

Temperaturabhängigkeit der Absorption und Fluoreszenz von Tetracen und Perylen/Tetracen in Flüssigkristallen

G. Ullrich und A. Schmillen

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

Z. Naturforsch. **34a**, 1301–1304 (1979); eingegangen am 1. Oktober 1979

The Temperature Dependence of Absorption and Fluorescence of Tetracene and Perylene/Tetracene in Liquid Crystals

At the clearing point the extinction and the fluorescence intensity of pure tetracene mixtures decrease rapidly. This is explained as due to a forced scattering in the liquid crystal phase. In the binary system perylene/tetracene the polarisation of absorption and emission in the wavelength region of tetracene is inverted and the corresponding fluorescence decay time increases with temperature.

Im Anschluß an eine frühere Arbeit [1] über die Orientierungsabhängigkeit der Energieübertragung von Perylen auf 4-Dimethyl-amino-4'-nitrostilben in nematischen Flüssigkristallen wird im folgenden die von Perylen auf Tetracen in N-(p-Äthoxybenzyliden)-p-n-Butylanilin („EBBA“) und MBBA (...Methoxy...) behandelt.

I. Tetracen in EBBA und MBBA

Im Transmissionsspektrum von Tetracen in MBBA (Abb. 1) fällt auf, daß in der isotropen Phase die Transmission im Maximum der beiden stärksten Tetracenbanden bei 452 nm bzw. 482 nm größer als in der nematischen ist. Entsprechend stark ändern sich die Extinktionen in der Nähe des Klärpunktes (Abbildung 2a). Ähnlich verläuft die Temperatur-

abhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten J_{\parallel} und J_{\perp} bei 486 nm (Abb. 2b) und der daraus errechneten relativen Quantenausbeute

$$q_r = J(T)/J(T_c) \quad (\text{Abb. 3}),$$

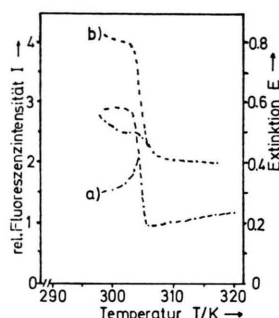


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit a) der Extinktion bei 482 nm, b) der Fluoreszenzintensität bei 486 nm; - - - - parallel, - - - - senkrecht, - - - - isotrop.

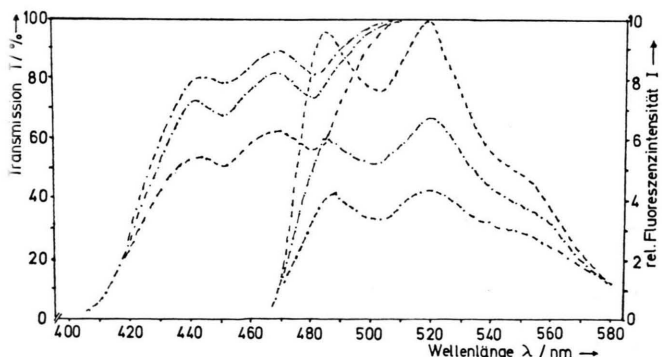


Abb. 1. Transmissions- und Fluoreszenzspektrum von $5 \cdot 10^{-4}$ mol Tetracen/mol MBBA. - - - - parallel, - - - - senkrecht, - - - - isotrop.

Reprint requests to Prof. Dr. A. Schmillen, Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen.

mit $J(T) = J_{\parallel}(T) + 2J_{\perp}(T)$ und $J(T_c) =$ Intensität am Klärpunkt. Fluoreszenzspektren zeigt Abbildung 1. Die Abklingzeit (Abb. 3) nimmt in der nematischen Phase mit wachsender Temperatur ab und zeigt am Phasenübergang einen kleinen Sprung. Ganz ähnlich verhält sich auch $1 \cdot 10^{-4}$ mol Tetracen/mol EBBA (Abbildung 5). In Abb. 4 ist der aus den Fluoreszenzintensitäten bei 486 nm bzw. den Extinktionen bei 482 nm errechnete Verlauf des Ordnungsgrades S wiedergegeben. Dabei gilt, da die Oszillatorenrichtung senkrecht zur langen Molekülachse [2, 3] liegt,

$$S = \frac{2(f_{\perp} - f_{\parallel})}{f_{\parallel} + 2f_{\perp}},$$

0340-4811 / 79 / 1100-1301 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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 digitalized 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.

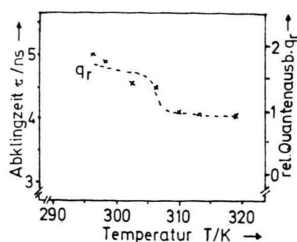


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit τ ($\times \times$) und der relativen Quantenausbeute q_r (---).

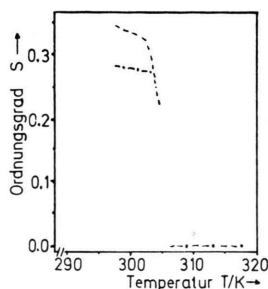


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades S aus der Extinktion (---), aus der Fluoreszenz (-·-).

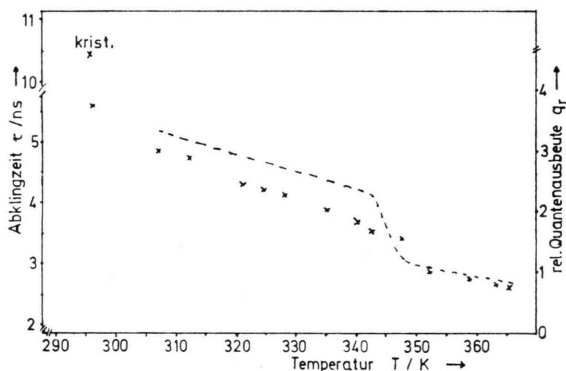


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit τ ($\times \times$) und der relativen Quantenausbeute q_r (---) von $1 \cdot 10^{-4}$ mol Tetracen/mol EBBA.

wobei die Oszillatorenstärke f proportional zur Fluoreszenzintensität bzw. Extinktion angenommen wurde.

Die beobachtete starke Abnahme der Fluoreszenzintensitäten in der unmittelbaren Umgebung des Phasenübergangs stimmt mit den Ergebnissen von Baur et al. [4] überein, nicht jedoch die entsprechende Abnahme der Absorption. Die Ursache für diese Diskrepanz dürfte in den höheren Konzentrationen bei unseren Messungen liegen. Für Dimerenbildung, wie sie z.B. von Katul und

Zahlan [5] beobachtet wurde, bzw. für die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen gibt es im Transmissionsspektrum bis 700 nm keine Anhaltspunkte. Dagegen kommen Streueffekte in Frage, dadurch bedingt, daß Tetracen den Aufbau einer einheitlichen makroskopischen Ordnung der Flüssigkristalle stört. Dafür spricht, daß nach hier nicht wiedergegebenen Messungen mit $1 \cdot 10^{-3}$ mol Tetracen/mol EBBA (Schichtdicke 50 μm) im Spektralbereich von 700 nm bis 520 nm die Transmission in der nematischen Phase kontinuierlich mit sinkender Wellenlänge abnimmt, während sie in der isotropen Phase gleich bleibt. Die zusätzliche Streuung in der nematischen Phase erhöht scheinbar das Absorptionsvermögen und wirkt sich auch auf die Fluoreszenzintensitäten bzw. q_r aus.

Ähnlich dem Verhalten beim Perylen [1] nimmt die Abklingzeit mit wachsender Temperatur ab und zeigt einen Sprung am Umwandlungspunkt in weitgehender Parallelität zur Quantenausbeute q_r . Demgegenüber beobachtet man in normalen Lösungsmitteln wie Benzol oder Methanol zwischen 290 K und 330 K eine weitgehende Temperaturunabhängigkeit dieser Größen. Der gemeinsame Sprung von τ und q_r am Umwandlungspunkt kann wohl nur als echte Änderung der Quantenausbeute und nicht als Streueffekt interpretiert werden. Einen äquivalenten Sprung von τ vom Wert 5,5 ns auf 10,5 ns beobachtet man auch bei der Umwandlung von der nematischen in die kristalline Phase bei Zimmertemperatur.

II. $1 \cdot 10^{-3}$ mol Perylen/ $5 \cdot 10^{-4}$ mol Tetracen/mol EBBA

In diesem System beobachtet man einige Besonderheiten. Zunächst fällt im Transmissionsspektrum bei 298 K ein Wechsel der Polarisation bei etwa 460 nm auf (Abbildung 6). Diese Umkehr entspricht der zueinander senkrechten Lage der Perylen- und Tetracenoszillatoren. Dabei ist die Absorptionsbande bei 483 nm dem Tetracen zuzuschreiben, während bei 442 nm die Perylenabsorption dominiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Absorption bei 483 nm (Abb. 7) zeigt einen Vorzeichenwechsel der Polarisation bei etwa 325 K. Das beruht auf einer Drehung der Tetracenmoleküle oder auf der Bildung einer neuen absorbierenden Species mit entsprechend orientiertem Absorptionsoszillator. Diese Alterna-

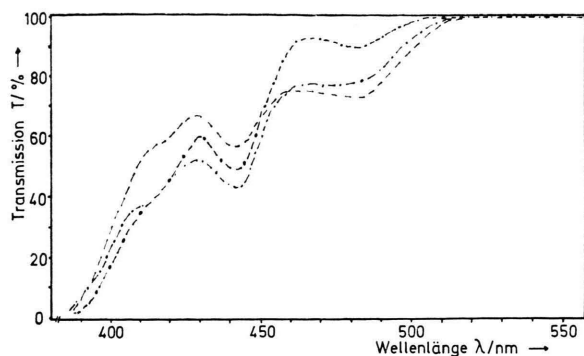


Abb. 6. Transmissionsspektrum von $1 \cdot 10^{-3}$ mol Perylen, $5 \cdot 10^{-4}$ mol Tetracen/mol EBBA; --- parallel/--- senkrecht bei 298 K, ——— isotrop bei 355 K.

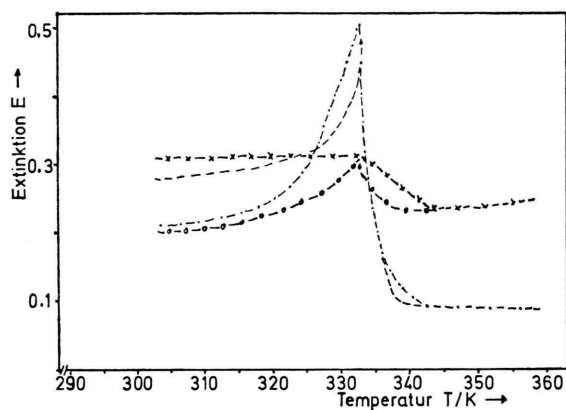


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Extinktion; --- parallel, --- senkrecht bei 483 nm, -·-·- parallel, -·-·- senkrecht bei 442 nm (reduziert auf 1/3).

tive bleibt vorerst ungeklärt. Verbunden mit der Änderung der Polarisationsrichtung ist ein Anstieg der scheinbaren Absorption festzustellen. Einfachste Erklärung hierfür ist eine besonders starke Streuung in diesem Temperaturbereich.

Ein der Absorption ähnlicher Wechsel der Polarisation wird auch im Bereich der langwelligen, dem Tetracen zuzuordnenden Emissionsbande bei 550 nm in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet, während der Verlauf der Perylenemission bei 452 nm regulär ist bis auf eine Abnahme der Quantenausbeute (Abbildung 8).

Besonderheiten treten auch im Abklingverhalten bei Temperaturen oberhalb von 320 K auf. Unterhalb lassen sich sowohl die Perylen- als auch die Tetracenemission durch ein einfach-exponentielles

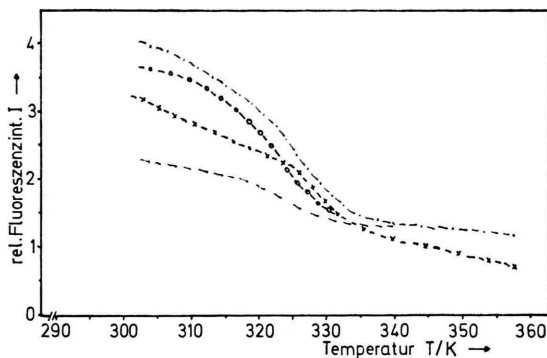


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten; --- parallel, --- senkrecht bei 452 nm, -·-·- parallel, -·-·- senkrecht bei 550 nm (10fach vergrößert).

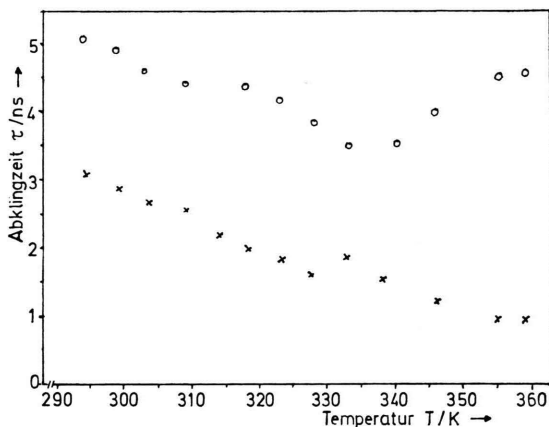


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten bei 452 nm (x), bei 550 nm (o).

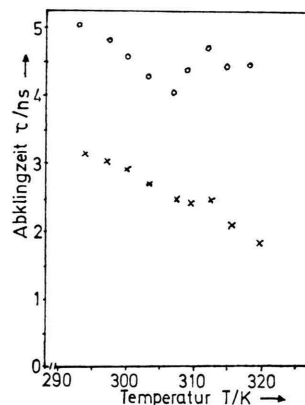


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten von $1 \cdot 10^{-3}$ mol Perylen/ $5 \cdot 10^{-4}$ mol Tetracen/mol MBBA bei 452 nm (x), bei 550 nm (o).

Abklinggesetz gut beschreiben mit Zeitkonstanten, die auch in den einkomponentigen Lösungen unter entsprechenden Bedingungen gemessen werden. Oberhalb 320 K treten Besonderheiten auf, sofern man die gemessenen Abklingkurven einfach-exponentiell interpretiert.

Die Abklingkonstanten der Tetracenemission fallen zu groß aus und zeigen einen positiven Temperaturgradienten im Gegensatz zur reinen Tetracenlösung. Dieser Befund ist mit der oben behandelten Umorientierung in diesem Temperaturbereich in Verbindung zu bringen.

Die Ergebnisse, die sich bei den gleichen Konzentrationen in MBBA ergeben, sind in Abb. 10 dargestellt.

Mit Benzol als Lösungsmittel beobachtet man hingegen derartige Besonderheiten nicht. Allerdings findet eine Energieübertragung entsprechend der Stern-Volmer-Kinetik statt (Halbwertskonzentration = $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L), während mit EBBA bzw. MBBA als Lösungsmittel keine eindeutigen Hinweise für eine Energieübertragung zu sehen sind.

Die vorliegende Arbeit wurde am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Herrn Dr. P. Ganz danken wir für die Zurverfügungstellung seiner Rechenprogramme, mit denen die Auswertung der Abklingkurven am Zentrum für Datenverarbeitung der Justus-Liebig-Universität erfolgte.

[1] G. Ullrich, Z. Naturforsch. **34a**, 799 (1979).

[2] E. C. Lim, Excited States, Vol. 1, Academic Press, New York 1974.

[3] R. Pariser, J. Chem. Phys. **24**, 250 (1956).

[4] G. Baur et al., Mol. Cryst. Liquid Cryst. **22**, 261 (1973).

[5] J. A. Katul u. A. B. Zahlan, J. Chem. Phys. **47**, 1012 (1967).