

ü/88

7000 STUTTGART 1,
POSTFACH 506 - HOLZGARTENSTRASSE 18
HAUPTINGANG: MAX-KADE-WEG
RUF 20731 - FERNSCHREIBER 07 - 22450

Personov, P.I., Al'sic, Je.I., Bykovskaja, L.A.,
Charlamov, B.M.:

DIE FEINSTRUKTUR DER LUMINESZENZSPEKTREN ORGANISCHER
MOLEKÜLE BEI LASERANREGUNG UND DIE BESCHAFFENHEIT DER
BREITEN SPEKTRALBANDEN FESTER LÖSUNGEN¹⁾

Žurnal eksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki.
Leningrad, Bd. 65, 1973, 5. Folge, Nr. 11,
S. 1823 - 1836.

[Russ.: Ponkaja struktura spektrov ljuminescencii organičes-
kich molekul pri lazernom vozbuždenii i priroda širokich
spektral'nych polos tverdych rastvorov]

(1823) Um die Gründe zu erklären, wie es zu der großen Breite
($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$) der Spektralbanden in Lumineszenzspektren kommt,
und wie die Absorption organischer Moleküle in festen Lösungen
bei $4,2^\circ \text{ K}$ vorsichgeht, sind Versuche mit Fluoreszenzanregung
durch monochromatische Laserstrahlung durchgeführt worden. Es
ist herausgefunden worden, daß bei Laseranregung in dem ent-
sprechenden Bereich des Absorptionsspektrums im Fluoreszenz-
spektrum anstelle der diffusen Banden eine große Anzahl enger
Linien auftritt. Dabei zeigt sich, daß die Breite mehrerer Li-
nien wesentlich geringer als 1 cm^{-1} ist, und daß einige dieser
Linien eine innere Struktur haben. Die besagte Wirkung tritt
sowohl in kristallinen als auch in glasartigen Lösungen auf
und wurde in der vorliegenden Arbeit an fünf verschiedenen or-
ganischen Substanzen beobachtet. Die Fluoreszenzanregungsspek-
tren wurden untersucht. Es wurde experimentell nachgewiesen,
daß man eine Feinstruktur in den diffusen Absorptionsspektren
aufzeigen kann, wenn man die Lumineszenz in einem ausreichend

¹⁾ Der Artikel gibt den Inhalt eines Vortrages wieder, der auf
dem 11. Europäischen Kongreß für Molekularspektroskopie ge-
halten wurde (Tallinn, 28. Mai - 1. Juni 1973).

engen Spektralintervall nach den Daten des Anregungsspektrums registriert. Ein Schema für die Bildung der breiten Spektralbänder wird erörtert. Einige neue Möglichkeiten für spektroskopische Untersuchungen organischer Moleküle in festen Lösungen werden erwähnt, die eng mit den hier aufgestellten Gesetzmäßigkeiten verbunden sind.

E i n l e i t u n g

1. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit experimentellen Untersuchungen der Beschaffenheit diffuser Absorptions- und Lumineszenzspektren mehratomiger organischer Moleküle in festen Lösungen bei niedrigen Temperaturen. Die ersten Ergebnisse dieser Arbeit wurden unlängst in kurzen Mitteilungen veröffentlicht [1,2]. Gegenwärtig sind diese Untersuchungen wesentlich ausgedehnt und bis ins Einzelne ausgearbeitet worden. Die entsprechenden neuen Ergebnisse werden unten eingehend geprüft. Damit jedoch die Aufgabenstellung wie auch die Interpretation der erzielten Ergebnisse klar werden, wollen wir eingangs kurz einige bekannte allgemeine theoretische Thesen ins Gedächtnis zurückrufen.

2. Vom Standpunkt der gegenwärtigen Vorstellung [3,4] kann im Spektrum eines beigemischten Zentrums eines Kristalls $\langle =Z \rangle$ im allgemeinen jedem Elektronen-Schwingungsübergang ein Spektralband entsprechen, das aus sowohl einer engen Null-Phononen-Linie (BFL $\langle =$ besfononnaja linija \rangle), die das optische Analogon zur Mössbauerschen Resonanz- γ -Linie ist, als auch aus einer breiten Phononen-Bande (FK $\langle =$ fononnoje krylo \rangle) besteht, welche den Übergängen mit dem Entstehen und Verschwinden der Matrixphononen entspricht. Das Verhältnis der Integralintensität der BFL zur Summenintensität aller Bänder (BFL+FK) wird durch den Debye-Waller-Faktor bestimmt:

(1826) wobei $f(\omega) = \xi^2(\omega) \rho(\omega)$ - die gewichtete Phononenzustandsdichte des beigemischten Kristalls; $\rho(\omega)$ - die Zustandsdichte in der Phononenzone; $\xi^2(\omega)$ - die Funktion der Elektronen-Phononen-Wechselwirkung (das Quadrat aus der Verschiebung der Gleichgewichtslage des Kristalloszillators mit der Frequenz ω beim photochemischen Übergang in den Beimischungen) ist.

Aus (1) ist ersichtlich, daß die BFL umso intensiver sind, je geringer die Elektronen-Phononen-Wechselwirkung ist. Bei fixierter Bindungskraft führt eine Temperatursteigerung zur Schwächung der BFL und zum "Hinüberpumpen" ihrer Intensität in die FK.

Optische Banden, die aus engen BFL bestehen und aus den sie begleitenden breiten FK, wurden in Spektren mehrerer anorganischer und organischer beigemischter Kristalle betrachtet und besonders in den quasilinearen Spektren organischer Moleküle in n-Paraffin-Špol'skij-Matrizen [5]. Die Struktur der optischen Banden in den quasilinearen Spektren der Beimischungen in n-Paraffinen, die Form der BFL und FK in diesen Spektren und ihre Temperaturabhängigkeit wurde in einer ganzen Reihe von Arbeiten diskutiert (siehe z.B. [6-9]) und werden hier nicht eingehend untersucht. Das Hauptproblem, das wir in der vorliegenden Arbeit untersuchen, ist mit der Beschaffenheit diffuser Elektronen-Schwingungsspektren komplizierter organischer Moleküle in festen Lösungen ohne Špol'skij-Effekt verbunden.

3. Es ist wohlbekannt, daß in den meisten Lösungsmitteln (und besonders in einem glasartigen Medium) die Lumineszenz- und Absorptionsspektren organischer Moleküle bis zu Heliumtemperaturen diffus bleiben. Dadurch kommt eine prinzipielle Frage auf: womit ist die große Breite in diesen Fällen verbunden?

Vom Standpunkt der oben untersuchten Vorstellungen über Spektren beigemischter Zentren sind zwei Grenzfälle möglich, nach denen breite Banden in Elektronenspektren fester Lösungen bei niederen Temperaturen entstehen. 1) Die Elektronen-Phononen-Wechselwirkung ist schwach, und einzelne beigemischte Moleküle besitzen Spektren, die aus engen BFL bestehen. Die einzelnen beigemischten Moleküle befinden sich jedoch in voneinander etwas verschiedenen lokalen Bedingungen, und in der Lage der entsprechenden BFL finden wir eine statistische Streuung vor. In diesem Fall stellt sich jede im Spektrum beobachtbare breite Bande als eine Einhüllende der BFL-Schar dar, und die Verbreiterung der Banden ist inhomogen. 2) Es vollzieht sich eine starke Elektronen-Phononen-Wechselwirkung, und des-

halb ist die Intensität der BFL verschwindend gering. Die beobachtbaren breiten Banden stellen sich in diesem Fall als FK dar, und die Verbreiterung ist hier grundsätzlich homogen.

Um die Frage zu klären, welcher der beiden Fälle in Wirklichkeit realisiert wird, haben wir an einer Reihe von Objekten Versuche mit Fluoreszenz-Laseranregung durch die enge Linie eines Gaslasers durchgeführt. Man konnte erwarten, daß im Falle inhomogener Verbreiterung beim Übergang zu monochromatischer Lumineszenzanregung im 0-0-Übergangsbereich nur diese Zentren angeregt werden, bei denen die Wellenlänge der BFL mit der Wellenlänge des Anregungslichts zusammenfällt. Dann erscheinen im Emissionsspektrum enge Linien, die nur zu diesen Zentren gehören. Wenn aber die Bandverbreiterung homogen ist, dann darf der Übergang von der gewöhnlichen Anregung zur Laseranregung zu keiner wesentlichen Veränderung der Beschaffenheit des Lumineszenzspektrums führen.

Die von uns an einer Reihe von Objekten durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen der Anregung das Spektrum mit Feinstruktur praktisch in jedem beliebigen Lösungsmittel (sowohl in einem kristallinen, als auch in einem glasartigen) erzielt werden kann.

(1827)

Z u m V e r s u c h s v e r f a h r e n

Um Spektren bei $4,2^{\circ}$ K zu gewinnen und um die Temperaturveränderungen des Spektrums zu untersuchen, wird eine Küvette mit einer Lösung in einen metallischen optischen Heliumkrystat gegeben, der durch ein automatisches Regulierungs- und Temperaturstabilisierungssystem versorgt wird [6,7].

Zur Lumineszenzanregung wurden neben den gebräuchlichen Quecksilber-Quarz-Überdrucklampen DRŠ-100 und DRŠ-200 Gaslaser benutzt: a) Cadmium-Laser mit $\lambda = 4415,6 \text{ \AA}$, der Linienbreite $\Delta\nu \approx 0,05 \text{ cm}^{-1}$ und einer Leistung von $\approx 30 \text{ mW}$; b) Helium-Laser mit $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, $\Delta\nu \approx 0,03 \text{ cm}^{-1}$ und einer Leistung von ungefähr 30 mW ; c) Stickstoff-Laser mit $\lambda = 3371 \text{ \AA}$, mit einer Impulsfolgefrequenz von 100 Hz und einer mittleren Leistung von 2 mW .

Die Lumineszenzspektren im Bereich von 4000-6000 Å wurden auf dem Spektrometer DFS-12 (reziproke Dispersion 5 Å/mm), und in den Bereichen von 3000-5000 Å und 6000-8000 Å auf dem Spektrometer SDL-1 (reziproke Dispersion 8 und 16 Å/mm entsprechend bei einem Objektivöffnungsverhältnis von 1:3) registriert.

Die Breitenmessungen der engen Linien (bei $\Delta\nu < 1 \text{ cm}^{-1}$) wurden photographisch mit einem Fabry-Perot-Interferometer, das mit dem Spektrographen ISP-67 (mit einer Brennweite $F=1500 \text{ mm}$) gekreuzt wurde, vollzogen.

Um die Anregungsspektren zu gewinnen, wurde eine Anlage zusammengestellt, die zwei Monochromatoren enthielt. Als Anregungsquelle diente in diesem Fall eine Xenium-Lampe DKSS-1000 mit dem Diffraktionsmonochromator VMS-1 (Dispersion 13 Å/mm bei einem Objektivöffnungsverhältnis von 1:5). Die Spektralbreite des abzutastenden Anregungsbündels betrug bei allen Versuchen 0,8 Å. Der benötigte Abschnitt des Fluoreszenzspektrums wurde durch ein Spektrometer DFS-12 abgesondert. Um die Anregungsspektren der engen Fluoreszenzspektralabschnitte zu gewinnen, mußten die schwachen Lichtströme gemessen werden. Deshalb wurde der Standard-Registrierteil im Spektrometer DFS-12 durch eine Photonenschaltung mit dem speziell ausgewählten FEU-79 ersetzt.

Die wichtigsten Ergebnisse und ihre Diskussion

1. Fluoreszenzspektren bei Laseranregung. Um der Bequemlichkeit der weiteren Darlegung willen werden wir alle wichtigen Ergebnisse am Beispiel einer Verbindung: dem 5-Kern-Benzolkohlenwasserstoff-Perylen, und nur in zwei Lösungsmitteln demonstrieren. Danach führen wir die Ergebnisse an, die wir auch mit anderen Objekten erzielt haben.

In Abb. 1 sind Perylen-Fluoreszenzspektren in zwei ihren Eigenschaften nach wesentlich voneinander verschiedenen Lösungsmitteln angeführt: in einem neutralen kristallinen Lösungsmittel - n-Undekan, und in einem polaren glasartigen Lösungsmittel - absolutem Äthanol bei normaler Anregung (Queck-

silber-Quarz-Lampe DR3-1000, $\lambda = 365 \text{ nm}$) bei $4,2^\circ \text{ K}$. Beide Spektren sind sehr ähnlich und bestehen aus vergleichsweise breiten Banden ($\Delta\nu \sim 200 \text{ cm}^{-1}$). Analogen Charakter haben auch die Absorptionsspektren dieser Lösungen. Die Langwellenmaxima der Absorptionsbanden sind in Abb. 1 durch eine gestrichelte Linie angezeigt.

In Abb. 2 sind die Fluoreszenzspektren derselben Muster vertreten, aber bei monochromatischer Anregung im 0-0-Übergangsbereich durch das Licht eines Cadmium-Lasers mit $\lambda = 4415,6 \text{ \AA}$. Man kann unschwer erkennen, daß der Übergang zu monochromatischer Anregung eine scharfe Transformation der Fluoreszenzspektren nach sich zieht: in den Spektren sind jetzt überraschend enge Linien vorhanden, die von der Langwellenseite FK begleitet werden.

Als Ergebnis der Vibrationsanalyse dieser Feinstruktur-spektren wurden die Grundfrequenzen aufgezeigt, mit deren Hilfe alle Linien des Spektrums interpretiert werden können (siehe Tabelle). Alle gefundenen Frequenzen sind Schwingungsfrequenzen des Perylenmoleküls im Elektronengrundzustand [10].

(1828) Das beweist, daß die bei Laseranregung beobachtbaren engen BFL ohne Zweifel zu den Perylen-Beimischmolekülen gehören²⁾.

2. Breite der Linien. Es gibt ein unzweifelhaftes Interesse dafür, die Breite der Linien in Fluoreszenzspektren bei Laseranregung bestimmen zu können. Es hat sich gezeigt, daß einige von ihnen so eng sind, daß ihre Breite im Spektrometer DFS-12 bei einer Auflösung von $0,7-0,9 \text{ cm}^{-1}$ nicht gemessen werden konnte, und deshalb mußte das Fabry-Perot-Interferometer verwendet werden. Interferometrische Messungen zeigten, daß viele Linien eine Breite unter 1 cm^{-1} haben. Außerdem weist ein Teil davon eine komplizierte Struktur auf, deren Herkunft manchmal unklar bleibt und weitere Untersuchungen erforderlich macht. So hat z.B. die Linie $4525,5 \text{ \AA}$

²⁾ Bemerkt sei, daß bei Bestrahlung der Perylenlösung in Äthanol bei $4,2^\circ \text{ K}$ durch Licht aus einem Cadmium-Laser mit einer Leistung von 30 mW ein Intensitätsabfall der Fluoreszenzlinien mit der Zeit beobachtet werden kann [1]. Dieser Vorgang kann mit der Zweiphotonenionisierung der Perylenmoleküle durch einen Triplettzustand verbunden sein [11,12]. Um diesen Vorgang bei der Arbeit mit Perylenlösungen in Äthanol auszuschließen, haben wir die Intensität der Laserabstrahlung mit Hilfe von Filtern um das Hundertfache verringert.

im Perylenspektrum in n-Undekan eine Breite von $0,4 \text{ cm}^{-1}$, und die Linie 4486 \AA erweist sich als Dublett mit einem Abstand zwischen den Komponenten von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 2, b). In Äthanol ist dieselbe Linie etwas breiter (entsprechend 2 und 3 cm^{-1}).

(1829) Alle im Spektrum beobachtbaren BFL entsprechen vibronischen Übergängen in einem beigemischten Molekül. Ihre Breite kann in unserem Fall offenbar schon in beträchtlichem Maße durch die Relaxationszeiten der Anregungsschwingungen der beigemischten Moleküle bestimmt werden. Entsprechende Zeiten, die nach der Breite dieser vibronischen Linien bewertet werden, sind von der Größenordnung von 10^{-11} sek, was mit den Ergebnissen der Arbeiten [13,14] übereinstimmt. Die Breite der O-O-Übergangslinie, die nach der Wellenlänge mit der Anregungslaserlinie zusammenfällt, ist bis zum heutigen Tage nicht gemessen worden. Man kann sich denken, daß die O-O-Linie bedeutend enger als die Elektronen-Schwingungslinien ist.

3. T e m p e r a t u r a b h ä n g i g k e i t d e r S p e k t r e n. Wie schon zu Beginn des Artikels erwähnt, ist das charakteristische Merkmal der BFL ihr Intensitätsabfall mit Temperaturanstieg. Im Zusammenhang damit ist es von Interesse, die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzspektren bei Laseranregung zu untersuchen. In Abb. 3 ist der Abschnitt eines Perylen-Spektrums in Äthanol bei verschiedenen Temperaturen abgebildet. Man kann leicht erkennen, daß eine Temperaturerhöhung zu einer scharfen Schwächung der BFL führt. Bei einer Temperatur von ungefähr 40° K verschwinden die BFL praktisch schon, und im Spektrum verbleiben nur relativ breite FK. Analog verhalten sich die BFL in Perylen-Spektren auch im Falle anderer Lösungsmittel.

4. B e s c h a f f e n h e i t d e r b r e i t e n B a n d e n. Wenden wir uns jetzt der Interpretation der gewonnenen Ergebnisse zu. Sie zeigen besonders, daß kein einziger der zwei in der Einleitung betrachteten Grenzfälle, wie breite Spektralbanden entstehen, in klarer Form verwirklicht wird. Die inhomogene Verbreiterung spielt jedoch die entscheidende Rolle. Im gegebenen Fall stellt sich das Bildungsschema für breite Banden folgendermaßen dar.

(1830) Im O-O-Übergangsbereich (wie auch in jedem beliebigen

vibronischen Übergangsbereich) befindet sich bei jedem beigemischtem Molekül sowohl eine enge intensive BFL als auch eine sie begleitende vergleichsweise breite FK (mit einer Langwellenseite in der Absorption). Unterschiede in lokalen Verhältnissen für verschiedene beigemischte Moleküle führen zu einer Streuung in Lagen, die der BFL und FK entsprechen. Dabei ist die Breite der BFL gering, und die Breite der FK gleich dem Maximalwert der besagten Streuung. Infolgedessen werden die BFL, die zu verschiedenen Zentren gehören, in geringerem Maße überdeckt als die FK. Bei Addition der optischen Banden vieler Zentren wächst deshalb die Summenspitzenintensität der BFL wesentlich langsamer als die Summenspitzenintensität der sich stark überschneidenden FK. Obwohl bei jedem einzelnen Z die BFL-Intensität im Maximum wesentlich die FK-Intensität übersteigen kann, entsteht bei Addition vieler optischer Banden dieser Art eine breite strukturlose Bande.

Bei Fluoreszenzanzregung der Laserlinien streifen wir hauptsächlich nur jene Zentren, bei denen die Wellenlänge der BFL mit der Wellenlänge der Laserstrahlung zusammenfällt. Infolgedessen fluoreszieren gerade diese Z am allerstärksten, und im Spektrum treten die ihnen entsprechenden BFL deutlich hervor.³⁾

Schließlich sei betont, daß die "Phononen-Banden", die in Fluoreszenzspektren mit Feinstruktur beobachtbar sind, von komplizierter Natur sind. Vor allem schließen sie die FK mit ein, die mit den BFL der resonant anregbaren Zentren verbunden sind. Außerdem trägt dazu auch die relativ schwache Strahlung der Zentren anderer Art bei, die durch Laser im Bereich der entsprechenden FK in der Absorption angeregt werden.

5. S p e k t r e n d e r A n r e g u n g. Die oben betrachtete Methode der monochromatischen Anregung gestattet es, Linienspektren in der Emission zu gewinnen. Kein (1831) geringeres Interesse bestände jedoch darin, die analoge Feinstruktur auch in den Absorptionsspektren zu ermitteln, die Information über die vibronischen Niveaus der angeregten Elektronenzustände enthalten. In der vorliegenden Arbeit ist ex-

³⁾ Vom Standpunkt des weiter oben betrachteten Schemas im Falle der Špol'skij-Quasilinienspektren tritt die Situation dann ein, wenn bei ausreichend schwacher Elektronen-Phononen-Wechselwirkung die inhomogene Verbreiterung zu schwach ist.

perimentell die Möglichkeit aufgezeigt worden, wie man die Feinstruktur in diffusen Absorptionsspektren und Fluoreszenz-Anregungsspektren ermitteln kann.

Um ein Anregungsspektrum zu gewinnen, wird bekanntlich die Wellenlänge des Anregerlichtes abgetastet, und die dabei abnehmende Fluoreszenzintensität wird in einem fixierten, gewöhnlich breiten Spektralintervall gemessen. Im Falle ausreichend verdünnter Lösungen und wenn die Quantenausbeute der Fluoreszenz nicht von der Wellenlänge des Anregerlichts abhängt, gibt das Anregungsspektrum das Absorptionsspektrum genau wieder [15]. Unter der Bedingung, daß das oben eingehend erörterte Schema der breiten Absorptions- und Emissions-Elektronen-Schwingungsbanden richtig ist, kann man erwarten, daß, wenn im Fluoreszenzspektrum ein ausreichend enges Spektralintervall abgetrennt wird, dann die in diesem Intervall registrierbare Strahlung überwiegend mit den Zentren eines einzigen Typs verbunden sein wird⁴⁾. Dann wird das entsprechende Anregungszentrum von nur diesen Zentren wiedergegeben, und darin soll die Feinstruktur auftreten. Dies findet tatsächlich statt.

In Abb. 4, Kurve a, ist ein Fluoreszenz-Anregungsspektrum von Perylen in Äthanol bei Lumineszenzaufzeichnung in einem breiten Spektralintervall aufgezeichnet. Dieses Spektrum besteht aus einigen breiten Banden und gibt das Absorptionsspektrum der untersuchten Lösung wieder. Ein völlig anderes Bild erhält man, wenn man bei der Aufzeichnung des Anregungsspektrums die Fluoreszenz in einem engen Spektralintervall (1832) registriert. Die Kurve b in Abb. 4 stellt das Anregungsspektrum für das Fluoreszenzspektralintervall $0,8 \text{ \AA}$ ($\approx 4 \text{ cm}^{-1}$) im Bereich des ersten vibronischen Bandes der Fluoreszenz $0-355 \text{ cm}^{-1}$ dar. (Die Spektralbreite des Anregerbündels war in beiden Fällen identisch und betrug ebenfalls $0,8 \text{ \AA}$.) Wie geplant verfügt das Anregungsspektrum jetzt über einen völlig anderen Charakter: anstelle breiter Banden sind in ihm enge

⁴⁾ Bemerkte sei, daß die Anregungsspektren mit Erfolg zum Beweis verwendet wurden, daß gewisse Typen räumlich getrennter Strahlungszentren im Falle von Quasilinienspektren existieren [10,17].

BFL vorhanden, die von den Kurzwellenseiten der FK begleitet werden. Dieses Anregungsspektrum ist annähernd spiegelsymmetrisch zum Fluoreszenzspektrum mit Feinstruktur, das bei der Laseranregung gewonnen wurde. Die bei der Vibrationsanalyse des Anregungsspektrums gefundenen Frequenzen (siehe Tabelle) fallen mit den Frequenzen der Normalschwingungen des Perylenmoleküls im ersten Elektronen-Anregungszustand zusammen [10]. Temperaturuntersuchungen zeigen, daß mit der Temperaturerhöhung die Intensität der BFL im Anregungsspektrum ganz analog dazu sinkt, wie dies auch im Fluoreszenzspektrum geschieht.

Es muß noch hinzugefügt werden, daß im Anregungsspektrum das Verhältnis der Maximumintensitäten der BFL und FK geringer ist, und selbst die BFL bedeutend breiter sind als im Fluoreszenzspektrum. Diesen Sachverhalt spiegelt jene Tatsache wider, daß die Breite des Anregungsbündels beim Aufzeichnen der Anregungsspektren wesentlich größer war als die Breite der Laserlinie. Deshalb nimmt die inhomogene Verbreiterung im Falle des Anregungsspektrums nicht in einem derartig vollen Umfang ab. Man kann hoffen, daß zur Untersuchung der Anregungsspektren die Verwendung des Lasers mit stetig neuabstimmender Frequenz und ausreichend enger Linie es ermöglicht, in ihnen neue und feinere Einzelheiten zu ermitteln.

6. A n d e r e M o l e k ü l e. Alle oben angeführten Spektren gehören zu einer Verbindung: Perylen. Es taucht die Frage auf: werden die oben geprüften Gesetzmäßigkeiten auch im Falle anderer Moleküle beobachtet?

Auch die folgende Frage ist selbstverständlich. Wie oben erwähnt wurde, ging die Fluoreszenz-Laseranregung von Perylenlösungen in einem rein elektronischen 0-0-Übergangsbereich vorstatten. Welchen Charakter hat das Fluoreszenzspektrum bei Laseranregung in höhere vibronische Niveaus? In diesem Fall muß der Einengungseffekt der Spektralbanden ebenfalls beobachtet werden können, doch er kann vielleicht weniger scharf zum Ausdruck kommen. Tatsächlich sind die vibronischen Niveaus und die ihnen entsprechenden BFL breiter als die rein elektronischen, und die Überlappung der BFL der verschiedenen Zentren im vibronischen Übergangsbereich ist größer. Deshalb wird die Laserstrahlung die BFL mit einer größeren Anzahl von Zentren

streifen als bei Anregung im 0-0-Übergangsbereich, und die inhomogene Verbreiterung wird in geringerem Grade abgebaut sein.

(1834)

(1835)

In den Abb. 5 und 6 sind die Fluoreszenzspektren von zwei Benzolkohlenwasserstoffen: 3,4,8,9-Dibenzopyren und Phenanthren in Äthanol bei gewöhnlicher und Laseranregung (im Bereich ^{einer} Elektronenzustandes aus den ersten Schwingungsniveaus) aufgeführt. Man kann mit Leichtigkeit erkennen, daß bei Laseranregung auch in dem Falle eine Feinstruktur entsteht, (obwohl, wie es die Messungen zeigen, die Linien hier etwas breiter sind als im Falle von Perylen).

Im 0-0-Übergangsbereich werden in beiden Feinstruktur-spektren Liniengruppen - "Multiplette" - beobachtet. Im Dibenzopyren-Spektrum im 0-0-Bereich sind die Dublettenlinien 4521/4529 Å weitaus intensiver, und im Phenanthren-Spektrum die Dublettenlinien 3449/3453 Å. Analoge Dubletten kann man auf dem ganzen Fluoreszenzspektrum verfolgen.⁵⁾ Die Ergebnisse der Vibrationsanalyse dieser Spektren sind in der Tabelle aufgeführt. Die von uns gefundenen Normalschwingungsfrequenzen dieser Moleküle stimmen mit den Ergebnissen der Arbeiten [18,19] gut überein.

In den Abb. 7 und 8 sind die Spektren zweier Verbindungen der Porphyrin-Klasse: Zn-Phtalozyanin und eines wichtigen photosynthetischen Pigments - Chlorophyll "b" - bei zwei Anre-gungsverfahren angeführt. Die Wirkung läßt sich hier ebenfalls ausgezeichnet beobachten⁶⁾.

⁵⁾ Bekanntlich können "Multiplette" oft in Spektren verschiedener beigemischter Kristalle beobachtet werden. In einem glas-artigen Medium sind sie anscheinend zum ersten Mal entdeckt worden. In einer speziellen Arbeit wird die interessante Frage, wie sie entstehen, erörtert werden.

⁶⁾ Die Chlorophyll "b"-Präparate wurden im Institut für Physik der Akademie der Wissenschaften der UdSSR im Labor von G.M. Gurinovič wie auch in der biologischen Bodenforschungsfakul-tät der Moskauer Staatlichen Universität im Labor von F.F. Litvin ausgesondert und gereinigt. Es muß angemerkt werden, daß die Intensitätsverteilung in den Spektren mit Feinstruk-tur der verschiedenen Chlorophyll "b"-Muster merklich unter-schiedlich war. Außerdem haben die Fluoreszenzspektren im

S c h l u ß

Aus all dem Gesagten kann man als Endresultat den Schluß ziehen, daß der Effekt, daß bei monochromatischer Anregung in Lumineszenzspektren Feinstrukturen entstehen, im Falle verschiedener Verbindungen und in den unterschiedlichsten Lösungsmitteln beobachtet werden kann. Die Frage, inwiefern der oben erwähnte Mechanismus, nach dem sich breite Spektralbanden bilden, allgemein ist, macht weitere Untersuchungen nötig. Man kann jedoch schon jetzt behaupten, daß dieser Bildungsmechanismus für die Moleküle verschiedener Klassen gilt.

Die aufgestellten Gesetzmäßigkeiten erschließen neue Möglichkeiten für spektroskopische Untersuchungen komplizierter Moleküle in sowohl kristallinen als auch glasartigen Medien. Darauf kann man besonders beziehen: 1) die Erforschung feiner Einflüsse äußerer Einwirkungen auf das optische Spektrum von Beimischungen (z.B. Einflüsse der Umgebung der Beimischung; Einflüsse äußerer elektrischer und magnetischer Felder und dgl.); 2) die Untersuchung der Vorgänge der Schwingungsrelaxation in beigemischten Zentren nach der Breite der vibronischen Linien, die bei entsprechender Laseranregung durch anscheinend diese Prozesse schon bestimmt wird; 3) die Erforschung charakteristischer Phononenspektren verschiedener Matrizen entsprechend den FK in Spektren der Beimischung mit Feinstruktur: mit Hilfe einer durch einen Laser gut angeregten Beimischung kann man eine große Anzahl von Matrizen untersuchen. Diese kurze Aufzählung ist selbstverständlich nicht ausführlich.

Institut für Spektroskopie
der Akademie der Wissen-
schaften der UdSSR

Redaktionseingang
20. Juni 1973

Laserbestrahlungsvorgang Veränderungen durchmacht. Die Untersuchung dieser chemischen Umwandlungen von Chlorophyll lag nicht in unserem Aufgabenbereich. Man kann sich denken, daß sich die Laseranregungsmethode als nützlich bei ihrem Studium erweist.

Abbildungen

(1828) Abbildung 1. Perylen-Fluoreszenzspektren bei $4,2^{\circ}$ K:
a - in Äthanol, b - in n-Undekan. Anregung $\lambda_{\text{Hg}} = 365$ nm.
Lösungskonzentration $2 \cdot 10^{-5}$ nm.

(1829) Abbildung 2. Fluoreszenzspektren bei $4,2^{\circ}$ K bei Anregung durch Cadmium-Laserlicht ($\lambda = 4415,6 \text{ \AA}$): a - in Äthanol, b - in n-Undekan.

Abbildung 3. Teil des Fluoreszenzspektrums von Perylen in Äthanol bei Anregung durch einen Cadmium-Laser bei vier verschiedenen Temperaturen.

(1830) Tabelle. Frequenzen der Normalschwingungen der beigemischten Moleküle, wie sie aus der Analyse der Fluoreszenzspektren bei Laseranregung gewonnen wurden (in cm^{-1})

Perylen			Phenanthren	3,4,8,9-Dibenzopyren
in n-Undekan	in Äthanol	in Äthanol*	in Äthanol	in Äthanol

*In der dritten Spalte sind Perylen-Schwingungsfrequenzen in einem Elektronen-Anregungszustand angeführt, die aus einem Anregungsspektrum gewonnen wurden.

Bezeichnungen: in. - intensive, sr. - von mittlerer Intensität, sl. - schwache.

(1831) Abbildung 4. Fluoreszenz-Anregungsspektren von Perylen in Äthanol bei $4,2^{\circ}$ K: a - die Fluoreszenz wird in einem breiten Spektralintervall ($\Delta\lambda > 20 \text{ \AA}$) aufgezeichnet; b - die Fluoreszenz wird in einem engen Spektralintervall ($\Delta\lambda = 0,8 \text{ \AA}$, $\lambda = 4472 \text{ \AA}$) aufgezeichnet.

(1832) Abbildung 5. Die Fluoreszenzspektren von 3,4,8,9-Dibenzopyren in Äthanol bei $4,2^{\circ}$ K: a - normale Anregung ($\lambda_{\text{Hg}} = 365$ nm); b - Anregung durch einen Cadmium-Laser ($\lambda = 4415,6 \text{ \AA}$). Konzentration 10^{-5} mol/l.

(1833) Abbildung 6. Fluoreszenzspektren von Phenanthren in Äthanol bei $4,2^{\circ}$ K: a - normale Anregung (DKSS-1000, $\lambda=220$ nm); b - Anregung durch Stickstoff-Laser ($\lambda=3371$ Å). Konzentration $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

(1834) Abbildung 7. Fluoreszenzspektren von Zn-Phtalozyanin in Paraffinöl bei $4,2^{\circ}$ K: a - normale Anregung ($\lambda_{\text{Hg}}=405$ und 435 nm); b - Helium-Neon-Laseranregung ($\lambda=6328$ Å). Konzentration $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Abbildung 8. Fluoreszenzspektren von Chlorophyll "b" in n-Undékan bei $4,2^{\circ}$ K: a - normale Anregung ($\lambda_{\text{Hg}}=436$ nm); b - Helium-Neon-Laseranregung ($\lambda=6328$ Å). Konzentration $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

(1836)

L i t e r a t u r

- [1] Personov, R.I., Al'sic, Je.I., Bykovskaja, L.A.: a) Pis'ma <Briefe an> Žurnal eksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki. Moskva-Leningrad, 15, 1972, 609; b) Optics Communications. Amsterdam, 6, 1972, 169.
- [2] Personov, R.I., Kharlamov, B.M.: Optics Communications. Amsterdam, 7, 1973, 417.
- [3] Maradudin, A.: Defekty i kolebatel'nyj spektr kristallov <Defekte und Schwingungsspektrum von Kristallen>, Verlag "Mir", 1968, 8. Kapitel.
- [4] Rebane, K.K.: Elementarnaja teorija kolebatel'noj struktury spektrov primesnych centrov kristallov <Die elementare Theorie der Spektren-Schwingungsstruktur der beigemischten Zentren von Kristallen>, Verlag "Nauka", 1968, 2. Kapitel.
- [5] Špol'skij, E.V.: Uspechi fizičeskich nauk. Moskva-Leningrad, 77, 1962, 321; 80, 1963, 255.
- [6] Personov, R.I., Osad'ko, I.S., Godjajev, E.D., Al'sic, Je.I.: Fizika tverdogo tela. Moskva, 13, 1971, 2653.
- [7] Al'sic, Je.I., Godjajev, E.D., Personov, R.I.: Fizika tverdogo tela. Moskva, 14, 1972, 1605.
- [8] Richards, J.L., Rice, S.A.: Journal of chemical physics. Lancaster, Pa., 54, 1971, 2014.
- [9] Osad'ko, I.S., Personov, R.I., Špol'skij, E.V.: a) Izvestija Akademii Nauk SSSR, Serija fizičeskaja. Moskva, 37, 1973, 540; b) Journal of Luminescence. Amsterdam, 6, 1973.
- [10] Val'dman, M.M., Personov, R.I.: Optika i spektroskopija. Moskva, 19, 1965, 531.
- [11] Stevens, B., Walker, M.S.: Chemical communications. London, 1, 1965, 8.
- [12] Brocklehurst, B., Gibbons, W.A., Lang, F.F., Porter, G. Savadatti, N.I.: Transactions of the Faraday Society. Amsterdam, 62, 1966, 1793.
- [13] Personov, R.I., Solodunov, V.V.: Optika i spektroskopija. Moskva, 24, 1968, 142.
- [14] Rebane, K.K., Tamm, T.B.: Tezisy dokladov XI Jevropejskogo kongressa po molekularnoj spektroskopii, Tallin, 23 maja - 1 ijunja <Auszüge der Verhandlungen des 11. Europäischen Kongresses für Molekularspektroskopie in Tallin vom 28. Mai - 1. Juni>. Izvestija Akademii Nauk Estonskoj SSR. Tallin, Nr 172.
- [15] Parker, C.A.: Photoluminescence of Solutions, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York, 1968, chapter 1 (Übersetzung: Parker, S.: Fotoljuminescencija rastvorov <Photolumineszenz von Lösungen>, Verlag "Mir", 1972, 1. Kapitel).
- [16] Sviščev, G.M.: Optika i spektroskopija. Moskva, 18, 1965, 614.

- [17] Rebane, K.K., Saari, P., Tamm, T.B.: Izvestija Akademii Nauk Estonskoj SSR, Serija fizika-matematika. Tallin, 19, 1970, 251.
- [18] Špol'skij, E.V., Klimova, L.A.: Fizičeskije problemy spektroskopii (Materialy XIII soveščanija, Leningrad, 4-12 ijulja 1960 g.) <Physikalische Probleme der Spektroskopie (Materialien der 13. Versammlung in Leningrad vom 4.-12. Juli 1960)>, Izd-vo AN SSSR, 1962, Band I, S. 209.
- [19] Pestel, L., Rabaud, M.: Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique. Paris, 59, 1972, 167.

Anmerkungen des Übersetzers:

1. Die Zahlen in Klammern auf dem linken Rand bezeichnen die Seiten des russischen Originals.
2. Abbildungen im Original wurden nicht in die Übersetzung übernommen. Die Texte der Abbildungen sind nach dem Übersetzungstext und vor der "Literatur" eingeschoben.
3. Bei Ausdrücken in eckiger Klammer <> handelt es sich um eine Übersetzungsvariante.

Stuttgart, den 12. August 1974

i.A.

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)

Dipl.-Übersetzer

**ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ
И ПРИРОДА ШИРОКИХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОЛОС
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ¹⁾**

Р. П. Персонов, Е. П. Альшиц, Л. А. Быковская,
Б. М. Харламов

С целью выяснения причин происхождения большой ширины (~200 см⁻¹) спектральных полос в спектрах люминесценции и поглощения органических молекул в твердых растворах при 4,2° К осуществлены опыты с возбуждением флуоресценции монохроматическим лазерным излучением. Обнаружено, что при лазерном возбуждении в соответствующей области спектра поглощения и спектре флуоресценции вместо размытых полос появляется большое число узких линий. При этом ширина ряда линий оказывается существенно меньше 1 см⁻¹, а некоторые из них имеют внутреннюю структуру. Указанный эффект имеет место как в кристаллических, так и в стеклообразных растворителях и наблюдается в настоящей работе на пяти различных органических веществах. Исследованы спектры возбуждения флуоресценции. Экспериментально показано, что при регистрации свечения в достаточно узком спектральном интервале по спектру возбуждения можно выявить тонкую структуру размытых спектров поглощения. Обсуждается схема формирования широких спектральных полос. Отмечаются некоторые новые возможности спектроскопических исследований сложных органических молекул в твердых растворах, связанные с установленными закономерностями.

Введение

1. Настоящая работа посвящена экспериментальным исследованиям природы размытых спектров поглощения и люминесценции многоатомных органических молекул в твердых растворах при низких температурах. Первые результаты этой работы были недавно опубликованы в кратких сообщениях [1,2]. К настоящему времени эти исследования существенно расширены и детализированы. Соответствующие новые результаты будут рассмотрены ниже. Однако, чтобы были ясны как постановка задачи, так и интерпретация полученных результатов, в начале статьи мы кратко напомним некоторые известные общие положения теории.

2. С точки зрения современных представлений [3,4] в спектре примесного центра кристалла в общем случае каждому электронно-колебательному переходу может соответствовать спектральная полоса, состоящая как из узкой бесфононной линии (БФН), являющейся оптическим аналогом резонансной мессбауэровской γ -линии, так и широкого фононного крыла (ФК), отвечающего переходам с рождением и уничтожением фононов матрицы. Отношению интегральной интенсивности БФН к суммарной интенсивности всей полосы (БФН+ФК) определяется фактором Дебая-Вальера:

$$\frac{I_{\text{БФН}}}{I_{\text{БФН}} + I_{\text{ФК}}} = \exp \left\{ - \int_0^{\infty} f(\omega) \left[1 + \frac{2}{e^{h\omega/kT} - 1} \right] d\omega \right\}, \quad (1)$$

¹⁾ Статья отражает содержание доклада, прочитанного на XI Европейском конгрессе по молекулярной спектроскопии (г. Таллин, 28 мая - 1 июня 1973 г.).

na etc.) in
ch a wave
ed, irrese
e intensity
is problem
st not only

425
47 22 425/7

3407

где $f(\omega) = \xi^2(\omega)\rho(\omega)$ — взвешенная плотность фононных состояний примесного кристалла; $\rho(\omega)$ — плотность состояний в фононной зоне; $\xi^2(\omega)$ — функция электрон-фононной связи (квадрат смещения положения равновесия кристаллического осциллятора с частотой ω при фотопереходе в примеси).

Из (1) видно, что, чем меньше электрон-фононная связь, тем интенсивнее БФЛ. При фиксированной силе связи повышение температуры приводит к ослаблению БФЛ и «перекачке» ее интенсивности в ФК.

Оптические полосы, состоящие из узких БФЛ и сопровождающих их широких ФК, наблюдались в спектрах целого ряда примесных неорганических и органических кристаллов и, в частности, в квазилинейчатых спектрах органических молекул в *n*-парафиновых матрицах Шюльского [5]. Структура оптических полос в квазилинейчатых спектрах примесей в *n*-парафинах, форма БФЛ и ФК в этих спектрах и их температурная зависимость обсуждались в целом ряде работ (см., например, [6-9]) и здесь рассматриваться не будут. Основная проблема, которую мы рассмотрим в настоящей работе, связана с природой размытых электронно-колебательных спектров сложных органических молекул в твердых растворах в отсутствие эффекта Шюльского.

3. Хорошо известно, что в большинстве растворителей (и, в частности, в стеклообразной среде) спектры люминесценции и поглощения органических молекул остаются размытыми вплоть до гелиевых температур. Возникает принципиальный вопрос: с чем связана большая ширина полос в этих случаях?

С точки зрения рассмотренных выше представлений о спектрах примесных центров возможны два предельных случая происхождения широких полос в электронных спектрах твердых растворов при низких температурах. 1) Электрон-фононное взаимодействие слабо и отдельные примесные молекулы обладают спектрами, состоящими из узких БФЛ. Однако отдельные примесные молекулы находятся в несколько различающихся локальных условиях и в положении соответствующих БФЛ имеется статистический разброс. В этом случае каждая наблюдаемая в спектре широкая полоса представляет собой огибающую семейства БФЛ и уширение полос неоднородно. 2) Реализуется сильное электрон-фононное взаимодействие, и поэтому интенсивность БФЛ ничтожно мала. Наблюдаемые широкие полосы в этом случае представляют собой ФК, и уширение здесь, в основном, однородно.

Для выяснения вопроса о том, какой из упомянутых случаев реализуется в действительности, мы осуществили на ряде объектов опыты с лазерным возбудителем флуоресценции узкой линией газового лазера. Можно было ожидать, что в случае неоднородного уширения при переходе к монохроматическому возбуждению люминесценции в области 0-0-перехода возбуждаться будут только те центры, у которых длина волны БФЛ совпадает с длиной волны возбуждающего света. Тогда в спектре излучения проявятся узкие линии, принадлежащие только этим центрам. Если же уширение полос однородно, то переход от обычного возбуждения к лазерному не должен приводить к существенному изменению характера спектра люминесценции.

Проведенные нами на ряде объектов опыты показали, что при определенных условиях возбуждения спектр с тонкой структурой может быть получен практически в любом растворителе (как кристаллическом, так и стеклообразном).

К методике эксперимента

Для получения спектров при $4,2^\circ\text{K}$ и исследования температурных изменений спектра люминофора с раствором помещалась в металлический оптический гелиевый криостат, снабженный системой автоматической регулировки и стабилизации температуры [6, 7].

Для возбуждения люминесценции наряду с обычно применяемыми ртутно-кварцевыми лампами сверхвысокого давления ДРШ-1000 и ДРШ-250 использовались газовые лазеры: а) кадмиевый лазер с $\lambda = 4415,6 \text{ \AA}$, шириной линии $\Delta\nu \approx 0,05 \text{ см}^{-1}$ и мощностью $\approx 30 \text{ мвт}$; б) гелий-неоновый лазер с $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, $\Delta\nu \approx 0,03 \text{ см}^{-1}$ и мощностью около 30 мвт ; в) азотный лазер с $\lambda = 3371 \text{ \AA}$, с частотой следования импульсов 100 гц и средней мощностью 2 мвт .

Спектры люминесценции в области $4000\text{--}6000 \text{ \AA}$ регистрировались на спектрометре ДФС-12 (обратная дисперсия 5 \AA/мм), а в областях $3000\text{--}5000 \text{ \AA}$ и $6000\text{--}8000 \text{ \AA}$ на спектрометре СДЛ-1 (обратная дисперсия $8 \text{ и } 16 \text{ \AA/мм}$ соответственно при относительном отверстии $1:3$).

Измерения ширины узких линий (при $\Delta\nu < 1 \text{ см}^{-1}$) производились фотографически с помощью интерферометра Фабри — Перо, скрепленного со спектрографом ИСП-67 (с камерой $F = 1500 \text{ мм}$).

Для получения спектров возбуждения была собрана установка, содержащая два монохроматора. Источником возбуждения в этом случае служила ксеноновая лампа ДКСШ-1000 с дифракционным монохроматором ВМС-1 (дисперсия 13 \AA/мм при относительном отверстии $1:5$). Спектральная ширина сканируемого возбуждающего пучка во всех опытах была равна $0,8 \text{ \AA}$. Нужный участок спектра флуоресценции выделялся спектрометром ДФС-12. Для получения спектров возбуждения узких спектральных участков флуоресценции необходимо было измерять слабые световые потоки. Поэтому стандартная регистрирующая часть в спектрометре ДФС-12 была заменена схемой счета фотонов со специально отобраным ФЭУ-79.

Основные результаты и их обсуждение

1. Спектры флуоресценции при лазерном возбуждении. Для удобства дальнейшего изложения все основные результаты мы будем демонстрировать на примере одного соединения — пятиядерного ароматического углеводорода — перилена и только в двух растворителях. Затем мы приведем результаты, полученные и с рядом других объектов.

На рис. 1 приведены спектры флуоресценции перилена в двух существенно различающихся по своим свойствам растворителях: в нейтральном кристаллическом растворителе — *n*-ундекане и в полярном стеклообразном — абсолютном этаноле при обычном возбуждении (ртутно-кварцевая лампа ДРШ-1000, $\lambda = 365 \text{ нм}$) при $4,2^\circ\text{K}$. Оба спектра очень сходны и состоят из сравнительно широких полос ($\Delta\nu \sim 200 \text{ см}^{-1}$). Аналогичный характер носят и спектры поглощения этих растворов. Длиноволновые максимумы полос поглощения на рис. 1 указаны пунктиром.

На рис. 2 представлены спектры флуоресценции тех же образцов, но при монохроматическом возбуждении в области $0 \rightarrow 0$ -перехода светом кадмиевого лазера с $\lambda = 4415,6 \text{ \AA}$. Нетрудно видеть, что переход к монохроматическому возбуждению приводит к резкой трансформации спектров флуоресценции: в спектрах теперь присутствуют удивительно узкие линии, сопровождающиеся с длинноволновой стороны ФК.

В результате вибрационного анализа этих тонкоструктурных спектров были выявлены основные частоты, с помощью которых могут быть интерпретированы все линии спектра (см. таблицу). Все найденные частоты являются частотами колебаний молекулы перилена в основном электронном

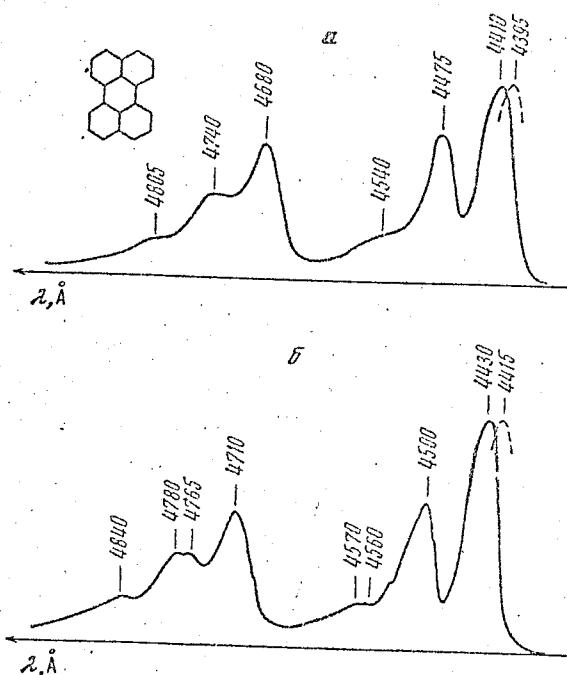


Рис. 1. Спектры флуоресценции перилена при 4,2° К: а — в этаноле, б — в *n*-ундекане. Возбуждение $\lambda_{\text{пк}}=365$ нм. Концентрация растворов $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л

состоянии [16]. Это доказывает, что наблюдаемые при лазерном возбуждении узкие БФЛ, несомненно, принадлежат примесным молекулам перилена²⁾.

2. Ширина линий. Представляло несомненный интерес оценить ширину линий в спектрах флуоресценции при лазерном возбуждении. Оказалось, что некоторые из них настолько узки, что ширина их не могла быть измерена на спектрометре ДФС-12 при разрешении 0,7–0,9 см^{-1} и для этого пришлось использовать интерферометр Фабри — Перо. Интерферометрические измерения показали, что многие из линий имеют ширину меньше 1 см^{-1} . Кроме того, часть из них обнаруживает сложную структуру, происхождение которой пока остается неизвестным и требует дальнейших исследований. Так, например, линия 4525,5 Å в спектре перилена в *n*-ундекане имеет ширину 0,4 см^{-1} , а линия 4486 Å представляет собой дублет с расстоянием между компонентами 0,5 см^{-1} (рис. 2, б). В этаноле эти же линии несколько шире (соответственно 2 и 3 см^{-1}).

Все наблюдаемые в спектре узкие БФЛ отвечают вибранным переходам в примесной молекуле. Их ширина в нашем случае узко может по-видимому, в значительной степени определяться временами релаксации колебательных возбуждений молекул примеси. Соответствующие времена

²⁾ Заметим, что при облучении раствора перилена в этаноле при 4,2° К светом кадмиевого лазера мощностью 30 мвт наблюдается падение интенсивности линии флуоресценции со временем [1]. Этот процесс может быть связан с двухфотонной ионизацией молекулы перилена через триплетное состояние [11, 12]. Чтобы исключить этот процесс при работе с растворами перилена в этаноле, мы уменьшили интенсивность лазерного излучения в 100 раз с помощью фильтров.

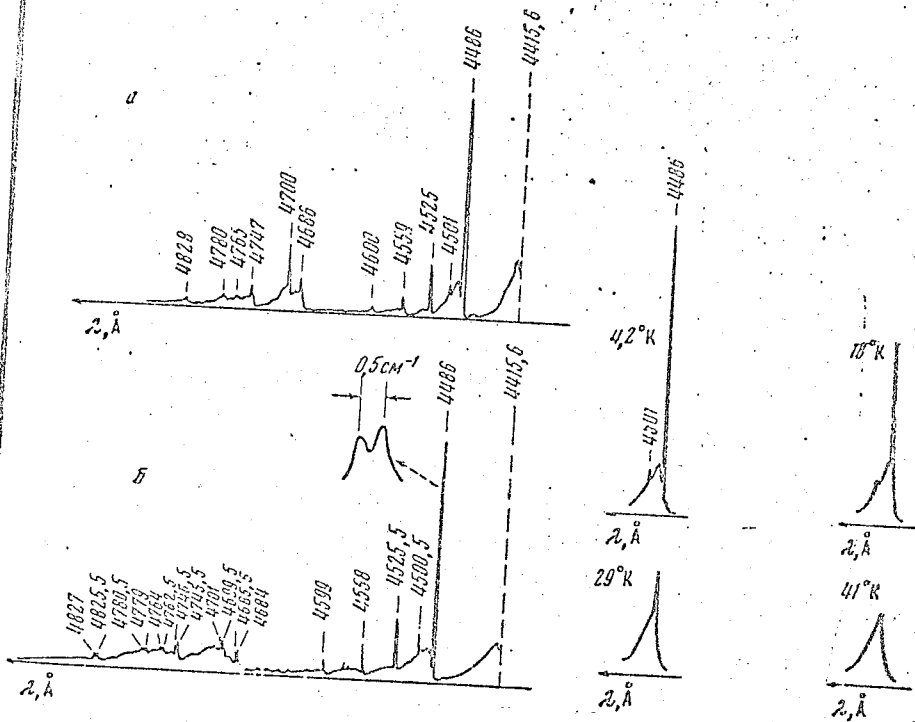


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Спектры флуоресценции перилена при 4,2° К при возбуждении светом кадмиевого лазера ($\lambda=4415,6 \text{ \AA}$): а — в этаноле, б — в *n*-ундекане

Рис. 3. Часть спектра флуоресценции перилена в этаноле при возбуждении кадмиевым лазером при четырех различных температурах

ном возбужде-
лекулам перк-

герес оценить
возбуждени
а их не могла
0,7–0,9 см⁻¹,
Перо. Интер-
меют ширину
ажную струк-
т дальнейших
ена в *n*-унде-
бой дублет с
этанол эти же
ным перехо-
уже может,
а релаксаци
ние времена,

4,2° К светом
ности линии
двухфотонной
бы исключить
шнели интер-

оцененные по ширине этих вибронных линий, оказываются порядка 10^{-11} сек, что согласуется с результатами работ [13, 14]. Ширина линии 0–0-перехода, совпадающей по длине волны с возбуждающей лазерной линией, пока не была измерена. Можно думать, что линия 0–0 значительно уже электроин-колебательных линий.

3. Температурная зависимость спектров. Как уже отмечалось в начале статьи, характерным признаком ВФЛ является падение ее интенсивности с повышением температуры. В связи с этим представляется интерес исследовать температурную зависимость спектров флуоресценции при лазерном возбуждении. На рис. 3 приведен участок спектра перилена в этаноле при различных температурах. Легко видеть, что повышение температуры приводит к резкому ослаблению ВФЛ. При температуре около 40° К ВФЛ уже практически исчезает и в спектре остаются лишь относительно широкие ФК. Аналогичным образом ведут себя ВФЛ в спектрах перилена и в случае других растворителей.

4. Природа широких полос. Обратимся теперь к интерпретации полученных результатов. Они показывают, в частности, что ни один из широких спектральных полос не реализуется в чистом виде. Однако неоднородно уширенно играет решающую роль. В данном случае схема формирования широких полос нам представляется следующей,

Частоты нормальных колебаний примесных молекул, полученные из анализа спектров флуоресценции при лазерном возбуждении (в см^{-1})

Перилеп			Фенантреп в этаноле	3,4,8,9-дибенза- пирен в этаноле
в n-увдекане	в этаноле	в этаноле *		
354 ин.	355 ин.	350 ин.	252 сл.	265 ин.
427 сл.	430 сл.	425 сл.	409 ин.	650 сл.
550 ср.	550 ср.	545 ср.	547 сл.	1170 сл.
1298 ср.	1305 ср.	1295 ср.	619 сл.	1245 ин.
1305 ср.	1370 ср.	1390 ср.	714 ср.	1380 ср.
1368 ср.	1580 ср.	1590 ср.	833 ср.	1470 сл.
1375 ср.			877 ср.	1520 ср.
1577 ср.			1043 ср.	
1582 ср.			1205 сл.	
			1354 ин.	
			1448 ин.	
			1605 ин.	

* В третьей колонке приведены частоты колебаний перилепена в возбужденном электронном состоянии, полученные из спектра возбуждения. Обозначения: ин.—интенсивная, ср.—средней интенсивности, сл.—слабая.

В области 0 — 0-перехода (а также в области любого вибронного перехода) у каждой примесной молекулы имеется как узкая интенсивная БФЛ так и сопровождающее ее сравнительно широкое ФК (с длинноволновой стороны от БФЛ в испускании, и с коротковолновой — в поглощении). Различия в локальных условиях для разных примесных молекул приводят к разбросу в положениях соответствующих БФЛ и ФК. При этом ширина БФЛ мала, а ширина ФК сравнима с максимальной величиной указанного разброса. Вследствие этого БФЛ, принадлежащие разным центрам, перекрываются в меньшей степени, чем ФК. Поэтому при сложении оптических полос многих центров суммарная пиковая интенсивность БФЛ растет существенно медленнее, чем суммарная пиковая интенсивность ФК. Хотя у каждого отдельного примесного центра интенсивность БФЛ в максимуме может существенно превышать интенсивность ФК, при сложении многих оптических полос такого рода возникает широкая бесструктурная полоса.

При возбуждении флуоресценции линией лазера мы главным образом затрагиваем лишь те центры, у которых длина волны БФЛ совпадает с длиной волны излучения лазера. Вследствие этого именно эти примесные центры флуоресцируют наиболее интенсивно и в спектре отчетливо обнаруживаются соответствующимим БФЛ²⁾.

Наконец подчеркнем, что «фоненные крылья», наблюдаемые в тонкоструктурных спектрах флуоресценции, имеют сложную природу. Прежде всего они включают в себя ФК, связанные с БФЛ резонансно возбуждаемых центров. Кроме того в них вносит вклад и относительно слабое излучение центров других типов, возбуждаемых лазером в области соответствующих ФК и поглощения.

5. Спектры возбуждения. Рассмотренный выше метод монохроматического возбуждения позволяет получать линейчатые спектры

²⁾ С точки зрения рассмотренной выше схемы в случае квазилинейчатых спектров Шивальского реализуется ситуация, когда при достаточно слабом электрон-фоновом взаимодействии неоднородно уширенно мал.

Рис. 4
Флуор
этанол
респек
широк
вале
ценци
уаком
(Δ

искус
логич
чно о
стойк
кой ст
флуор

Ка
волны
респек
штери
ствии
бужда
ценци

широк
влиян
достат
вале и
Тогда

погло
тура, Δ
на
вала, Δ
спектр
получа

4) З
вольств
щих цен

с молекул
при лазерном

- 265 нм.
- 650 см.
- 1170 см.
- 1245 нм.
- 1380 см.
- 1470 см.
- 1520 см.

на в возбужденном -
ности, сл. - слабая.

ого вибронного пере-
и интенсивная БФЛ.
с (с длинноволновой
ой - в поглощении).
их молекул приводит
к. При этом ширина
вибронной указанной
и центрам, пере-
и сдвиги оптиче-
иной БФЛ растет
и интенсивность сильно
и смешено центра шире
превышать интенсив-
ного рода возникает
ны главным образом
и БФЛ совпадает
и эти примесные
тре отчетливо обна-
блюдаемые в тонко-
о природу. Прежде
аналогично возбужда-
тельно слабее излу-
и области соответ-
тельно метод моно-
ичатно спектры в
и вибронных спек-
ином электрон-фони-

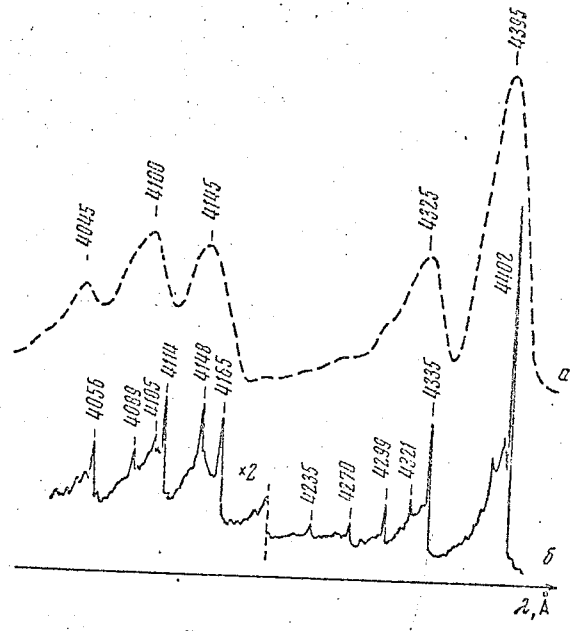


Рис. 4. Спектры возбуждения флуоресценции перилена в этаноле при 4,2° К: а - флуоресценция регистрировалась в широком спектральном интервале ($\Delta\lambda > 20 \text{ \AA}$); б - флуоресценция регистрировалась в узком спектральном интервале ($\Delta\lambda = 0,8 \text{ \AA}$, $\lambda = 4472 \text{ \AA}$)

Рис. 4

искусанию. Однако не меньший интерес представляло бы выявление аналогичной тонкой структуры и в спектрах поглощения, несущих информацию о вибронных уровнях возбужденных электронных состояний. В настоящей работе экспериментально показана возможность выявления тонкой структуры в размытых спектрах поглощения по спектрам возбуждения флуоресценции.

Как известно, для получения спектра возбуждения сканируется длина волны возбуждающего света, а меняющаяся при этом интенсивность флуоресценции измеряется в фиксированном, обычно широком спектральном интервале. При этом в случае достаточно разбавленных растворов и отсутствии зависимости квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждающего света спектр возбуждения точно воспроизводит спектр поглощения [12]. При условии, что рассмотренная выше схема формирования широких электронно-колебательных полос поглощения и искусания правильна, можно ожидать, что если выделить в спектре флуоресценции достаточно узкий спектральный интервал, то регистрируемое в этом интервале излучение будет связано преимущественно с центрами одного типа [4]. Тогда соответствующий спектр возбуждения будет воспроизводить спектр поглощения только этих центров и в нем должна возникнуть тонкая структура. Это действительно имеет место.

На рис. 4, кривая а, приведен спектр возбуждения флуоресценции перилена в этаноле при регистрации свечения в широком спектральном интервале. Этот спектр состоит из нескольких широких полос и воспроизводит спектр поглощения исследуемого раствора. Совершенно иная картина получается, если при записи спектра возбуждения регистрировать флуорес-

4) Заметим, что спектры возбуждения были успешно использованы для доказательства существования нескольких типов пространственно разделенных поглощающих центров в случае квазилинейчатых спектров [10, 11].

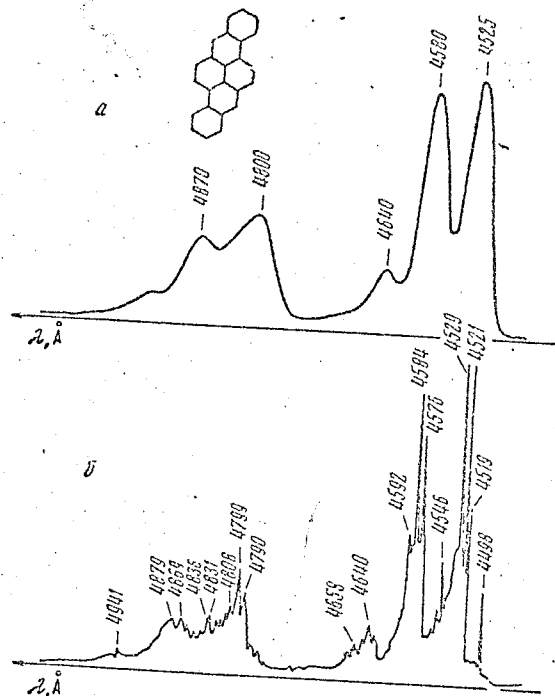
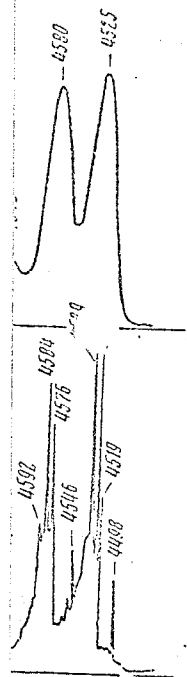


Рис. 5. Спектры флуоресценции 3,4,8,9-тибензапирена в этаноле при 4,2° К: а — обычное возбуждение ($\lambda_{\text{в}}=365 \text{ мкм}$); б — возбуждение кadmиевым лазером ($\lambda=4415,6 \text{ Å}$). Концентрации 10^{-3} мг/л

денцию в узком спектральном интервале. Кривая б на рис. 4 представляет собой спектр возбуждения для спектрального интервала флуоресценции $0,8 \text{ Å}$ ($\approx 4 \text{ см}^{-1}$) в области первой вибронной полосы флуоресценции $0-355 \text{ см}^{-1}$. (Спектральная ширина возбуждающего пучка в обоих случаях была одинакова и составляла тоже $0,8 \text{ Å}$.) Теперь, как и предполагалось, спектр возбуждения носит совершенно иной характер: вместо широких полос в нем присутствуют узкие БФЛ, сопровождающиеся с коротковолновой стороны ФК. Этот спектр возбуждения приблизительно зеркально-симметричен тонкоструктурному спектру флуоресценции, полученному при лазерном возбуждении. Частоты, найденные при вибрационном анализе спектра возбуждения (см. таблицу), совпадают с частотами нормальных колебаний молекулы пирисена в первом возбужденном электронном состоянии [10]. Температурные исследования показывают, что с повышением температуры интенсивность БФЛ в спектре возбуждения падает совершенно аналогично тому, как это имеет место в спектре флуоресценции.

Следует отметить, что в спектре возбуждения отношение интенсивностей максимумов БФЛ и ФК меньше, а сами БФЛ значительно шире, чем в спектре флуоресценции. Это отражает тот факт, что ширина возбуждающего пучка при записе спектров возбуждения была существенно больше, чем ширина лазерной линии. Поэтому неоднородное уширение в случае спектра возбуждения снимается не в такой полной степени. Можно надеяться, что примененно для исследования спектров возбуждения лазера с

и др.



9-дибензилперилеин при возбуждении лазерным излучением $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

ая б на рис. 4 представляет интервала флуоресценции и по флуоресценции люминесценции в обоих случаях. Теперь, как и предполагалось, характер: вместо широкого спектра, наблюдающегося при возбуждении коротковолновым излучением, наблюдается зеркальная флуоресценция, полученному при возбуждении в области коротковолнового излучения. Это свидетельствует о том, что с повышением температуры наблюдается сдвиг максимума в спектре флуоресценции.

отношение ширины спектра флуоресценции к ширине возбуждающего излучения существенно больше, чем в случае возбуждения в области коротковолнового излучения. Можно надеяться, что при возбуждении лазером с

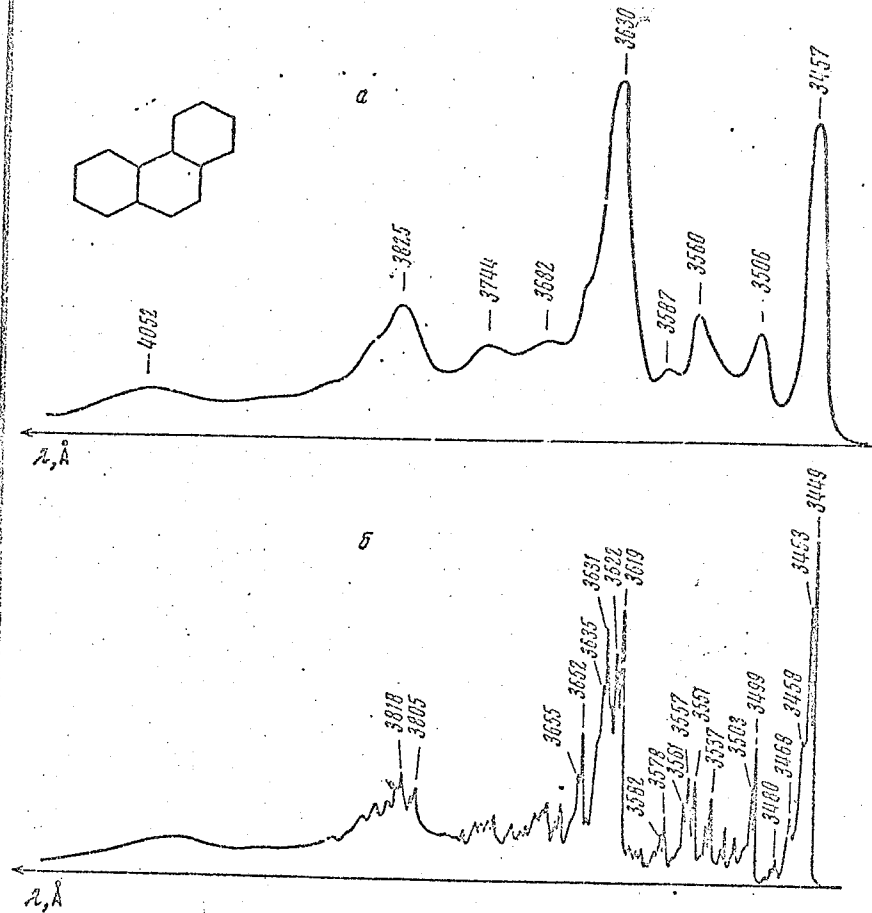


Рис. 6. Спектры флуоресценции перилена в этаноле при 4,2° К: а — обычное возбуждение (ДКСП-1000, $\lambda=220$ нм); б — возбуждение азотным лазером ($\lambda=3371$ А). Концентрация $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

равно перестраиваемой частотой и достаточно узкой линией позволит выявить в них новые более тонкие детали.

6. Другие молекулы. Все приведенные выше спектры принадлежат одному соединению — перилону. Возникает вопрос: наблюдаются ли закономерности в случае других молекул?

Естественным представляется и следующий вопрос. Как отмечалось выше, лазерное возбуждение флуоресценции растворов перилена осуществляется в области чистого электронного 0-0-перехода. Каков будет характер спектра флуоресценции при возбуждении лазером на более высокие электронные уровни? В этом случае эффект сужения спектральных линий должен наблюдаться, но может быть выражен менее резко. Действительно, вибронные уровни и соответствующие им ВФЛ шире чистого электронного 0-0-перехода и перекрываются ВФЛ разных центров и области вибронных переходов. Поэтому лазерное излучение будет затрагивать ВФЛ большего числа центров, чем при возбуждении в области 0-0-перехода, и неоднородное уширение будет усугублено в меньшей степени.

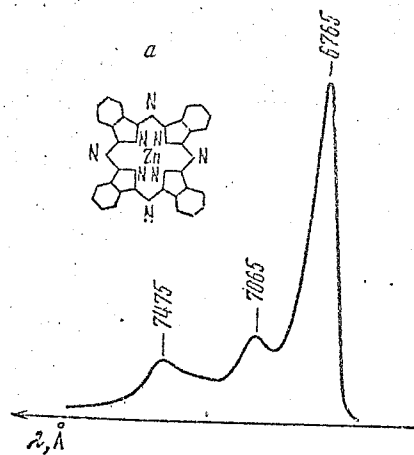


Рис. 7

Рис. 7. Спектры флуоресценции Zn-фталочланина в парафиновом масле при 4,2° К: а — обычно возбуждено ($\lambda_{\text{из}}=405$ и 435 нм); б — возбуждено гелий-неоновым лазером ($\lambda=6328$ Å). Концентрация $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л

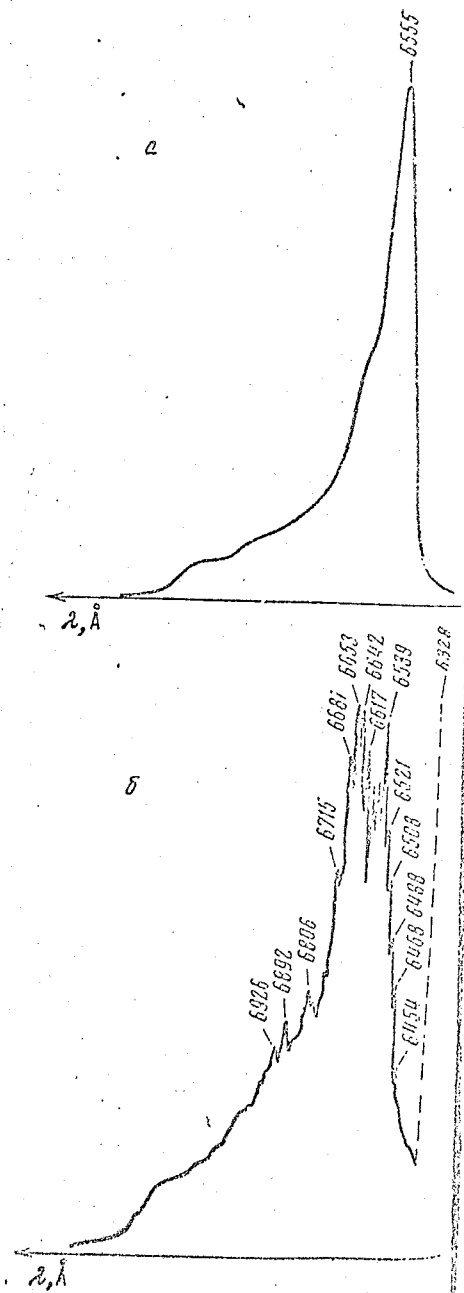


Рис. 8

Рис. 8. Спектры флуоресценции хлорофилла «аb» в n-гексане при 4,2° К: а — обычно возбуждено ($\lambda_{\text{из}}=430$ нм); б — возбуждено гелий-неоновым лазером ($\lambda=6328$ Å). Концентрация $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л

угле
и ла
пей
слу
вож
леп
даю
сти
фен
пре
ана
пор
рабо
1
Zn-ф
«б»
даст

1
волн
хром
сам
расе
волн
вер
у
спек
ских
1) и
прих
трич
бате
вото
по-в
спек
с вол
вать
по ле
Ивет
Акаде
— 5)
месн
Интер
4)
АН Б
те А
ража
сине
ради
прел
не ва
кетел

На рис. 5 и 6 приведены спектры флуоресценции двух ароматических углеводородов: 3,4,8,9-дибензпирена и фенантрена в этаноле при обычном и лазерном возбуждении (в области одного из первых колебательных уровней возбужденного электронного состояния). Легко видеть, что и в этом случае при лазерном возбуждении возникает тонкая структура (хотя, как показывают измерения, линии здесь несколько шире, чем в случае перилена).

В области 0 — 0-перехода в обоих тонкоструктурных спектрах наблюдаются группы линий — «мультиплеты». В спектре dibenzpирена в области 0 — 0 наиболее интенсивны линии дублета 4521/4529 Å, а в спектре фенантрена — линии дублета 3449/3453 Å. Аналогичные дублеты можно проследить по всему спектру флуоресценции⁵⁾. Результаты вибрационного анализа этих спектров приведены в таблице. Найденные нами частоты нормальных колебаний этих молекул хорошо согласуются с результатами работ [18, 19].

На рис. 7 и 8 приведены спектры двух соединений класса порфиринов: Zn-фталоецианина и важного фотосинтетического пигмента — хлорофилла «b» при двух способах возбуждения. Эффект здесь также отчетливо наблюдается⁶⁾.

Заключение

Подводя итог всему сказанному выше, можно заключить, что эффект возникновения тонкой структуры в спектрах люминесценции при монохроматическом возбуждении наблюдается в случае разных соединений и в самых различных растворителях. Вопрос о том, насколько общим является рассмотренный выше механизм формирования широких спектральных полос, требует дальнейших исследований. Однако уже сейчас можно утверждать, что он имеет место для молекул разных классов.

Установленные закономерности открывают новые возможности для спектроскопических исследований сложных молекул как в кристаллических, так и в стеклообразных средах. Сюда, в частности, можно отнести: 1) изучение тонких влияний внешних воздействий на оптический спектр примесей (например, влияния окружения примеси; влияния внешних электрических и магнитных полей и т. п.); 2) исследование процессов колебательной релаксации в примесных центрах по ширине vibrонных линий, которая при подходящем лазерном возбуждении уже определяется, по-видимому, этими процессами; 3) изучение характеристик фоновых спектров различных матриц по ФК в тонкоструктурных спектрах примесей: с помощью одной хорошо возбуждаемой лазером примеси можно исследовать большое количество матриц. Этот краткий перечень, разумеется, не является исчерпывающим.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 июня 1973 г.

⁵⁾ Как известно, «мультиплеты» часто наблюдаются в спектрах различных примесных кристаллов. В стеклообразной среде они обнаружены, по-видимому, впервые. Интересный вопрос об их происхождении будет рассмотрен в специальной работе.

⁶⁾ Препараты хлорофилла «b» были выделены и очищены в Институте физики АН БССР и лаборатории Г. Н. Турниновича, а также на биолого-почвенном факультете МГУ в лаборатории Ф. Ф. Митанна. За предоставление нам этих препаратов выражаем им искреннюю благодарность. Следует отметить, что распределение интенсивности в тонкоструктурных спектрах различных образцов хлорофилла «b» заметно различалось. Кроме того, в процессе лазерного облучения спектры флуоресценции претерпевали изменения. Исследования этих химических превращений хлорофилла не входило в нашу задачу. Можно думать, что метод лазерного возбуждения окажется полезным при их изучении.

Литература

- [1] Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская. а) Письма в ЖЭТФ, 15, 609, 1972; б) Optics Communications, 6, 169, 1972.
- [2] R. I. Personov, B. M. Kharlamov. Optics Communications, 7, 417, 1973.
- [3] А. Марадунди. Дефекты и колебательный спектр кристаллов, «Мир», 1968, гл. 8.
- [4] К. К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. «Наука», 1968, гл. 2.
- [5] Э. В. Шпольский. УФН, 77, 321, 1962; 80, 255, 1963.
- [6] Р. И. Персонов, И. С. Осадько, Э. Д. Годяев, Е. И. Альшиц. ФТТ, 13, 2653, 1971.
- [7] Е. И. Альшиц, Э. Д. Годяев, Р. И. Персонов. ФТТ, 14, 1605, 1972.
- [8] J. L. Richards, S. A. Rice. J. Chem. Phys., 54, 2014, 1971.
- [9] И. С. Осадько, Р. И. Персонов, Э. В. Шпольский. а) Изв. АН СССР, серия физическая, 37, 540, 1973; б) J. of Luminescence, 6, 1973.
- [10] М. М. Вальдман, Р. И. Персонов. Оптика и спектроскопия, 19, 531, 1965.
- [11] B. Stevens, M. S. Walker. Chem. Commun., 1, 8, 1965.
- [12] V. Brocklehurst, W. A. Gibbons, F. F. Lang, G. Porter, N. I. Savadatti. Trans. Faraday Soc., 62, 1793, 1966.
- [13] Р. И. Персонов, В. В. Солодунов. Оптика и спектроскопия, 24, 142, 1968.
- [14] К. К. Ребане, Т. Б. Тамм. Тезисы докладов XI Европейского конгресса по молекулярной спектроскопии, Таллин, 28 мая - 1 июня, АН ЭстССР, № 172.
- [15] C. A. Parker. Photoluminescence of Solutions, Elsevier Publishing Company, Amsterdam - London - New-York, 1968, ch. I. (перевод: С. Паркер. Фотолуминесценция растворов, «Мир», 1972, гл. I).
- [16] Г. М. Свищев. Оптика и спектроскопия, 18, 614, 1965.
- [17] К. К. Ребане, П. Саарн, Т. Б. Тамм. Изв. АН ЭстССР, серия физика - математика, 19, 251, 1970.
- [18] Э. В. Шпольский, Л. А. Климова. Физические проблемы спектроскопии (Материалы XIII совещания, Ленинград 4-12 июля 1960 г.), т. I, стр. 209, Изд. АН СССР, 1962.
- [19] L. Pesteil, M. Rabaud. J. Chim. Phys. et phys.-chim. biol., 59, 167, 1962.

FINE STRUCTURE OF LASER-EXCITED LUMINESCENCE
SPECTRA OF ORGANIC MOLECULES AND THE NATURE
OF THE BROAD SPECTRAL BANDS OF SOLID SOLUTIONS

R. I. Personov, E. I. Alshitz, L. A. Bykovskaya,
B. M. Kharlamov

Experiments on the excitation of fluorescence by monochromatic laser radiation are carried out with the purpose of determining the causes of the large width ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$) of the spectral bands in the luminescence and absorption spectra of organic molecules in solid solutions. It is found that when fluorescence is excited in appropriate regions in the absorption spectrum, a large number of narrow lines appear in the fluorescence spectrum instead of the diffuse bands. The width of a number of lines in this case is found to be much below 1 cm^{-1} and some have an internal structure. The effect occurs in crystalline and also in vitreous solvents. In the present work it was observed in five different organic substances. The fluorescence excitation spectra are investigated. It is demonstrated experimentally that when the emitted light is recorded in a sufficiently narrow spectral range, one can discern a fine structure in the diffuse absorption spectra on basis of the excitation spectrum data. A scheme of formation of broad spectral bands is discussed. Some new opportunities in spectroscopic investigation of complex organic molecules in solid solutions are mentioned which are connected with the laws established here.