

Al'šic, E.I., Personov, R.I., Stogov, V.I.:

ABHÄNGIGKEIT DER FLUORESZENZSPEKTREN ORGANISCHER MOLEKÜLE
IN MISCHKRISTALLEN VON DER WELLENLÄNGE DER LASERANREGUNG

Übersetzung aus:

Izvestija Akademii nauk SSSR. Serija fizičeskaja. Moskva,
39 (1975), Nr 9, S. 1918 - 1921.

Russ.: ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
МОЛЕКУЛ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ
ЛАЗЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

Zavisimost' spektrov fluorescencii organičeskich
molekul v tverdych rastvorach ot dliny volny
lazernogo vozbuždenija.

In den Arbeiten [1 - 4] wurde die Beschaffenheit der breiten Banden in den Fluoreszenz- und Absorptionsspektren organischer Moleküle in Mischkristallen bei niedrigen Temperaturen untersucht. Gegenstände der Untersuchung waren Lösungen, deren Spektren bis zur Heliumstruktur verwaschen bleiben (d.h. Systeme, in denen der Špol'skij-Effekt ausbleibt). Am Beispiel einer Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe, Porphyrine und Farbstoffe (sowohl in kristallinen als auch in glasförmigen Lösungsmitteln) wurde jene Erscheinung festgestellt und interpretiert, daß in Fluoreszenzspektren bei monochromatischer Laseranregung eine Feinstruktur entsteht. Es wurde gezeigt, daß bei ausreichend niedriger Temperatur im Bereich eines jeden Vibronenüberganges im Spektrum der untersuchten Moleküle eine schmale phononenlose Linie vorhanden ist (mit dem sie begleitenden Phononenflügel), obwohl das Bild infolge beträchtlicher inhomogener Verbreiterung "verwäscht"¹⁾. Bei monochromatischer Fluoreszenzanregung werden vor

1) Wie wichtig die Rolle der inhomogenen Verbreiterung ist, wurde auch in Arbeit [5] bei Untersuchung der Spektren von Chlorophyll a bestätigt.

allem jene Zentren betroffen, bei denen die Frequenz der phononlosen Absorptionslinie mit der Laserfrequenz zusammenfällt, und im Emissionsspektrum anstelle einiger breiter Banden viele

schmale Linien auftauchen (die Breite von einigen dieser Linien beträgt im Gesamten einige Zehntel der Bruchteile eines cm^{-1} [3]).

In den erwähnten Versuchen wurde die Fluoreszenz einer jeden Probe durch eine Laserlinie angeregt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren von Mischkristallen von der Wellenlänge der Laseranregung untersucht²⁾.

Als Ergebnis wurden nach Durchführung der Versuche zwei Gesetzmäßigkeiten aufgestellt.

A. Das Spektrum besitzt größte Schärfe bei Anregung im O-O-Übergangsbereich. Bei wesentlicher Steigerung der Frequenz der anregenden Linie

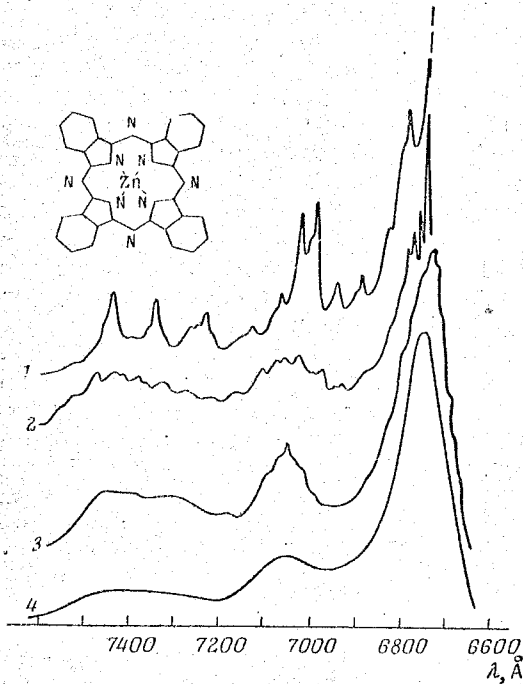


Abb. 1. Fluoreszenzspektren von Zn-Phthalocyanin in n-Butylalkohol bei verschiedenen Anregungsarten: ($T=4,2^\circ\text{K}$): 1 - $\lambda_{\text{Laser}}=6764 \text{ \AA}$; 2 - $\lambda_{\text{Laser}}=6471 \text{ \AA}$; 3 - $\lambda_{\text{Laser}}=5682 \text{ \AA}$; 4 - $\lambda_{\text{Laser}}=5208 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{Laser}}=4416 \text{ \AA}$, $\lambda_{0-0}=4050 \text{ \AA}$.

verwäscht das Spektrum. Als Beispiel zeigt Abb. 1 die Fluoreszenzspektren von Phthalocyanin und n-Butylalkohol bei verschiedenen Anregungsweisen. Man sieht, daß je nach Zunahme der Frequenz der Laseranregung das Spektrum kontinuierlich verwäscht. Wenn die Frequenz der Laserlinie um 4 - 5 Tausend cm^{-1} größer ist als die Frequenz des O-O-Übergangs, dann ist das Spektrum völlig verwaschen und unterscheidet sich nicht von einem solchen bei

2) In diesen Versuchen wurden Linien verschiedener Gaslaser₁ (Kr, Xe, Ar, Cd, Ne, N₂) mit einer Linienbreite von 0,1 cm^{-1} und weniger verwendet.

Anregung mit Breitbandquellen. Diese Gesetzmäßigkeit beobachtet man auch an anderen Objekten und sie ist dadurch bedingt, daß hohe Vibronenniveaus wesentlich breiter sind als rein elektronische, weshalb die Laseranregung hier eine größere Anzahl von Zentren zur Folge hat, und die inhomogene Verbräuterung in geringerem Maße aufgehoben wird. Hieraus kann man folglich den

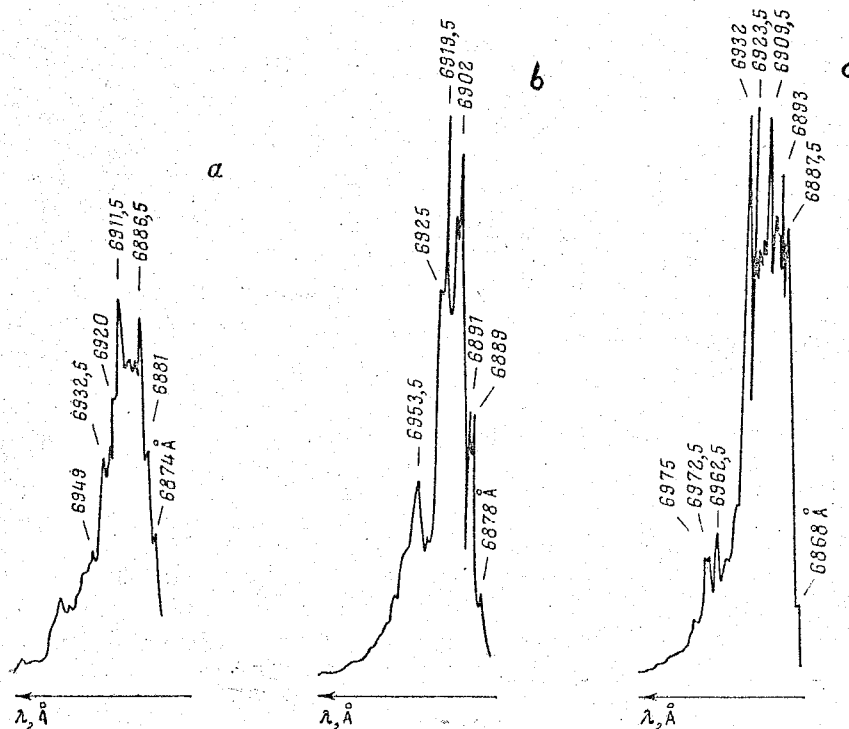


Abb. 2. O-O-Übergangsbereich im Fluoreszenzspektrum von beliebigem Phthalozyanin in Paraffinöl bei Anregung durch drei Laserlinien ($T=4,2^{\circ}\text{K}$): a - $\lambda_{\text{Kr}}=6764 \text{\AA}$ (Schwingungsbereich $200 - 400 \text{ cm}^{-1}$ im angeregten Elektronenzustand), b - $\lambda_{\text{Kr}}=6471 \text{\AA}$ (Schwingungsbereich $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$), c - $\lambda_{\text{He-Ne}}=6328 \text{\AA}$ (Schwingungsbereich $1200 - 1400 \text{ cm}^{-1}$).

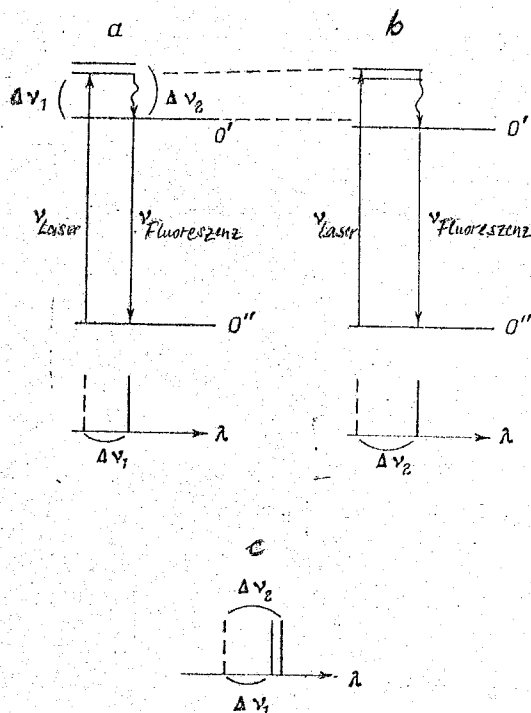
den praktischen Schluß ziehen: zur Erzielung von Spektren mit einer Feinstruktur muß die Laseranregung im O-O-Übergangsbereich durchgeführt werden.

Wichtiger und interessanter war die zweite Gesetzmäßigkeit.

B. Im Verlauf der Experimente wurde festgestellt: wenn bei Laseranregung im O-O-Übergangsbereich im Fluoreszenzspektrum

keine einzelnen Linien vorhanden sind, dann verkompliziert sich das Bild bei Anregung auf nicht zu hohe Vibronenniveaus (wenn das Spektrum noch Linienstruktur behält) beträchtlich. Im O-O-Übergangsbereich ist dann nicht mehr eine, sondern eine Gruppe von nahe beieinanderliegenden Linien vorhanden, die sich im gesamten Spektrum wiederholt.

In Abb. 2 ist ein Ausschnitt aus dem Fluoreszenzspektrum von beliebigem Phthalozyanin im O-O-Übergangsbereich bei Anregung durch drei verschiedene Laserlinien abgebildet. Man sieht, daß in jedem Fall im O-O-Übergangsbereich ungefähr 10 Linien vorhanden sind. Die deutliche Abhängigkeit der Struktur dieser Liniengruppen von der Frequenz der Laseranregung ist an sich selbst auffällig. Wichtig ist auch zu betonen, daß die Struktur dieser Gruppen (d.h. die Anzahl der Komponenten, ihre gemeinsame Lage und relative Intensität) bei einer festen Laserfrequenz nicht vom



Lösungsmittel abhängt. Die gründliche Auswertung der Spektren hat gezeigt, daß die besagten Liniengruppen damit zusammenhängen, daß

Abb. 3. Schematische Darstellung über das Auftreten der charakteristischen Liniengruppen in Fluoreszenzspektren bei Laseranregung im Bereich der Vibronenübergänge.

einige Schwingungsfrequenzen der Verunreinigungsmoleküle im angeregten Zustand vorhanden sind, wobei die Differenz zwischen diesen kleiner ist als die Größe der inhomogenen Verbreiterung. Wir erklären dies an der einfachen schematischen Darstellung in Abb. 3.

Angenommen, bei den zu untersuchenden Molekülen gibt es

im angeregten Elektronenzustand zwei eng beieinanderliegende Schwingungsniveaus mit den Frequenzen $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_2$. Die Laserstrahlung soll nun für einen Teil der gelösten Moleküle der Anregung auf Vibronenniveau mit der Frequenz $\Delta\nu_1$ übereinstimmen. Dann wird im Fluoreszenzspektrum dieser Moleküle im O-O-Übergangsbereich eine Linie vorhanden sein, die sich im Abstand $\Delta\nu_1$ von der Laserlinie befindet (Abb. 3a). Wenn hingegen die Größe der inhomogenen Verbreiterung größer ist als die Differenz $\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1$, dann befinden sich in der Lösung ebenfalls solche Moleküle, bei denen das angeregte Elektronenniveau niedriger liegt als bei den ersteren, nämlich gerade um den Wert $\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1$. Dann werden die Moleküle der zweiten Art durch denselben Laser auf das zweite Vibronenniveau mit der Frequenz $\Delta\nu_2$ angeregt werden. Deshalb befindet sich die Linie des O-O-Übergangs im Spektrum der Moleküle der zweiten Art bereits im Abstand $\Delta\nu_2$ von der Laserlinie (Abb. 3b). Da die Moleküle beider Arten in der Lösung gleichzeitig vorhanden sind, tritt im Fluoreszenzspektrum ein Dublett auf (Abb. 3c). Wenn im angeregten Zustand um die Laserfrequenz bei den gelösten Molekülen nicht zwei, sondern mehr Schwingungsniveaus vorhanden sind, dann wird im Fluoreszenzspektrum im O-O-Übergangsbereich bereits eine ganze Gruppe von Linien vorhanden sein. Die Abstände zwischen der Laserlinie und den einzelnen Komponenten dieser Gruppe liefern die Schwingungsfrequenzen der Moleküle im angeregten Elektronenzustand. Wenn man die Frequenz der Anregungslinie ändert, dann kann man die verschiedenen Bereiche der Vibronenzustände "aussondieren" und analog dazu alle wichtigen Schwingungsfrequenzen des Moleküls im angeregten Zustand herausfinden (die aktiven im jeweiligen Elektronenübergang).

Die hier gezeigte schematische Darstellung erklärt selbstverständlich die deutliche Abhängigkeit der Feinstruktur der Spektren von der Frequenz der Laseranregung, wie auch die Abhängigkeit dieser Struktur vom Lösungsmittel. Die Richtigkeit dieser Interpretation wurde an einer ganzen Reihe von Stoffen bestätigt, für die die Schwingungsfrequenzen im angeregten

Zustand aus unabhängigen Angaben bekannt waren. Diese Frequenzen stimmen mit den nach dem oben beschriebenen Verfahren gefundenen aus den Fluoreszenzspektren überein.

Wenn man auf diese Weise die Feinstruktur eines Fluoreszenzspektrums bei Laseranregung im Bereich verschiedener Elektronenübergänge untersucht, dann kann man die Schwingungsfrequenzen der zu untersuchenden Moleküle nicht nur im Grundzustand, sondern auch im angeregten Elektronenzustand feststellen.

Detaillierter werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in [6, 7] erörtert.

Institut für Spektroskopie
der Ak.d.Wiss. der UdSSR

Literatur

1. Personov R. I., Al'šic E. I., Bykovskaja L. A., Письма в ЖЭТФ, 15, 609 (1972);
Optics Commun., 6, 169 (1972).
Personov, R.I., Al'šic, E.I., Bykovskaja, L.A.: Vozniknovenie tonkoj struktury v spektrach fluorescencii složnych molekul pri lazernom vozbuženii.
- Pis'ma v redakciju. Žurnal Ėksperimental'noj i Teoretičeskoj fiziki. Moskva, 15 (1972), Nr 10, S. 609 - 612.
Engl.: Appearance of fine structure in fluorescence spectra of laser-excited complex molecules.
- JETP letters. Journal of experimental and theoretical physics. New York, 15 (1972), Nr 10, S. 431 - 433.
Personov, R.I., Al'shits, E.I., Bykovskaja, L.A.: The effect of fine structure appearance in laser-excited fluorescence spectra of organic compounds in solid solutions.
- Optics communications. Amsterdam, 6 (1972), Nr 2, S. 169 bis 173.
2. Personov R. I., Kharlamov B. M., Optics Commun., 7, 117 (1973).
Personov, R.I., Kharlamov, B.M.: Extreme narrowing of bands in the fluorescence excitation spectra of organic molecules in solid solutions.
- Optics communications. Amsterdam, 7 (1973), Nr 4, S. 417 bis 419.
3. Personov R. I., Al'šic E. I., Bykovskaja L. A., Kharlamov B. M., Ж. эксперим. и теор. физ., 65, 1825 (1973).
Personov, R.I., Al'šic, E.I., Bykovskaja, L.A., Charlamov, B.M.: Tonkaja struktura spektrov ljuminescencii organičeskich molekul pri lazernom vozbuženii i priroda širokich spektral'nych polos tverdyh rastvorov.
- Žurnal Ėksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki. Moskva, 65 (1973), Nr 5(11), S. 1825 - 1836.

- Engl.: Fine structure of luminescence spectra of laser-excited organic molecules and the nature of the broad spectral bands of solid solutions.
- Soviet physics. JETP. Journal of experimental and theoretical physics. New York, 38 (1974), Nr 5, S. 912 - 917.
4. Bykovskaya, L.A., Personov, R.I., Kharlamov, B.M.: Luminescence of solutions of 9-aminoacridine at 4,2° K sharp narrowing of spectral bands with laser excitations
- Chemical physics letters. Amsterdam, 27 (1974), Nr 1, S. 80 bis 83.
5. Avarmaa P. A., Изв. АН Эст. ССР. Сер. физ.-матем., 23, 93 (1974).
Avarmaa, R.A.: Linejčataja struktura v nizkotemperaturnych spektrach chlorofilla v nealkanovych matricach.
- Eesti NSV Teaduste Akadeemia toimetised/Izvestija Akademii nauk Èstonskoj SSR. Füüsika, matemaatika/fizika, matematikä. Tallinn, 23 (1974), Nr 1, S. 93 - 94.
(Linienförmige Struktur in niedertemperaturigen Chlorophyllspektren in nichtalkanische Matrizen).
6. Альшиц Е. И., Персонов Р. И., Пындык А. М., Стогов В. И., Оптика и спектроскопия, 33, 85 (1975).
Al'sic, E.I., Personov, R.I., Pyndyk, A.M., Stogov, V.I.: Zavisimost' spektrov fluorescencii organičeskich molekul v tverdyh rastvorach ot dliny volny lazernogo vozbuždenija.
- Optika i spektroskopija. Moskva, 39 (1975), Nr 2, S. 274 bis 280.
Engl.: Dependence of the fluorescence spectra of organic molecules in solid solutions on the wavelength of laser excitation.
- Optics and spectroscopy. New York, 39 (1975), Nr 2, S. 156 bis 159.
7. Personov R. I., Al'shits E. I., Chem. Phys. Letts., (в печати).
Personov, R.I., Al'shits, E.I.: A new possibility for determining vibration frequencies of organic molecules in the excited electronic state from fluorescence spectra.
- Chemical Physics Letters. Amsterdam, 33 (1975), Nr 1, S. 85 bis 88.

Stuttgart, den 1. Juni 1976

Übersetzung von

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer