

Die Reabsorption in Anthracenkristallen im Temperaturbereich $4 < T < 300\text{ K}$ *

S. Ganz

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

Z. Naturforsch. **33a**, 672–683 (1978); eingegangen 12. April 1978

The Reabsorption in Anthracene Crystals in the Temperature Range $4 < T < 300\text{ K}$

Fluorescence spectra and decay curves of pure anthracene crystals in dependence of the emission wave length have been investigated using different exciting frequencies. A computer program using Monte Carlo Techniques is described which simulates absorption, emission, reflection and reabsorption of photons in a crystal. This program allows the calculation of fluorescence spectra and decay curves. By comparing the results of this program with experimental data, it is possible to correct the decay time for reabsorption and to calculate the reabsorption coefficient in dependence of temperature.

Die Reabsorption der Fluoreszenzstrahlung in organischen Einkristallen ist in der Literatur vielfach diskutiert [1, 2, 3, 4, 5, 6] aber häufig nicht richtig berücksichtigt worden. Wir haben aus diesem Grunde die schon viel untersuchten Fluoreszenzspektren und Abklingkurven reiner Anthracenkristalle nochmals untersucht mit dem Ziel, unter Verwendung eines Simulationsprogrammes den Reabsorptionskoeffizienten α quantitativ zu bestimmen und den Einfluß der Reabsorption schärfer zu erfassen. Mit den ermittelten α -Werten ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Spektren und Abklingkurven.

Meßmethode und Auswertung

Als Anregungslichtquelle diente bei der Spektrenmessung eine Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 100, bei der Aufnahme des Abklingverlaufes eine H_2 Hochdruckblitzlampe mit vorgebautem Monochromator. Spektren und Abklingkurven wurden durch einen 0,75 m Gitter-Spektralapparat hindurch mit der Einzelphotonenzählmethode registriert. Eine genauere Beschreibung der Meßanordnung und des Meßverfahrens findet sich bei Ganz [7] und Heidersdorf [8]. Die Auswertung der Abklingkurven wurde mit Hilfe von zwei FORTRAN-Programmen [7] vorgenommen, wobei entweder eine einfache oder die Summe zweier Exponentialfunktionen mit der Anregungsfunktion gefaltet und die Abklingzeitkonstanten so bestimmt wurden, daß eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Kurven besteht. Die quadratische Abweichung zwischen ge-

messener und errechneter Kurve wird ausgedruckt. Außerdem wurden die beiden Kurven übereinander gezeichnet, um auch so die Qualität der Annäherung zu beurteilen.

Meßergebnisse bei Zimmertemperatur

Emissionsspektren und Abklingkurven wurden sowohl von der Front- (d.h. der Einstrahlseite) als auch von der Rückseite des Kristalls registriert.

Abbildung 1 zeigt ein frontal (Kurve 1) und rückseitig (Kurve 2) gemessenes Emissionsspektrum. Die im Frontalspektrum auftretenden kurzwelligen Banden fehlen im Rückseitenspektrum völlig. Dagegen beobachtet man im längerwelligen Emissionsgebiet rückseitig eine Intensitätszunahme gegenüber dem Frontalspektrum. Zu einem weiteren Vergleich ist in Abb. 1 ein Anthracenspektrum (Kurve 3) dargestellt, das von Anthracenmolekülen emittiert wird, die als Dotierung ($c = 10^{-6}\text{ Mol/Mol}$) in einem 2.3 DN-Kristall eingebaut sind. Dieses Spektrum ist gegenüber dem des Anthracenkristalls um etwa 100 Å ins kurzwellige Spektralgebiet verschoben; ferner ist das kurzwellige Maximum, das im Rückseitenspektrum des Kristalls fehlt und das im Frontalspektrum nur angedeutet ist, im Dotierungsspektrum voll ausgebildet. Diese Schwächung der kurzwelligen Banden des Anthracenkristallspektrums wird seit langem der Reabsorption zugeschrieben.

Die Abklingkurven verschiedener Anthracenbanden bei einer Anregung mit $\lambda_a = 3600\text{ Å}$ für die beiden Beobachtungsrichtungen sind in Abb. 2 aufgetragen. Man erkennt, daß vor allem die im kurzwelligen Spektralgebiet frontal gemessenen Abklingkurven (R) nicht exponentiell verlaufen. Je länger die Beobachtungswellenlänge wird, umso

* Teil der Dissertation (D 26) Universität Gießen.



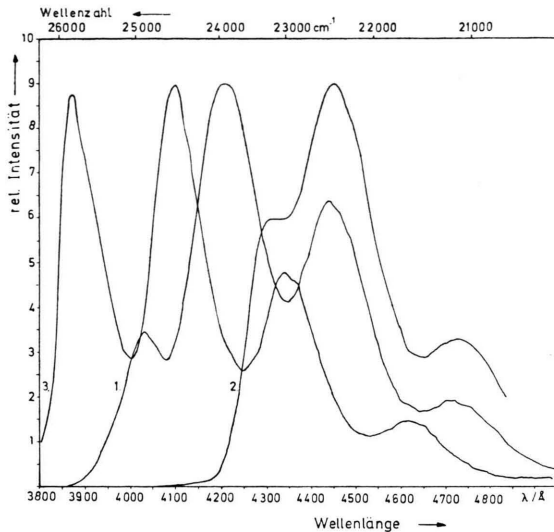


Abb. 1. Emissionsspektrum eines Anthracenkristalls, frontal (1) und rückseitig (2) gemessen, und Emissionsspektrum von Anthracenmolekülen, die als Dotierung in einen 2,3 DN-Kristall eingebaut sind (3). Anregungswellenlänge $\lambda_a = 3600 \text{ \AA}$.

mehr nähert sich die Abklingkurve einem exponentiellen Verlauf mit einer langen Zeitkonstanten. Der Versuch, diesen Abklingkurvenverlauf durch die Summe zweier Exponentialfunktionen darzustellen, führte zu keiner befriedigenden Annäherung

(ausgezogene Kurven in Abb. 2) an die Meßwerte. Der große Optimierungsfehler läßt darauf schließen, daß die Interpretation als Summe zweier Exponentialkurven unbrauchbar ist. Ferner sind die Abklingkurven nicht nur von der Emissionswellenlänge sondern auch von der Anregungswellenlänge abhängig. Nach Anregung der Fluoreszenz mit einer innerhalb der Absorptionskante liegenden Wellenlänge (große Absorptionstiefe), fällt die Abklingkurve über 3 Dekaden einfach exponentiell ab (Abbildung 3). Ihre Abklingzeit entspricht annähernd der der längsten Komponenten der Abklingkurven aus Abbildung 2.

Die Berechnung der Reabsorption mit einem Simulationsprogramm

Nicht nur die spektrale Intensitätsverteilung, sondern offensichtlich auch der Abklingkurvenverlauf werden von der Reabsorption mitbestimmt. Birks [1, 2, 5] leitete für die durch Reabsorption verlängerte Abklingzeit (τ) und die dadurch reduzierte effektive Quantenausbeutung (q) die Relationen

$$\tau = \tau_0 q_0 / (1 - a q_0) \quad (1)$$

und

$$q = (1 - a) q_0 / (1 - a q_0) \quad (2)$$

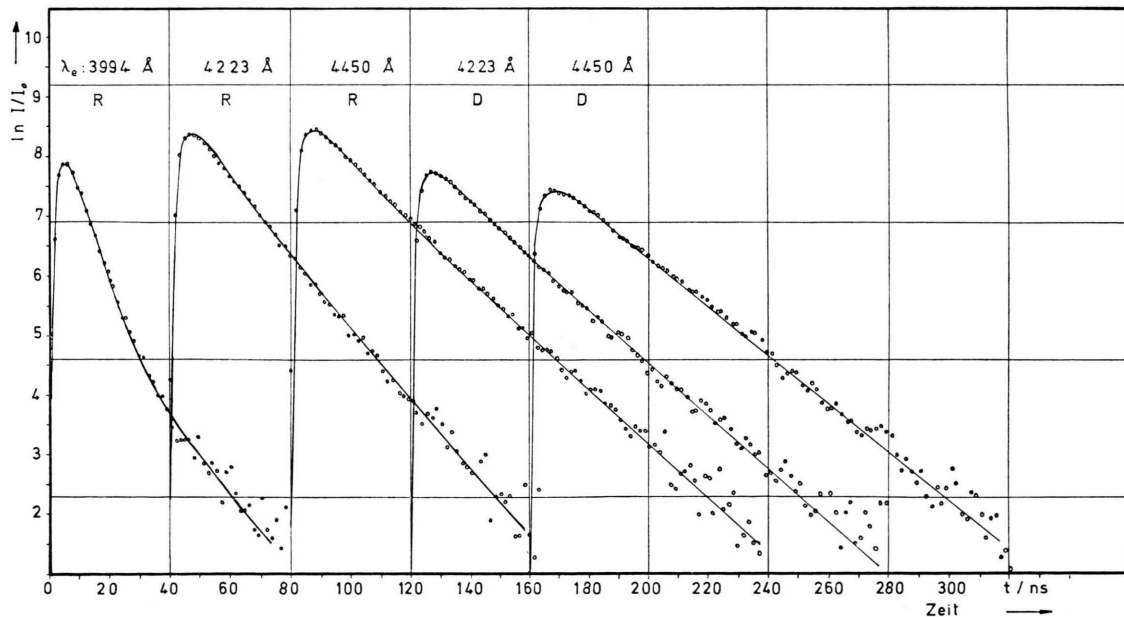


Abb. 2. Abklingkurven eines Anthracenkristalls bei verschiedenen Beobachtungswellenlängen, gemessen von der Front- (R) und Rückseite (D). Anregungswellenlänge $\lambda_a = 3600 \text{ \AA}$.

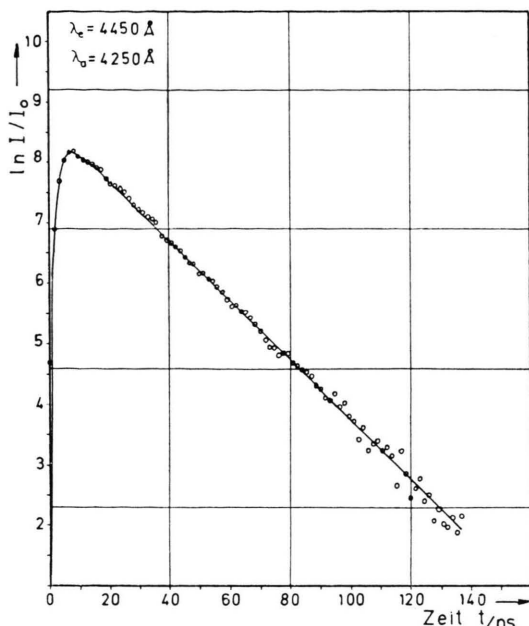


Abb. 3. Abklingkurve eines Anthracenkristalls bei Volumen-anregung. Anregungswellenlänge $\lambda_a = 4250 \text{ \AA}$.

ab. Dabei ist τ_0 die reziproke optische Übergangshäufigkeit und q_0 die Quantenausbeute des Einzelübergangs. a ist die Wahrscheinlichkeit für die Wiederabsorption eines Fluoreszenzphotons im Kristall.

Nach den Birksschen Formeln verlängert sich zwar die Abklingzeit durch die Reabsorption, der Abklingkurvenverlauf bleibt jedoch weiterhin exponentiell. Diese Aussage wurde unter der Voraussetzung gewonnen, daß der Abklingvorgang über das gesamte Spektralgebiet und über alle Emissionsrichtungen gemittelt beobachtet wird. Fragt man nach dem Abklingkurvenverlauf in einem bestimmten Spektralgebiet bei einer durch das Experiment vorgegebenen Beobachtungsrichtung, so reicht diese pauschale Betrachtungsweise nicht aus. Da eine geschlossene mathematische Behandlung der Reabsorption schwierig ist, wurde das Problem hier numerisch statistisch behandelt.

Die Absorptions-, Emissions- und Reflexionsvorgänge von Photonen in einem Anthracenkristall bestimmter Dicke wurden mit einem Rechenprogramm simuliert. Abbildung 4 zeigt das Flußdiagramm. Vorgegeben wird ein Photon bestimmter Wellenlänge, das unter einem vorgegebenen Winkel α auf den Kristall trifft (Abbildung 5).

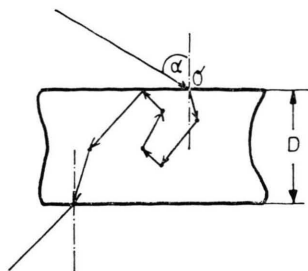


Abb. 5. Mögliche Photonenwanderung im Kristall.

Das Programm bestimmt nach dem Brechungsgesetz seine Ausbreitungsrichtung im Kristall und der Rechner ermittelt mit einem Zufallsgenerator unter Verwendung des im Programm tabellarisch gespeicherten Absorptionsspektrums seine Reichweite. Im nächsten Schritt werden mit dem Zufallsgenerator der Zeitpunkt der erneuten Emission entsprechend der Zeitkonstanten τ_0 des Übergangs und die Ausbreitungsrichtung festgelegt, sowie die Emissionswellenlänge gemäß der spektralen, durch Reabsorption nicht veränderten Häufigkeitsverteilung (Abb. 1, Kurve 3) vorgegeben.

Nun muß wieder die Reichweite bestimmt werden und die Vorgänge wiederholen sich. Falls das Photon auf seinem Weg durch den Kristall an die Oberfläche gelangt, wird entschieden, ob es in den Kristall zurückreflektiert wird oder den Kristall verläßt. Hat das Photon nach mehr oder weniger zahlreichen Reflexions- und Reabsorptionsvorgängen den Kristall verlassen, so wird in Tabellen die Zeit, die seit seiner Anregung vergangen ist und seine Wellenlänge — nach Beobachtungsrichtung sortiert — festgehalten. Der gesamte Programmablauf wird nun einige 10000mal wiederholt. Aus der Häufigkeitsverteilung der Zeiten und Wellenlängen lassen sich dann Spektren für verschiedene Beobachtungsrichtungen und die dazugehörigen Abklingkurven in Abhängigkeit von der Beobachtungswellenlänge erzeugen. In das Rechenprogramm kann auch der Fall Quantenausbeute $q < 1$ einbezogen werden.

Obwohl das Programm eine große Zahl von Vereinfachungen und Vernachlässigungen enthält, gelang es bei geeigneter Wahl von τ_0 , die berechneten Kurven in gute Übereinstimmung mit den gemessenen zu bringen. Abbildung 6 zeigt je ein berechnetes Frontalspektrum (Kurve 1) und Rückseitenspektrum (Kurve 2). Die dazugehörigen Abklingkurven sind in Abb. 7 dargestellt. Optimale

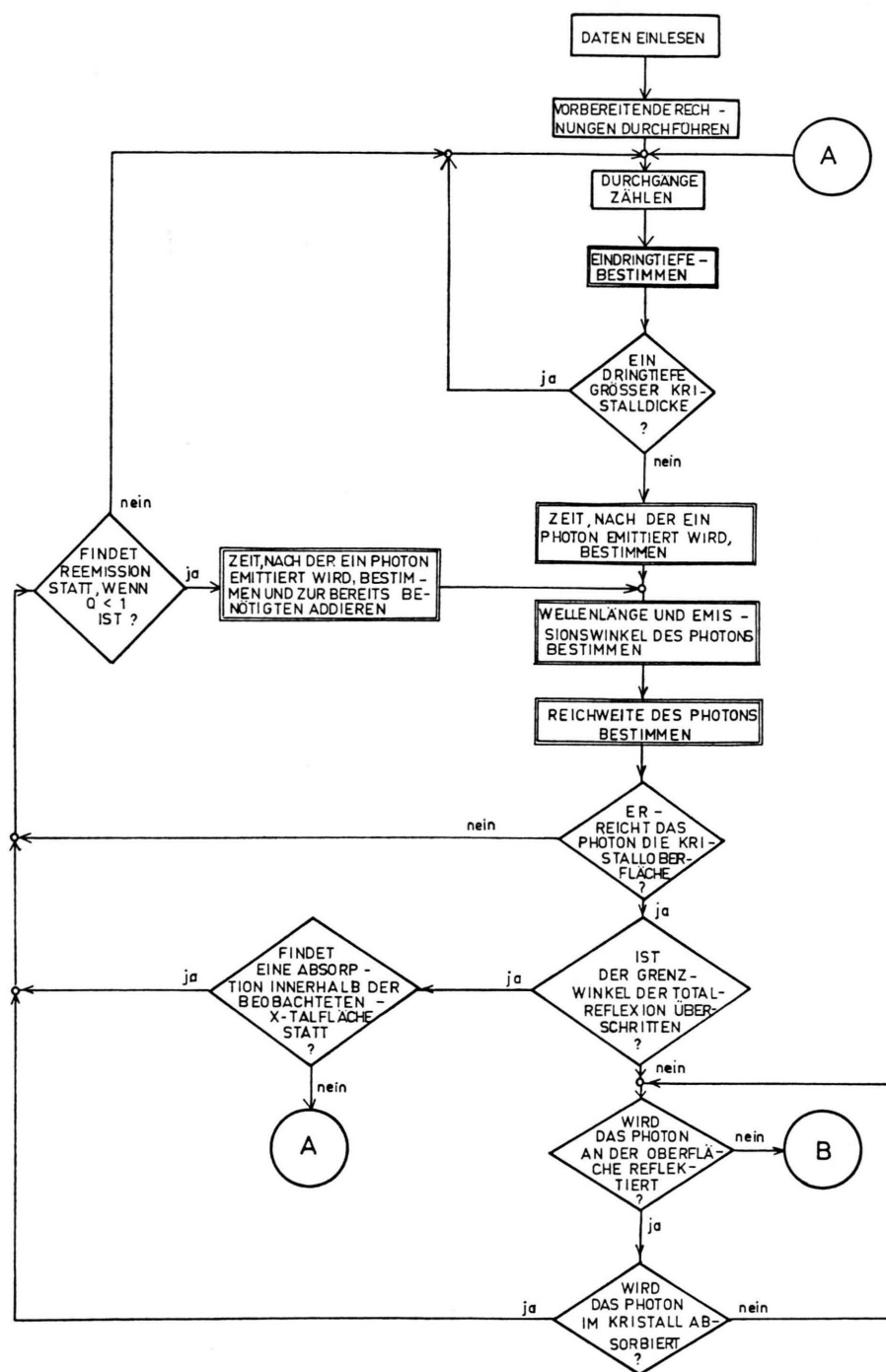
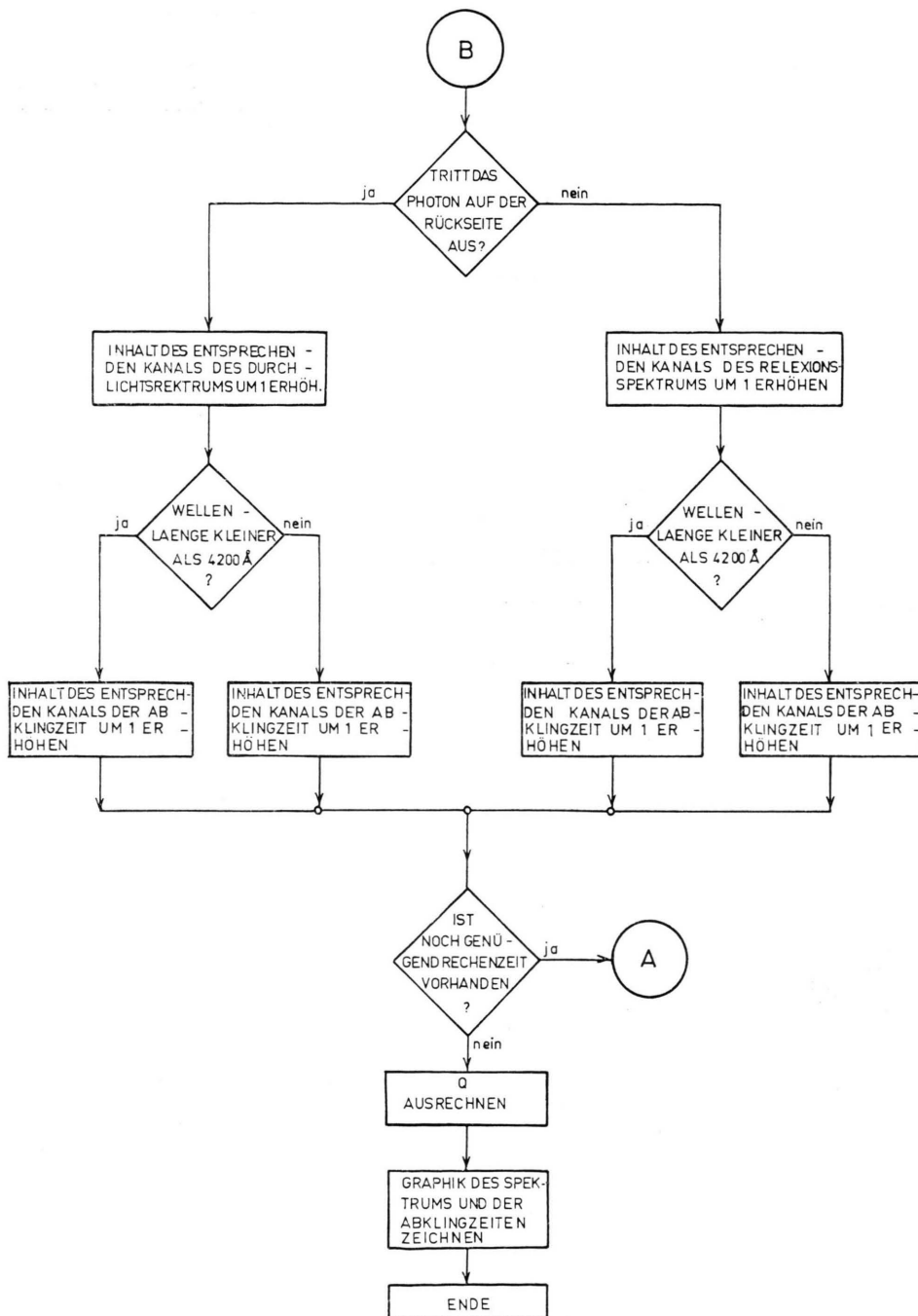


Abb. 4. Flußdiagramm des Simulationsprogramms. Die Größen in den doppeltumrahmten Kästen werden mit Hilfe eines Zufallsgenerators bestimmt.

a)



b)

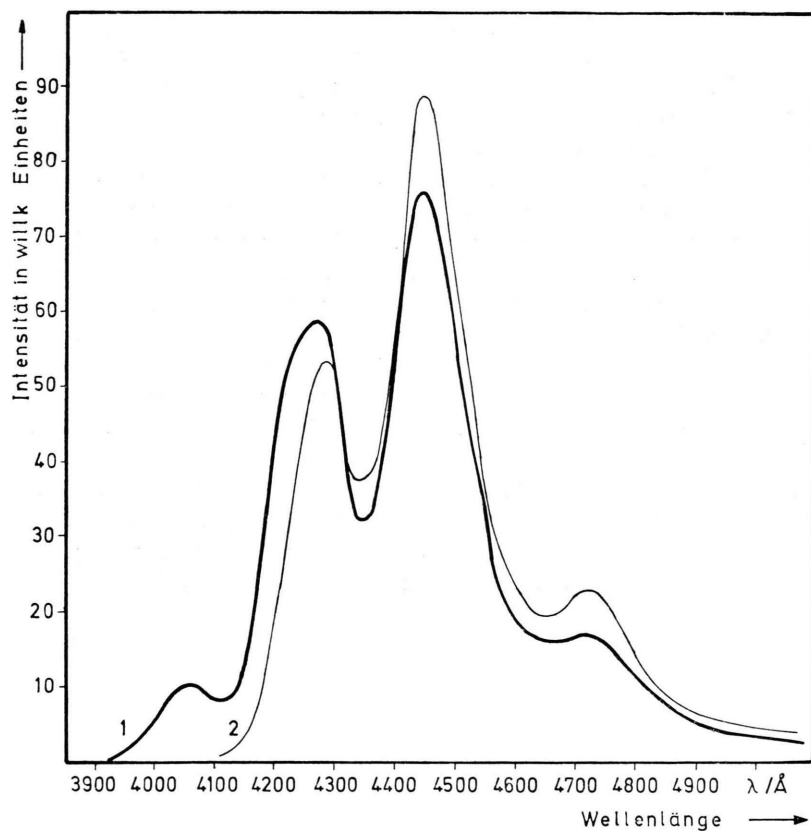


Abb. 6. Berechnete Emissionsspektren von der Front- (1) und Rückseite (2).

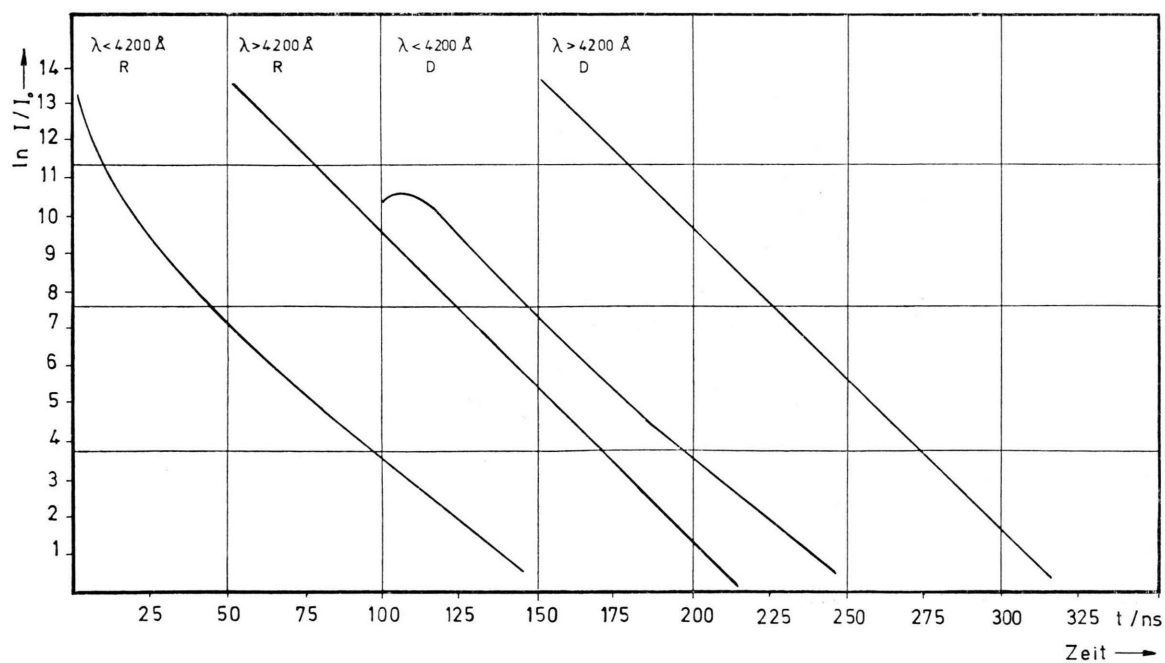


Abb. 7. Berechnete Abklingkurven für die Wellenlängenbereiche $\lambda < 4200$ Å und $\lambda > 4200$ Å, Frontseite (R), Rückseite (D).

Übereinstimmung zwischen errechneten und gemessenen Kurven erhält man mit $\tau_0 = 2,4$ ns. Der gemessene Wert $\tau = 20$ ns führt dann auf $a = 0,88$ für den Reabsorptionsfaktor. Die Abklingkurven (Abb. 7) weichen vor allem im kurzwelligen Spektralbereich merklich vom exponentiellen Verlauf ab, in guter Übereinstimmung mit den unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen Anthracenabklingkurven. Das berechtigt zu dem Schluß, daß das beobachtbare nicht exponentielle Abklingverhalten des reinen Anthracenkristalls auf die Reabsorption zurückzuführen ist.

Untersuchungen im Bereich $4 \leq T \leq 300$ K

Abbildungen 8 und 9 zeigen die Emissionsspektren in den beiden Beobachtungsrichtungen eines Anthracenkristalls bei verschiedenen Temperaturen. Anregungswellenlänge ist in beiden

Fällen $\lambda_a = 3600$ Å. Die Spektren zeigen typisches Reabsorptionsverhalten, d.h. die kurzwelligen Emissionsbanden sind je nach Beobachtungsrichtung mehr oder weniger stark geschwächt. Diese Schwächung nimmt mit fallender Temperatur ab. Aus dem kurzwelligsten Ende der Rückseitenspektren läßt sich die Lage der Absorptionskante bei entsprechender Temperatur annähernd bestimmen. Sie ist in Abb. 10 gegen die Temperatur aufgetragen. Aus dem hoch aufgelösten Tieftemperaturspektrum (Abb. 11) geht hervor, daß — entgegen der Meinung anderer Autoren [9] — die Reabsorption auch noch bei Heliumtemperatur wirkt. In die gleiche Richtung weisen auch die Absorptionsmessungen von Wolf [10].

In Abb. 12 (Kurve 1) ist das Integral über die Emissionsintensität bzw. die Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Es zeigt einen stufenförmigen Verlauf.

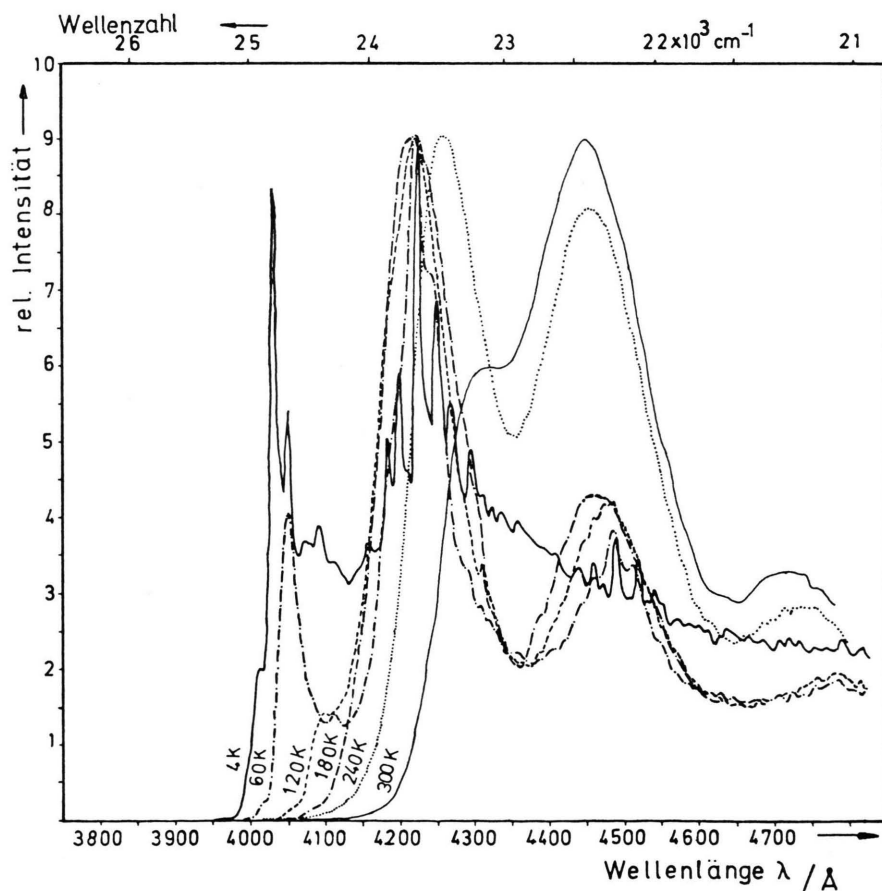


Abb. 8. Emissionsspektren eines Anthracenkristalls bei verschiedenen Temperaturen (rückseitig). Anregungswellenlänge $\lambda_a = 3600$ Å.

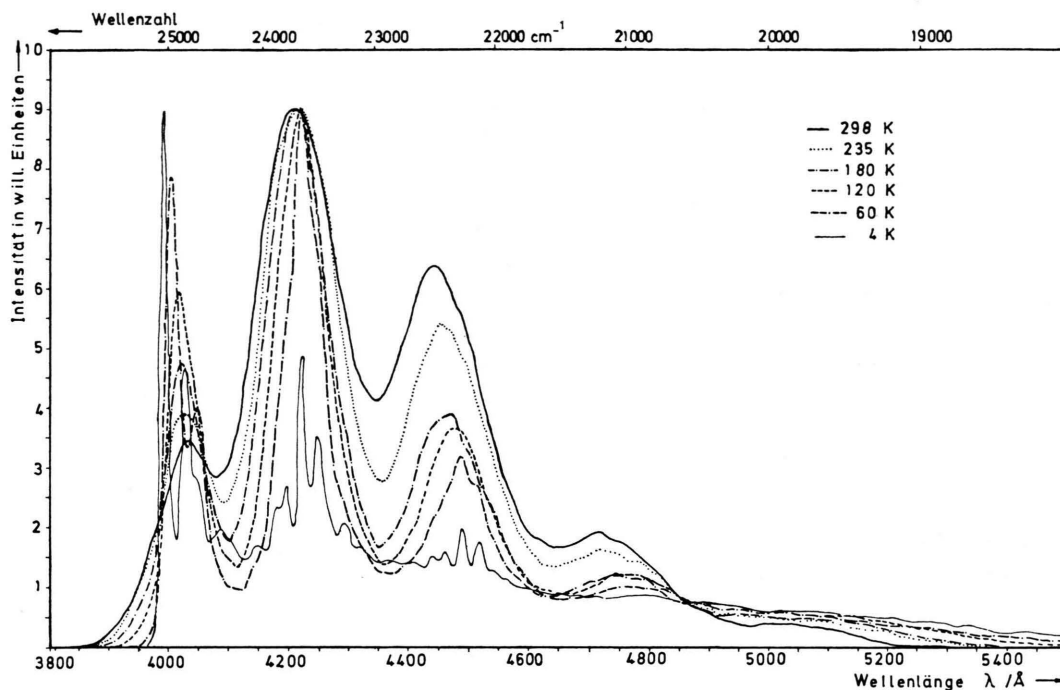


Abb. 9. Emissionsspektren eines Anthracenkristalls bei verschiedenen Temperaturen (frontal). Anregungswellenlänge $\lambda_a = 3600 \text{ \AA}$.

Der in Abb. 11 beim Rückseitenspektrum zu beobachtende Untergrund ist vermutlich Fehlstellen zuzuschreiben [11].

Beispiele von Abklingkurven in Abb. 13 für verschiedene Wellenlängen und Temperaturen zeigen

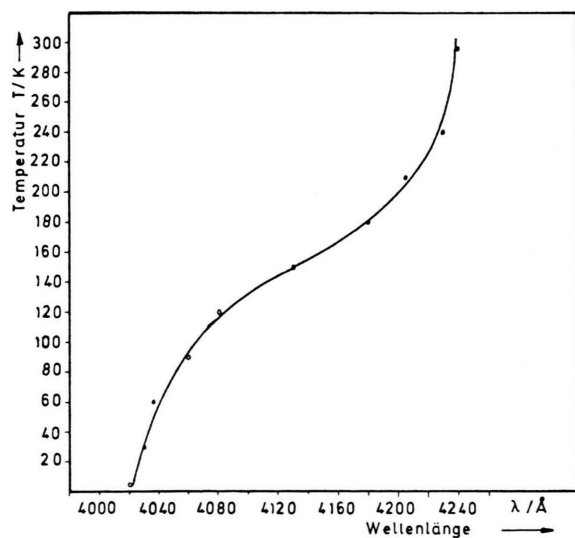


Abb. 10. Verschiebung der Absorptionskante mit der Temperatur.

den typischen nichtexponentiellen Verlauf besonders bei den kurzen Emissionswellenlängen.

Diskussion der Meßergebnisse am reinen Kristall

Das Simulationsprogramm wurde benutzt, um aus der längsten Komponente der Zimmertemperaturabklingkurven die reziproke optische Übergangshäufigkeit τ_0 zu ermitteln. Diese wird nun als temperaturunabhängig vorausgesetzt und die gemessene Lebensdauer $\tau(T)$ bei beliebiger Temperatur mit dem temperaturabhängigen Reabsorptionskoeffizienten $a(T)$ und der Quantenausbeute $q(T)$ über die Birksschen Gln. (1) und (2) verknüpft.

Es sind

$$a(T) = 1 - \frac{\tau_0}{\tau(T)} q(T) \quad (3)$$

$$q_0(T) = \frac{1}{(1 - q(T)) \tau_0 / \tau + 1} \quad (4)$$

Mit den gemessenen Werten $\tau(T)$ und $q(T)$ (Abb. 12, Kurve 1, 2) ergibt sich aus den Gln. (3) und (4) das Temperaturverhalten von $a(T)$ und $q_0(T)$ (Abb. 14, Kurve 1, 2). Die stufenförmige Änderung des Reabsorptionsfaktors $a(T)$ läßt sich durch die Ver-

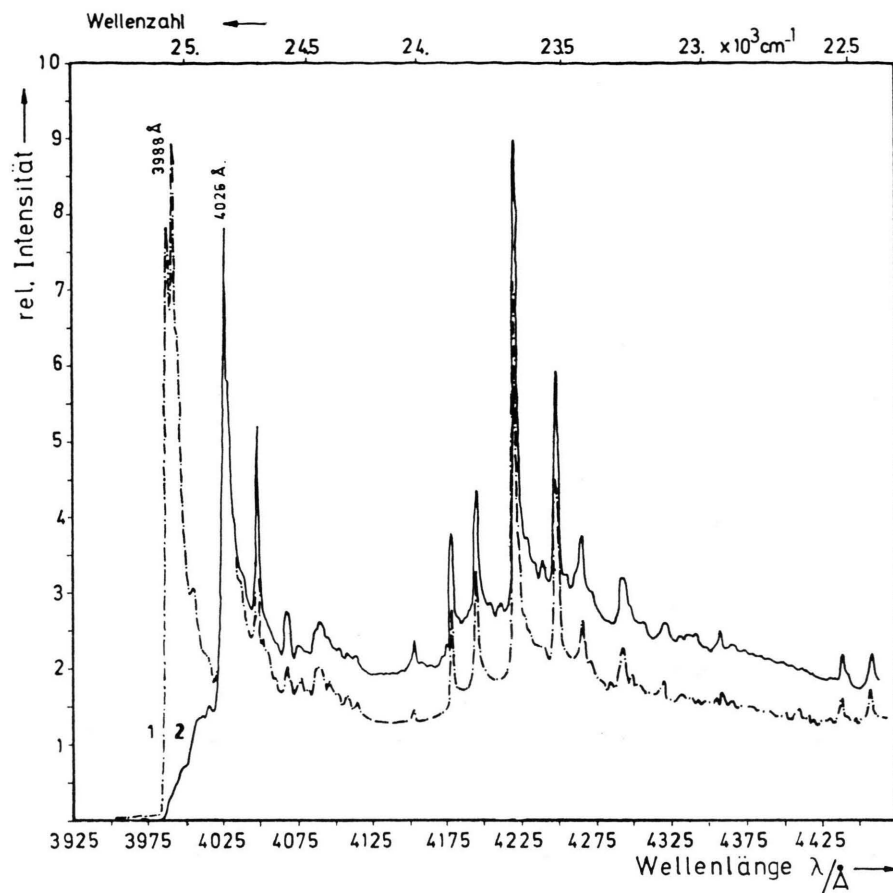


Abb. 11. Emissionsspektren eines Anthracenkristalls bei $T = 4 \text{ K}$, frontal (1) und rückseitig (2).

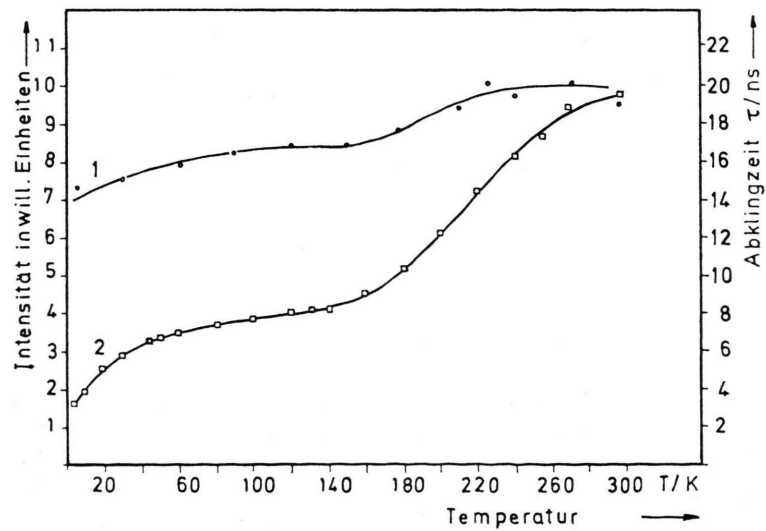


Abb. 12. Temperaturverlauf der effektiven Quantenausbeute (1) und der Abklingzeit (2) bei Volumen-anregung.

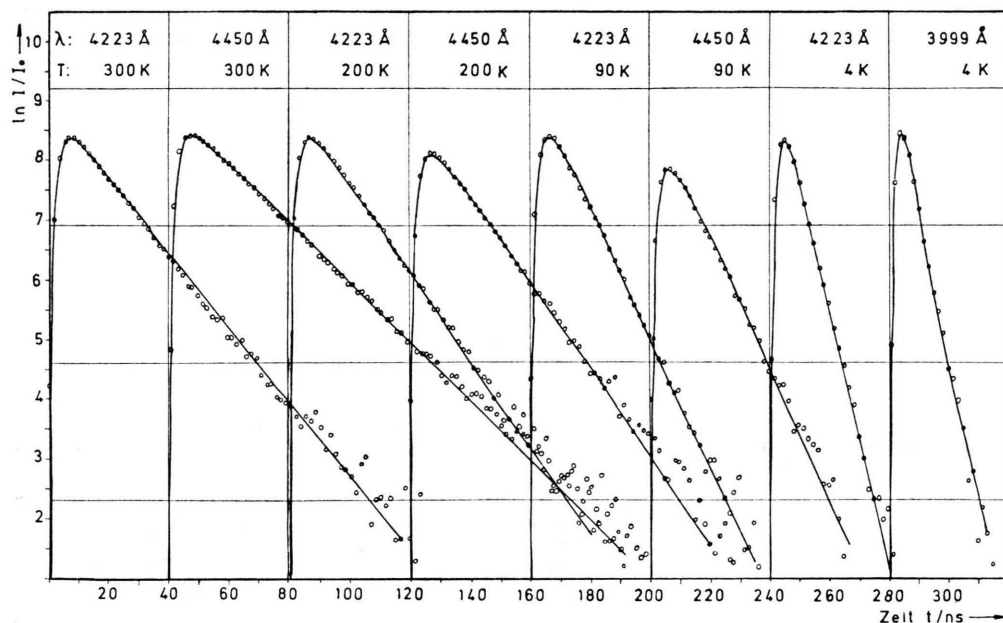
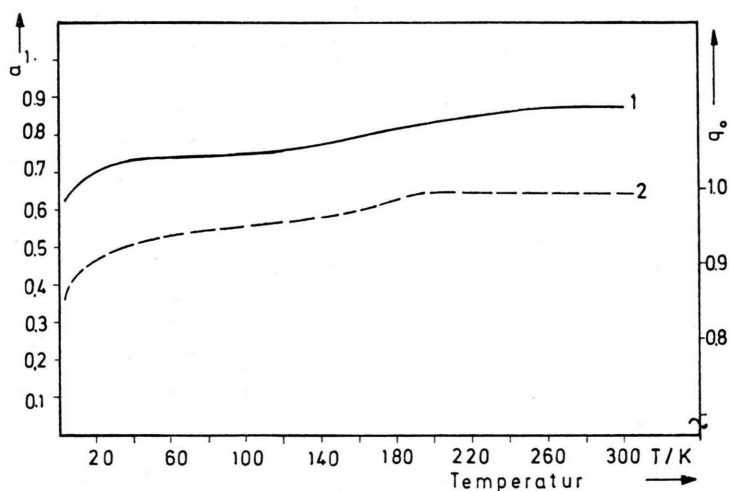


Abb. 13. Abklingkurven eines Anthracenkristalls bei verschiedenen Temperaturen (frontal).

Abb. 14. Temperaturverlauf des Reabsorptionskoeffizienten a (1) und der Quantenausbeute q_0 (2).

schiebung der Absorptionskante mit der Temperatur erklären. Verschiebt sich die Absorptionskante über ein Emissionsmaximum, so ändert sich das Überlappungsintegral zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum und damit auch der Reabsorptionskoeffizient relativ stark.

Andernfalls, wenn sich die Absorptionskante über ein Emissionsminimum schiebt, ändert sich das Überlappungsintegral und damit auch der Reabsorptionskoeffizient nur wenig. Wie aus den Abb. 1 und 10 hervorgeht, befindet sich die Ab-

sorptionskante für $140 < T < 200$ K im zweiten Emissionsmaximum. In diesem Temperaturbereich fällt die zu beobachtende relativ große Änderung von $a(T)$. Der abrupte Abfall von $a(T)$ und $q_0(T)$ unterhalb 30 K ist vermutlich ebenso mit dem Eintritt der Absorptionskante in das nach kürzeren Wellen folgende Emissionsmaximum gekoppelt.

Aufgrund der Rechnungen mit dem Simulationsprogramm konnte vor allem gezeigt werden, daß die Reabsorption nichtexponentielles Abklingverhalten verursacht. Darüber hinaus gelang es, den

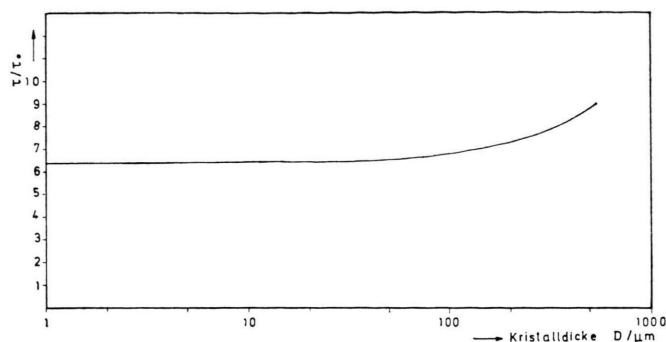


Abb. 15. τ/τ_0 in Abhängigkeit von der Kristalldicke nach dem Simulationsprogramm.

Reabsorptionskoeffizienten a zu ermitteln, mit dessen Hilfe man gemessene Abklingzeiten und Quantenausbeuten auf den Fall nicht vorhandener Reabsorption zurückrechnen kann. Damit wird es möglich, exaktere Aussagen über den Energieübertragungsmechanismus in dotierten Anthracenkristallen zu gewinnen.

Die vorliegenden Messungen und Rechnungen mit dem Simulationsprogramm zeigen, daß das nichtexponentielle Verhalten des Abklingens der Fluoreszenz von reinen Anthracenkristallen grundsätzlich auf die Reabsorption zurückgeführt werden kann. Die experimentellen Beobachtungen lassen sich in dieses Bild widerspruchsfrei einordnen. Überraschend ist dabei allerdings der niedrige Wert für die primäre Abklingdauer τ_0 , der nach unseren Messungen bei 2.4 ns liegen sollte. Von uns wurden für den kurzwelligen Bereich $\lambda < 4200 \text{ \AA}$ bei 4 K tatsächlich Werte von 3 ns gemessen. Die Werte, die bei Anthracen in flüssigen und festen Lösungen gemessen werden (6.0–10 ns) sind erheblich länger.

Wir vermuten, daß diese gesteigerte Übergangswahrscheinlichkeit mit der kollektiven Emission des mehr oder weniger kohärenten Exzitons zusammenhängt. Man sollte dann — entgegen unserer vereinfachten Annahme — eine Temperaturabhängigkeit von τ_0 erwarten. Dieser Punkt bedarf weiterer Untersuchungen.

Abklingzeiten der nach unserer Interpretation sich ergebenden Größenordnung wurden auch schon von anderen Autoren gemessen [9, 14].

Die Auswirkungen der hier diskutierten Vorstellungen auf die Energieübertragung in Tetracen dotierten Anthracenkristallen wird in einer folgenden Veröffentlichung behandelt.

Anhang: Die Dickenabhängigkeit der Abklingdauer

Die gemessene Abklingdauer erweist sich in allen experimentellen Untersuchungen als dickenabhängig; sie nimmt monoton mit abnehmender Dicke ab.

Nach der Formel von Birks bedeutet das eine Dickenabhängigkeit von a . Die Taylorentwicklung $a(d) = a_0 + a_1 d$ ergibt dann für kleine Dicken $\tau_0 q_0 / \tau = (1 - a_0 q_0 + a_1 q_0 d)$.

Üblicherweise wird der extrapolierte Wert von τ für $d \rightarrow 0$ mit $\tau_0 q_0$ identifiziert, d.h. man unterstellt, daß $a_0 = 0$ ist [12, 13].

Der mit dem Programm errechnete Wert von $\tau(d)$ zeigt ein anderes Verhalten. Er nähert sich mit abnehmendem d asymptotisch einem Grenzwert, der von $\tau_0 q_0$ verschieden ist. Die Annahme $a_0 = 0$ ist daher nicht zulässig. Das asymptotische Verhalten ist nur schwer mit der Birksschen Relation in Einklang zu bringen. Die über $\tau_0 q_0$ verlängerte Abklingdauer τ auch bei kleinsten Dicken beruht auf der zentralen Rolle der Totalreflexion, die auch in dünnen Kristallen noch zu langen Lichtwegen führt.

Die vorliegende Arbeit wurde am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Scharmann danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit. — Herrn Prof. Dr. A. Schmillen bin ich für zahlreiche Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn Dr. Peter Ganz danke ich für seine Hilfen bei der Programmerstellung. Die Berechnungen wurden vom Zentrum für Datenverarbeitung der Justus-Liebig-Universität durchgeführt. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

- [1] J. B. Birks, Phys. Rev. **94**, (Nr. 6), 1567 (1954).
- [2] J. B. Birks, Proc. Phys. Soc. **79**, 494 (1962).
- [3] Y. Takahashi u. M. Tomura, J. Phys. Soc. Japan **31**, (Nr. 4), 1100 (1971).
- [4] I. H. Munro, L. M. Logans, F. D. Blair, F. R. Lipsett u. D. F. Williams, Mol. Cryst. Liquid Cryst. **15**, 297 (1972).
- [5] J. B. Birks, Mol. Cryst. Liquid Cryst. **28**, 117 (1974).
- [6] P. Ganz, Z. Naturforsch. **30a**, 1462 (1975).
- [7] C. P. Heidersdorf, Mol. Cryst. Liquid Cryst. **27**, 141 (1974).
- [8] J. B. Birks, T. A. King u. I. H. Munro, Proc. Phys. Soc. **80**, 355 (1962).
- [9] M. D. Galanin, Sh. D. Khan-Magometova u. Z. A. Chiznikova, J. Luminescence **9**, 459 (1975).
- [10] H. C. Wolf u. K. W. Benz, Proc. of Solid State Chemistry Conference, Rehovot 1970.
- [11] W. Helfrich u. F. R. Lipsett, J. Chem. Phys. **43** (Nr. 12), 4368 (1969).
- [12] R. C. Powell, Phys. Rev. **32**, 2090 (1970).
- [13] M. Tomura u. Y. Takahashi, J. Phys. Soc. Japan **25**, 647 (1968).
- [14] L. A. Limareva, A. S. Cherkasov u. V. I. Chirokov Opt. Spectry. **25**, 249 (1968).