

Eine Modellbetrachtung zur Triplettkinetik von Anthracen/Tetracen Kristallen

H. Wolff und A. Schmillen

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

Z. Naturforsch. **33a**, 1115–1121 (1978); eingegangen am 9. Juli 1978

A Model consideration of the Triplet Kinetics in Anthracene/Tetracene Crystals

Earlier measurements on anthracene/tetracene crystals are now interpreted with a simplified new model of the triplet kinetics. One result is a threefold exponential decay of the delayed fluorescence of both host and guest. The lowest decay rate as function of the guest concentration yields

the hopping time of anthracene-triplet-excitons $\tau_{hT} = 3.2 \cdot 10^{-12}$ s;

the detrapping rate $g = 100$ s $^{-1}$,

and the decay rate of the guest-triplet state $\beta_{TG} = 1250$ s $^{-1}$.

The model calculations are also in agreement with measurements of other authors [2, 6].

In einer früheren Arbeit [1] wurden Messungen der verzögerten Fluoreszenz in Tetracen dotierten Anthracenkristallen mitgeteilt. Ein wesentliches Ergebnis dieser Messungen war ein konzentrationsproportionales Anwachsen der Abklingrate der verzögerten Fluoreszenz unterhalb $C = 6 \cdot 10^{-9}$ Mol/Mol und ein Umbiegen in einen konzentrationsunabhängigen Ast oberhalb dieser Konzentration (Abbildung 1). Der Erklärung war seinerzeit der Einfang und die thermische Wiederbefreiung der Triplettexcitonen in Gitterstörstellen zugrunde gelegt worden.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schmillen, I. Physikal. Institut der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, D-6300 Gießen.

Im folgenden wird gezeigt, daß sich eine ebenso befriedigende aber einfachere Interpretation der Meßergebnisse ergibt, wenn man auf die wesentliche Beteiligung von Gitterstörstellen am Exciton trapping Process verzichtet und einen Exzitonen-einfang und deren Wiederbefreiung nur an den eingebauten Tetracenmolekülen voraussetzt. Die Annahme, daß trotz der relativ großen Fallentiefe des Exzitons am Tetracenmolekül infolge der relativ langen Lebensdauer eine thermische Wiederbefreiung zu berücksichtigen ist, wurde schon von Fünfschilling und Zschokke-Gränacher [2] geäußert. Obwohl deren Meßergebnisse auf den ersten Blick von den unseren entscheidend abweichen, zeigt die folgende Interpretation, daß sich beide Befunde auf der gleichen Grundlage erklären lassen.

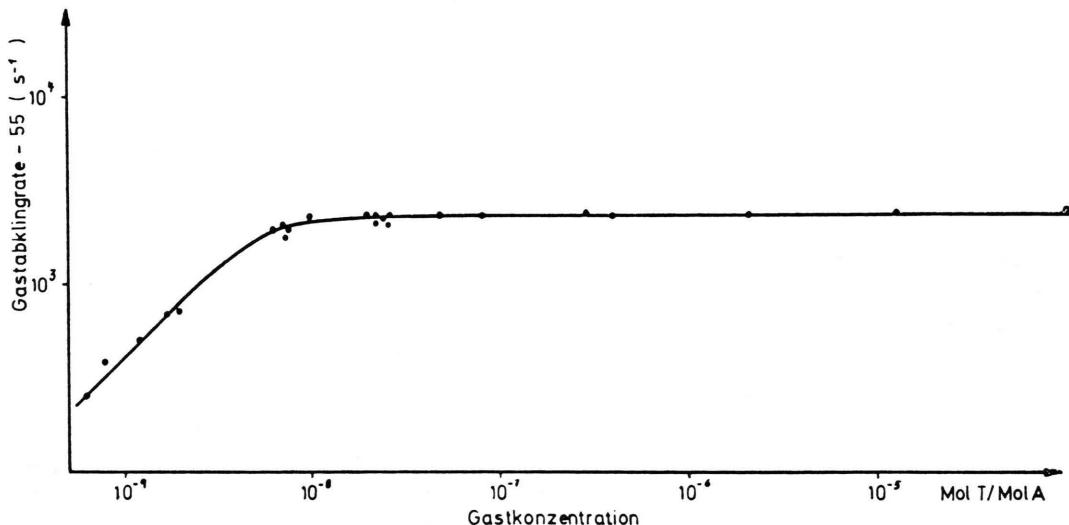


Abb. 1. Gemessene Abklingrate der verzögerten Fluoreszenz des Gastes als Funktion der Gastkonzentration.



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.

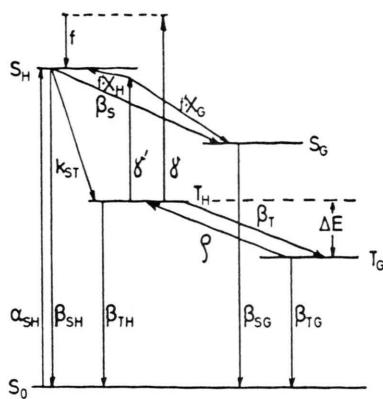


Abb. 2. Term- und Übergangsschema für den tetracen-dotierten Anthracenkristall.
Energieabstände:

$S_H - S_0: 25\,408 \text{ cm}^{-1}$ nach [4], S. 39,
 $T_H - S_0: 14\,761 \text{ cm}^{-1}$ nach [4], S. 39,
 $S_G - S_0: 18\,680 \text{ cm}^{-1}$ nach [5],
 $T_G - S_0: 10\,100 \text{ cm}^{-1}$ nach [5].

1. Kinetik

Entsprechend dem Term- und Übergangsschema in Abb. 2 ergeben sich für die Kinetik der Phosphoreszenz und verzögerten Fluoreszenz für die Besetzungsichten der 4 Zustände T_H , T_G , S_H und S_G 4 Differentialgleichungen.

Mit den Annahmen

- a) schwache Anregung,
- b) kleine Gastkonzentration (Vernachlässigung des Singulettexzitoneneinfangs),
- c) Triplettlebensdauern \gg Singulettlebensdauern,

vereinfachen sie sich auf die Form

$$\dot{T}_H = -(\beta_{TH} + \beta_T) \cdot T_H + \varrho \cdot T_G + a \cdot I, \quad (1)$$

$$\dot{T}_G = \beta_T \cdot T_H - (\beta_{TG} + \varrho) T_G, \quad (2)$$

$$I_{DFH} = \frac{1}{2} \{f \gamma T_H^2 + X_H f' \gamma' T_H \cdot T_G\}, \quad (3)$$

$$I_{DFG} = \frac{1}{2} \{X_G f' \gamma' T_H \cdot T_G\}. \quad (4)$$

Die Lösungen der beiden gekoppelten Differentialgleichungen (1) und (2) nach Beendigung einer stationären Anregung I lauten:

$$T_H(t) = \frac{a I}{D(r_1 - r_2)} \{(r_1 - D) \exp(-r_2 t) + (D - r_2) \exp(-r_1 t)\}, \quad (5)$$

$$T_G(t) = \frac{a I}{D(r_1 - r_2)} \frac{\beta_T}{\beta_{TG} + \varrho} \cdot \{r_1 \exp(-r_2 t) - r_2 \exp(-r_1 t)\}, \quad (6)$$

mit

$$2r_1 = \beta_{TH} + \beta_T + \beta_{TG} + \varrho \quad (7)$$

$$+ \sqrt{(\beta_{TG} + \varrho - \beta_{TH} - \beta_T)^2 + 4\varrho\beta_T},$$

$$2r_2 = \beta_{TH} + \beta_T + \beta_{TG} + \varrho \quad (8)$$

$$- \sqrt{(\beta_{TG} + \varrho - \beta_{TH} - \beta_T)^2 + 4\varrho\beta_T},$$

$$D = \frac{(\beta_{TG} + \varrho)(\beta_{TH} + \beta_T) - \varrho\beta_T}{(\beta_{TG} + \varrho)},$$

$$\beta_T = 0,7 \tau_{hT}^{-1} C^p, \quad [3]$$

$$a = \frac{k_{ST} \alpha_{SH}}{k_{ST} + \beta_{SH}}$$

$$X_G + X_H = 1.$$

2. Interpretation der Rechnungen

Es läßt sich zeigen, daß die Ausdrücke r_1 , r_2 , D , $(r_1 - r_2)$, $(r_1 - D)$ und $(D - r_2)$ immer positiv sind. Das Phosphoreszenzabklingen von Wirt und Gast besteht also aus der Summe zweier Exponentialfunktionen; beim Gast ist die Amplitude der schnelleren Komponente immer negativ.

Wegen der Produkte T_H^2 und $T_H \cdot T_G$ in Gl. (3) und (4) besteht die verzögerte Fluoreszenz sowohl vom Wirt als auch vom Gast aus drei Komponenten mit den Abklingraten $2r_1$, $2r_2$ und $r_{12} = (r_1 + r_2)$:

$$I_H(t) = A_2 \exp(-2r_2 t) + A_{12} \exp(-r_{12} t) + A_1 \exp(-2r_1 t),$$

$$I_G(t) = B_2 \exp(-2r_2 t) + B_{12} \exp(-r_{12} t) + B_1 \exp(-2r_1 t).$$

Eine Analyse der Ausdrücke für die Amplituden führt zu dem Ergebnis:

$$A_2 > 0,$$

$$A_{12} \geqslant 0 \quad \text{für} \quad \beta_{TH} + \beta_T \geqslant \beta_{TG}$$

$$+ \varrho - \frac{2f\gamma}{X_H f' \gamma'} \cdot \varrho,$$

$$A_1 \geqslant 0 \quad \text{für} \quad \beta_{TH} + \beta_T - \frac{X_H f' \gamma'}{f\gamma} \beta_T$$

$$\geqslant \beta_{TG} + \varrho - \frac{f\gamma}{X_H f' \gamma'} \cdot \varrho,$$

$$B_2 > 0,$$

$$B_{12} \geqslant 0 \quad \text{für} \quad \beta_{TH} + \beta_T \geqslant \beta_{TG} + \varrho,$$

$$B_1 \leq 0.$$

Die Amplituden A_1 und A_{12} werden nur negativ wegen des Anteils $X_H \cdot T_H \cdot T_G$ in Gleichung (3).

Beim System Anthracen/Tetracen erweisen sich alle drei Amplituden der verzögerten Fluoreszenz des Wirtes für $C > 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ Mol/Mol}$ als positiv.

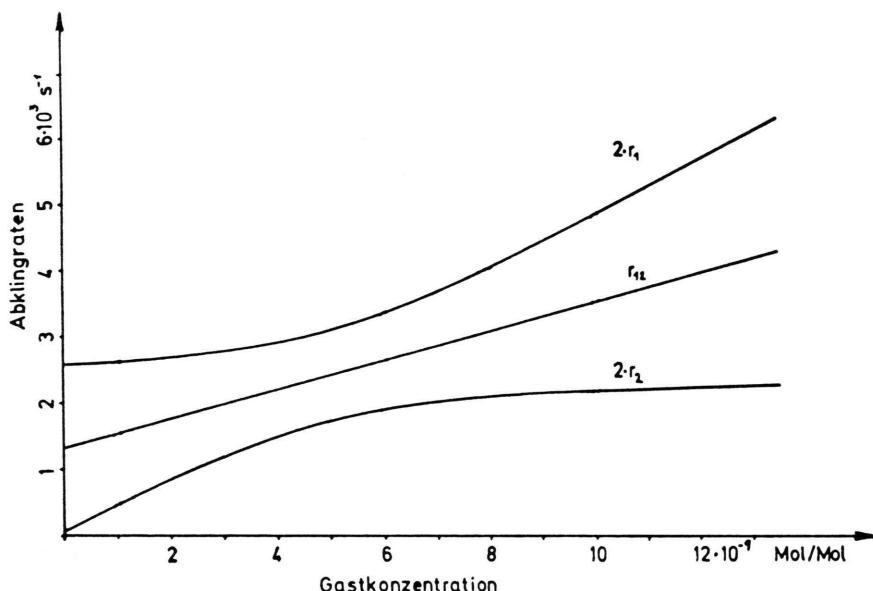


Abb. 3. Aus der Theorie berechnete Konzentrationsabhängigkeit der drei Abklingraten der verzögerten Fluoreszenz $2r_1$, $r_1 + r_2 = r_{12}$, $2r_2$; Parameterwerte: $p = 1$, $\tau_{\text{hT}} = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ s}$, $\beta_{\text{TH}} = 28 \text{ s}^{-1}$, $\beta_{\text{TG}} = 1200 \text{ s}^{-1}$, $\varrho = 100 \text{ s}^{-1}$.

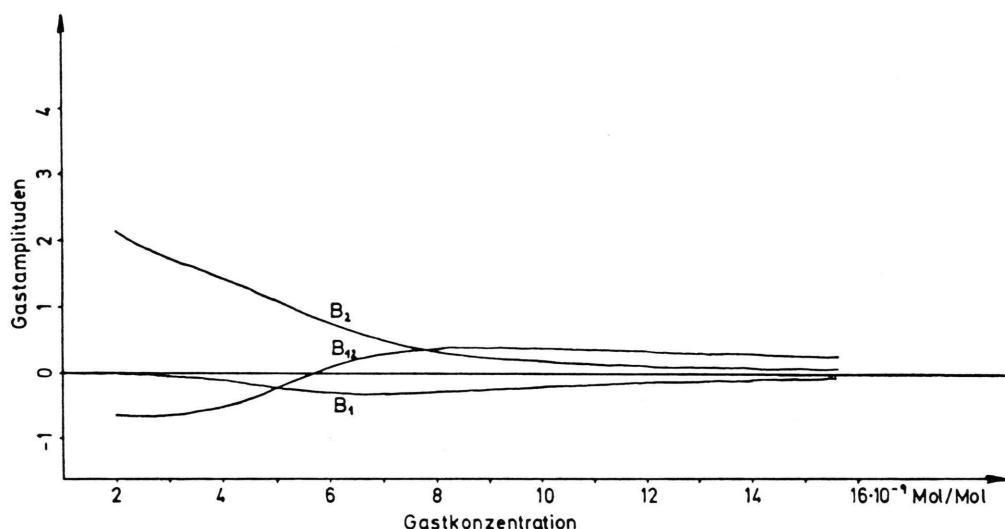


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Amplituden der Gastverzögerten Fluoreszenz. Parameterwerte wie in Abb. 3 mit $X_G/X_H = 5$.

Die für das angenommene Modell typische Abhängigkeit der Abklingraten und Amplituden von der Gastkonzentration ist in Abb. 3, 4 und 5 für Parameterwerte, die den durchgeführten Messungen

angepaßt sind, wiedergegeben. Der Einfluß der Wiederbefreiungsrate ϱ (bei sonst unveränderten Parametern) ist den Abb. 6 und 7 (in doppelt log. Skala) zu entnehmen.

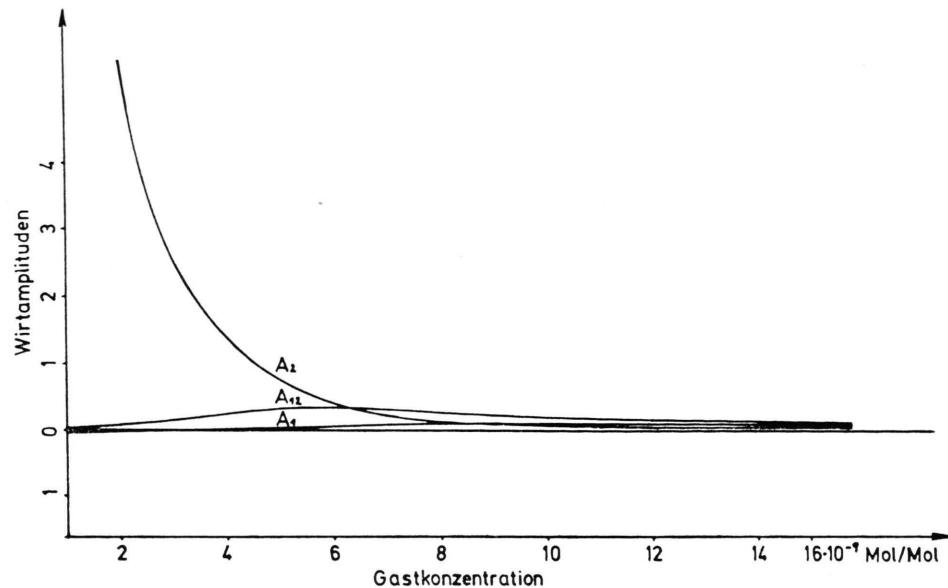


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der Amplituden der Wirtverzögerten Fluoreszenz. Parameterwerte wie in Abbildung 4.

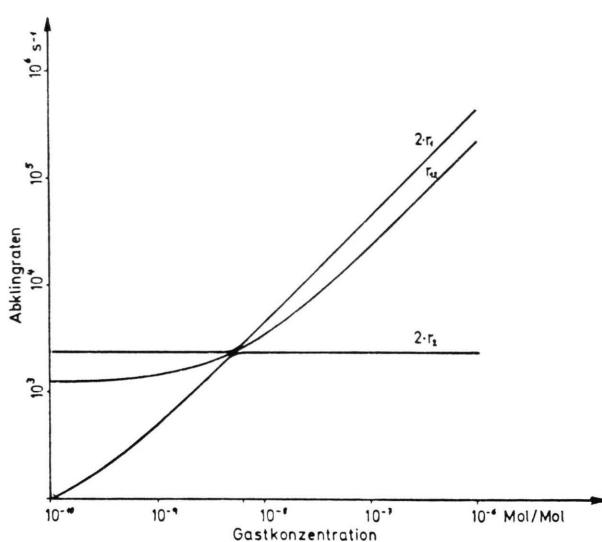


Abb. 6, 7. Aus der Theorie berechnete Konzentrationsabhängigkeit der drei Abklingraten für verschiedene Wiederbefreiungsraten:

Abb. 6: $\varrho = 1 \text{ s}^{-1}$, Abb. 7: $\varrho = 100 \text{ s}^{-1}$. Die übrigen Parameterwerte wie in Abbildung 3.

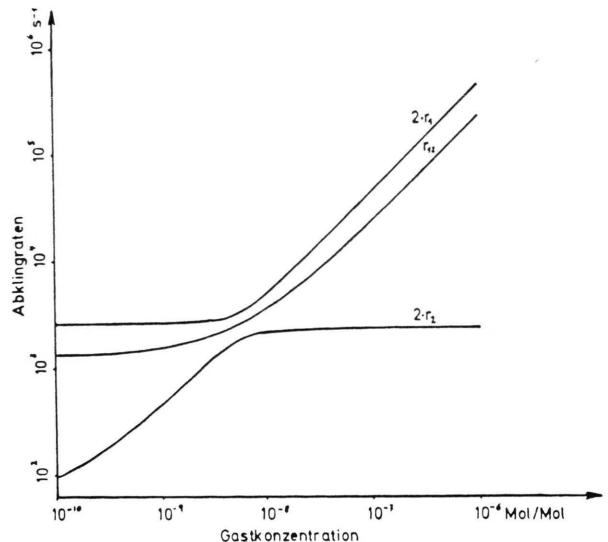
Charakteristisch ist das Abknicken der beiden äußeren Kurven bei einer Konzentration, die durch die Bedingung $\beta_{\text{TH}} + \beta_{\text{T}} = \beta_{\text{TG}} + \varrho$ gegeben ist.

Die mittlere Kurve (Rate: $r_{1,2} = r_1 + r_2$) verläuft linear mit der Konzentration und die zugehörige Gastamplitude ändert bei der angegebenen Konzentration ihr Vorzeichen.

Für $\varrho \rightarrow 0$ berühren sich die 3 Kurven in einem gemeinsamen Punkt, gegeben durch

$$\beta_{\text{TH}} + \beta_{\text{T}}(C) = \beta_{\text{TG}} + \varrho ,$$

und die Amplituden der beiden Horizontaläste verschwinden.



3. Vergleich mit den Meßergebnissen

Zunächst läßt sich die Abb. 1 als Konzentrationsverlauf der kleinsten Rate $2r_2$ (s. Abb. 7) interpretieren, wenn — wie bei unseren Messungen — nur das langlebigste Abklingen registriert wurde.

Die durch die Meßpunkte der Abb. 1 gelegte Kurve ist ein Fit mit der Funktion $2r_2(C)$ gemäß Gl. (8) und (9).

Aus diesem Fit ergeben sich die Parameterwerte:

Triplettexzitonen-

Hüpfzeit: $\tau_{\text{hT}} = (3,2 \pm 1,5) \cdot 10^{-12} \text{ s}$,

Gastabklingrate: $\beta_{\text{TG}} = (1250 \pm 50) \text{ s}^{-1}$,

Wiederbefreiungsrate

bei 300 °K: $\varrho = (100 \pm 25) \text{ s}^{-1}$,

Wirtabklingrate: $\beta_{\text{TH}} = (27 \pm 15) \text{ s}^{-1}$.

Über die Beziehung

$$\varrho = K \cdot \tau_{\text{hT}}^{-1} \cdot \exp(-\Delta E/kT) \quad (10)$$

mit

$$K = 2 - 6 \quad (\text{Koordinationszahl}),$$

$$\Delta E = E_{\text{TH}} - E_{\text{TG}}$$

ergibt sich bei Zimmertemperatur ($kT = 205 \text{ cm}^{-1}$) aus ϱ und τ_{hT}

$$\Delta E = (4760 \pm 270) \text{ cm}^{-1}.$$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmt dieser Wert mit dem spektroskopischen Literaturwert (s. Abb. 2) $\Delta E = 4661 \text{ cm}^{-1}$ überein. Wegen der kleinen Zeitauflösung des verwendeten Zweischeibenphosphoroskops waren die beiden schnellen Komponenten $2r_1$ und r_{12} meistens nicht nachweisbar. Nur im Konzentrationsbereich um $6 \cdot 10^{-9} \text{ Mol/Mol}$, in dem die Raten und Amplituden aller drei Komponenten nach der Rechnung (s. Abb. 3, 4 und 5) in derselben Größenordnung liegen, war andeutungsweise bei der Wirtfluoreszenz ein mehrfach exponentielles Abklingen zu beobachten (Abbildung 9). Sowohl bei größeren als auch bei kleineren Gastkonzentrationen erschien das Abklingen bei unseren Messungen rein exponentiell (Abbildung 8 und 10).

Das oben diskutierte einfache Modell gibt einerseits eine völlige Übereinstimmung unserer gemessenen Abklingraten mit dem Verlauf der Kurve für die längste Komponente $2r_2$ im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich.

Andererseits enthält es die Aussage, daß für die verzögerte Fluoreszenz zwei weitere größere Ab-

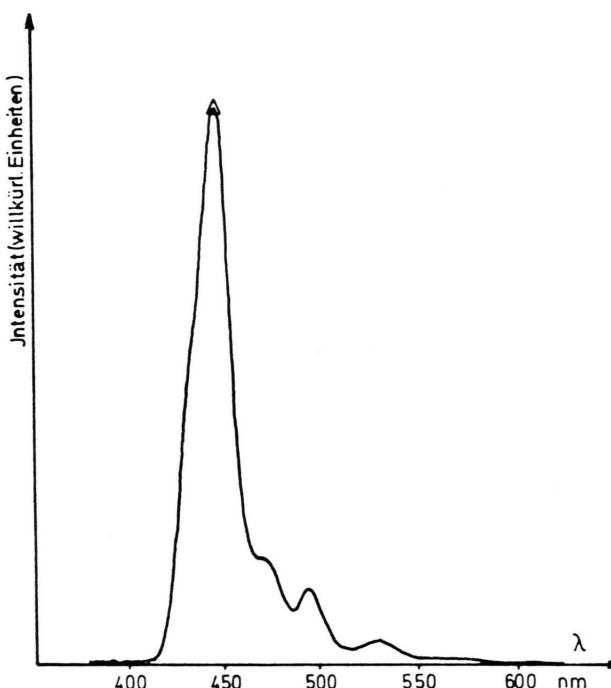
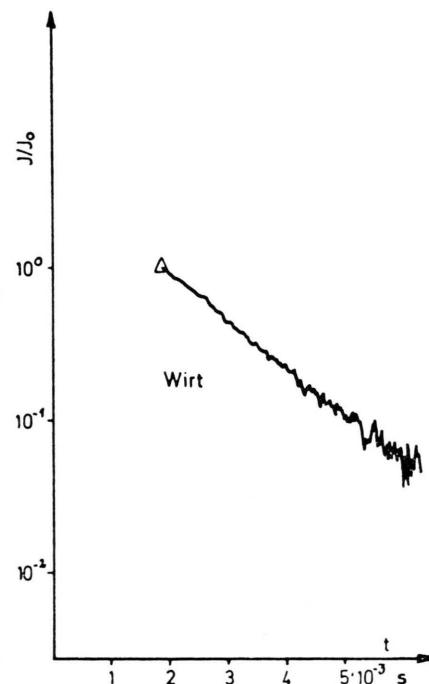
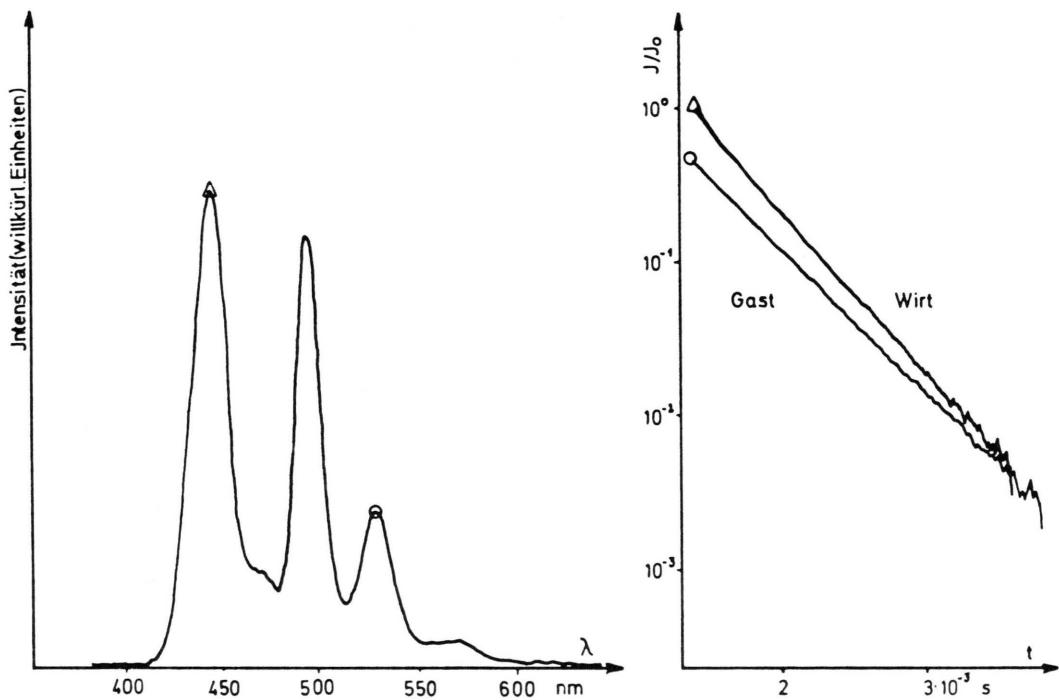
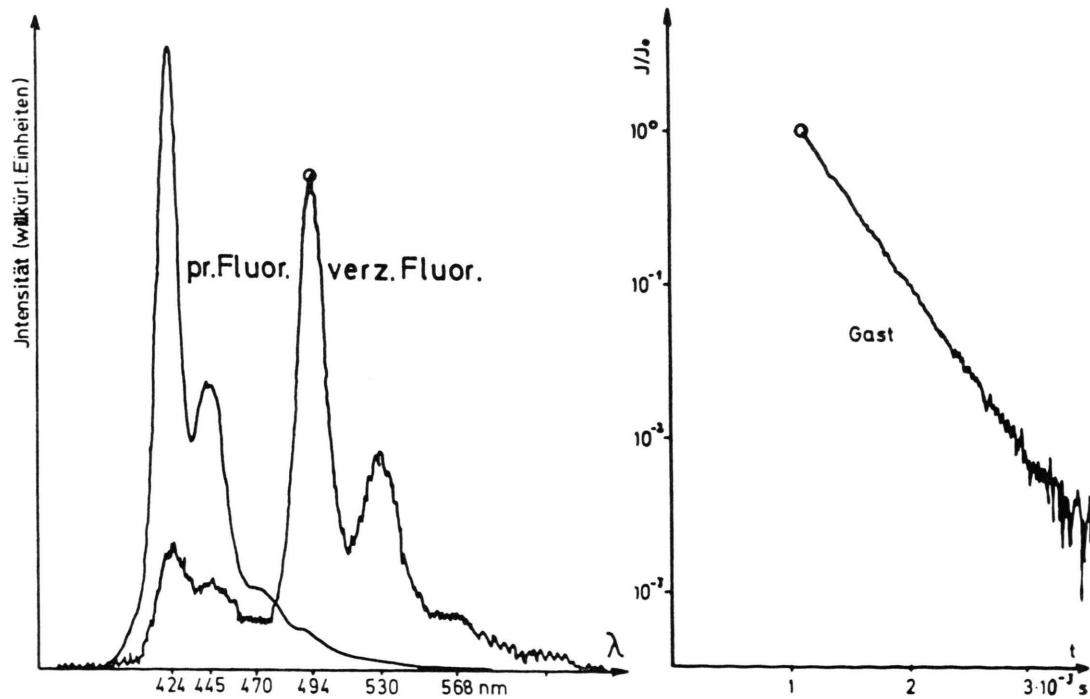


Abb. 8. Spektrum und Abklingkurve der verzögerten Fluoreszenz eines Tetracen dotierten Anthracenkristalls. Anregung: He-Cd-Laser $\lambda = 441,6 \text{ nm}$, $C = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ Mol/Mol}$.



Abb. 9. wie Abb. 8, $C = 7,5 \cdot 10^{-9}$ Mol/Mol.Abb. 10. wie Abb. 8, mit prompter Fluoreszenz, $C = 3 \cdot 10^{-7}$ Mol/Mol.

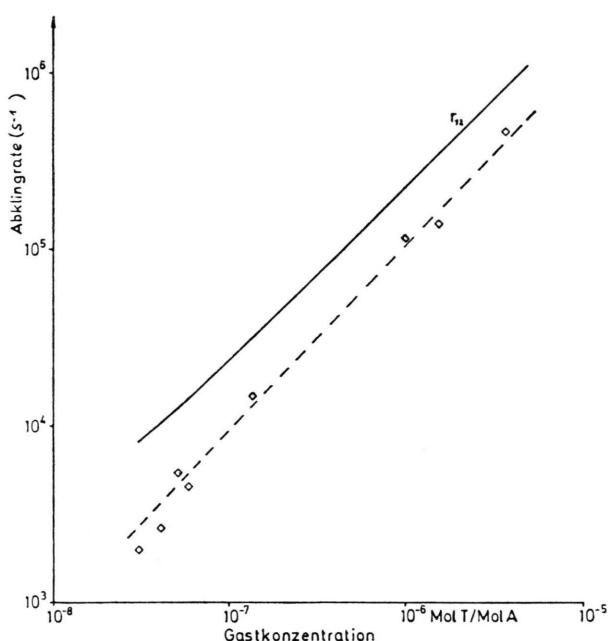


Abb. 11. Vergleich der mit Gl. (7), (8) und (9) berechneten Konzentrationsabhängigkeit von r_{12} mit Meßwerten aus [2] (Quadrat \diamond).

Parameterwerte für die Rechnung:

$$\begin{aligned}\tau_{hT} &= 3.2 \cdot 10^{-12} \text{ s}, \quad \beta_{TH} = 27 \text{ s}^{-1}, \quad \varrho = 100 \text{ s}^{-1}, \\ \beta_{TG} &= 1250 \text{ s}^{-1}.\end{aligned}$$

klingraten zu erwarten sind, von denen die Rate $(r_1 + r_2)$ linear mit der Konzentration der Fremdmoleküle anwächst. Sie hat die größere Amplitude.

In der Arbeit von Fünfschilling und Zschokke-Gränacher [2] wurde neben einer langsamen konzentrationsunabhängigen, aber nicht weiter diskutierten Komponente, eine schnellere Komponente mit konzentrationsportionaler Abklingrate gemessen. Diese stimmt bis auf einen Faktor zwei mit dem nach unserem Modell berechneten Verlauf für die Rate $r_{12} = (r_1 + r_2)$ überein (Abb. 11), wenn man die von uns benutzten Parameter verwendet.

- [1] H. Wolff, Z. Naturforsch. **29a**, 1461 (1974).
- [2] J. Fünfschilling u. I. Zschokke-Gränacher, Mol. Cryst. Vol. **28**, No. 4, 383 (1974).
- [3] H. Wolff, Dissertation, Universität Gießen 1976.
- [4] P. Avakian and R. E. Merrifield, Mol. Cryst. Vol. **5**, 537 (1968).

- [5] Y. Tomkiewicz, R. P. Groff u. P. Avakian, J. Chem. Phys. **54**, 4504 (1971).
- [6] J. Fünfschilling u. I. Zschokke-Gränacher, Helv. Phys. Acta, Vol. **46**, Nr. 1, 14 (1973).