

Promptes und verzögertes Spektrum
des reinen Dibenzofuran-Kristalls

K. D. Hoffmann, A. Schmillen und H. Wolff
I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **32 a**, 105 – 106 [1977] ;
eingegangen am 2. Januar 1977)

Prompt and Delayed Spectrum of the Pure
Dibenzofuran-crystal

The mirror symmetry of the prompt emission and the transmission spectrum allows to estimate the $S_1 \rightarrow S_0$ O – O transition to be at $32.64 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.
The correspondence of the prompt emission spectrum of the DBF-crystal with the spectra of the solutions of DBF in benzene and methyl-alcohol as well as measurements of the delayed spectrum indicate a high purity of the crystal.
Decay-time measurements of the delayed fluorescence and the delayed spectrum as a function of intensity of excitation light demonstrate the long wave emission in the delayed to be the phosphorescence of DBF.

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Hornyak¹ über die sensibilisierte Lumineszenz von Dibenzofuran wird ein Lumineszenzspektrum wiedergegeben, dessen kurzwelliger Anteil – nach Abzug der deutlich erkennbaren Tetrazenemission – dem Dibenzofuran zugeschrieben wird. Anscheinend ist es dem Autor entgangen, daß der wesentliche Anteil der kurzwelligen Emission einer Verunreinigung – und zwar mit ziemlicher Sicherheit dem Anthrazen – zuzuschreiben ist. Jedenfalls wird dies in der Arbeit nicht erwähnt.

Wir nehmen dies zum Anlaß, kurz über eigene Messungen am Dibenzofuran zu berichten. Zunächst zeigt die Abb. 1 das Transmissionsspektrum einer dünnen, zwischen zwei Quarzplatten eingeschmolzenen kristallinen Schicht von sorgfältig gereinigtem Dibenzofuran. Es stimmt überein mit dem von Bree, Vilkos und Zwarich² angegebenen Absorptionsspektrum. Die gleiche Abb. 1 enthält auch das Fluoreszenzspektrum eines Einkristalls aus dem gleichen Material bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 280 nm. Die Lage und weitgehende Spiegelsymmetrie zur Absorption berechtigen zu dem Schluß, daß es sich hier wirklich um die Emission des Dibenzofurans selbst und nicht um die einer Verunreinigung handelt. Der O – O-Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ liegt danach bei etwa $32,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (nach Bree et al. bei $32,73 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$).

Zur Kontrolle wurden auch Fluoreszenzspektren von Dibenzofuran, gelöst in Benzol und Methanol ($C = 10^{-3}$), aufgenommen. Die Lage der drei charakteristischen Maxima ist in Tab. 1 zusammengestellt. Auch diese Daten sprechen sehr dafür, daß das in Abb. 1 wiedergegebene Fluoreszenzspektrum wirklich dem Dibenzofuran zuzuschreiben ist.

Die verzögerte Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Mit einem 2-Scheiben-Phosphoroskop wurde auch die verzögerte Fluoreszenz und die Phosphoreszenz spektroskopisch registriert.

Kristall	in Benzol	in Methanol	in Äthanol (nach ¹)
$32,35 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$32,91 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$33,00 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$32,90 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
31,37	31,58	31,71	31,75
30,22	30,40	30,55	30,53

Tab. 1. Lage der Maxima der prompten Spektren des DBF-Kristalls und des DBF gelöst in Benzol, Methanol und Äthanol.

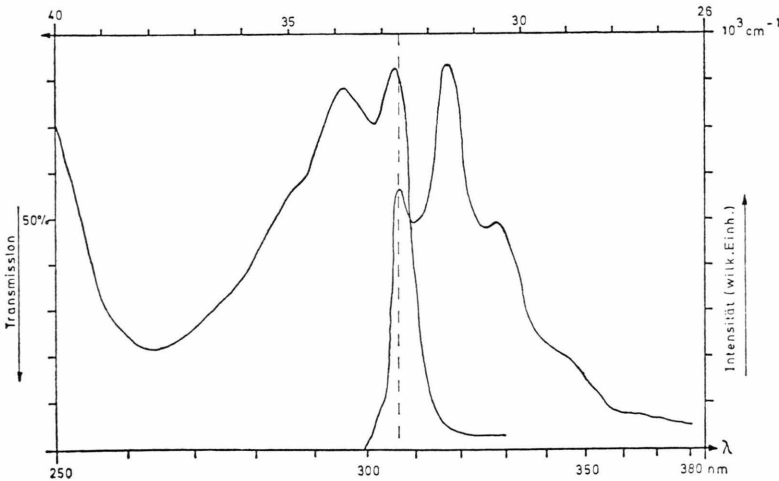


Abb. 1. Transmissions- und Emissions-Spektrum des reinen Dibenzofurans bei Raumtemperatur.



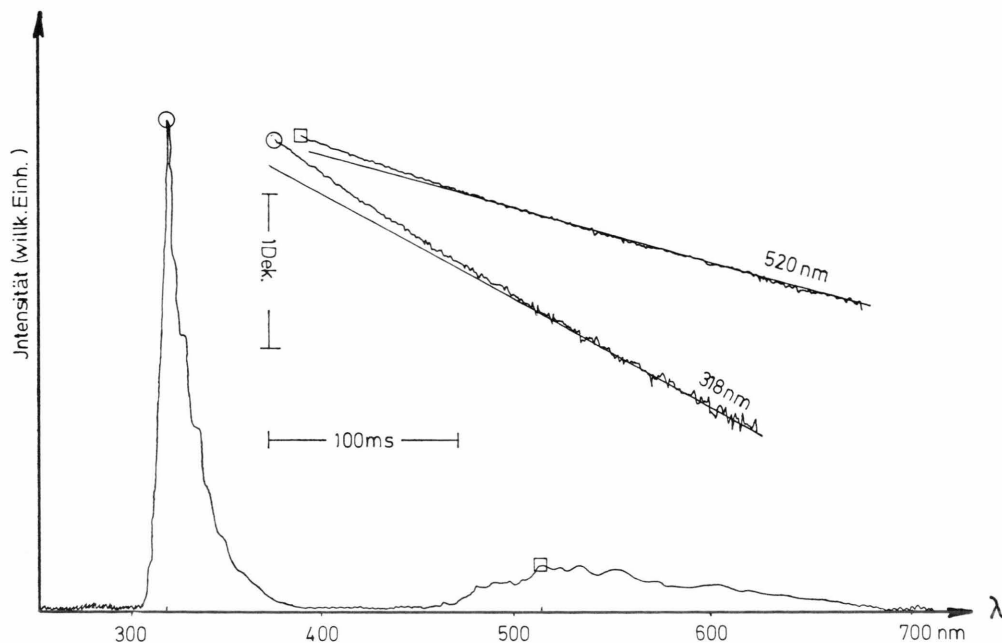


Abb. 2. Verzögertes Spektrum und halblogarithmische Abklingkurven der Phosphoreszenz (520 nm) und verzögerten Fluoreszenz (318 nm). Als Maß für die verzögerte Fluoreszenz-Intensität wurde das Integral $\int_{1 \text{ msec}}^{10 \text{ msec}} I(t) dt$ gemessen ($t=0$ = Ende der Anregung). Anregung: 313 nm.

Wie bei der prompten Fluoreszenz liegt das Hauptmaximum bei $31,37 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Es fehlt aber das Maximum bei $32,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Das führen wir auf die starke Selbstabsorption der aus dem Kristallinneren kommenden verzögerten Fluoreszenz zurück.

Als Phosphoreszenz des Dibenzofurans sprechen wir die breite Emission mit dem Hauptmaximum bei $19,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ an (Abbildung 2). Dafür sprechen folgende Argumente:

a) bei Variation der Anregungsintensität ist das Quadrat der Intensität der Phosphoreszenz

($19,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) proportional zur verzögerten Fluoreszenz ($31,37 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$),

b) für die Abklingzeiten (Abb. 2) gilt $\tau_{\text{Ph}} = 2 \tau_{\text{VF}} = (130 \pm 10) \text{ msec}$.

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

¹ I. Hornyak, J. Luminescence **11**, 235 [1975/76], Sensitized Luminescence in thin layers VII. Dibenzofuran-Naphthalene System.

² A. Bree, V. V. B. Vilcos u. R. Zwarich, J. Mol. Spectroscopy **48**, 135 [1973].