

Zur Beteiligung des Triplettzustandes im Kristall an der sensibilisierten Erzeugung von Defektelektronen in aromatischen Kohlenwasserstoffen

F. WILLIG

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 27 a, 368–369 [1972]; eingeg. am 24. Dezember 1971)

The steady-state spatial distribution has been calculated for triplet excitons generated at the surface of an anthracene crystal. The dependence on the light intensity has been discussed for a hole generation and delayed fluorescence, due to the triplet excitons.

An der Oberfläche aromatischer Kohlenwasserstoffkristalle kann eine sensibilisierte Erzeugung von Defektelektronen durch angeregte Farbstoffe erzielt werden, die am Kristall adsorbiert sind¹. Eine Rückreaktion der Defektelektronen mit Reaktanten an der Kristalloberfläche kann durch eine hohe Spannung herabgesetzt werden (Grenzstrombedingung)². Die enge Nachbarschaft der Reaktanten ermöglicht eine hohe Quantenausbeute (um 0,5) für einen Elektronenübergang vom Kristall auf den angeregten Singulettzustand des Sensibilisatorfarbstoffs³. Diese Ladungserzeugung dominiert, solange die Austrittsarbeit des Kristalls kleiner ist als die Elektronenaffinität des angeregten Singulettzustandes im Sensibilisator. Wenn diese Bedingung nicht mehr erfüllt ist, können Defektelektronen auf anderen Reaktionswegen gebildet werden. Der angeregte Singulett- oder Triplettzustand des Sensibilisators kann zuerst ein Elektron auf ein Oxydationsmittel in der Lösung übertragen (z. B. O₂ in wäßriger Lösung) und anschließend ein Elektron vom Kristall aufnehmen. Solch eine Reaktionsfolge ist aus analogen Experimenten in homogener Phase bekannt⁴. Es kann jedoch auch das Triplettniveau im Kristall besetzt werden. Eine entsprechende verzögerte Fluoreszenz des Kristalls ist am System Anthracen/Rhodamin B nachgewiesen worden⁵. Durch einen Elektronenübergang vom Triplett des Kristalls auf ein Oxydationsmittel an der Kristalloberfläche wird ein Defektelektron gebildet⁶. Durch Erzeugung von Triplettexcitonen an der Kristalloberfläche läßt sich auf diese Weise ein sensibilisierter Strom erzeugen, der auch bei direkter Anregung des S₀-T-Übergangs beobachtet werden kann. Der entsprechende Triplettstrom im Anthracen kann durch Chrysenmoleküle auf der Kristalloberfläche als Quelle (höhere Triplettenergie und längere Triplettlebensdauer, höhere Austrittsarbeit als Anthracen) erhöht und durch Perylenmoleküle als Senke (kleinere Triplettenergie, kleinere Triplettlebensdauer, kleinere Austrittsarbeit als Anthracen) erniedrigt werden⁷. Die unterschiedlichen Mechanismen der sensibilisierten Defektelektronenbildung lassen sich durch ein unterschiedliches Verhalten der zugehörigen sen-

sibilisierten Ströme unterscheiden. Das Verhalten des mit Rhodamin B sensibilisierten Defektelektronenstroms in Anthracen deutet auf eine Ladungsträgererzeugung durch den Triplettzustand des Kristalls³. Die Quantenausbeute dieses Stroms (0,2 bis 0,4) ist jedoch größer als die Singulett-Triplett-Umwandlung im Rhodamin B-Molekül (0,05)⁸. Sollte dieser Mechanismus der Defektelektronenbildung in diesem System dennoch zutreffen, so müßte der Singulett-Triplett-Übergang schneller sein als im isolierten Rhodamin B-Molekül. Es erscheint daher interessant, die Abhängigkeit des sensibilisierten Stroms und der sensibilisierten Fluoreszenz von der Lichtintensität für einen solchen Mechanismus der Defektelektronenbildung zu diskutieren.

Das läßt sich am besten für einen Anthracenkristall durchführen, da die Geschwindigkeitskonstanten für diesen Kristall bekannt sind⁹. Im stationären Fall gehorchen die Triplettexcitonen folgender Beziehung:

$$0 = \frac{dn}{dt} = D \Delta n - \frac{n}{\tau} - \gamma n^2 - \delta n N. \quad (1)$$

n = Dichte der Triplettexcitonen, D = Diffusionskoeffizient ($D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)¹⁰, τ = Lebensdauer entsprechend monomolekularem Zerfall ($\tau \leq 20 \text{ ms}$)⁹, γ = bimolekularer Rekombinationskoeffizient ($\gamma = 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$)⁹, N = Ladungsträgerdichte. Der letzte Term beschreibt eine Löschung der Triplettexcitonen durch Ladungsträger¹¹. Die Randbedingung für eine Erzeugung von Triplettexcitonen an der Kristalloberfläche bei $x=0$ (Index 0) ist:

$$0 = \alpha - j - \beta + D(\nabla n)_0, \quad (2)$$

$$\alpha = \sigma C_F I \theta Q. \quad (3)$$

α = Erzeugungsrate der Triplets mit σ = Absorptionsquerschnitt eines Sensibilisatormoleküls, C_F = Sensibilisatorkonzentration an der Kristalloberfläche, I = Lichtintensität, Q = Quantenausbeute der Triplettterzeugung im Kristall $0 \leq Q \leq 1$ und θ = Bedeckungsgrad der Kristalloberfläche durch den Sensibilisator. $\beta = k_d n_0$ ist die Löschrates der Triplets an der Kristalloberfläche ohne Ladungsträgererzeugung. Eine zusätzliche Erzeugung von Triplets im Kristallinneren soll vernachlässigbar sein; dann gilt: $n_0 = 0$ für $\alpha = 0$. Die Stromdichte j entstammt einer Reaktion von Triplettexcitonen mit einem Oxydationsmittel an der Kristalloberfläche^{6, 12}.

$$j = k n_0 \quad \text{mit} \quad k = k_{ox} C_{ox} \text{ cm s}^{-1}. \quad (4)$$

C_{ox} = Konzentration des Oxydationsmittels an der Kristalloberfläche. Für O₂ und [Fe(CN)₆]³⁻ in wäßriger Lösung gilt etwa $k_{ox} \geq 10^5 \text{ cm}^4/\text{Mol s}^6$.

Zuerst sei der Fall hoher Triplettedichte betrachtet, so daß der bimolekulare Zerfall überwiegt:

$$n_0 \gamma > 1/\tau + \delta N.$$

Dann ergibt sich mit (1) und (2) folgende Triplettverteilung im Kristall:

$$n = n_0 [1 + x \sqrt{n_0 \gamma / 6 D}]^{-2}, \quad (5)$$

$$n_0 = \alpha [k + k_d + \sqrt{\frac{2}{3} \gamma D n_0}]^{-1}. \quad (6)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. WILLIG, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, D-1000 Berlin 33 (Dahlem), Faradayweg 4–6.

Aus Gl. (5) erhält man für die verzögerte Fluoreszenz⁹:

$$\Phi = \frac{f}{2} \gamma f n^2 d^3 x \sim f \sqrt{\frac{D\gamma}{6}} n_0^{3/2} \quad \text{mit } f=0,4. \quad (7)$$

Die Abhängigkeit des Stromes und der Fluoreszenz von der Lichtintensität wird bestimmt von der Geschwindigkeit der Löschreaktion an der Kristalloberfläche. Bei einer schnellen Löschreaktion [$k+k_d > \sqrt{\frac{2}{3}} \gamma D n_0$ in Gl. (6)] hängt der Strom nach (3), (4) und (6) linear von der Lichtintensität ab:

$$j = k n_0 \sim \alpha \cdot k / (k + k_d) \sim I. \quad (8 a)$$

Gleichzeitig überwiegt im Kristallinneren nach Voraussetzung der bimolekulare Triplettzerfall. Mit Gl. (7) gilt dann für die verzögerte Fluoreszenz:

$$\Phi \sim n_0^{3/2} \sim I^{1/2}. \quad (9 a)$$

Bei einer langsamen Löschreaktion oder einer sehr hohen Lichtintensität [$k+k_d < \sqrt{\frac{2}{3}} \gamma D n_0$ in Gl. (6)] gilt dagegen:

$$j = k n_0 \sim k \alpha^{2/3} \sim I^{2/3}, \quad (8 b)$$

$$\Phi \sim n_0^{3/2} \sim I. \quad (9 b)$$

Im Falle einer kleinen Triplett-dichte ergibt sich an Stelle von Gln. (5) und (6):

$$n = n_0 \exp\{-x \sqrt{1/D \tau + \delta N/D}\}, \quad (5 a)$$

$$n_0 = \alpha [k + k_d + \sqrt{D/\tau + D \delta N}]^{-1}. \quad (6 a)$$

Unabhängig von der Geschwindigkeit der Löschreaktion an der Kristalloberfläche gilt in diesem Falle

$$j = k n_0 \sim \alpha \sim I. \quad (8 c)$$

Aus Gl. (5 a) ergibt sich für die Fluoreszenz:

$$\Phi \sim n_0^2 \sim I^2. \quad (9 c)$$

Am System Rhodamin B/Anthracen ist bis zu hohen Lichtintensitäten (10^{18} Quanten/cm² s) mit $10^{-2} m$. [Fe(CN)₆]³⁻ als Oxydationsmittel eine lineare Abhängigkeit des sensibilisierten Stromes von der Lichtintensität beobachtet worden³. Für die Intensitätsabhängigkeit der sensibilisierten Fluoreszenz ist am selben System ein Exponent von etwa 1,5 berichtet worden^{5,13}. Die Abhängigkeit des sensibilisierten Stromes vom Bedeckungsgrad θ des Kristalls mit Rhodamin B und von der Konzentration eines Oxydationsmittels C_{ox} an der Kristalloberfläche deutet auf eine sensibilisierte Erzeugung von Defektelektronen über Triplettzustände im Kristall³. Die beobachtete Intensitätsabhängigkeit des Stromes und der Fluoreszenz entspräche dann den in den Gln. (8 a) und (9 a) formulierten Bedingungen. Bei der höchsten Lichtintensität von 10^{18} Quanten/cm² s und einer Quantenausbeute von 0,2 für die Defektelektronenbildung wäre nach Gl. (4) eine Triplett-dichte an der Kristalloberfläche von $n_0 \approx 5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$ zu erwarten. Umgekehrt sollte jede effektive Quelle für Triplets an der Kristalloberfläche zu einer sensibilisierten Ladungserzeugung nach diesem Mechanismus führen. Die verzögerte Fluoreszenz sollte nach Gl. (5) aus einer oberflächennahen Schicht stammen. Bei einer genaueren Betrachtung müßten weitere Prozesse wie die Energieübertragung vom angeregten Singulett des Kristalls auf den des Sensibilisators berücksichtigt werden.

Herrn Prof. Dr. H. GERISCHER möchte ich für seine Unterstützung und viele Ratschläge danken.

¹ J. W. SKEKETE u. J. DE JONGE, Proc. Kon. Nederl. Acad. Wet. **B 66**, 76 [1963].

² W. MEHL u. J. M. HALE, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, ed. P. DELAHAY and C. W. TOBIAS, Bd. 6, S. 399, Interscience, New York 1968.

³ F. WILLIG u. M. E. MICHEL-BEYERLE, eingereicht zur Veröffentlichung.

⁴ V. KASCHE, Photochem. Photobiol. **6**, 643 [1967].

⁵ B. NICKEL, H. STAERCK u. A. WELLER, Chem. Phys. Letters **4**, 27 [1969].

⁶ M. E. MICHEL-BEYERLE u. F. WILLIG, Chem. Phys. Letters **5**, 281 [1970].

⁷ F. WILLIG, unveröffentlichte Messung.

⁸ S. P. SENGUPTA, J. Indian Chem. Soc. **15**, 263 [1938].

⁹ P. AVAKIAN u. R. E. MERRIFIELD, Mol. Crystals **5**, 37 [1968].

¹⁰ V. ERN, Phys. Rev. Letters **22**, 343 [1969].

¹¹ W. HELFRICH, Phys. Rev. Letters **16**, 401 [1966].

¹² W. MEHL u. J. M. HALE, Disc. Faraday Soc. **45** [1968].

²³ D. HANDEL, Thesis, TU München 1970.

¹⁴ B. J. MULDER u. J. DE JONGE, Proc. Kon. Nederl. Acad. Wet. **B 66**, 303 [1963].