

Untersuchungen über langandauernde Lumineszenzen an Aromaten im festen Zustand

W. Haller und H.-H. Perkampus

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. **32a**, 1521 – 1527 [1977]; eingegangen am 16. September 1977)

Investigations on Long-Lived Luminescence of Aromatics in the Solid State

A phosphoroscope with a single chopper blade is described. With this experimental set-up the spectra of phosphorescence, of the prompt and delayed fluorescence as well as the decay times of the long-lived luminescence can be measured.

The decay times and the triplet-triplet annihilation constants of Anthracene- h_{10} , $-d_{10}$ and 1,2,5,6-Dibenzanthracene in solid state are measured and discussed. Additionally the spectra of phosphorescence, prompt and delayed fluorescence of 1,2,5,6-Dibenzanthracene are presented.

1. Einleitung

In vorhergehenden Untersuchungen hatten wir uns mit den Fluoreszenzspektren von Aromaten in Form ihrer dünnen Filme beschäftigt^{1, 2}. Wie die Ergebnisse erkennen ließen, hängen die Fluoreszenzspektren und die zugehörigen Abklingzeiten sehr stark vom Zustand der dünnen Filme ab, insbesondere von den Temperungsbedingungen, wodurch die zunächst aufsublimierten dünnen, amorphen und glasig erstarrten Filme in einen mikrokristallinen Zustand überführt werden³. Um weitere Einblicke in die Photokinetik der dünnen Filme zu gewinnen, sollten die langandauernden Lumineszenzen, ihre Spektren und Abklingzeiten, untersucht werden. Diese Untersuchungen erforderten den Aufbau einer entsprechenden Apparatur, die zunächst beschrieben werden soll. Für eine Reihe von Aromaten werden einige Ergebnisse dieser Untersuchungen mitgeteilt.

2. Aufbau der Apparatur

2.1. Messung der Phosphoreszenz und verzögerten Fluoreszenz

In der Literatur werden verschiedene Apparaturen zur Messung langlebiger Lumineszenzen beschrieben^{4–8}. Ein Teil der Autoren benutzt zwei rotierende Lochscheiben, zwischen denen die Meßzelle angeordnet ist. Die Synchronisation zweier Chopper-Scheiben ist elektronisch aufwendig und mechanisch an geringe Abmessungen gebunden. Eine andere Anordnung geht von einem rotierenden Hohlzylinder aus. Dieser hat aber den Nachteil, daß für die Meßordnung nur relativ wenig Platz zur Verfügung steht.

Wir haben daher eine Lösung mit nur einer Scheibe gewählt. Dies war möglich, da Anregungs-

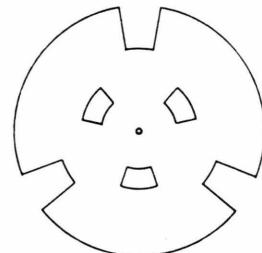


Abb. 1. Chopperscheibe mit versetzten Sektoren, außen für Anregung, innen für Emission.

und Emissionsstrahlung einen Winkel von etwa 30° zueinander einnehmen¹. Die wechselseitige Belichtung und Messung der Proben wird ermöglicht durch eine innere und eine dagegen phasenverschobene äußere Sektorenfolge auf der Chopper-Scheibe. Die äußeren Sektoren zerhacken das Anregungslight, die inneren öffnen oder schließen den Lichtweg zum Empfänger.

Ein Beispiel für einen Phosphorimeteraufbau haben Parker und Hatchard⁹ beschrieben. Diese Autoren arbeiten aber mit zwei Scheiben. In Abb. 1 ist die von uns angefertigte Chopper-Scheibe dargestellt. Die Phosphorimeterparameter ergeben sich aus den Winkelöffnungen der Sektoren und des Chopper-Gehäuses bei festgelegter Drehzahl.

Die gesamte Apparatur zur Messung von verzögerten Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren ist in Abb. 2 als Blockdiagramm wiedergegeben. Die Einzelheiten der Apparatur ergeben sich aus der Legende zu Abbildung 2.

2.2. Abklingzeiten der Phosphoreszenz und verzögerten Fluoreszenz

Die Messung der langsamen Abklingvorgänge erfordert eine geringfügige Modifikation der in Abb. 2 angegebenen Apparatur. So wird die Sektorenscheibe



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.

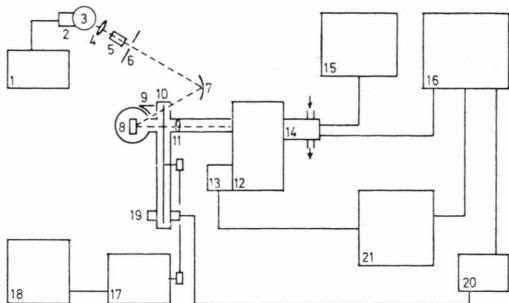


Abb. 2. Aufbau der Apparatur zur Messung der Phosphoreszenz und verzögerten Fluoreszenz. 1 Lampennetzgerät, Typ QD 120/4, Firma Schrieber; 2 Lampenzündgerät, Siemens, Typ ZX 501; 3 Hg-Hochdrucklampe (HBO 200 W/2), 4,11 Linsen; 5 Wasserfilter; 6 Spalt; 7 Hohlspiegel; 8 Kuvette; 9 Lichtschutzblech; 10 Gehäuse mit Chopperscheibe; 12 Monochromator M4QIII Zeiss; 13 Wellenlängenvorschub; 14 Photomultiplier 56 TVP Valvo; 15 Hochspannungsnetzgerät NSHV-3,5 Knott; 16 Lock-in Analyzer, Modell 393, Ithaco; 17, 18 Chopperantrieb und Steuerung Modell 191, PAR; 19 Glühlampe und Photodiode APY13, Valvo, zur Erzeugung des Referenzsignals; 20 Versorgung für Glühlampe und Photodiode; 21 Kompensationsschreiber, Typ RE 511 Servogor, Metrawatt.

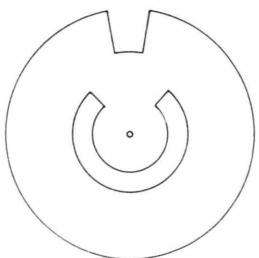


Abb. 3. Chopperscheibe zur Messung der langsamen Lumineszenzabklingvorgänge.

aus Abb. 1 ersetzt durch die in Abb. 3 dargestellte. Sie ist gekennzeichnet durch eine erhebliche Vergrößerung der Dunkelzeit und der Meßzeit, während die Beleuchtungsdauer relativ konstant bleibt. Zusammen mit der jetzt unabdingbaren Drehzahlregelung des Chopper-Antriebs kann nahezu der gesamte Abklingvorgang in die Meßzeit gelegt werden. Um ein möglichst optimales Meßergebnis zu erzielen, sollte die Beleuchtungsdauer nicht kleiner als die Triplettlebensdauer τ_T werden. Bei vorgegebener Sektorengröße im Gehäuse und in der Scheibe hängt die Beleuchtungsdauer nur noch von der Drehzahl des Lichtzerhackers ab. Muß die Drehzahl erniedrigt werden, um den Abklingvorgang vollständig in der Meßzeit zu erfassen, so erhöht sich automatisch die Beleuchtungsdauer, so daß obige Bedingung stets annähernd eingehalten werden kann.

Die abklingende Emission wird bei konstanter Einstellung des Monochromators wieder vom Photomultiplier empfangen und verstärkt. Die weitere Verarbeitung des Signals erfolgt im „TDH 9 Waveform Eductor“ der Firma PAR. Dieses Gerät ermöglicht es, sich wiederholende Signalformen vom Rauschen zu befreien. Die prinzipielle Wirkungsweise des Eductors beruht auf der Technik des Sampling und Durchschnittbildens.

Den Startzeitpunkt für jeden Meßvorgang liefert ein Triggersignal, das vom Lichtzerhacker abgeleitet wird (siehe Abbildung 2). Mittels einer variablen Verzögerung und einer einstellbaren Meßperiode gestattet es der Eductor, aus der Meßzeit, die von der Lichtzerhackerinheit bestimmt wird, eine etwas kleinere eigentliche Meßzeit zu entnehmen, um Fehler wegen des endlichen Anstiegs der Flanken zu vermeiden. Die Einstellung und Kontrolle dieser Vorgänge wird über einen Tektronix-Oszilloskop Typ 5103N mit zwei Zweikanaleinschüben 5A18N vorgenommen. Die Registrierung der Abklingkurve erfolgt mit einem Kompensograph X-Y der Firma Siemens. Parallel zum intern gesteuerten Signaldurchgang von 150 Sekunden erzeugt der Eductor eine ansteigende Spannung zur Steuerung des X-Vorschubs des Schreibers.

2.3. Fluoreszenz und Fluoreszenzabklingzeiten

Die in Abb. 2 dargestellte Apparatur läßt sich nach einer geringen Änderung auch zur Aufnahme der prompten Fluoreszenz verwenden. Zu diesem Zweck wird das Lichtschutzblech 9 entfernt und durch einen Spiegel ersetzt. Der anregende Lichtstrahl kann nun von diesem Spiegel direkt auf die Probe fokussiert werden, ohne den Chopper passieren zu müssen. Lediglich die Fluoreszenz wird für die Verarbeitung mit dem Lock-in-Verstärker zerhakt. Als Anregungslichtquelle diente entweder eine Quecksilber-niederdrucklampe NK 4/4 der Firma Quarzlampen GmbH., Hanau, oder die bereits erwähnte 200 W Quecksilberhochdrucklampe. Aus dem Niederdruckbrenner wurde mit Hilfe des Interferenzreflexionsfilters UV-R-250 der Firma Schott die Hg-Linie bei 253,7 nm ausgefiltert, aus der Hochdrucklampe die Linien bei 365 nm durch eine Kombination aus einer CuSO₄-Lösung (54 g/l, Schichtdicke 2 cm), einem 365 nm Interferenzfilter und einem UG2-Farbsfilter, beide von der Firma Schott.

Zur Messung der Fluoreszenzabklingzeiten wurde eine Apparatur benutzt, deren Aufbau schon von Stichtenoth^{1,10} beschrieben worden ist. Im Gegensatz zu den dortigen Angaben wurde der Multiplier 56 TVP mit einem geänderten Spannungsteiler anstelle des 56 AVP verwandt, was zu einer Empfindlichkeitssteigerung im langwelligen Bereich führt.

3. Aufnahme und Auswertung der Abklingzeiten

Die Durchführung und Auswertung der Fluoreszenzabklingzeiten erfolgte wie bereits angegeben^{1, 10}. Die Messung der verzögerten Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Abklingvorgänge erfolgte mit dem vorstehend beschriebenen Aufbau. Dazu wurde der Monochromator auf die gewählte Wellenzahl eingestellt und der Spalt so weit geöffnet, bis am Kontrolloszillographen ein Signal deutlich zu erkennen war. Nun wurden Drehzahl des Choppers sowie Verzögerung und Meßperiode des Eductors so eingestellt, daß sich einmal nur die ersten 10 – 15 ms der Abklingfunktion, zum anderen möglichst der gesamte Abklingvorgang erfassen ließ. Da die maximale Verstärkung des Eductors nur 10 beträgt, waren, je nach Intensität der Emission, Spaltbreiten bis maximal 1 mm bei Multiplierspannungen von 2000 – 2300 V notwendig, um auswertbare Kurven zu erhalten.

Die einfache Auswertung der so gewonnenen Abklingfunktionen ist nicht mehr möglich, da die zugrunde liegenden photophysikalischen Prozesse komplizierter Natur sind. Aus den Geschwindigkeitsgleichungen für die Dunkelperiode ergeben sich nach Birks u. a.^{11, 12} die folgenden Beziehungen für die Abnahme der Triplettkonzentration 1, die Singulettkonzentration aufgrund der Triplett-Triplett-Annihilation 2 und der Excimerenkonzentration 3:

$$\frac{d[{}^3M^*]}{dt} = -k_T \cdot [{}^3M^*] - k_{TT} \cdot [{}^3M^*]^2, \quad (1)$$

$$[{}^1M^*] = R_M \cdot [{}^3M^*]^2, \quad (2)$$

$$[{}^1D^*] = R_D \cdot [{}^3M^*]^2. \quad (3)$$

R_M und R_D sind Zusammenfassungen einer größeren Anzahl von Konstanten^{11, 12}. k_T und k_{TT} sind die Geschwindigkeitskonstanten der Phosphoreszenz und der Triplett-Triplett-Annihilation. Man kann nun zwei Grenzfälle für 1 betrachten:

- a) $k_T \gg k_{TT} \cdot [{}^3M^*]^2$, diese Bedingung trifft für relativ große t zu,
- b) $k_T \ll k_{TT} \cdot [{}^3M^*]$, diese Bedingung gilt für kleine t .

Im Fall a) liefert die Lösung von 1:

$$[{}^3M^*] = [{}^3M^*]_s \cdot \exp \{ -k_T t \}. \quad (4)$$

Der Index „s“ steht hier für den photostationären Zustand. Die Lumineszenzintensitäten ergeben sich somit mit 2, 3 und 4 zu:

$$I_{Ph} = I_{Ph}^0 \cdot \exp \{ -t/\tau_T \}, \quad (5)$$

$$I_{vF} = I_{vF}^0 \cdot \exp \{ -2t/\tau_T \}, \quad (6)$$

Der Verlauf der Phosphoreszenz (Ph)- oder verzögerten Fluoreszenz (vF)-Intensität sollte also im Fall a) exponentiell verlaufen mit einer Lebensdauer von τ_T bzw. $\tau_T/2$. Für Excimere und Monomere ergibt sich dabei kein Unterschied in der Lebensdauer. Die Phosphoreszenzintensität ist proportional zu $[{}^3M^*]_s$ und damit zur Anregungsintensität I_0 , während die Intensität der verzögerten Fluoreszenz proportional zu $[{}^3M^*]^2$ und damit zu I_0^2 ist.

Im Fall b) liefert die Lösung von 1:

$$[{}^3M^*] = \frac{[{}^3M^*]_s}{1 + k_{TT} [{}^3M^*]_s t}. \quad (7)$$

Die entsprechenden Lumineszenzintensitäten ergeben sich somit mit 2, 3 und 7 zu:

$$I_{Ph} = \frac{I_{Ph}^0}{1 + k_{TT} [{}^3M^*]_s t}, \quad (8)$$

$$I_{vF} = \frac{I_{vF}^0}{(1 + k_{TT} [{}^3M^*]_s t)^2}. \quad (9)$$

Die Intensität der Phosphoreszenz und verzögerten Fluoreszenz klingt im Fall b) demnach nicht exponentiell und bimolekular ab. Die Phosphoreszenz kann dabei durch die konkurrierende Triplett-Triplett-Wechselwirkung fast vollständig gelöscht werden.

Für die Diskussion der gemessenen kinetischen Vorgänge ergibt sich daraus die Konsequenz, daß die Auswertung in zwei Richtungen erfolgen muß. Zur Auswertung nach Fall a) wurde der Gesamtabklingvorgang betrachtet, wie er z. B. für einen frisch aufsublimierten Anthracenfilm in Abb. 4 dargestellt ist.

Durch Logarithmieren der Abklingfunktion und Auftragen gegen die Zeit erhält man ein Kriterium für den exponentiellen Charakter der Funktion. Unter Berücksichtigung der oben angegebenen Näherung liefert die Steigung der Abklingkurve für große t die Lebensdauern der Phosphoreszenz τ_T bzw. verzögerten Fluoreszenz $\tau_T/2$. In Abb. 5 ist dies für einen bei 77 K frisch aufsublimierten Anthracenfilm dargestellt. Die Auswertung nach Fall b) stützt sich auf eine verkürzte, nur auf Anfangswerte konzentrierte Messung, wie sie Abb. 6 für denselben Anthracenfilm zeigt. Durch Umformen der Beziehun-

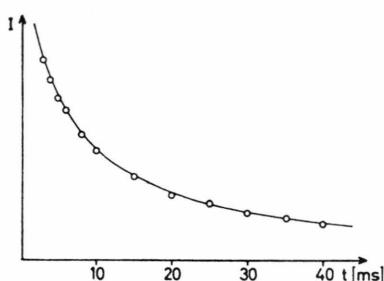


Abb. 4. Gesamtabklingvorgang eines Anthracenfilms bei 77 K.

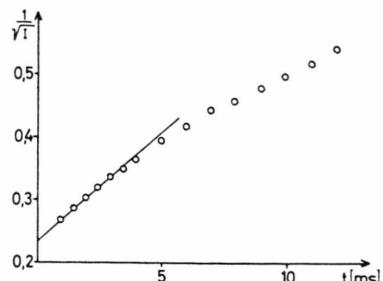


Abb. 7. Auswertung des Abklingvorganges des Anthracenfilms von Abbildung 6.

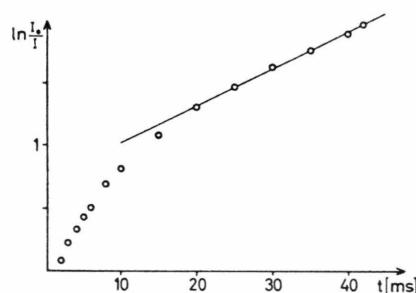


Abb. 5. Auswertung des Abklingvorganges des Anthracenfilms nach Abbildung 4.

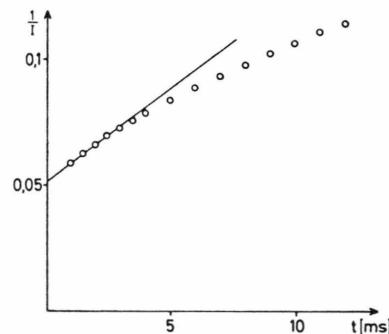


Abb. 8. Auswertung der Phosphoreszenz von 1.2.5.6-Dibenzanthracen, getempert und wiedereingekühlt, $T=77\text{ K}$.

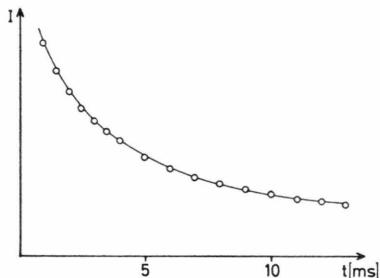


Abb. 6. Abklingvorgang eines Anthracenfilms, bei 77 K frisch aufsublimiert (Anfangswerte).

gen (8) und (9) erhält man:

$$\frac{1}{I_{\text{Ph}}} = \frac{1}{I_{\text{Ph}}^0} + \frac{k_{\text{TT}}[{}^3\text{M}^*]_s}{I_{\text{Ph}}^0} t, \quad (10)$$

$$\frac{1}{VI_{\text{VF}}} = \frac{1}{VI_{\text{VF}}^0} + \frac{k_{\text{TT}}[{}^3\text{M}^*]_s}{VI_{\text{VF}}^0} t. \quad (11)$$

Daraus leitet sich die Art der Auftragung zu $1/I_{\text{Ph}}$ bzw. $1/VI_{\text{VF}} = f(t)$ leicht ab. Aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt der Geraden, die sich für die t -Werte der Anfangsperiode ergeben, läßt sich eine Geschwindigkeitskonstante der Triplet-Triplet-Annihilation ($k_{\text{TT}}[{}^3\text{M}^*]_s$) gewinnen. Diese Art der Auswertung ist in Abb. 7 für die verzögerte Fluores-

zenz am Beispiel eines frisch aufsublimierten Anthracenfilms und in Abb. 8 für die Phosphoreszenz am Beispiel eines getemperten und wiedereingekühlten 1.2.5.6-Dibenzanthracenfilms dargestellt.

Die ermittelten Konstanten sind mit Literaturwerten allerdings nur sehr schwer zu vergleichen, da sie noch die Konzentration der Triplets im photostationären Zustand enthalten. Diese wiederum ist von der Ausgangsintensität und der Quantenausbeute abhängig. Beide Größen können zwar unter gleichen Bedingungen als konstant vorausgesetzt werden, ihr absoluter Wert ist jedoch nur sehr schwer mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Mit der beschriebenen Apparatur wurden die prompten und verzögerten Fluoreszenzspektren, die Phosphoreszenzspektren sowie die dazugehörigen Abklingzeiten von Anthracen- h_{10} , Anthracen- d_{10} und 1.2.5.6-Dibenzanthracen in Abhängigkeit von den Temperungsbedingungen gemessen. Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, daß beim Anthracen- h_{10} und d_{10} ein außerordentlich starker Einfluß der Bestrahlungsstärke und -dauer festzustellen war, der zu einem Fluoreszenzumschlag führte. Die Ver-

folgung dieses Effektes zeigte, daß es sich hierbei um eine reversible Photoreaktion des Anthracens im Film handelt¹³. Eine ausführliche Darstellung und Diskussion dieses Effektes anhand der prompten und verzögerten Fluoreszenz sowie der Fluoreszenzanregungsspektren soll in einer weiteren Arbeit erfolgen.

Hier sollen zunächst nur die Abklingparameter des Anthracens und die Luminesenzspektren sowie Abklingvorgänge beim 1.2.5.6-Dibenzanthracen kurz besprochen werden.

4.1. Abklingvorgänge im Anthracenfilm

Die Abklingvorgänge der prompten Fluoreszenz unbestrahlter Anthracen-Filme im Nanosekundenbereich sind bereits früher gemessen worden¹. So weit sie im Rahmen dieser Arbeit wiederholt wurden, stimmen sie gut mit den damaligen Werten überein. In der Tab. 1 sind für den wiedereingekühlten Film die Fluoreszenzparameter τ_1 und τ_2 , in die sich der Abklingvorgang aufspalten ließ^{1, 10}, vor und nach dem oben erwähnten Fluoreszenzumschlag wiedergegeben. Die erwähnte Photoreaktion zeigt sich hier deutlich in einer erheblichen Verlängerung der Abklingzeit der $17\ 500\text{ cm}^{-1}$ -Bande, während das Abklingen der Bandengruppe um $23\ 000\text{ cm}^{-1}$ keine so wesentliche Änderung erfährt.

In den Tab. 2 und 3 sind die Abklingzeiten der verzögerten Fluoreszenz und die Triplett-Triplett-Annihilationskonstanten für Anthracen- h_{10} und d_{10} dargestellt. Wegen der beschränkten Intensität war eine Auflösung nach verschiedenen Wellenzahlen

Tab. 1. Fluoreszenzabklingvorgänge im Nanosekundenbereich eines wiedereingekühlten Anthracenfilms.

Vorbehandlung des Filmes	Wellenzahl cm^{-1}	τ_1 ns	τ_2 ns
77 K sublimiert, 300 K bestrahlt (365 nm) und bei 77 K gemessen	23000	13	56
	17500	19	65
77 K sublimiert, 300 K bestrahlt (365 nm) 77 K bestrahlt (253,7 nm) und bei 77 K gemessen	23000	29	56
	17500	—	180
77 K sublimiert, 300 K getempert und bei 77 K gemessen ¹	20000	10,4	65
	17500	14	110

Tab. 2. Lebensdauern der verzögerten Fluoreszenz und Triplett-Triplett-Annihilationskonstanten eines Anthracenfilmes; (f) = frisch aufsublimiert; (w) = wiedereingekühlt.

Temperatur K	Lebensdauer ms	Konstante s^{-1}
77 (f)	34	150
153	48	140
193	50	150
300	5	290
77 (w)	3,8	750

Tab. 3. Lebensdauern und Konstanten von Anthracen- d_{10} (siehe Tabelle 2).

Temperatur K	Lebensdauer ms	Konstante s^{-1}
77 (f)	25	210
300	(4)	250
77 (w)	7	330

nicht möglich. Alle Werte wurden im jeweiligen Maximum gemessen. Die Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz, die gleich der halben Triplettlebensdauer sein sollte, steigt beim Anthracen- h_{10} mit zunehmender Temperatur zunächst leicht an, um dann aber bei Raumtemperatur einen niedrigeren Wert anzunehmen, der beim Wiedereinkühlen noch weiter erniedrigt wird. Das Anthracen- d_{10} läßt einen ähnlichen Verlauf mit geringeren Änderungen der Werte erwarten, doch machen zu geringe Intensitäten eine hinreichend genaue Messung unmöglich. Auch das Verhalten der Triplett-Triplett-Annihilationskonstanten verläuft bei beiden Verbindungen analog. Den größeren Effekt weist aber auch hier das Anthracen- h_{10} auf. Bis 193 K ändert sich die Konstante offensichtlich nicht, erst bei Raumtemperatur verdoppelt sie sich nahezu und erreicht nach dem Wiedereinkühlen ihren Maximalwert. Die Kinetik der vermuteten Phosphoreszenz bei etwa $14\ 700\text{ cm}^{-1}$ war aus Intensitätsgründen nicht erfassbar.

4.2. 1.2.5.6-Dibenzanthracen

4.2.1. Beschreibung der Spektren

Die Abb. 9 bis 11 zeigen die Luminesenzspektren eines etwa 400 nm dicken 1.2.5.6-Dibenzanthracenfilmes in Abhängigkeit von der Temperatur und der Vorbehandlung. Die beobachteten Änderungen sind im Gegensatz zu denen des Anthracens wahrscheinlich ausschließlich auf Temperungseffekte zu-

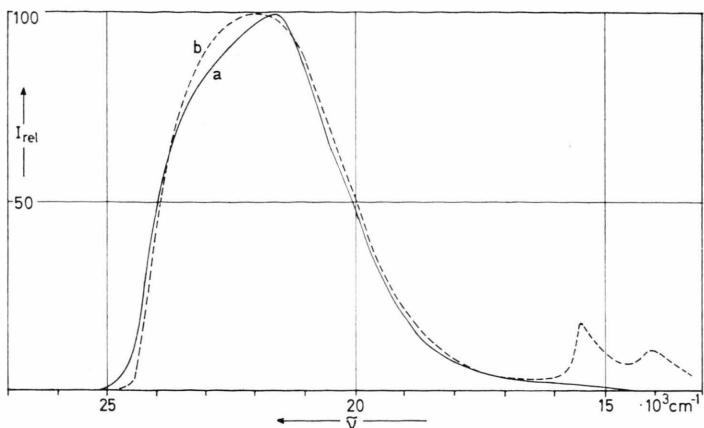


Abb. 9. Prompte (a) und verzögerte (b) Fluoreszenz eines frisch aufsublimierten Filmes von 1.2.5.6-Dibenzanthracen.

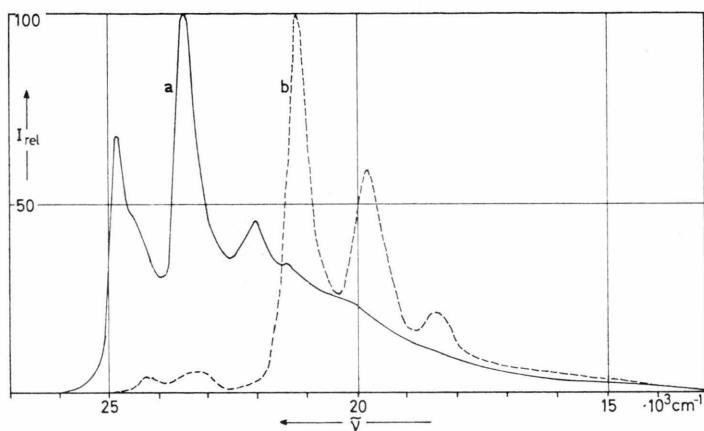


Abb. 10. Prompte (a) und verzögerte Fluoreszenz eines 1.2.5.6-Dibenzanthracen-filmes bei Raumtemperatur.

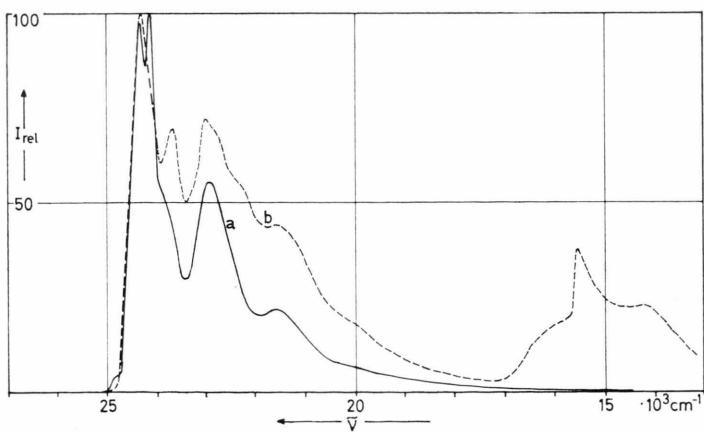


Abb. 11. Prompte Fluoreszenz (a) und verzögerte Fluoreszenz mit Phosphoreszenz (b) eines wieder auf 77 K eingekühlten Filmes von 1.2.5.6-Dibenzanthracen; prompte Fluoreszenz mit 253,7 nm ange regt.

rückzuführen. Das Spektrum des frisch aufsublimierten Filmes bei 77 K (Abb. 9) besteht aus einer breiten, unstrukturierten Bande, die sich in prompter und verzögter Fluoreszenz kaum unterscheidet. Bei der verzögerten Fluoreszenz kommen lediglich noch

zwei kleine Banden am langwelligen Ende bei 15450 cm^{-1} und 14100 cm^{-1} hinzu.

Bei Raumtemperatur (Abb. 10) sind das prompte Spektrum strukturiert und das Maximum etwa 2000 cm^{-1} blauverschoben. Die verzögerte Fluoreszenz ist

Tab. 4. Fluoreszenzabklingzeiten eines 1.2.5.6-Dibenzanthracenfilms.

Vorbehandlung des Filmes	Wellenzahl cm ⁻¹	Abklingzeit ns
77 K sublimiert, 300 K getempert und bei 300 K gemessen	24800	2,4
	23500	2,4
	22000	3,5
77 K sublimiert, 300 K getempert und bei 77 K gemessen	19800	8,0
	24300	4,0
	22800	5,0
	21500	6,2

Tab. 5. Lebensdauern der verzögerten Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Ph) sowie Triplet-Triplet-Anihilationskonstanten eines 1.2.5.6-Dibenzanthracenfilms.

Vorbehandlung des Filmes	Wellenzahl cm ⁻¹	Lebensdauer ms	Konstante s ⁻¹
77 K sublimiert und bei	21700	50	210
	— — — — —	— — — — —	— — — — —
77 K sublimiert, 300 K getempert und bei 300 K gemessen	15500(Ph)	158	140
	21000	(3)	(2000)
	19500		
77 K sublimiert, 300 K getempert und bei 77 K gemessen	24300		
	23600		
	22800	88	170
	21500		
	20000		
	— — — — —	— — — — —	— — — — —
15500(Ph)		170	150

ebenfalls strukturiert, die Banden entsprechen aber offenbar im wesentlichen Schultern im langwelligen Teil des prompten Spektrums.

Dies Wiedereinkühlen des Filmes bewirkt, außer der üblichen Intensitätszunahme, eine Verlagerung des Maximums auf die erste Bande, die gleichzeitig noch aufgespalten wird (Abbildung 11).

Zu bemerken ist noch eine geringe Abhängigkeit des Spektrums von der Anregungswellenzahl. Bei

Anregung mit 365 nm statt mit 253,7 nm kehrt sich das Intensitätsverhältnis in der Aufspaltung der ersten Bande um, und auch die zweite Bande verändert die Lage ihres Maximums geringfügig. Das verzögerte Spektrum zeigt bis auf die auftretende Phosphoreszenz bei 15 500 cm⁻¹ keine wesentlichen Änderungen. Es ist insgesamt etwas verbreitert, die Aufspaltung der ersten Bande ist nur noch als Schulter erkennbar, was durch den intensiven 365 nm-Anteil in der Strahlung der Quecksilberhochstdrucklampe leicht erklärlich ist, und eine Schulter des prompten Spektrums tritt als Bande bei etwa 23 650 cm⁻¹ deutlich hervor. Ein Einfluß der Bestrahlung auf die Spektren konnte nicht festgestellt werden.

4.2.2. Ergebnis der kinetischen Messungen

Die Abhängigkeit des Fluoreszenzabklingens im Nanosekundenbereich von der Temperatur und Wellenzahl ist in Tab. 4 wiedergegeben. Bei beiden Temperaturen nehmen die Abklingzeiten mit fallender Wellenzahl zu. Bei Raumtemperatur ist die stärkste Zunahme gerade an der Stelle des Auftretens der verzögerten Fluoreszenz zu verzeichnen.

Die Ergebnisse der Auswertung der langandauenden Abklingprozesse sind in Tab. 5 dargestellt. Beim frischen Film trifft die theoretisch geforderte Übereinstimmung zwischen der Annihilationskonstanten der Phosphoreszenz und der verzögerten Fluoreszenz ebenso wenig zu wie die Forderung $\tau_T = 2 \tau_{vF}$. Der wiedereingekühlte Film dagegen erfüllt beide Bedingungen nahezu. Außerdem ist keinerlei Wellenzahlabhängigkeit festzustellen. Die Werte bei Raumtemperatur, vor allem die Abklingzeit, sind wegen des sehr schnell verlaufenden Abklingvorganges nur größtenteilsmäßig zu betrachten.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden durch Mittel des Landes NW und des Verbands der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

¹ H.-H. Perkampus u. H. Stichtenoth, *Z. Phys. Chem. (N.F.)* **76**, 18 [1971].

² W. Haller, H. Stichtenoth u. H.-H. Perkampus, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 1221 [1974].

³ H.-H. Perkampus u. L. Pohl, *Theor. Chem. Acta* **1**, 116 [1963].

⁴ G. N. Lewis u. M. Kasha, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 2100 [1944].

⁵ C. A. Parker u. C. G. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1894 [1961].

⁶ C. A. Parker u. C. G. Hatchard, *Analyst* **87**, 664 [1962].

⁷ B. A. Baldwin u. H. W. Offen, *Rev. Sci. Instrum.* **38**, 1164 [1967].

⁸ H. R. Vollbrecht, Dissertation Braunschweig 1968.

⁹ C. A. Parker u. C. G. Hatchard, *J. Phys. Chem.* **66**, 2506 [1962].

¹⁰ H. Stichtenoth, Dissertation Düsseldorf 1970.

¹¹ J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, John Wiley, London 1970.

¹² J. B. Birks, G. F. Moore u. I. H. Munro, *Spectrochim. Acta* **22**, 323 [1966].

¹³ W. Haller, Dissertation Universität Düsseldorf 1977.