

# Optische Spektren und Wanderungsmechanismen von Triplettextcitonen in reinen Naphthalinkristallen

H. Port und H. C. Wolf

Physikalisches Institut, Teil 3, Universität Stuttgart, Germany

(Z. Naturforsch. 30 a, 1290–1301 [1975]; eingegangen am 24. Juli 1975)

*Optical Spectra and Transport Mechanism of Triplet Excitons in Pure Naphthalene Crystals*

Phosphorescence spectra of pure naphthalene and perdeutero-naphthalene crystals have been investigated between 4.2 and 300 K. Free-triplet exciton emission can be observed above 40 K only. The temperature dependence of phosphorescence line-width and line-shape has been studied between 60 and 300 K. With increasing temperature the lines are strongly broadened and become asymmetric. Above 150 K they show a red-shift ( $60 \text{ cm}^{-1}$  at 300 K). The analysis is based on the decomposition of the lines into two components: an unshifted Lorentzian part resulting from coupled coherent and incoherent exciton motion and a sideband contribution built up with the phonon density of states of the naphthalene crystal. The Lorentzian line width is proportional to temperature. The degree of incoherence of exciton motion and characteristic parameters for the energy transfer mechanism are evaluated.

## I. Einführung

Aus indirektem Nachweis über die Verzögerte Fluoreszenz<sup>1</sup> sowie aus ESR<sup>2</sup>- und NMR<sup>3</sup>-Messungen weiß man, daß bewegliche Triplettextcitonen im Naphthalin bei Raumtemperatur existieren. Die Bewegung erfolgt überwiegend zwei-dimensional in der *ab*-Ebene<sup>4</sup>. Eine schwache Triplet-Emission des reinen Naphthalinkristalls wurde bei Raumtemperatur entdeckt<sup>5</sup> und in Vorbereitung dieser Arbeit temperaturabhängig gemessen<sup>6</sup>.

Die vorliegende Untersuchung der Phosphoreszenz-Spektren von reinsten Naphthalinkristallen – leichtem Naphthalin ( $\text{Nh}_8$ ) sowie schwerem Naphthalin ( $\text{Nd}_8$ ) – zwischen 4.2 und 300 K erfolgt mit dem Ziel, die Existenz freier Excitonen nachzuweisen und aus Linienform und Linienbreite Aufschluß über die Excitonbewegung zu erhalten. Es erweist sich als nötig, zunächst Linienform und Linienlage zu analysieren, um zu unterscheiden:

- 0.0-Linie und ihre Verbreiterung durch Phononen-Streuung
- Phononenseitenbanden.

Mit der Nullphononen-Linienbreite  $\Gamma$  hat man einen wichtigen Parameter zur vollständigen Analyse des Bewegungsmechanismus der Excitonen in der Hand<sup>7–9</sup>. Es wird gezeigt

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. C. Wolf, Physikalisches Institut, Teil 3, der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen), Pfaffenwaldring 57.

- wie mit  $\Gamma$  und Werten der Diffusionskonstante  $D$  Hüpfzeiten berechnet werden können,
- wie eine Unterscheidung von kohärenter und inkohärenter Excitonbewegung möglich ist,
- wie sich diese Anteile mit der Temperatur ändern.

Im letzten Teil der Arbeit werden alle vorliegenden Daten über die Diffusion von Triplet-Excitonen in Naphthalin- und in Anthrazin-Kristallen zusammenfassend diskutiert.

## II. Experimentelles

### 1. Kristalle

Alle in der Arbeit verwandten Kristalle sind das Ergebnis einer aufwendigen Reinigung und Kristallzucht<sup>6</sup> im Stuttgarter Kristallabor. Als Kontrollmethode dienten Tieftemperatur-Spektren und Temperaturabhängigkeit der Verzögerten Fluoreszenz sowie der Phosphoreszenz. Das Ausgangsmaterial kam von den Firmen Merck, Darmstadt ( $\text{Nh}_8$  und  $\text{Nd}_8$ ) und Merck, Sharp und Dohme, Canada ( $\text{Nd}_8$ ). Aus dem Kristallrohling wurden Proben der Dicke 1–2 mm entweder durch Sägen oder durch Spalten in der *ab*-Ebene gewonnen.

### 2. Meßmethoden

#### Phosphoreszenz:

Die Apparatur bestand aus Laser-Lichtquelle (Argon-Ionen-Laser), Kryostat, 0,5 m-Bausch & Lomb-Monochromator mit 6256 S-Photomultiplier, Lock-



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.

in-Verstärker und Schreiber. Anregungs- und Beobachtungsstrahlengang standen senkrecht zueinander. Die Anregung des Triplettzustandes von Naphthalin erfolgte stets direkt und homogen im Kristall über die schwache Triplettabsorption ( $\alpha < 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>10</sup>, verwandt wurden die Argonlinien bei 457,9 und 472,7 nm (maximal 150 mW). Dadurch werden hohe Anregungsdichten vermieden, bei denen wie im Fall der Singulett-Anregung stets Triplett-Triplett-Annihilation überwiegt<sup>10</sup>. Rotierende Sektorscheiben (125 Hz) im Anregungs- und Beobachtungsstrahlengang trennen die langlebige Phosphoreszenz vom Anregungslicht.

### Phosphoreszenz-Anregung

Diese Methode wurde nur als Ergänzung der Phosphoreszenzmessungen in zwei ausgewählten Fällen (Kap. III,2) angewandt.

Bei Heliumtemperatur kann die Triplett-Absorption um Größenordnungen empfindlicher und deshalb hochauflöst über eine Gast-Phosphoreszenz nachgewiesen werden. Als geeignetes Mischkristallsystem erweist sich Nd<sub>8</sub> mit Chinoxalin. Chinoxalin bildet im Nd<sub>8</sub>-Kristall flache Fallen (0.0-Übergang 21 219 cm<sup>-1</sup>) und besitzt eine hohe Phosphoreszenz-Quantenausbeute. Dieselbe hochauflösende Methode ist bei Raumtemperatur nicht anwendbar.

Fallen niveaus mit hoher Phosphoreszenzausbeute wie Chinoxalin in Nd<sub>8</sub> oder durch  $\beta$ -Brom-Naphthalin induzierte X-Fallen in Nh<sub>8</sub><sup>11,12</sup> sind thermisch geleert, wirken also nicht mehr als Fänger für die Triplettenergie. Deshalb wurde die Phosphoreszenz des reinen Naphthalinkristalls selbst als indirekter Nachweis der Triplettabsorption verwandt.

Die breitbandige Emission einer Xenon-Hochdrucklampe XBO 1600 wurde vorgefiltert, vom 1 m Jarrell-Ash-Spektrometer spektral zerlegt und auf dem Kristall im Kryostaten abgebildet. Die Kristallemission wurde durch Rottorscheiben (s. o.) zeitlich von der Anregung getrennt, die Phosphoreszenz ausgefiltert und integral über Multiplier, Verstärker und Schreiber registriert.

### III. Meßergebnisse

#### 1. Temperaturabhängige Phosphoreszenz-Spektren

Alle Naphthalinkristalle zeigen bei 4,2 K eine Phosphoreszenz. In den reinsten Nh<sub>8</sub>-Proben ist sie schwach und beschränkt sich auf die Emission aus X-Fallen (gestörten Excitonenzuständen)<sup>13</sup>. Die Nd<sub>8</sub>-Kristalle enthalten stets eine geringe Verunrei-

nigungskonzentration an Nh<sub>8</sub> ( $< 5 \times 10^{-4} \text{ Mol/Mol}$ ). Bei Heliumtemperatur beobachtet man Nh<sub>8</sub>-Gast-Phosphoreszenz<sup>13</sup>. Bei Temperaturerhöhung geht die Intensität von X- und Gast-Phosphoreszenz rasch zurück. Beide Emissionen sind bis 30 K verschwunden.

#### Spektren zwischen 40 und 300 K

Je nach Kristall wird zwischen 40 und 60 K auf dem langwelligen Ausläufer der Verzögerten Fluoreszenz zusätzlich ein Phosphoreszenz-Spektrum beobachtet. Mit steigender Temperatur wächst die Intensität, und das Spektrum hebt sich zunehmend stärker von der Verzögerten Fluoreszenz ab. Bei etwa 150 K erreicht die Intensität einen Maximalwert und nimmt zwischen 150 und 300 K nur wenig ab. Abbildung 1 gibt als Beispiel die Phosphoreszenz-Spektren bei 150 und 300 K für Nh<sub>8</sub>.

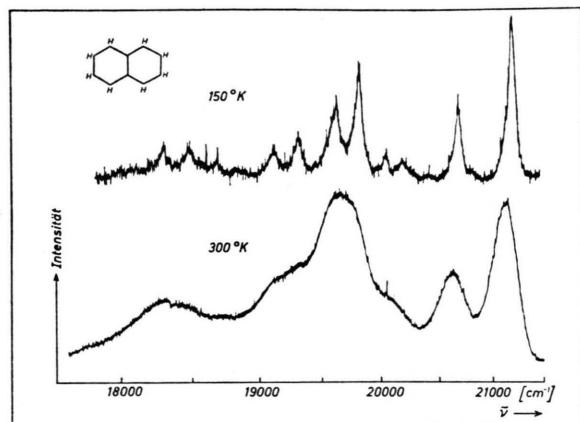


Abb. 1. Phosphoreszenzspektren bei 150 und 300 K (Nh<sub>8</sub>).

Während sich die Struktur der Spektren nicht mit der Temperatur ändert, zeigen Form, Breite und Lage der Phosphoreszenzlinien ausgeprägte Temperatureffekte.

#### Linienform

Abbildung 2 verdeutlicht die temperaturabhängige Linienform am Beispiel des Phosphoreszenz 0.0-Übergangs. In Abb. 3 wurde eine Lorentz-Linienform angepaßt. Zu höheren Temperaturen steigt die Linienasymmetrie stark an.

#### Linienbreite

Die Gesamtlinienbreite (in halber Linienhöhe) als Funktion der Temperatur ist in der Abb. 4 dar-

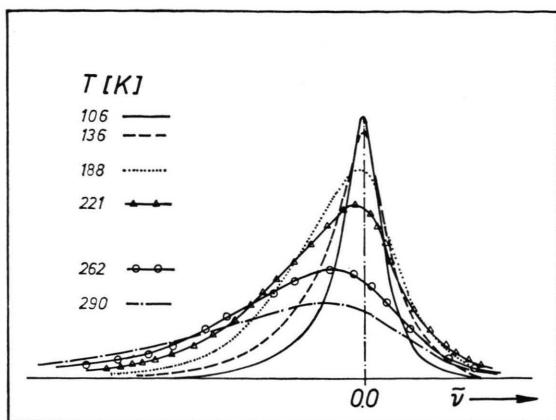


Abb. 2. Temperaturabhängige Linienform des Phosphoreszenz-0.0-Übergangs.

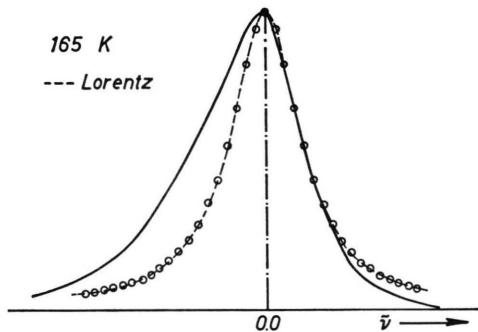


Abb. 3. Zur Linienform des Phosphoreszenz-0.0-Übergangs: — experimentelle Linienform bei 165 K; - - - Lorentz-Linie.

gestellt. Für  $T > 140$  K bzw.  $T > 120$  K ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Die Linienbreite ist für  $Nd_8$  bei tiefen Temperaturen größer als für  $Nh_8$ . Bei Raumtemperatur wird für beide derselbe Wert gemessen:  $270 \pm 10$  cm<sup>-1</sup>.

#### Lage des 0.0-Übergangs

Bei tiefen Temperaturen, 40–150 K, bleibt die Lage des Maximums der 0.0-Bande konstant. Oberhalb 150 K verschiebt sich das Linienmaximum stetig zu größeren Wellenlängen, bis 300 K um rund 60 cm<sup>-1</sup>. Tabelle 1 enthält für  $Nh_8$  und  $Nd_8$  die Meßwerte für tiefe Temperatur und Raumtemperatur, sowie Literaturwerte. Die Fehlergrenzen sind bei Raumtemperatur sehr groß, weil die breiten Linien ein wenig ausgeprägtes Maximum besitzen.

Der Tief temperaturwert für  $Nh_8$  stimmt mit dem Schwerpunkt der in Absorption<sup>11, 14</sup> bei 4,2 K gemessenen Davydov-Komponenten überein. Die ver-

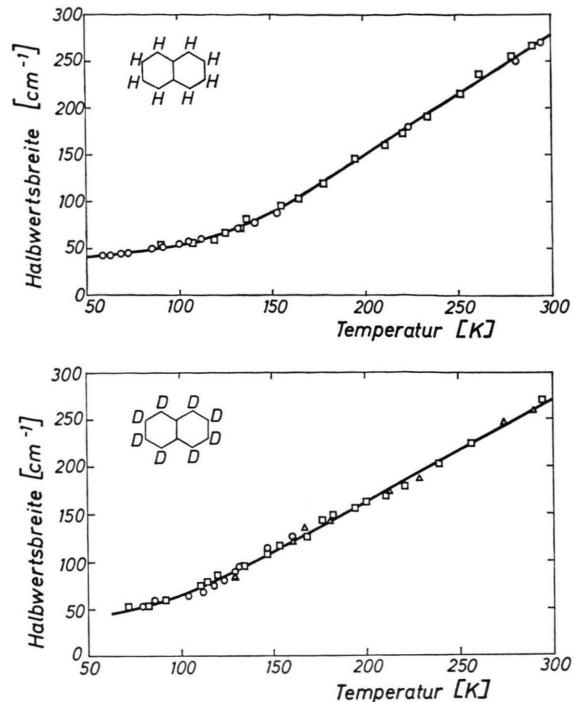


Abb. 4. Temperaturabhängige Phosphoreszenz-Gesamtlinienbreite; 0.0-Übergang von  $Nh_8$  (oben) und  $Nd_8$  (unten).

schobene 0.0-Lage bei Raumtemperatur wird für  $Nh_8$  durch das Anregungsspektrum der Verzögerten Fluoreszenz<sup>1</sup> bestätigt. Für  $Nd_8$  liegen keine Literaturdaten vor.

#### 2. Phosphoreszenz-Anregungsspektren

In Ergänzung der Emissionsspektren wurde bei Heliumtemperatur die bisher noch unbekannte Lage der Davydovkomponenten des Triplettzustands im  $Nd_8$ -Kristall bestimmt. Ferner wurde das Spektrum der Triplettabsorption für  $Nh_8$  bei Raumtemperatur neu gemessen.

#### Spektren bei 4,2 K: $Nd_8$

In Abb. 5 ist aus dem (unpolarisierten) Spektrum eines etwa 1 mm dicken  $Nd_8$ -Kristalls mit ca. 1% Chinoxalin der Bereich um den 0.0-Übergang herausgegriffen. Die Lage der beiden Davydov-Komponenten errechnet sich zu:

$$\begin{aligned} Nd_8 \text{ 0.0: } & 21\,311 \pm 1 \text{ cm}^{-1}, \\ & : 21\,302,4 \pm 1 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Der in Phosphoreszenz für  $Nd_8$  gemessene Tief temperaturwert (Tab. 1) stimmt also ebenfalls mit der

Lage des Schwerpunkts der Davydov-Komponenten überein.

Die Davydov-Aufspaltung für  $Nd_8$  ist etwas kleiner als für  $Nh_8$ . Dieser Befund wird erwartet, da das Franck-Condon-Integral des rein elektronischen 0.0-Übergangs im  $Nd_8$  ebenfalls kleiner ist<sup>15</sup>. Das Intensitätsverhältnis zwischen höherenergetischer und niederenergetischer Davydovkomponente ist in Abb. 5 nur 3 : 1 und nicht 4 : 1<sup>11</sup>, da in diesem Experiment die Beobachtungsrichtung nicht senkrecht zur ab-Fläche des Kristalls stand.

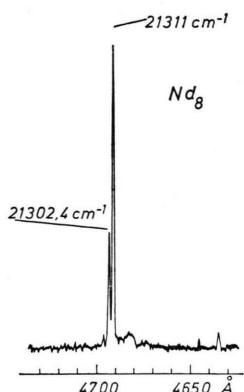


Abb. 5. Davydov-Komponenten des 0.0-Übergangs für  $Nd_8$ . Phosphoreszenzanregung bei 4,2 K.

#### Spektren bei 300 K: $Nh_8$

Abbildung 6 zeigt ein Phosphoreszenz-Anregungsspektrum für  $Nh_8$  bei Raumtemperatur (unpolariert). Linienabstände und relative Intensitäten im Spektrum sind in guter Übereinstimmung mit dem Tieftemperatur-Spektrum in<sup>11</sup>. Die Lage des 0,0-Übergangs ist jedoch um denselben Betrag wie

in Phosphoreszenzemission verschoben:  $21\,150 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ . Ebenso ergibt sich dieselbe Gesamtliniendichte mit  $270 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ .

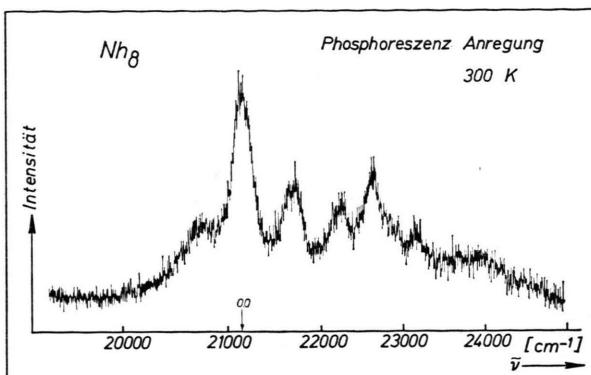


Abb. 6. Anregungsspektrum der  $Nh_8$ -Phosphoreszenz bei 300 K.

#### IV. Diskussion zur Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenz-Spektren

Im Temperaturbereich  $T < 30\text{ K}$  zeigen die Phosphoreszenzspektren des hier untersuchten undotierten Naphthalins ein Temperaturverhalten, das aus früheren Messungen an dotierten Naphthalinkristallen bekannt ist<sup>13</sup>. X-Fallenemission sowie  $Nh_8$ -Gastphosphoreszenz verschwinden infolge thermischer Entleerung der Fallen bereits bei sehr kleinen Temperaturen.

Für die Phosphoreszenz oberhalb 40 K kann aus der übereinstimmenden energetischen Lage des 0,0-Übergangs in Emission und Absorption, sowohl bei Tieftemperatur als auch bei Raumtemperatur, geschlossen werden, daß sie vom Zerfall freier Tripletexcitonen herrührt.

Autor	Methode	$T[\text{K}]$	Lage in $\text{cm}^{-1}$	
			$Nh_8$	$Nd_8$
Hanson/Robinson <sup>14</sup>	Triplet-Absorption	4,2	$21\,213 \pm 1$	
			$21\,203 \pm 1$	
Castro/Robinson <sup>11</sup>	P-Anregung	4,2	$21\,212 \pm 1$	
			$21\,202 \pm 1$	
diese Arbeit	P-Anregung	4,2		$21\,311 \pm 1$
				$21\,302,4 \pm 1$
Priestley/Haug <sup>5</sup>	P-Emission	77	$21\,207$	
diese Arbeit	P-Emission	150	$21\,206 \pm 4$	$21\,306 \pm 4$
Avakian/Abramson <sup>1</sup>	DF-Anregung	300	$21\,170$	
diese Arbeit	P-Emission	300	$21\,150 \pm 15$	$21\,240 \pm 15$
diese Arbeit	P-Anregung	300	$21\,150 \pm 15$	

Tab. 1. Energetische Lage des 0,0-Übergangs  $S_0 \rightleftharpoons T_1$  in Absorption und Emission für  $Nh_8$ - und  $Nd_8$ -Kristalle (P-Phosphoreszenz, DF-Verzögerte Fluoreszenz).

Der Übergang von Fallen- zur Excitonemission erfolgt somit analog zur Verzögerten Fluoreszenz<sup>16</sup>.

## V. Diskussion der Phosphoreszenz-Linienform im Seitenbandenmodell

Die hervorstechenden Merkmale der Phosphoreszenzspektren sind eine stark temperaturabhängige Linienbreite, eine Linienasymmetrie und eine bei höheren Temperaturen zunehmend rotverschobene Linienlage. Eine temperaturabhängige Linienbreite paßt in das Konzept einer durch Streuung an Phononen zunehmend stärker behinderten Excitonenbewegung<sup>8, 9</sup>. Der experimentelle Befund aber, daß oberhalb etwa 150 K die Linienlage temperaturabhängig wird und die Liniensymmetrie rapide ansteigt, läßt auf die Überlagerung zweier Anteile mit verschiedenem Temperaturverhalten schließen.

### 1. Qualitative Zerlegung der Phosphoreszenzlinien in Nullphononenlinie und Phononenbande

In Abb. 7 wurde eine Aufteilung der beobachteten Phosphoreszenzlinien in zwei Komponenten vorgenommen. Es wurde vorausgesetzt, daß die Tief-

temperaturlage des 0.0-Übergangs auch über 150 K hinaus die Position der einen Komponente festlegt. Vereinfachend wurde diese Komponente, im folgenden als effektive 0.0-Linie bezeichnet, durch Spiegelung der kurzweligen Flanke der Phosphoreszenzlinie am 0.0-Übergang gewonnen. Die zweite Komponente ergab sich dann als Differenz gegenüber der Gesamtspektrum.

Nach Abb. 7 verbreitert sich die 0.0-Linie langsam mit steigender Temperatur, während der Restbeitrag relativ zu ihr stark anwächst und die Verschiebung des Maximums der beobachteten Gesamtspektrum verursacht. Qualitativ liegt das charakteristische Temperaturverhalten vor, wie es im Seitenbandenmodell für „Null-Phononenlinie“ und „Phononenbande“ beschrieben wird<sup>17–19</sup>.

Im Seitenbandenmodell wird die Verbreiterung der Nullphononenlinie durch Streuung vorwiegend an den akustischen Phononen erklärt. Die Phononenbanden hingegen sind das Ergebnis einer Elektron-Gitter-Kopplung mit sämtlichen Phononen des Kristalls. Für Excitonenzustände wie im vorliegenden Fall ist die Kopplung überwiegend nicht lokalisiert und schwach. Die Exciton-Seitenbande ist

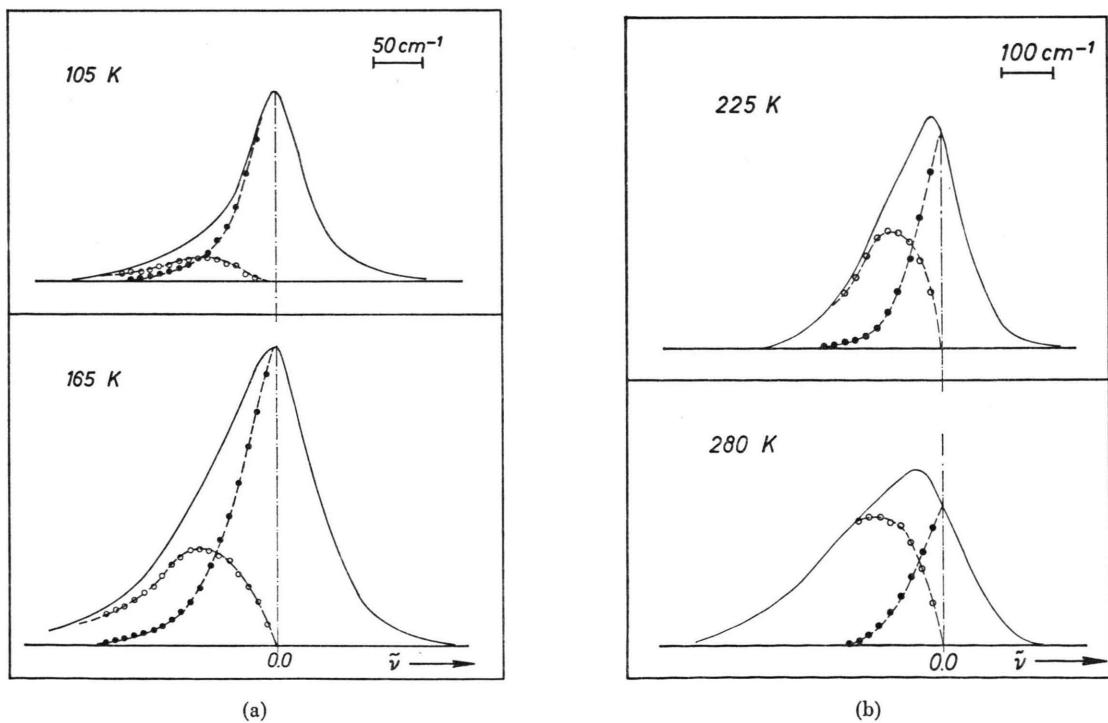


Abb. 7. Aufteilung der Phosphoreszenzlinien. (a) 105 und 165 K; (b) 225 und 280 K. Der Maßstab ist verschieden in (a) und (b).

bei tiefen Temperaturen eine Ein-Phononenbande, bei höheren Temperaturen wächst sie stark an durch Überlagerung von Mehrphononenbanden.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich darauf, die folgenden prinzipiellen Auswirkungen des Seitenbandenmodells zu überprüfen:

- Die Form der Einphononenbande wird durch die Phononen-Zustandsdichte  $z(\omega)$  des Kristalls bestimmt [ $I_1(\omega) = \text{const } z(\omega)/\omega$ ]. Die Phosphoreszenz-Seitenbande sollte deren Struktur wiederspiegeln.
- Die temperaturabhängige Änderung der Linienform sowie die beobachtete Rotverschiebung sollten sich wenigstens grob durch die Überlagerung von Mehrphononenbanden erklären lassen.
- Für die Temperaturabhängigkeit der Nullphononen-Linienbreite hält das Seitenbandenmodell einen empirischen Ansatz bereit<sup>17</sup>:

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) \cdot \coth^2(\hbar \omega_D / 2 k T) \quad (1)$$

( $\omega_D$  – Debye-Frequenz).

## 2. Modellrechnung und Vergleich mit dem Experiment

Als Beispiel für die Modellrechnungen im Seitenbandenmodell wurde der 0.0-Übergang des Nd<sub>8</sub>-Kristalls herangezogen. Für Nd<sub>8</sub> lag die von Osterstag<sup>18</sup> berechnete Zustandsdichte bereits als Computerprogramm vor. Die Berechnungen wurden am Hewlett-Packard-Computer-Modell 2116 B ausgeführt. Die Modellparameter wurden wie folgt festgelegt:

Der Kopplungsgrad  $s$ , der sich in der relativen Bedeutung der Phononenbande gegenüber der Nullphononenlinie äußert,  $s = \ln(I_{\text{Phon}}/I_0)$ , wurde iterativ angepaßt:  $s = 0,5$ . Für die Nullphononenlinie wurde Lorentz-Linienform angenommen. Zur Berechnung der Linienbreite nach Gl. (1) wurde  $\Gamma(0)$  zu  $2 \text{ cm}^{-1}$  angesetzt. Dies ist die Größenordnung der Linienbreiten im Phosphoreszenz-Anregungsspektrum bei  $4,2 \text{ K}$ <sup>11</sup>. Für die Debye-Temperatur des Kristalls wurde  $\Theta_D = 70 \text{ K}$  angenommen. Aus dem Spektrum wird von der Rechnung ein Ausschnitt von  $\omega = \pm 421 \text{ cm}^{-1}$  bezüglich der Lage des 0.0-Übergangs erfaßt.

In Abb. 8 wurde einer Meßkurve für die 0.0-Linie der Phosphoreszenz bei  $145 \text{ K}$  die für  $150 \text{ K}$  berechnete (gestrichelt) gegenübergestellt. Zur Ver-

deutlichung der Größe des Seitenbandanteils wurde die zugehörige Lorentzkurve miteingezeichnet (ausgezogene Kurve). Auf der langwelligen (Stokes'schen) Flanke der 0.0-Linie zeichnet sich eine Schulter ab. Ihre Lage ist wenig verschieden vom ersten Maximum bei  $40 \text{ cm}^{-1}$  in der berechneten Seitenbande. Diese Schulter wurde in Spektren zwischen  $135$  und  $155 \text{ K}$  beobachtet, nicht aber bei Raumtemperatur (in einer Fußnote zu<sup>5</sup> wird auf eine vereinzelt im Raumtemperaturspektrum für Nd<sub>8</sub> beobachtete Struktur, Schultern bei  $45$  und  $110 \text{ cm}^{-1}$ , hingewiesen). Eine Auflösung weiterer Details war apparativ nicht möglich. Aus Intensitätsgründen war die Bandbreite auf etwa  $6 \text{ Å}$ , d. h. bei  $4690 \text{ Å}$  auf ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$ , begrenzt.

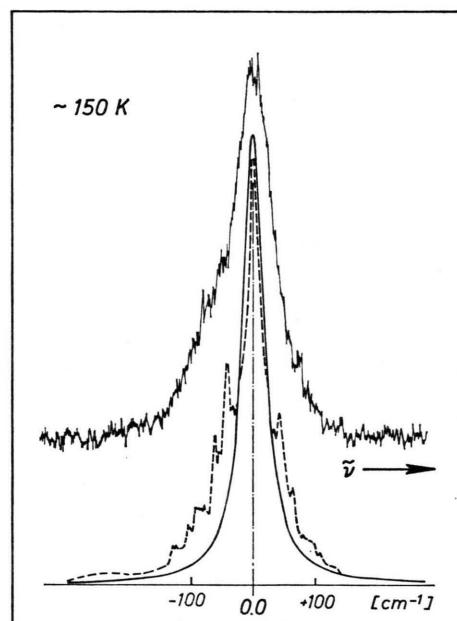


Abb. 8. Vergleich von gemessener Phosphoreszenzlinie bei  $145 \text{ K}$  (oben) mit der Modellrechnung für ca.  $150 \text{ K}$  (unten; nur Lorentz-Teil —, überlagerte Kurve incl. Phononenbande - - -).

Die berechnete Gesamtkurve wird mit steigender Temperatur sehr viel breiter, der Linienschwerpunkt verschiebt sich durch wachsenden Beitrag von 2- und 3-Phononenbanden zunehmend zugunsten der Stokes'schen Seite. Beide Effekte stehen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Der Nullphononen-Anteil in der Phosphoreszenzlinie läßt sich nicht exakt abseparieren. Deshalb wurde die Temperaturabhängigkeit der effektiven Null-

Linie (s. o.) und ihrer Linienbreite  $\Gamma_{\text{eff}}$  (halbe Halbwertsbreite) untersucht. Die Auswertung der Linienbreite  $\Gamma_{\text{eff}}$  zwischen 100 und 300 K ergibt Proportionalität zur Temperatur (Abb. 9):

$$\Gamma_{\text{eff}} \propto T.$$

Das Ergebnis steht im Widerspruch zu dem in der Rechnung verwandten heuristischen Ansatz der Seitenbandentheorie [Gleichung (1)]. Dies läßt sich so verstehen, daß der Ansatz tatsächlich nur für Temperaturen  $T < \Theta_D$  gültig ist, weil er nur Streuung an den akustischen Phononen bis zur Abschneidfrequenz  $\omega_D$  erfaßt.

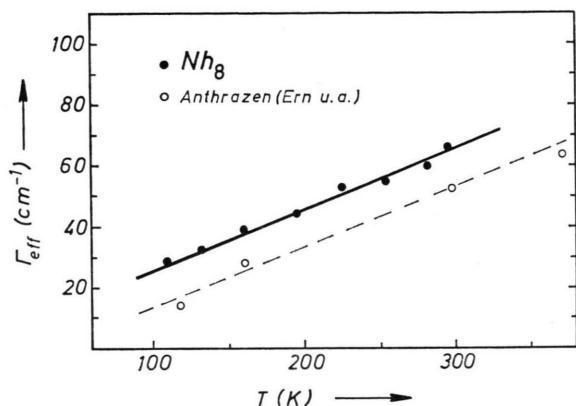


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der effektiven Linienbreite  $\Gamma_{\text{eff}}$  in Phosphoreszenz für  $\text{Nh}_8$  —; als Vergleich Literaturwerte  $\tilde{\Gamma}_{\text{eff}}$  in Triplettabsorption für Anthracen - - -.

### 3. Die Nullphononenlinie in der Beschreibung gekoppelt kohärenter und inkohärenter Excitonenbewegung

Das Problem der optischen Linienbreite als Resultat gekoppelt kohärenter und inkohärenter Excitonenbewegung<sup>7</sup> wurde von Haken, Reineker und Schwarzer<sup>8, 9</sup> behandelt. Es ergibt sich eine Lorentzlinie unabhängig vom Grad der Streuung der Excitonen an den inner- und zwischenmolekularen Molekülschwingungen (dem Inkohärenzgrad). Die Inkohärenz drückt sich aus in der Linienbreite. Diese stellt sich dar als Summe über die Modellparameter  $\Gamma = \sum_m \gamma_m$ ; ( $\gamma_m = \gamma_0, \gamma_b, \gamma_{ab}, \dots$ ).  $\gamma_0$  ist ein Maß für die Stärke lokaler Fluktuationen der Excitonenergie am Molekülort,  $\gamma_b, \gamma_{ab}, \dots$  ein Maß für nicht lokale Fluktuationen des statischen Energieaustauschs, der Austauschintegrale  $J_m = J_b, J_{ab}, \dots$  zwischen nächst benachbarten Molekülen in  $a$ - bzw.

$ab$ -Richtung des Kristalls. Die Temperatur ist explizit im Modell nicht enthalten. In einer Arbeit von Leutz<sup>20</sup> wird jedoch die temperaturabhängige Wechselwirkung der Excitonen mit akustischen und optischen Photonen berechnet und der Zusammenhang mit den Modellparametern  $\gamma_m$  hergestellt. Die Berechnungen sagen für höhere Temperaturen, vergleichbar mit der Debyetemperatur und höher, einen linearen Zusammenhang mit der Temperatur voraus. Daraus folgt:

$$\Gamma = \text{const} \cdot T. \quad (2)$$

Für die Lorentz-Linienbreite  $\Gamma$  kann demnach die Proportionalität zur Temperatur erklärt werden, die im Experiment für  $\Gamma_{\text{eff}}$  beobachtet wurde.

### 4. Zusammenfassung

Die vorausgehende Diskussion bestätigt das Konzept, die beobachteten Phosphoreszenzlinien in Nullphononenlinie und Phononenbande aufzuteilen. In der Beschreibung ihres unterschiedlichen Temperaturverhaltens ergänzen sich das Modell gekoppelt kohärenter/inkohärenter Excitonenbewegung und das übliche Seitenbandenmodell.

### 5. Vergleich mit Anthracen

Für Anthracen liegen Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenz<sup>21</sup> sowie der Triplett-Absorption<sup>22, 23</sup> (über Verzögerte Fluoreszenz-Anregung) vor. Die wie im Naphthalin stark temperaturabhängige Linienform<sup>23</sup> wurde nicht erklärt. Nach der Formel von Trifaj wurden gewisse „effektive Linienbreiten“ berechnet und zur Auswertung von Diffusionsmessungen herangezogen.

Aus diesen Arbeiten sind die folgenden charakteristischen Unterschiede zu Naphthalin zu entnehmen: (a) die Phosphoreszenzgesamtlinienbreite ist stets kleiner als für Naphthalin. Sie wächst von  $10 \text{ cm}^{-1}$  bei  $65 \text{ K}$  auf  $170 \text{ cm}^{-1}$  bei  $300 \text{ K}$ <sup>21</sup>. (b) Die Linien werden auch bei hohen Temperaturen nicht verschoben (innerhalb der Meßgenauigkeit von  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>21-23</sup>.

Beide Ergebnisse widersprechen keineswegs einer Anwendung des oben diskutierten Konzepts auch auf Anthracen. Aus der Sicht des Seitenbandenmodells können beide als Indiz für weniger ausgeprägte Phononenbanden, d. h. für einen geringeren Grad der Elektron-Gitter-Kopplung im Anthracen

gewertet werden. Aufgrund der für Anthracen doppelt so großen Excitonenbandbreite wird eine schwächere Kopplung auch theoretisch erwartet<sup>18, 19</sup>.

Die für vier Temperaturen in<sup>23</sup> berechnete effektive Linienbreite  $\tilde{\Gamma}_{\text{eff}}$  für Anthracen wurde in Abb. 9 ebenfalls eingetragen. Das Temperaturverhalten ist vergleichbar.

## VI. Mechanismen der Excitonenbewegung

Die vorausgehende Analyse der Phosphoreszenzlinien liefert in der Linienbreite  $\Gamma$  einen wichtigen Parameter der Modellbeschreibung gekoppelt kohärenter und inkohärenter Excitonenbewegung. Dessen Kenntnis ist Voraussetzung für die Diskussion der Mechanismen des Excitonentransports. Im folgenden wird davon ausgegangen, daß die Excitonenbewegung unabhängig vom Inkohärenzgrad als Diffusion beschreibbar ist<sup>8, 24</sup>. (Nicht erfaßt wird allein der rein kohärente Fall.) Unter Hinzuziehung bekannter Werte des Diffusionstensors (für  $\text{Nh}_8$ ) wird der Inkohärenzgrad bei Raumtemperatur ermittelt, die Beteiligung des Energieaustauschs  $J_b$  am Energietransport geklärt und die Excitonen-Hüpfzeit berechnet. Es wird der Unterschied der Hüpfzeit  $t_{\text{H}}$  und der für Spinresonanzexperimente charakteristischen Größe der Korrelationszeit  $\tau_c$  erklärt. Den Abschluß des Kapitels bildet eine Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Excitonenbewegung. Unter Heranziehung optischer und Spinresonanz-Ergebnisse wird die Auswirkung auf Inkohärenzgrad und Hüpfzeit untersucht.

### 1. Excitonendiffusion und Hüpfmodell

Für die Komponenten des Diffusionstensors im Modell kohärenter und inkohärenter Excitonenbewegung gilt:

$$D_{ij} = \frac{1}{\hbar} \sum_m \left( \gamma_m + \frac{1}{2} \frac{J_m^2}{\Gamma + \gamma_m} \right) m_i m_j. \quad (3)$$

Die Summe erstreckt sich über alle  $m$ , die Ortsvektoren vom Ort eines herausgegriffenen Moleküls zu denjenigen Nachbarn, mit denen Austauschwechselwirkung  $J_m$  besteht.  $\gamma_m$  sind die in Kap. V,3 eingeführten Fluktuationsparameter,  $\Gamma = \sum_m \gamma_m$  die optische Linienbreite,  $m_i, m_j$  sind die Vektorkomponenten von  $m$ .

Der Energietransport im *Hüpfmodell* ist dadurch zu beschreiben, daß die Excitonen mit einer charak-

teristischen Rate  $W_m$  oder Hüpfzeit  $t_{\text{H}}^{(m)} = 1/W_m$  vom herausgegriffenen Molekül ( $m=0$ ) zu einem anderen am Ort  $m$  hüpfen. Zur Diffusion tragen alle Sprungmöglichkeiten  $m$  bei. Das Hüpfmodell macht keine Aussage über den Grund des Springens.

Der allgemeine Fall des Diffusionstensors lautet:

$$D_{ij} = \sum_m W_m \frac{1}{2} m_i m_j. \quad (4)$$

Bandstrukturberechnungen<sup>15, 25</sup> und Diffusionsexperiment<sup>4</sup> stimmen darin überein, daß die Diffusionsbewegung von Triplettextcitonen in Naphthalin (wie in Anthracen) bevorzugt in der *ab*-Ebene verläuft. Die theoretischen Arbeiten sagen ferner voraus, daß für den Energieaustausch neben dem experimentell bekannten Austauschintegral  $J_{ab}$  zwischen nächsten translationsinäquivalenten Molekülen der *ab*-Ebene bestenfalls noch  $J_b$  für translationsäquivalente Nachbarn in Kristall *b*-Richtung eine Rolle spielt (Abbildung 10).

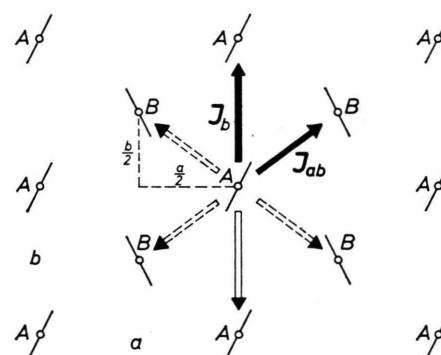


Abb. 10. Schnitt des Naphthalin-Kristalls in der *ab*-Ebene in Aufsicht. Er zeigt die nächsten Nachbarn für Austauschwechselwirkung ( $J_b$  mit translations-äquivalenten,  $J_{ab}$  mit inäquivalenten Nachbarn).

### 2. Diskussion der Excitonendiffusion bei Raumtemperatur

#### Grad der Inkohärenz

Die Komponenten des Diffusionstensors enthalten nach Gl. (3) zwei Anteile: Der erste Summand ist ein rein inkohärenter Anteil. Der zweite Summand beschreibt einen gemischten Anteil. Dieser enthält auch den statischen Energieaustausch  $J_m$ , welcher die rein kohärente Bewegung bestimmt.

Für die *a*-Komponente des Diffusionstensors gilt:

$$D_{aa} = \frac{a^2}{\hbar} \left( \gamma_{ab} + \frac{1}{2} \frac{J_{ab}^2}{\Gamma + \gamma_{ab}} \right). \quad (5)$$

Mit  $a = 8,235 \text{ \AA}$ ,  $D_{aa} = 3,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  (siehe<sup>4</sup>),  $J_{ab} = 1,2 \text{ cm}^{-1}$  (siehe<sup>11, 26</sup>),  $\Gamma_{\text{eff}} = 65 \text{ cm}^{-1}$  (Kap. V) ergibt sich:

$$\frac{1}{2} J_{ab}^2 / \Gamma = 0,011 \text{ cm}^{-1}, \quad (\text{für } 300 \text{ K}).$$

$$\gamma_{ab} = 0,015 \text{ cm}^{-1},$$

Der nur geringe Unterschied der beiden Anteile bedeutet, daß selbst bei Raumtemperatur der statische Energieaustausch  $J_m$  noch immer wesentliche Beiträge zur Diffusion liefert.

#### b-Komponente des Energietransports

Die Komponente des Diffusionstensors in Richtung der Kristallachse  $b$  wird nur solange durch eine einfache, zu Gl. (5) analoge Beziehung richtig beschrieben, als ebenfalls allein der Austausch  $J_{ab}$  zwischen translations-inäquivalenten Nachbarmolekülen in der  $ab$ -Ebene für den Energietransport maßgeblich ist. Der vollständige Ausdruck enthält nach Gl. (3) einen zusätzlichen Beitrag des Austauschs zwischen translationsäquivalenten Nachbarn in  $b$ -Richtung  $J_b$ .

Für das Verhältnis der Diffusionskomponenten gilt

$$\frac{D_{bb}}{D_{aa}} = \frac{b^2}{a^2} \left\{ 1 + 2 \frac{\gamma_b + \frac{1}{2} J_b^2 / (\Gamma + \gamma_b)}{\gamma_{ab} + \frac{1}{2} J_{ab}^2 / (\Gamma + \gamma_{ab})} \right\}. \quad (6)$$

Von Ern<sup>4</sup> liegen Meßwerte sowohl für  $D_{aa}$  als auch für  $D_{bb}$  bei Raumtemperatur vor. Gleichung (6) kann deshalb den Ausgangspunkt bilden für eine Diskussion des Beitrags des Austauschs  $J_b$  an der Excitonenbewegung.

Unter der Annahme

$$\gamma_b / \frac{1}{2} J_b^2 / (\Gamma + \gamma_b) = \gamma_{ab} / \frac{1}{2} J_{ab}^2 / (\Gamma + \gamma_{ab}) \quad (7)$$

vereinfacht sich Gl. (6) zu:

$$\frac{D_{bb}}{D_{aa}} \approx \frac{b^2}{a^2} \left( 1 + 2 \frac{J_b^2}{J_{ab}^2} \right) \quad (8)$$

und  $J_b$  kann berechnet werden:

$$J_b = (0,6 \pm 0,25) \text{ cm}^{-1}.$$

Für  $\gamma_b$  folgt dann:  $\gamma_b = 0,008 \text{ cm}^{-1}$ .

Die hier erhaltene Abschätzung für  $J_b$  stimmt sowohl relativ zu  $J_{ab}$  als auch absolut mit den theoretischen Werten von Sommer und Jortner<sup>25</sup> überein. Sie widerlegt die Annahme in<sup>15</sup>, daß in den Berechnungen zusätzliche Charge-Transfer-Beiträge zu berücksichtigen sind, welche auf einen Wert  $J_b \approx 0,05 \text{ cm}^{-1}$  führen.

Die angeführten Überlegungen geben Anlaß, den Wert von  $J_b$  im direkten Experiment der Paarspektroskopie (Mischkristall  $\text{Nh}_8$  in  $\text{Nd}_8$ ) zu überprüfen. Die erwartete<sup>26</sup> einzelne Paarlinie des translations-äquivalenten AA-Paars in  $b$ -Richtung wurde gefunden im Abstand  $J_b = (0,6 \pm 0,1) \text{ cm}^{-1}$  von der Monomerlinie<sup>27</sup>. Die Übereinstimmung mit der obigen Abschätzung ist ausgezeichnet.

#### Hüpfzeit $t_H$

Zur Diffusionskonstante  $D_{aa}$  tragen nur Sprünge zwischen translations-inäquivalenten nächsten Nachbarn A und B (vgl. Abb. 10) mit der Rate  $W_{ab} = 1/t_H^{(ab)}$  bei.

Die Diffusion in Kristallrichtung  $b$  dagegen erfaßt außer AB-Sprünge zusätzlich den Sprungtyp AA mit der Rate  $W_b = 1/t_H^{(b)}$  zwischen translations-äquivalenten Molekülen.

Durch Vergleich der Gln. (3) und (4) sind die folgenden Beziehungen zu entnehmen:

$$t_H^{(ab)} = \frac{1}{W_{ab}} = \frac{\hbar}{2[\gamma_{ab} + \frac{1}{2} J_{ab}^2 / (\Gamma + \gamma_{ab})]}, \quad (9)$$

$$t_H^{(b)} = \frac{1}{W_b} = \frac{\hbar}{2[\gamma_b + \frac{1}{2} J_b^2 / (\Gamma + \gamma_b)]}. \quad (10)$$

Berechnet werden die Hüpfzeiten aus den Diffusionskonstanten mit Hilfe der Gln. (5) und (6):

$$t_H^{(ab)} = \frac{a^2}{2 D_{aa}}, \quad (11)$$

$$t_H^{(b)} = \frac{1}{D_{bb}/b^2 - D_{aa}/a^2} \approx \frac{J_{ab}^2}{J_b^2} t_H^{(ab)}. \quad (12)$$

Es ergibt sich:

$$t_H^{(ab)} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ sec}, \quad (\text{für } 300 \text{ K}).$$

$$t_H^{(b)} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ sec},$$

Der AA-Sprung ist infolge des kleineren Austauschintegrals viermal langsamer als der AB-Sprung. Die Fehlergrenzen sind die der Diffusionsmessung (4), d. h. kleiner als  $\pm 15\%$ .

Am Mischkristall Naphthalin, dotiert mit Anthracen, wurde über Quantenverhältnis und Lebensdauer der Verzögerten Fluoreszenz von Gast und Wirt eine mittlere Hüpfzeit  $t_H = 2 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$  berechnet<sup>28</sup>.

#### Korrelationszeit $\tau_c$

Wie im Anhang gezeigt wird, liefert das Modell gekoppelt kohärenter und inkohärenter Excitonen-

bewegung<sup>30, 31</sup> einen Zusammenhang zwischen der Korrelationszeit  $\tau_c$  (der charakteristischen Größe des Spinresonanzexperiments)<sup>2, 3, 29</sup> und der Hüpfzeit  $t_H$  sowie der Diffusionskonstante:

$$\tau_c^{(\text{Paar})} = \frac{1}{2} t_H^{(ab)}; \quad \tau_c^{(\text{Exc})} = \frac{1}{8} t_H^{(ab)}, \quad (13)$$

$$D_{aa} = \frac{a^2}{16 \tau_c^{(\text{Exc})}}. \quad (14)$$

Der Unterschied zwischen  $t_H$  und  $\tau_c$  ist folgendermaßen zu verstehen: Die Sprungrate  $\tilde{W} = 1/2 \tau_c$  gibt die Wahrscheinlichkeit an für das beliebige Wegspringen,  $W = 1/t_H$  dagegen die Wahrscheinlichkeit für einen ganz bestimmten Sprung.

Zur Kontrolle wurde nach Gl. (13) aus den Elektronen- und Kernspinresonanzdaten für  $\tau_c$  bei Raumtemperatur<sup>2</sup> bzw.<sup>8</sup> die Hüpfzeit  $t_H^{(ab)}$  neu berechnet:

$$\text{ESR: } t_H^{(ab)} = 0,7 \cdot 10^{-10} \text{ sec},$$

$$\text{NMR: } t_H^{(ab)} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ sec}.$$

Die Fehlergrenzen liegen bei mindestens  $\pm 50\%$ . Die Übereinstimmung mit dem oben aus der Diffusion ermittelten Wert für die Hüpfzeit  $t_H^{(ab)}$  ist sehr gut.

### 3. Temperaturabhängigkeit der Excitonenbewegung. Zusammenfassende Diskussion optischer und Spinresonanz-Daten

Die Diffusionskonstante wurde für Naphthalin bisher ausschließlich bei Raumtemperatur direkt gemessen. Eine Kombination aller vorliegenden optischen und Spinresonanzdaten erlaubt jedoch einige aufschlußreiche Berechnungen zur Temperaturabhängigkeit von Diffusionskonstante, Inkohärenzgrad und Hüpfzeit.

Tabelle 2 enthält die Meßdaten und Rechenwerte für Naphthalin. Die Aufteilung schließt sich an die Analyse der Raumtemperaturwerte der Diffusionskonstanten  $D_{aa}$  und der Hüpfzeit  $t_H^{(ab)}$  in den vorausgehenden Abschnitten an. Über die optische Linienbreite  $\Gamma = \Gamma_{\text{eff}}$  wurde der Anteil ( $J_{ab}^2/2\Gamma$ ) und aus der Differenz zum Diffusionswert  $D_{aa}$  der rein inkohärente Anteil ( $\gamma_{ab}$ ) berechnet. Verwandt wurde für  $D_{aa}$  bei Raumtemperatur der direkte Meßwert aus<sup>4</sup>, für tiefere Temperaturen wurden relative Werte über die NMR ( $\tau_c/300 \text{ K} = 2,2 \tau_c/77 \text{ K}$ )<sup>3</sup> und die Verzögerte Fluoreszenz ( $D_{aa}/115 \text{ K} = 2 D_{aa}/300 \text{ K}$ )<sup>10</sup> erhalten. Das Austauschintegral  $J_{ab} = 1,2 \text{ cm}^{-1}$  wird als temperaturunabhängig betrachtet.

Tab. 2. Daten zur Tripletexcitonen-Diffusion in Naphthalin.  $\Gamma$  wurde in dieser Arbeit bestimmt.

$T$ [K]	$D_{aa}$ [ $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ]	$\Gamma$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\frac{1}{2} J_{ab}^2/\Gamma$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\gamma_{ab}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$t_H^{(ab)}$ [sec]
(a)	$3,3 \cdot 10^{-5}$	65	0,011	0,015	$1 \cdot 10^{-10}$
(b)	$160$	38	0,019	(0,02)	$7 \cdot 10^{-11}$
(c)	$115$	28	0,026	0,026	$5,1 \cdot 10^{-11}$
(d)	$77$	18	0,04	0,016	$4,7 \cdot 10^{-11}$
(e)	$4,2$	2	0,36		$7,4 \cdot 10^{-12}$
(f)	$4,2$				$6,7 \cdot 10^{-12}$

Folgende Meßdaten entstammen der Literatur:

(a) Diffusionswert  $D_{aa}$  aus<sup>4</sup>; (c)  $D_{aa}/115 \text{ K} \approx 2 \cdot D_{aa}/300 \text{ K}$  aus<sup>10</sup>; (d)  $D_{aa}/77 \text{ K} \approx 2,2 D_{aa}/300 \text{ K}$  über  $\tau_c^{(\text{Exc})}$  aus<sup>8</sup>;  
(f)  $\tau_c^{(\text{P})} = 3,35 \cdot 10^{-12} \text{ sec} = \frac{1}{2} t_H^{(ab)}$  aus<sup>29b</sup>.

Die übrigen Daten wurden errechnet.

Tab. 3. Daten zur Tripletexcitonen-Diffusion in Anthracen. Die Meßdaten für  $D_{aa}$  und  $\Gamma$  entstammen der Literatur:  
(a) – (d) Werte  $D_{aa}$  und  $\Gamma$  aus<sup>23</sup>; (e)  $\Gamma$ -Wert aus<sup>32</sup>. Die übrigen Daten wurden errechnet.

$T$ [K]	$D_{aa}$ [ $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ]	$\Gamma$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\frac{1}{2} J_{ab}^2/\Gamma$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\gamma_{ab}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$t_H^{(ab)}$ [sec]
(a)	$371$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	65	0,048	0,07
(b)	$298$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	51	0,061	$2,4 \cdot 10^{-11}$
(c)	$160$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	30	0,104	$1,5 \cdot 10^{-11}$
(d)	$118$	$4 \cdot 10^{-4}$	14	0,22	$9,2 \cdot 10^{-12}$
(e)	$4,2$		1	3,1	$7,2 \cdot 10^{-13}$

Die Hüpfzeit  $t_H^{(ab)}$  wurde nach Gln. (9) und (11) aus dem Diffusionswert bzw. seinen Anteilen berechnet. Für eine Abschätzung bei 160 K wurde  $\gamma_{ab} \approx 0,02 \text{ cm}^{-1}$  angenommen. Bei Heliumtemperatur wurde  $\gamma_{ab}$  gegenüber  $J_{ab}^2/2\Gamma$  vernachlässigt und die Hüpfzeit allein aus dem überwiegend kohärenten Diffusionsteil mit Hilfe der optischen Linienbreite in Absorption<sup>11</sup> abgeschätzt. Ein Vergleichswert ebenfalls für Heliumtemperatur ergab sich nach Gl. (13) aus der in ESR gemessenen Korrelationszeit bzw. Hüpfrate für Paar-Excitonen<sup>29b</sup>.

Tabelle 3 enthält in derselben Aufgliederung zum Vergleich die Daten für Anthracen ( $a = 8,56 \text{ \AA}$ ;  $J_{ab} = 2,5 \text{ cm}^{-1}$ ). Sämtliche Werte  $D_{aa}$  und  $\Gamma$  entstammen Untersuchungen zur Verzögerten Fluoreszenz<sup>23</sup>. Für Heliumtemperatur stellt die Linienbreite aus dem Absorptionsspektrum<sup>32</sup>  $\Gamma \approx 1 \text{ cm}^{-1}$  nur eine obere Grenze dar. Zur Berechnung von  $t_H^{(ab)}$  bei Heliumtemperatur wurde  $\gamma_{ab}$  wie oben vernachlässigt. (Unter Anwendung von Gl. (13) läßt sich für das ESR-Experiment<sup>2</sup> ebenfalls die Hüpfzeit bei Raumtemperatur berechnen:  $t_H^{(ab)} = 2,9 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$ , in Übereinstimmung mit dem Wert in Tabelle 3).

### Ergebnisse

- Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion für Naphthalin und Anthracen ist vergleichbar.

Die Diffusionskonstante  $D_{aa}$  wächst mit fallender Temperatur bis 115 K um den Faktor 2 – 2,5. Diese Temperaturabhängigkeit röhrt vom Anwachsen des Anteils  $J_{ab}^2/2\Gamma$  her. Der Anteil  $\gamma_{ab}$  ändert sich nur unwesentlich.

Die Hüpfzeit verkürzt sich wegen  $t_H^{(ab)} \sim 1/D_{aa}$  mit sinkender Temperatur. Die Berechnung von  $t_H^{(ab)}$  für 4,2 K aus optischen und ESR-Daten von Naphthalin führt zum selben Ergebnis.

- Die Absolutwerte der Diffusionsgrößen für Naphthalin und Anthracen sind verschieden wegen der unterschiedlichen Austauschintegrale.

### Grenzen der Diffusionsbeschreibung

Mit abnehmender Temperatur erwartet man einen Übergang zu kohärenter Excitonenbewegung. Die Diffusionsbeschreibung sollte ihre Gültigkeit verlieren. In rein kohärenter Beschreibung<sup>33</sup> wandert die Excitonenwelle in einer Zeit  $t_w = \pi \cdot h / 4 J_{ab}$  von einem Molekül zum andern. Für Naphthalin ist  $t_w^N = 3,3 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$  etwa halb so groß wie die Hüpf-

zeit  $t_H^N$  bei 4,2 K, für Anthracen dagegen ist  $t_w^A = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$  mehr als doppelt so groß wie  $t_H^A$  bei 4,2 K.  $t_H^A < t_w^A$  deutet darauf hin, daß ein Übergang zur kohärenten Excitonenbewegung im Anthracen bereits oberhalb Heliumtemperatur erfolgt, während der Übergang für Naphthalin ( $t_H^N > t_w^N$ ) bei tieferer Temperatur erwartet wird.

### Anhang

#### Hüpfzeit $t_H$ und Korrelationszeit $\tau_c$

Die Korrelationszeit  $\tau_c$  des Spinresonanzexperiments ist definiert über eine Sprungrate  $\tilde{W}$  des Excitons:

$$\tilde{W} = 1/2 \tau_c. \quad (15)$$

$\tilde{W}$  bezieht sich auf AB-Sprünge. Nur diese werden im Spinresonanzexperiment erfaßt<sup>2</sup>.

Im folgenden wird gezeigt, daß die Sprungrate  $\tilde{W}$  nur für das Paarexciton identisch ist mit der wirklichen Sprungrate  $W_{ab}$  für den AB-Sprung.

Meßgröße für  $\tau_c$  ist in der ESR der homogene Anteil der Linienbreite und in der NMR die unter dem Einfluß der Excitonen verkürzte longitudinale Relaxationszeit  $T_{\text{lexc}}$ .

#### a) Paarexcitonen im Isotopen-Mischkristall $\tau_c^{(P)}$

Für den homogenen Anteil der ESR-Linienbreite gilt nach<sup>29b</sup> Gl. (28) bzw. nach<sup>30a</sup> Gln. (4, 15):

$$\Delta\omega = \left( \frac{\omega_A - \omega_B}{2} \right)^2 \frac{1}{2 \tilde{W}^{(P)}} = \left( \frac{\omega_A - \omega_B}{2} \right)^2 \tau_c^{(P)}, \quad (16)$$

$$\Delta\omega = \left( \frac{\omega_A - \omega_B}{2} \right)^2 \frac{1}{2 \left( 2 \gamma_{ab} + \frac{J_{ab}^2}{\Gamma + \gamma_{ab}} \right)}. \quad (17)$$

Durch Vergleich der Gln. (16) und (17) folgt:

$$\tau_c^{(P)} = \frac{\hbar}{4 \left( \gamma_{ab} + \frac{1}{2} \frac{J_{ab}^2}{\Gamma + \gamma_{ab}} \right)}. \quad (18)$$

Nach obiger Gl. (9) ist dies aber nur die halbe Hüpfzeit  $t_H^{(ab)}$ :

$$\tau_c^{(P)} = \frac{1}{2} t_H^{(ab)}. \quad (19)$$

Die Hüpfarten sind gleich:

$$\tilde{W}^{(P)} = 1/(2 \tau_c^{(P)}) = 1/(t_H^{(ab)}) = W_{ab}. \quad (20)$$

## b) Triplettextcitonen im reinen Kristall

Jedes Molekül A hat jetzt vier translations-inäquivalente Nachbarn B, gegenüber nur einem im Paar AB. Die Sprungwahrscheinlichkeit  $\tilde{W}$  wird viermal so groß:

$$\tilde{W}^{(\text{Exc})} = 4 \tilde{W}^{(\text{P})}. \quad (21)$$

Entsprechend wird die Korrelationszeit

$$\tau_c^{(\text{Exc})} = \frac{1}{4} \tau_c^{(\text{P})} = \frac{\hbar}{16 \left( \gamma_{ab} + \frac{1}{2} \frac{J_{ab}^2}{\Gamma + \gamma_{ab}} \right)}, \quad (22)$$

$$\tau_c^{(\text{Exc})} = \frac{1}{8} t_H^{(ab)}. \quad (23)$$

- <sup>1</sup> P. Avakian u. E. Abramson, J. Chem. Phys. **43**, 821 [1965].
- <sup>2</sup> D. Haarer u. H. C. Wolf, Mol. Cryst. **10**, 359 [1970].
- <sup>3</sup> H. Kolb u. H. C. Wolf, Z. Naturforsch. **27a**, 51 [1972].
- <sup>4</sup> V. Ern, J. Chem. Phys. **56**, 6259 [1972].
- <sup>5</sup> E. B. Priestley u. A. Haug, J. Chem. Phys. **49**, 622 [1968].
- <sup>6</sup> K. W. Benz, H. Port u. H. C. Wolf, Z. Naturforsch. **26a**, 787 [1971].
- <sup>7</sup> H. Haken u. G. Strobl, in: The Triplet State, ed. A. Zahlan, pp. 311, Cambridge University Press 1967; sowie Z. Physik **262**, 135 [1973].
- <sup>8</sup> H. Haken u. P. Reinecker, Z. Physik **249**, 253 [1972].
- <sup>9</sup> E. Schwarzer u. H. Haken, Opt. Commun. **9**, 64 [1973].
- <sup>10</sup> H. Port u. H. C. Wolf, in Vorbereitung, Z. Naturforschung.
- <sup>11</sup> G. Castro u. G. W. Robinson, J. Chem. Phys. **50**, 1159 [1969].
- <sup>12</sup> K. E. Mauser, H. Port u. H. C. Wolf, in Vorbereitung.
- <sup>13</sup> H. Port u. H. C. Wolf, Z. Naturforsch. **23a**, 315 [1968].
- <sup>14</sup> D. M. Hanson u. G. W. Robinson, J. Chem. Phys. **43**, 4174 [1965].
- <sup>15</sup> A. Tiberghien u. G. Delacote, J. Physik **31**, 637 [1970].
- <sup>16</sup> K. W. Benz, W. Häcker u. H. C. Wolf, Z. Naturforsch. **25a**, 657 [1970].
- <sup>17</sup> R. Ostertag u. H. C. Wolf, Phys. Stat. Sol. **31**, 139 [1969].
- <sup>18</sup> R. Ostertag, Dissertation, Universität Stuttgart 1972.

## Diffusionskonstante $D_{aa}$ und Korrelationszeit $\tau_c$

Hüpfzeit und Diffusionskonstante einerseits und Hüpfzeit und Korrelationszeit andererseits sind eindeutig miteinander verknüpft. Deshalb kann  $\tau_c$  ebenso zur Berechnung der Diffusionskonstante herangezogen werden, wegen der Beschränkung des Resonanzexperiments auf AB-Sprünge (s. o.) jedoch ausschließlich für  $D_{aa}$ .

Nach Gln. (5) und (22) gilt:

$$D_{aa} = a^2 / (16 \tau_c^{(\text{Exc})}). \quad (14)$$

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

- <sup>19</sup> R. M. Hochstrasser u. P. N. Prasad, J. Chem. Phys. **56**, 2814 [1972].
- <sup>20</sup> K. Leutz, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1973.
- <sup>21</sup> D. H. Goode u. D. F. Williams, 5th Molecular Crystal Symposium Philadelphia (1970).
- <sup>22</sup> P. Avakian, V. Ern, R. E. Merrifield u. A. Suna, Phys. Rev. **165**, 974 [1968].
- <sup>23</sup> V. Ern, A. Suna, Y. Tomkiewicz, P. Avakian u. R. P. Groff, Phys. Rev. B **5**, 3222 [1972].
- <sup>24</sup> E. Schwarzer u. H. Haken, Phys. Lett. **42A**, 317 [1972].
- <sup>25</sup> B. Sommer u. J. Jortner, J. Chem. Phys. **50**, 839 [1969].
- <sup>26</sup> C. L. Braun u. H. C. Wolf, Chem. Phys. Lett. **9**, 260 [1971].
- <sup>27</sup> F. Dupuy u. H. Port, unveröffentlicht.
- <sup>28</sup> H. Port, M. Bader, G. Weber u. H. C. Wolf, Z. Naturforsch. **30a**, 277 [1975].
- <sup>29</sup> a) M. Schwoerer u. H. C. Wolf, Mol. Cryst. **3**, 177 [1967]; b) M. Schwoerer, Habilitation Universität Stuttgart 1972.
- <sup>30</sup> a) P. Reineker u. H. Haken, Z. Phys. **250**, 300 [1972]; b) P. Reineker, Phys. Stat. Sol. (b) **52**, 439 [1972].
- <sup>31</sup> E. Schwarzer u. H. Haken, Chem. Phys. Lett. **27**, 41 [1974].
- <sup>32</sup> R. H. Clarke u. R. M. Hochstrasser, J. Chem. Phys. **46**, 4532 [1967].
- <sup>33</sup> R. E. Merrifield, J. Chem. Phys. **28**, 647 [1958].
- <sup>34</sup> E. Schwarzer, Z. Physik B **20**, 185 [1975].