

Einfluß von Oberflächenfallen auf das Abklingverhalten der verzögerten Fluoreszenz des reinen Anthracens

A. Schmillen und H. Wolff

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **32 a**, 798–800 [1977];
eingegangen am 9. Mai 1977)

Influence of Surface Traps on the Decay of Delayed Fluorescence of Pure Anthracene

The excitation in a thin surface layer of a pure anthracene crystal ($\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$) leads to a decay which is in disagreement with the theory of delayed fluorescence. We interpret this decay as a manifold exponential decay due to traps on the crystal surface.

Die Kinetik der verzögerten Fluoreszenz eines reinen Kristalls wird durch die Differentialgleichungen

$$\dot{S}_H = \frac{1}{2} f \gamma T_H^2 - \beta_{SH} S_H, \quad (1)$$

$$\dot{T}_H = a J - \beta_{TH} T_H - \gamma T_H^2 \quad (2)$$

mit $a = \begin{cases} \alpha_{TH} & \text{für direkte Tripletanregung} \\ \frac{k_{ST} \alpha_{SH}}{k_{ST} + \beta_{SH}} & \text{für Tripletanregung über } S_H, T_2 \end{cases}$

beschrieben^{1–5}. Die Bedeutung der übrigen Konstanten geht aus dem Termschema in Abb. 1 hervor.

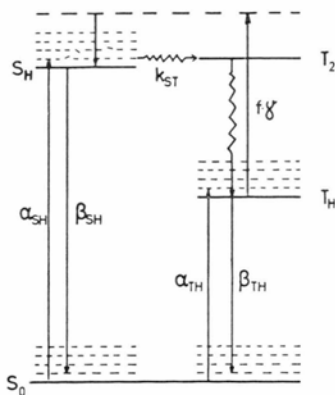


Abb. 1. Term und Übergangsschema für den reinen Anthracenkristall.

Für den Fall stationärer Anregung $\dot{S}_H = \dot{T}_H = 0$ erhält man

$$T_H(J) = \frac{\beta_{TH}}{2\gamma} \left(\sqrt{\frac{4\gamma a J}{\beta_{TH}^2} + 1} - 1 \right).$$

Bei starker Anregung ($4\gamma a J / \beta_{TH}^2 \gg 1$) gilt: $T_H \sim \sqrt{J}$, bei genügend schwacher ($4\gamma a J / \beta_{TH}^2 \ll 1$) dagegen $T_H \sim J$.

Nach Abschalten des Anregungslichtes gilt für die Triplettdichte:

$$T_H(t) = \frac{T_{HO}}{\exp\{\beta_{TH} t\} + (\gamma T_{HO} / \beta_{TH}) (\exp\{\beta_{TH} t\} - 1)}$$

und für die verzögerte Fluoreszenz

$$J_{DF}(t) = \frac{J_{DFO}}{[\exp\{\beta_{TH} t\} + (\gamma T_{HO} / \beta_{TH}) (\exp\{\beta_{TH} t\} - 1)]^2} \quad (3)$$

Für den Fall kleiner Triplettdichten ($\gamma T_{HO} / \beta_{TH} \ll 1$) ist dieses Abklingen rein exponentiell. Im allgemeinen Fall ist der Abfall bei kleinen Zeiten stärker als exponentiell. Abbildung 2 zeigt eine berechnete Abklingfunktion in halblogarithmischer Darstellung.

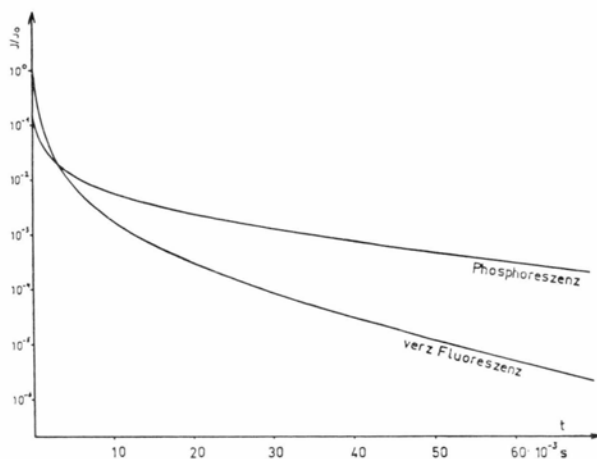


Abb. 2. Aus der Theorie des reinen Kristalls berechnete Abklingfunktionen für die Phosphoreszenz und die verzögerte Fluoreszenz; Parameter: $\beta_{TH} = 40 \text{ s}^{-1}$; $\gamma \cdot T_{HO} / \beta_{TH} = 50$.

Messungen

Die prompten und verzögerten Spektren von reinem Anthracen in den Abb. 3 a, 3 b, 4 a und die lange Triplettabklingdauer von 25 ms sind ein Beweis für die hohe Reinheit des untersuchten Kristalls.

Infolge der sehr viel größeren Diffusionslänge der Triplettexzitonen kommt die verzögerte Fluoreszenz im Mittel aus einer größeren Kristalltiefe als die prompte. Daher macht sich beim verzögerten Spektrum (Abb. 3 b, 4 a) die Selbstabsorption sehr viel stärker bemerkbar als beim prompten Spektrum (Abbildung 3 a). Die Volumenankregung mit 436 nm zeigt diese Selbstabsorption im verzögerten Spektrum besonders stark.

Abbildung 3 c zeigt bei Anregung mit 436 nm das Abklingverhalten der verzögerten Fluoreszenz dieses

Kristalls an der Stelle 445 nm bei 5 verschiedenen Anregungsintensitäten.

Die Abklingkurven wurden mittels zeitabhängiger Photonen-zählung registriert und mit einem Computer ausgewertet⁴. Die gemäß Gl. (3) vom Computer berechneten und durch die Meßkurven gezeichneten Fits stellen, wie man sieht, eine gute Anpassung der Parameterwerte an die Meßkurven dar. Die vom Computer ausgegebenen optimalen Werte für die Parameter $2\beta_{TH}$ und $\gamma T_{HO}/\beta_{TH}$ sind in Tab. 1a zusammengestellt.

Mit schwächerer Anregung wird der Wert für $\gamma T_{HO}/\beta_{TH}$ kleiner und das Abklingen wird bei der schwächsten Anregung (Kurve 5) rein exponentiell. Aus Spalte 4 folgt: $T_H \sim 1/J$.

Man ist also noch im Bereich: $4\gamma a J/\beta_{TH}^2 \gg 1$.

Die Abb. 4b zeigt die gleichen Messungen aber bei Anregung mit 366 nm. Die zu den Kurven gehörigen Parameterwerte sind in Tab. 1b wiedergegeben.

Tabelle 1

	Anr. Int. (willk. Einh.)	$2\beta_{TH}$	$\frac{\gamma T_{HO}}{\beta_{TH}}$	$\frac{\gamma T_{HO}}{\beta_{TH} \sqrt{J}}$	Abkl.- Kurve Nr.
a) Anr. 436 nm	100 000	80	1,31	$4 \cdot 10^{-3}$	1
	33 000	79,5	0,74	$4 \cdot 10^{-3}$	2
	16 500	81	0,52	$4 \cdot 10^{-3}$	3
	1 000	79,7	0,14	$4,4 \cdot 10^{-3}$	4
	300	83	0,0		5
b) Anr. 366 nm	100 000	77,6	1,4	$4,4 \cdot 10^{-3}$	1
	28 000	77,2	1,01	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2
	8 400	77,9	0,84	$9,2 \cdot 10^{-3}$	3
	78	78,1	0,57	$6,4 \cdot 10^{-2}$	4
	5	86	0,51	$2,3 \cdot 10^{-1}$	5

Es ist sofort zu sehen, daß auch bei schwächster Anregung das Abklingen nicht rein exponentiell wird.

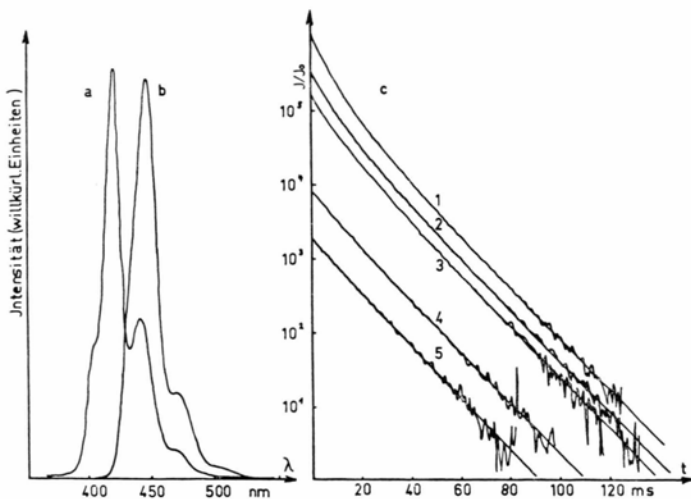


Abb. 3. a) Anthracen promptes Spektrum, Anregung 325 nm. b) Anthracen verzögertes Spektrum, Anregung 436 nm. c) Halblogarithmische Abklingkurven der verzögerten Fluoreszenz eines hochreinen Anthracenkristalls; 5 verschiedene Anregungsintensitäten. Anregungswellenlänge: $\lambda = 436$ nm.

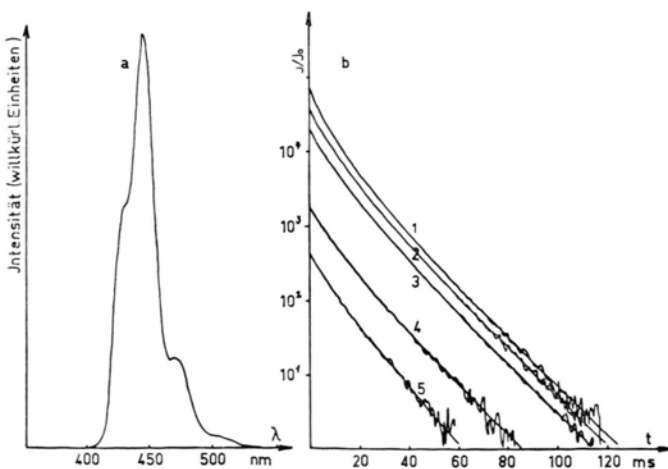


Abb. 4. a) Anthracen verzögertes Spektrum, Anregung 366 nm. b) Abklingkurven wie in Abb. 3; aber Anregungswellenlänge 366 nm. Der Abstand zwischen den Kurven in y-Richtung ist um den Faktor 2 gestaucht.

Interpretation

Wenn die Triplettedichte nachweislich (s. o.) bei Anregung mit 436 nm mit $\sqrt{I}$ abnimmt, so sollte man dies erst recht bei Anregung mit 366 nm erwarten.

Dann müßten auch bei Anregung mit 366 nm die Werte für den Quotienten $\gamma T_{HO}/\beta_{TH} \sqrt{I}$ bei allen Anregungsintensitäten konstant sein, was nicht der Fall ist.

Verglichen mit Kurve 1 sollte z. B. mit der Annahme $T_H \sim \sqrt{I}$ der Wert für $\gamma T_{HO}/\beta_{TH}$ bei der Kurve 4 wegen der 1300mal schwächeren Anregungsintensität um den Faktor $\sqrt{1300} \approx 36$ kleiner sein, also etwa 0,04 betragen. Die Messungen liefern aber einen über 10mal größeren Wert für $\gamma T_{HO}/\beta_{TH}$.

Daraus folgt, daß es sich bei den nicht rein exponentiellen Abklingkurven bei schwacher Anregung mit 366 nm nicht um das für die verzögerte Fluoreszenz typische Abklingen handeln kann.

Als naheliegende Erklärung für dieses nicht exponentielle Abklingen bietet sich folgende Vorstellung an: Bei Anregung mit 366 nm wird nur eine dünne Oberflächenschicht angeregt. Es spielen daher Oberflächeneffekte eine sehr viel größere Rolle als bei der Volumenanregung mit 436 nm. Bekanntlich² befinden sich an der Oberfläche immer Exzitonenfallen. Nach der Theorie des Exzitonenfangs durch Gastmoleküle⁴ ist aber die Abklingfunktion der verzögerten Fluoreszenz eine Summe aus drei Exponentialfunktionen. Die bei Anregung mit 366 nm erhaltenen nicht exponentiellen Abklingkurven sind nach unserer Meinung als mehrfach exponentielles Abklingen zu interpretieren, das hervorgerufen wird durch den Einfang der Triplettexzitonen in Oberflächenfallen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsvorhabens der DFG durchgeführt. Für die finanzielle Unterstützung sagen wir unseren verbindlichsten Dank.

¹ P. Avakian u. R. E. Merrifield, Mol. Cryst. **5**, 537 [1968].

² R. G. Kepler u. A. C. Switendick, Phys. Rev. Letters **15**, 56 [1965].

³ H. Wolff, Z. Naturforsch. **29 a**, 1461 [1974].

⁴ H. Wolff, Dissertation, Gießen 1976.

⁵ J. Fünfschilling u. I. Zschokke-Gränacher, Helv. Phys. Acta **43**, 768 Fasciculus octavus [1970].

Erratum

V. Massarotti, G. Flor, and R. Riccardi, The Solid State Displacement Reaction $\text{CsCl} + \text{NaI} \rightarrow \text{CsI} + \text{NaCl}$, Z. Naturforsch. **32 a**, 511 [1977].

Page 511, column 1, line 10 of the text — Read: metathetical instead of mathematical.

