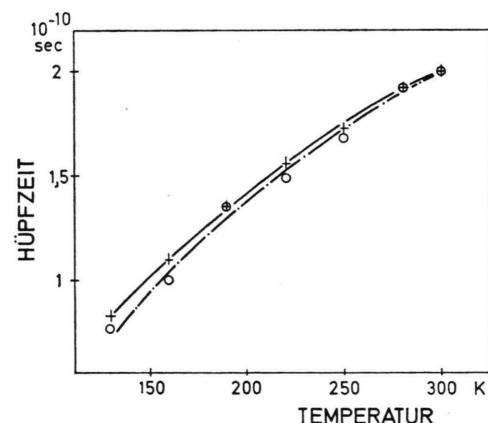


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Triplet-exitonen-Hüpfzeit t_H , berechnet aus dem Quantenverhältnis der Verzögerten Fluoreszenz $\cdots \circ \cdots$, aus der Wirt-Abklingdauer τ_W $\text{---} + \text{---}$.

2. Zur Temperaturabhängigkeit der Übergangsrate β_W

β_W beschreibt den monomolekularen Tripletzerfall aus dem Excitonenband und somit die Eigenschaft des Wirtkristalls. Deshalb kann auf Kenntnisse vom undotierten Kristall Bezug genommen werden. An reinen Naphthalinkristallen beobachtet man, daß die Abklingdauer der Verzögerten Fluoreszenz $\tau_W = 1/2 \beta_W$ entscheidend vom Kristallmate-

rial, von Reinigung und Kristallzucht abhängt^{1, 5-7}. Der Triplettzerfall besitzt demnach 3 Komponenten: strahlende Übergänge (Phosphoreszenz), strahlunglose Übergänge unmittelbar aus dem Band durch vibronische Spin-Bahn-Kopplung sowie durch unbekannte „Zentren“ verursachte strahlunglose Übergänge. Da die ersten beiden Komponenten Eigenschaften des reinen Wirtgitters sind und nicht mit dem Grad der Reinheit variieren, wird die Übergangsrate überwiegend von der strahlunglosen Desaktivierung durch die Zentren bestimmt. Der hierfür verantwortliche Prozeß ist nicht bekannt.

Die gemessene Triplettlebensdauer ($1/\beta_W$) des undotierten Naphthalins^{1, 6} nimmt ab mit sinkender Temperatur, entsprechend steigt die Übergangsrate. Von den Modellvorstellungen der vorausgehenden Kapitel herkommend, wird man vermuten, daß für β_W ein Übertragungsprozeß stattfindet, der sich im Hüpfmodell beschreiben lässt, und in dem die Zentren die Rolle des Gastes übernehmen als Endpunkt der Energieübertragung. Resultat des Energieeinfangs ist nicht strahlende, sondern strahlunglose Desaktivierung am oder im Zentrum. Dann sollte auch für β_W die Energieübertragung im Wirtband maßgeblich sein, d. h. die temperaturabhängige Hüpfzeit t_H . Ein entsprechender analytischer Ansatz für die Rate β_W lautet analog zu Gl. (17) :

$$\beta_W = A c_Z^p / t_H(T) . \quad (20)$$

Die Einführung einer (pauschalen) Zentrenkonzentration c_Z lässt die Zentren unspezifiziert, setzt aber voraus, daß ihre desaktivierende Wirkung gleichartig und selbst nicht wesentlich temperaturabhängig ist.

Für die am Naphthalin-Mischkristall beobachtete Wirtlebensdauer τ_W hat dieser Ansatz zur Folge, daß nach Gln. (18) und (20) ihre Temperaturabhängigkeit allein durch die Hüpfzeit bestimmt wird:

$$\tau_W = \frac{t_H(T)}{2A(c_Z^p + c_G^p)} \quad (21)$$

τ_W wird proportional zu t_H . Dies bedeutet für das Experiment:

- Die relative Änderung von τ_W mit der Temperatur sollte unabhängig von der Gastkonzentration sein.
- Relative Änderungen von τ_W und (Q_A/Q_N) mit der Temperatur sollten nach Gln. (19) und (21) reziprok sein.

Beides war im Experiment tatsächlich gefunden worden (Kap. V, 2).

Dieses Resultat macht wahrscheinlich, daß hiermit die viel diskutierte Frage nach dem temperaturabhängigen Prozeß für die Triplett-Lebensdauer des undotierten Kristalls beantwortet werden kann: Es dominiert die Excitonenhüpfzeit, die mit sinkender Temperatur kürzer wird, weil die Exciton-Phonon-Wechselwirkung zurückgeht⁶.

Als Abschätzung für die Zentrenkonzentration ergab sich für verschiedene Kristallserien $c_Z = 10^{-8}$. Über die physikalische Natur der Zentren läßt sich bisher nur die eine Aussage machen: Es sollte sich um paramagnetische Zentren handeln, da die Desaktivierung des Triplettzustandes mit einem Umklappen des Spins verbunden ist.

3. Falleneffekte bei Tieftemperatur ($T < 100^{\circ}\text{K}$)

Eine Auswertung des Temperaturverlaufs von Quantenverhältnis und Abklingdauer für tiefere Temperaturen erwies sich als nicht sinnvoll.

Das beobachtete Verhalten entspricht vielmehr den vom undotierten Naphthalin her bekannten Falleneffekten⁵. Ein starker Hinweis darauf ist die Beobachtung, die in Tab. 4 festgehalten ist: Maxima

Tab. 4. Temperaturen T_{max} , an denen Maxima für das Quantenverhältnis auftreten, für verschiedene Proben der Kristallserien (I) und (II).

c_A [Mol/Mol]	$9 \cdot 10^{-9}$ (I)	$1,7 \cdot 10^{-8}$ (II)	$4,5 \cdot 10^{-8}$ (II)	$8,5 \cdot 10^{-8}$ (I)
T_{max} [$^{\circ}\text{K}$]	80	50	52	85

im Kurvenverlauf für das Quantenverhältnis treten bei derselben Temperatur nur für Meßproben innerhalb einer bestimmten Kristallserie – d. h. gleichen Ausgangsmaterials – auf. Mit Ziffer (I) bzw. (II) sind in Tab. 4 die Proben verschiedener Kristallserien gekennzeichnet. Für die Zentrenkonzentration wurde berechnet: c_Z (I) $\cong 1,4 c_Z$ (II). Tieftemperaturmessungen der Phosphoreszenz bestätigten für Serie I mehr Fallenemission als für Serie II.

4. Zusammenfassung

Nach den Ergebnissen dieses Kapitels kann der Energietransport im Triplettystem mindestens bis herab zu einer Temperatur von 130°K im statistischen Exciton-Hüpfmodell beschrieben werden. Der Hüpfprozeß im Wirtexcitonenband ist von der Anwesenheit des Gastes unabhängig. Die hier gemessene temperaturbedingte Verkürzung der Hüpf-

zeit ist innerhalb der Meßgenauigkeit dieselbe wie im reinen Naphthalinkristall⁶. Der Vorteil des rein statistischen Modells ist, daß keine Kenntnis erforderlich ist über die Wechselwirkungskräfte (Austausch), die den Energietransport bewirken. Ande-

rerseits fehlt jede Information über den Inkohärenzgrad.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden unterstützt im Rahmen des Sonderforschungsbereichs (SFB 67) der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

¹ K. W. Benz, Dissertation, Stuttgart 1970.

² H. C. Wolf, in „Festkörperprobleme“, Bd. IV, pp. 57, Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1965.

³ J. Fünfschilling u. I. Zschokke-Gränacher, *Helv. Phys. Acta* **53**, 370 [1970].

⁴ H. Wolff, *Z. Naturforsch.* **29 a**, 1461 [1974].

⁵ H. C. Wolf u. K. W. Benz, *Pure and Applied Chem.* **27**, 439 [1971].

⁶ H. Port u. H. C. Wolf, in Vorbereitung, *Z. Naturforsch.*

⁷ K. W. Benz, H. Port u. H. C. Wolf, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 787 [1971].

⁸ G. Zibold, Diplomarbeit, Stuttgart 1968.

⁹ A. Pröpstl u. H. C. Wolf, *Z. Naturforsch.* **18 a**, 724 [1963].

¹⁰ A. Hammer, Dissertation, Stuttgart 1968.

¹¹ G. H. Vineyard, *J. Math. Phys.* **4**, 1191 [1963].

¹² J. R. Beeler, *Phys. Rev.* **134 A**, 1396 [1964].

¹³ V. Ern, *J. Chem. Phys.* **56**, 6259 [1972].