

Analyse der Fluoreszenz von C_6D_6 -Mischkristallen durch IR-Modulation

J. Marquard *, F. Aurich und K. D. Schumacher

Iwan N. Stranski-Institut, Technische Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **31a**, 1002–1006 [1976]; eingegangen am 19. Juni 1976)

Analysis of the Fluorescence of C_6D_6 Isotopic Mixed Crystals by IR Modulation

Deuterated benzene mixed crystals are irradiated by intensity modulated i.r. at low temperatures. The i.r. causes a modulation of crystal temperature which in turn causes a modulation of fluorescence intensity of the crystal. Phase sensitive detection of fluorescence allows the assignment of bands to different trap emissions due to their different temperature dependences.

A simple kinetic model gives qualitative agreement with experiments.

Einleitung

Die Fluoreszenz von C_6D_6 -Mischkristallen, die geringe Konzentrationen teildeuterierter Benzole enthalten, setzt sich bei tiefer Temperatur aus den Fluoreszenzen der teildeutierten Bestandteile zusammen¹. Die unvollständig deuterierten Moleküle, deren Anregungsenergien niedriger sind als die des Kristalls, wirken bei tiefer Temperatur als Fallen (Traps) für die Exzitonen. Die Energiedifferenz (Traptiefe) ist mit 200 cm^{-1} am größten für C_6H_6 und nimmt mit wachsendem Deuterierungsgrad in Schritten von 33 cm^{-1} ab². Die relativen Intensitäten, mit denen die verschiedenen deuterierten Benzole im Gesamtspektrum erscheinen, hängen ab von deren Konzentration und als Folge der unterschiedlichen Traptiefen von der Kristalltemperatur. Die einzelnen Emissionen lassen sich aufgrund ihrer verschiedenen Temperaturabhängigkeiten voneinander unterscheiden. Zur Analyse der Fluoreszenz wurde die Kristalltemperatur bei den im folgenden beschriebenen Messungen durch IR-Strahlung moduliert.

IR-Licht wurde von verschiedenen Autoren zur Analyse von Absorptions- und Emissionsspektren des sichtbaren und des UV-Bereichs verwendet^{3–5}. Die Untersuchung eines Emissionsspektrums durch Modulation der Temperatur wurde zuerst von Hunter et al.⁶ am Tetrachlorbenzol durchgeführt. Die Autoren modulierten die Kristalltemperatur mit einer elektrischen Heizung und erhielten durch phasenempfindliche Messung Aussagen über die Zusammensetzung des Phosphoreszenzspektrums.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Marquard, I. N. Stranski-Institut, TU Berlin, Straße des 17. Juni 112, D-1000 Berlin 12.

Bei dem in der vorliegenden Arbeit angewandten Verfahren wird die Temperatur des Kristalls durch Bestrahlung mit intensitätsmoduliertem IR-Licht im Absorptionsbereich der C-D-Oberschwingungen des Benzols periodisch geändert. Gleichzeitig wird die Probe mit konstantem UV angeregt. Das auf diese Weise modulierte Fluoreszenzspektrum wird phasenempfindlich gemessen. Durch Vergleich mit dem ohne zusätzliche IR-Einstrahlung gemessenen Spektrum lassen sich die verschiedenen Trapfluoreszenzen im Gesamtspektrum identifizieren.

Apparatur und Substanzen

Ein Blockschaltbild der Meßanordnung ist in Abb. 1 dargestellt. Zur Kühlung diente ein im Bereich zwischen 3 K und Zimmertemperatur konti-

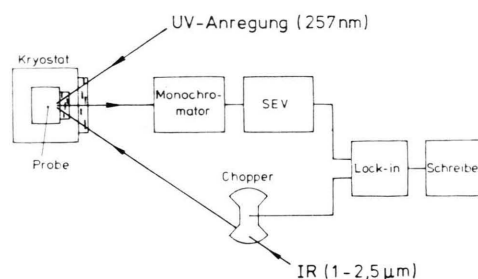


Abb. 1. Meßanordnung schematisch.

nuierlich regelbarer He-Verdampferkryostat⁷. Guter Wärmekontakt zwischen den Kristallen und dem Kryostaten wurde über eine 200 Torr-He-Atmosphäre im Probenraum erreicht.

Als UV-Anregungslichtquelle diente ein Argonionlaser (CRL 52) mit Frequenzverdoppler (257 nm, 1 mW), als IR-Lichtquelle im Bereich $1 - 2,5\text{ }\mu\text{m}$ eine Wolframlampe mit Schottfilter RG 1000. Die



Emission wurde mit einem 0,5 m-Jarrel Ash-Monochromator analysiert und mit einem EMI 6256 S-Multiplier und Lock-in-Verstärker (PAR Mod. 128) gemessen.

Zur Messung der Fluoreszenzspektren bei konstanter Temperatur befand sich ein Chopper im Emissionsstrahlengang. Bei der Messung der IR-modulierten Fluoreszenz wurde nur das zusätzlich eingestrahlte IR mit einer Frequenz von 6 Hz moduliert. Die Frequenz ist im Arbeitsbereich des Verstärkers so gewählt worden, daß ein möglichst großer Modulationsgrad der Fluoreszenz bei möglichst geringer IR-Intensität erreicht wurde.

Ausgangsmaterial für den Wirtskristall war 99,5% deuteriertes C_6D_6 (B- d_6) der Firma Merck. Es enthielt $\approx 2\%$ C_6HD_5 (B- d_5), $\approx 0,01\%$ $C_6H_2D_4$ (B- d_4) und die übrigen teildeutierten Benzole mit Konzentrationen unter 0,01%. Die Konzentration des B- d_5 wurde dem Massenspektrum entnommen, die Konzentrationen der anderen teildeutierten Verbindungen aus dem Vergleich des Fluoreszenzspektrums mit denen dotierter Kristalle abgeschätzt.

Zur Erzeugung von Traps wurde mit B- d_4 , B- d_3 , B- d_1 (Merck, Sharp u. Dohme) und B- h_6 (Merck Uvasol) dotiert. Die teildeutierten Benzole erhielten etwa je 5% der beiden bezüglich des Deuterierungsgrades benachbarten und weniger als 1% der übrigen Isotope.

Alle Substanzen wurde ohne zusätzliche Reinigung verwendet.

Meßergebnisse

Abbildung 2 a zeigt das Fluoreszenzspektrum von kristallinem B- d_6 , das mit $7 \cdot 10^{-4}$ mol/mol B- d_4 und $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mol B- d_3 dotiert ist, bei einer Temperatur von 6 K. Die Summe der Konzentrationen aller im Kristall enthaltenen Traps (außer der des B- d_5 , das wegen der hohen Konzentration nicht als Trap wirksam ist) wurde so gewählt, daß der direkte Energietransfer zwischen den Trapmolekülen vernachlässigt werden kann, andererseits die Fluoreszenz bei tiefer Temperatur ausschließlich aus den Traps stammt ($10^{-4} < c < 5 \cdot 10^{-3}$).

Das Spektrum ist eine Überlagerung der Fluoreszenzen des B- d_3 und des B- d_4 . Die kurzwelligste Bande des Spektrums (bei 2632 Å) ist die symmetrieverbotene und daher intensitätsschwache 0,0-Bande des B- d_4 . Im Abstand von 33 cm^{-1} schließt sich langwellig die ebenfalls schwache 0,0-Bande des B- d_3 an. Die folgende breite Doppelbande gleicher Intensität ist eine Überlagerung der zu den 0,0-

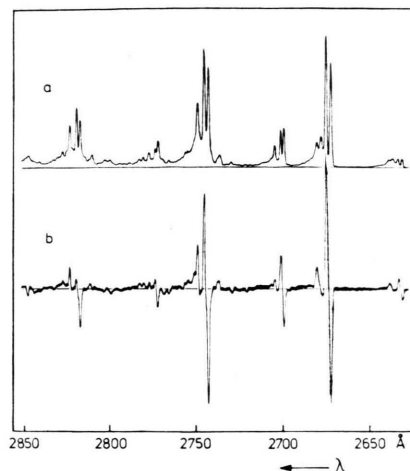


Abb. 2. Kristallfluoreszenz von B- d_6 mit d_4 - und d_3 -Trap in Konzentrationen von 7 bzw. $3 \cdot 10^{-4}$ mol/mol. a) Fluoreszenzspektrum bei 6 K; b) IR-Modulationsspektrum.

Übergängen gehörenden Phononenseitenbanden und den 0,0-Banden der in den Ausgangssubstanzen enthaltenen leichteren Isotope B- d_2 , - d_1 und - h_6 . Die intensive Bandengruppe bei 2675 Å gehört zum Übergang in die ν_6 -Schwingung ($0,0 - 606 \text{ cm}^{-1}$), die Gruppe mittlerer Intensität bei 2700 Å zum Übergang in die ν_1 -Schwingung ($0,0 - 990 \text{ cm}^{-1}$) des Grundzustands. Sie sind ähnlich aufgebaut wie die Bandenfolge des 0,0-Übergangs; die reinen Schwingungsübergänge sind jedoch intensiver als die zugehörigen Phononenseitenbanden. Über die Zusammensetzung der Seitenbanden und die Zugehörigkeit der meisten Banden des langwelligen Bereichs zu einem der Trapspektren lassen sich allein aus dem Fluoreszenzspektrum keine Aussagen machen. Zusätzliche Informationen können aus der Temperaturabhängigkeit des Spektrums gewonnen werden, da mit steigender Temperatur die Intensität des B- d_4 -Spektrums abnimmt, während die B- d_3 -Intensität wächst.

Das Spektrum in Abb. 2 b) wurde durch periodische Änderung der Kristalltemperatur mit Hilfe von intensitätsmodulierter IR-Bestrahlung und phasenempfindlicher Messung der Fluoreszenz in Phase mit der d_3 -Emission aufgenommen. Die d_3 -Emission ist gegenüber der modulierten IR-Einstrahlung um 90° , die d_4 -Emission gegenüber der d_3 -Emission um 180° phasenverschoben.

Durch Vergleich von Fluoreszenz- und IR-Modulationsspektrum lassen sich die Fluoreszenzbanden den Traps zuordnen. Für Banden, die durch Über-

lagerung entstehen, sind Aussagen über die Zusammensetzung möglich. So ist zu erkennen, daß die Seitenbanden hauptsächlich aus zwei Anteilen mit entgegengesetzter Phasenlage bestehen. Das bedeutet, daß der größere Teil der Emission den Phononenseitenbanden des d_4 - und des d_3 -Spektrums zuzuordnen ist. Die Emissionen der leichteren Isotope, deren Phasen mit der des B- d_3 übereinstimmen, liefern den geringeren Beitrag. Die Phononenseitenbande des ν_1 -Übergangs bei 2705 Å ist ein Beispiel für die Überlagerung zweier Banden aus verschiedenen Trapspektren, ebenso der langwellige Bereich des $\nu_1 + \nu_6$ -Kombinationsschwingungsübergangs ($0,0 - 1600\text{ cm}^{-1}$) bei 2750 Å.

Das Fluoreszenzspektrum wird komplizierter, wenn mehr als zwei Traps zur Emission beitragen. Abbildung 3 a zeigt die ν_6 -Schwingungsbande der

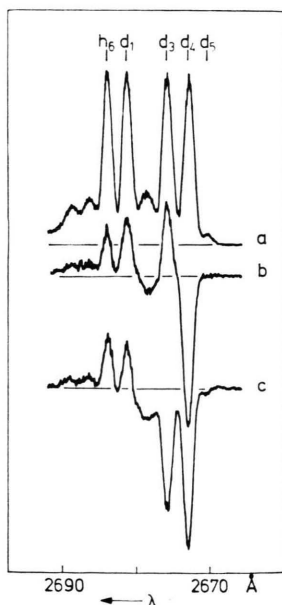


Abb. 3. ν_6 -Schwingungsbande von B- d_6 mit d_4 -, d_3 -, d_1 - und h_6 -Trap in Konzentrationen von 2,5; 1,5; 3 bzw. $1 \cdot 10^{-4}$ mol/mol. a) Fluoreszenz bei 5 K; b) IR-Modulationsspektrum bei geringer; c) bei hoher IR-Intensität.

Fluoreszenz eines C_6D_6 -Kristalls, der neben B- d_4 und - d_3 auch B- d_1 und - h_6 enthält, bei 5 K. Die Trapkonzentration wurde so gewählt, daß die vier Spektren mit etwa gleicher Intensität in der Gesamtfluoreszenz erscheinen. Die Konzentrationen der Traps verhalten sich bei einer Gesamtkonzentration von $1,1 \cdot 10^{-3}$ mol/mol wie 2,5:1,5:3:4 in der Reihenfolge zunehmender Traptiefe. Dadurch soll die Abnahme der Übergangsraten vom Band in die

Traps mit wachsender Traptiefe ausgeglichen werden. Das d_4 -Trap ist infolge thermischer Reaktivierung der Exzitonen bei 5 K bereits teilweise entleert. Die d_4 -Konzentration ist dementsprechend höher angesetzt worden.

Die schwache Bande bei 2670 Å ist die ν_6 -Schwingung des B- d_5 . Das d_5 -Trap wird aufgrund seiner hohen Konzentration von etwa 2% und der daraus resultierenden effektiven Trap-Trap-Energiewandlung in allen Temperaturbereichen nur schwach besetzt. Die drei übrigen schwachen Banden sind die Phononenseitenbanden des B- d_4 -, - d_1 und - h_6 in der Reihenfolge zunehmender Wellenlängen. Das Maximum der Phononenseitenbande des B- d_3 fällt etwa mit der Bande des B- d_1 zusammen. An der Stelle der d_4 -Phononenseitenbande ist die Emission eventuell vorhandener aus den Ausgangssubstanzen stammender d_2 -Beimischungen zu erwarten.

Abbildung 3 b zeigt ein Modulationsspektrum, das mit geringer IR-Intensität erzeugt und gegenüber der IR-Einstrahlung um 90° phasenverschoben gemessen wurde. Die d_4 -Bande erscheint „negativ“. Die Emissionen der drei übrigen Traps nehmen bei nicht zu hoch ansteigender Temperatur zu, so daß die entsprechenden Banden „positiv“ erscheinen. Die schwache Bande in der Mitte der Abbildung besteht offenbar überwiegend aus der d_4 -Phononenseitenbande, denn ihre Intensität ändert sich phasengleich mit der Intensität der reinen Schwingungsbande des d_4 .

Das in Abb. 3 c dargestellte Modulationsspektrum wurde ebenfalls mit einer Phasenverschiebung von 90° gegenüber der IR-Einstrahlung jedoch höherer IR-Intensität und daher höherer mittlerer Temperatur gemessen. B- d_4 und d_3 -Emission haben gleiche Phasenlage. Das bedeutet, daß die während der IR-Einstrahlung erreichte Temperatur ausreicht, um außer dem d_4 - auch das d_3 -Trap zumindest teilweise zu entleeren. Bei weiterer Erhöhung der IR-Intensität werden nacheinander auch das d_1 - und das h_6 -Trap entleert. Durch Vergleich der bei verschiedenen IR-Intensitäten aufgenommenen Modulationsspektren untereinander und mit dem Fluoreszenzspektrum läßt sich die Gesamtfluoreszenz hinsichtlich ihrer Zusammensetzung aus Trapfluoreszenzen analysieren.

Diskussion

Die Temperaturabhängigkeit der Kristallfluoreszenz wird verursacht durch die thermische Reakti-

vierung von Exzitonen aus den Traps. Das Anregungslicht wird überwiegend von den Kristallmolekülen absorbiert und gelangt durch Energietransfer zu den Trapmolekülen. Die Anteile an der insgesamt absorbierten Intensität, die in die verschiedenen Traps gelangen, sind proportional den Trapkonzentrationen und den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Kristall- und Trapmolekülen. Beim Übergang in das Trap wird ein Teil der Anregungsenergie an das Gitter abgegeben. Der Übergang aus den Traps in das Band ist thermisch möglich, seine Wahrscheinlichkeit hängt daher von der Temperatur ab. Die strahlungslosen intermolekularen Energieübergänge sind Konkurrenzprozesse zum intramolekularen Strahlungserfall, der als Fluoreszenz direkt beobachtbar ist. Sie beeinflussen die Fluoreszenz, wenn ihre Raten vergleichbar werden mit der Rate des Strahlungserfalls.

In Abb. 4 ist der erste angeregte Singulettzustand und die darunter liegenden Trapniveaus eines Kristalls, der n Traps enthält, mit den wichtigsten Energieübergängen (s. Text).

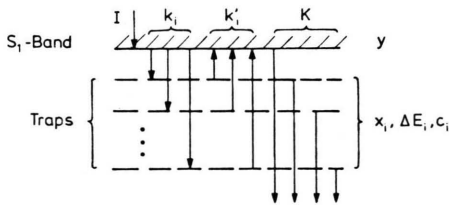


Abb. 4. S₁-Anregungszustand mit Trapniveaus und Energieübergängen (s. Text).

gieübergängen und den dazugehörigen Raten schematisch dargestellt. I ist die Anregungsintensität, K die Fluoreszenzrate, die bei den untersuchten Kristallen für alle Niveaus als gleich angenommen wird. k_i und k'_i sind die Übergangsraten vom Band in die Traps bzw. aus den Traps zurück ins Band. Sie sind gegeben durch

$$k_i = Z_i c_i; \quad k'_i = Z_i \exp \{ -\Delta E_i / k T \}, \quad (1)$$

wobei die Z_i die Energietransferraten sind. Die c_i sind die Trapkonzentrationen und T ist die Kristalltemperatur. y und x_i sind die Besetzungsdichten des Bandes bzw. der Traps. Die x_i bestimmen die Intensitäten der Trapfluoreszenzen. Die Besetzungsdichten sind entsprechend Abb. 4 gegeben durch

$$\begin{aligned} dy/dt &= I - (K + \sum k_i) y + \sum k'_i x_i, \\ dx_i/dt &= k_i y - (K + k'_i) x_i. \end{aligned} \quad (2)$$

Bleiben die Anregungsintensität und die Temperatur konstant, so ändern sich die Besetzungsdichten nicht und aus (2) folgt für das Gleichgewicht

$$\begin{aligned} y &= I \left(K + \sum k_i - \sum \frac{k_i k'_i}{K + k'_i} \right)^{-1}, \\ x_i &= \frac{k_i}{K + k'_i} y. \end{aligned} \quad (3)$$

Da die k'_i entsprechend (1) von der Temperatur abhängen, sind die Besetzungsdichten und damit die Intensitäten temperaturabhängig. Die Gln. (3) geben die an C₆D₆-Mischkristallen beobachteten Temperaturabhängigkeiten qualitativ richtig wieder⁸. Bei sehr tiefer Temperatur sind alle Reaktivierungsraten k'_i klein gegenüber der Fluoreszenzrate K , bei hoher Temperatur werden sie größer als die Raten k_i der Übergänge in die Traps. In beiden Bereichen ist das Fluoreszenzspektrum temperaturunabhängig. Beim Übergang von hoher zu tiefer Temperatur durchlaufen die Intensitäten der Trapfluoreszenzen nacheinander je ein Maximum. Die stärksten Änderungen des Spektrums ergeben sich jeweils dann, wenn eine der Reaktivierungsraten k'_i gleich der Fluoreszenzrate K wird.

Im speziellen Fall der mit teildeutierten Benzolen dotierten C₆D₆-Kristalle liegen die Traps energetisch relativ weit voneinander entfernt. Die Gebiete starker Temperaturabhängigkeit der Reaktivierungsraten lassen sich daher in grober, für qualitative Überlegungen jedoch ausreichender Näherung voneinander separieren. Das bedeutet, daß in dem Temperaturbereich, in dem die Reaktivierungsrate des n -ten Traps k'_n in der Größenordnung der Fluoreszenzrate K liegt, die Besetzungsdichten x_i der flacheren Traps ($i < n$) vernachlässigt werden, da sie zur Gesamttrapbesetzung nur wenig beitragen. Die k'_i der tieferen Traps ($i > n$) sind klein im Vergleich zu K und werden in (3) gegenüber K vernachlässigt. Damit werden die Besetzungsdichten x_i für $i \neq n$

$$x_i = \begin{cases} 0 & \text{für } i < n \\ \frac{k_i}{K} y & \text{für } i > n \end{cases} \quad (4)$$

unabhängig von den k'_i . Von der Temperatur hängen sie dann nur noch indirekt über die Besetzungsdichte des Exzitonenbandes y ab.

Entsprechend Gl. (4) sind die Änderungen der Besetzungsdichten der tiefen Traps bei Temperaturänderungen

$$\frac{dx_i}{dT} = \frac{k_i}{K} \cdot \frac{dy}{dT}, \quad (i > n). \quad (5)$$

Für die Änderung der Besetzungsdichte des n -ten Traps mit der Temperatur ergibt sich aus den Gln. (1) und (3)

$$\frac{dx_n}{dT} = - \frac{\Delta E}{k I T^2} \cdot \frac{k_n'}{k_n} (K + \sum_{i \neq n} k_i) x_n^2. \quad (6)$$

Die Änderung der Besetzungsdichte im Band ist

$$\frac{dy}{dT} = - \frac{K}{K + \sum_{i \neq n} k_i} \frac{dx_n}{dT}. \quad (7)$$

Die bei einer Temperaturerhöhung [entsprechend Gl. (6)] thermisch aus dem n -ten Trap freigesetzten Exzitonen verteilen sich nach den Gln. (7) und (5) auf das Band und die tieferen Traps. Dabei bleibt die Summe der Besetzungsdichten konstant

$$dy/dT + \sum dx_i/dT = 0. \quad (8)$$

Bei periodischer Temperaturänderung sind die durch (5) und (6) gegebenen Besetzungsänderungen der Traps ein Maß für den Modulationsgrad der entsprechenden Trapfluoreszenzen. Sie sind proportional den Intensitäten der mit dem Lock-in-Verfahren gemessenen Trapfluoreszenzen (Abbildungen 2 b, 3 b). Die gegenüber der Emission der tieferen Traps um 180° verschobene Phase der d_4 -Fluoreszenz wird durch die entgegengesetzten Vorzeichen von (5) und (6) ausgedrückt.

Da bei den verwendeten Trapkonzentrationen im untersuchten Temperaturbereich eine Fluoreszenz aus dem Exzitonenband nicht beobachtet wird, kann in (8) die Änderung der Bandbesetzungsdichte gegenüber dem Summenausdruck vernachlässigt wer-

den; damit wird

$$\sum_{i \neq n} dx_i/dT \approx - dx_n/dT. \quad (9)$$

Bei den Modulationsspektren ist daher die Summe der Intensitäten der tieferen Traps gleich der Intensität des thermisch entleerten d_4 -Traps. In Abb. 2 b erscheinen bei nur zwei Traps beide Spektren mit gleicher Intensität, in Abb. 3 b erreichen bei insgesamt vier Traps die Fluoreszenzen der drei tieferen Traps je nur etwa ein Drittel der d_4 -Intensität. Wie Abb. 3 c zeigt, treten Abweichungen von Gl. (9) auf, wenn die Temperatur über größere Bereiche variiert wird. Wahrscheinlich kann bei hoher Temperatur infolge der reduzierten Trapkonzentration und der geringen Übergangswahrscheinlichkeit vom Band in tiefe Traps die strahlungslose Löschung von Exzitonen aus dem Band mit dem Übergang in die Traps konkurrieren.

Aus den Gln. (4) und (5) folgt, daß sich die Änderungen der Besetzungsdichten der tieferen Traps mit der Temperatur wie die Besetzungsdichten selbst verhalten. Das Verhältnis der Intensitäten der tiefen Traps untereinander sollte daher im Fluoreszenz- und im Modulationsspektrum das gleiche sein. Der Vergleich der Abb. 3 a und 3 b zeigt, daß sich das Intensitätsverhältnis im Modulationsspektrum zuungunsten der tiefen Traps verändert hat. Die in Abb. 3 b erkennbare Abnahme der Intensitäten in der Reihenfolge d_3 , d_1 , h_6 deutet darauf hin, daß die Raten der Übergänge vom Band in die Traps nicht wie angenommen nur von der Trapkonzentration und -tiefe, sondern auch von der Temperatur abhängen. Die Differenzen der mit wachsender Traptiefe abnehmenden Übergangsraten vergrößern sich bei Erhöhung der Temperatur. Die Ursachen der Temperaturabhängigkeit sind im Mechanismus der Energiewanderung zu suchen.

¹ F. Aurich u. J. Marquard, Chem. Phys. **3**, 103 [1974].

² E. R. Bernstein, S. D. Colson, D. S. Tinti u. G. W. Robinson, J. Chem. Phys. **48**, 4632 [1968].

³ D. G. Thomas u. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **128**, 2135 [1962].

⁴ W. M. McClain u. A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. **43**, 465 [1965].

⁵ A. Marvani, I. N. Noblanc u. J. Duraffourg, Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Fiz. **37**, 435 [1973].

⁶ S. J. Hunter, H. Parker u. A. H. Francis, J. Chem. Phys. **61**, 1390 [1974].

⁷ F. Aurich, J. Marquard u. K. D. Schumacher, Sci. Instr. **8**, 447 [1975].

⁸ Ber. Bunsenges. phys. Chem. **79**, 1169 [1975].