

## Monte-Carlo-Simulation des Abklingverhaltens von Kristallen am Beispiel des Anthracens

P. und S. Ganz

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

Z. Naturforsch. 34a, 653–655 (1979);  
eingegangen am 10. April 1979

Herrn Prof. Dr. A. Schmillen zum 65. Geburtstag gewidmet.

*Monte-Carlo-simulation of the fluorescence decay of anthracene single crystals*

Computer Simulation of the fluorescence decay of an anthracene single crystal shows that strong reabsorption leads to nonexponential decay curves.

In einer früheren Publikation [1] wurde ein Programm vorgestellt, das das Abklingen der Fluoreszenzemission eines Anthracenkristalls nach einer Impulsanregung simuliert. Dabei ergab sich, daß der Verlauf der Abklingkurven wesentlich durch die starken Reabsorptionsvorgänge im Anthracen beeinflußt wird. Diese Fragestellung ist insofern von großer Bedeutung, als in der Literatur [2] immer wieder Überlegungen über das nicht exponentielle Abklingen der Kristallfluoreszenz angestellt werden, die den hier diskutierten, nicht exponentiellen Intensitätsabfall der Lumineszenz aufgrund der Reabsorption außer acht lassen.

Die Simulationsrechnung wurde für den speziellen Fall einer 1 mm dicken Kristallplatte mit unendlicher Ausdehnung und der Quantenausbeute 1 durchgeführt unter der Voraussetzung, daß das Anregungslicht (mit der Wellenlänge von 360 nm) unter einem Winkel von 45° einfällt. Der Berechnung wird als Zeitmaßstab die reziproke optische Übergangswahrscheinlichkeit  $\tau$  des angeregten Moleküls im Kristallband zugrunde gelegt.

Exzitonewanderungsprozesse wurden nicht berücksichtigt. Die Berechnungen bedürfen in dieser Hinsicht einer weiteren Ergänzung.

Die Autoren haben dieses Programm nun so erweitert, daß nach jedem Emissions- bzw. Reemissionsakt die seit der Anregung vergangenen Zeit und der Abstand des Emissionsortes von der Kristalloberfläche tabellarisch festgehalten werden. Da Emissionshäufigkeit und Anregungsdichte ein-

ander proportional sind, lassen sich aus diesen Tabellen bei hinreichend großer Anzahl von Anregungsprozessen

1. die Anregungsdichte  $\varrho(x, t_n)$  in Abhängigkeit vom Ort mit der seit der Anregung vergangenen Zeit als Parameter und
2. die Anregungsdichte  $\varrho(t, x_n)$  in Abhängigkeit von der seit der Anregung vergangenen Zeit mit dem Ort als Parameter

entnehmen.

In den Abb. 1 und 2 sind die Kurvenscharen, die sich gemäß obigem Programm nach rund einer halben Million Anregungsprozessen ergeben, aufgetragen. Der Abb. 1 kann man entnehmen, daß in der Zeitspanne  $\tau$  die Emission im wesentlichen aus einer dünnen Oberflächenschicht erfolgt, mit zunehmender Zeit sinkt aber die Emissionshäufigkeit in Oberflächennähe wesentlich schneller ab als in der Kristalltiefe. Nach genügend langer Zeit

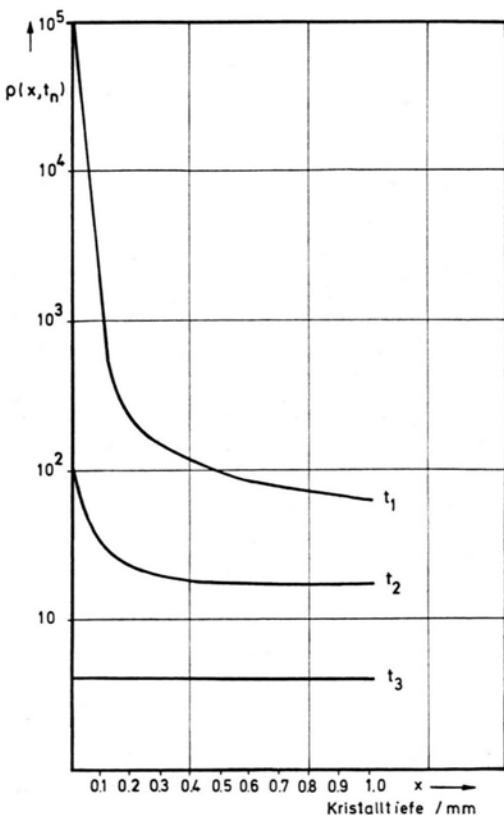


Abb. 1. Anregungsdichte  $\varrho(x, t_n)$  in Abhängigkeit von der Kristalltiefe  $x$  mit der Zeit  $t_n$  als Parameter;  $t_1$  nach  $\tau$ ,  $t_2$  nach  $10\tau$ ,  $t_3$  nach  $20\tau$ .

Sonderdruckanforderungen an Dr. S. Ganz, Physikalisches Institut der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, 6300 Gießen.

0340-4811 / 79 / 0500-0653 \$ 01.00/0

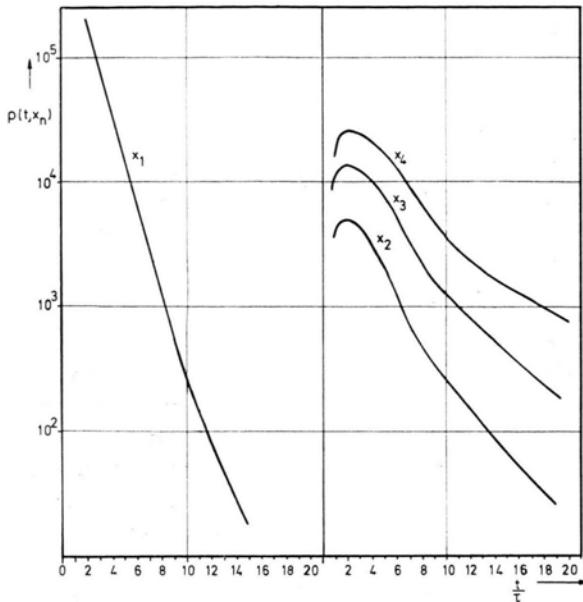


Abb. 2. Anregungsdichte  $\rho(t, x_n)$  in Abhängigkeit von der Zeit mit der Kristalltiefe  $x$  als Parameter;  $x_1$  in einer Tiefe von  $10 \mu\text{m}$ ,  $x_2$  von  $15 \mu\text{m}$ ,  $x_3$  von  $50 \mu\text{m}$ ,  $x_4$  von  $1 \text{ mm}$ . Die Intensitäten der Abklingkurven sind nicht untereinander vergleichbar.

(beim Anthracen etwa  $20 \tau$ ) ist sie im ganzen Kristall gleich groß.

Die zeitlichen Vorgänge lassen sich aus dem Abklingen der Anregungsdichte (Abb. 2) noch besser erkennen. In der Nähe der angeregten Oberfläche klingt die Emissionshäufigkeit zunächst über drei Dekaden exponentiell mit einer Zeitkonstanten von  $1,3 \tau$  ab und geht dann in ein immer langsamer werdendes Abklingen über. In der Tiefe des Kristalls steigt die Emissionshäufigkeit nach der Anregung zunächst an, der nachfolgende Abfall erfolgt mit steigendem Abstand von der Oberfläche immer langsamer. Im Laufe der Zeit gleichen sich die Abklinggeschwindigkeiten in den verschiedenen Tiefen des Kristalls immer mehr einander an. Das Abklingen erfolgt schließlich — im Falle des Anthracens — mit einer Zeitkonstanten von etwa  $8 \tau$ .

In Abb. 3 ist der zeitliche Verlauf der Emissionshäufigkeit integriert über die gesamte Schichtdicke dargestellt. Das Abklingen erfolgt zunächst über 2 Dekaden annähernd exponentiell mit einer Zeitkonstanten von  $1,6 \tau$  und geht in ein immer langsamer werdendes Abklingen über. Für die Abklingzeitmessungen an Kristallen mit stark ausgeprägter Reabsorption können, wenn die Anregung

in einer dünnen Oberflächenschicht erfolgt, folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Die Abklingkurven können nicht für alle Zeiten exponentiell verlaufen.
2. Registriert man Abklingkurven in einem Spektralbereich, in dem der Kristall praktisch keine Reabsorption zeigt, erhält man Quanten aus allen Tiefen des Kristalls mit gleicher Wahrscheinlichkeit, so daß die Abklingkurven (Abb. 3) dem Abklingen der integrierten Emissionshäufigkeit des Kristalls entsprechen müssen. Dies gilt sowohl für die Messung in Reflexion wie in Durchlicht.
3. Registriert man die Abklingkurven in einem Spektralbereich, in dem der Kristall eine merkliche Reabsorption zeigt, erhält man Quanten aus einer dünnen Schicht unterhalb der angeregten Oberfläche:
  - a) auf der Anregungsseite erhält man also Abklingkurven, die über mehrere Dekaden mit einer gegenüber  $\tau$  nur leicht verlängerten Abklingkonstanten abklingen,
  - b) auf der entgegengesetzten Seite des Kristalls erhält man Abklingkurven, die zunächst einen Anstieg und dann ein gegenüber  $\tau$  stark

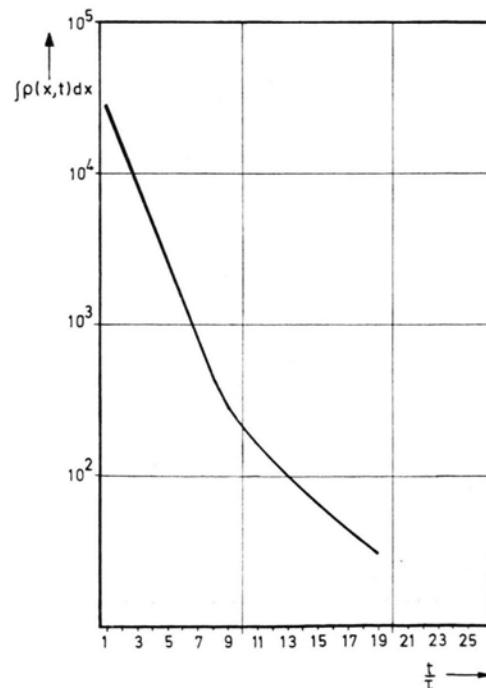


Abb. 3. Integrierte Anregungsdichte  $\rho$ .

verlängertes nicht exponentielles Abklingen zeigen. Wie man aus Abb. 1 ersehen kann, ist die Emissionsintensität dieser Kurve sehr gering.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei starker Reabsorption die Abklingkurven in der Regel nicht exponentiell sind und in außerordent-

lich komplizierter Weise mit  $\tau$ , der reziproken optischen Übergangswahrscheinlichkeit, zusammenhängen. Die beste Annäherung der Meßergebnisse an die reziproke optische Lebensdauer ist bei einer Untersuchung des auf der Anregungsseite austretenden Fluoreszenzlichtes am kurzweligen Ende des Emissionsspektrums zu erwarten.

[1] S. Ganz, Z. Naturforsch. **33a**, 672 (1978).

[2] Für Literaturangaben siehe Übersichtsartikel von R. C. Powell u. Z. Soos, J. Luminescence **11**, 1 (1975).