

Lumineszenzspektroskopie*

Urs P. Wild**

Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich

Summary

Three topics in luminescence spectroscopy are discussed:

- (i) Highly resolved spectra have been observed in Shpolskii matrices (microcrystalline n-alkanes). Recently, comparable resolution was achieved in organic glasses using narrow-band excitation.
- (ii) The fluorescence spectrum of [18] annulene, the first alternant hydrocarbon to exhibit S_2 emission of the large gap type, is reported.
- (iii) An apparatus for measuring subnanosecond lifetimes is described; a method, using Fourier transforms, for analysing the data is also presented.

1. Lumineszenzspektroskopie in Shpolskii-Matrizen und Gläsern

Die Phosphoreszenzspektren von N-Äthylcarbazol, die in 4 verschiedenen Lösungsmitteln bei 77 K aufgenommen wurden, sind in Abb. 1 wiedergegeben. Das Lösungsmittel 3-Methylpentan bildet beim Abkühlen ein transparentes Glas. Das entsprechende Phosphoreszenzspektrum (A) zeigt eine relativ gut aufgelöste Vibrationsstruktur einer Bandenbreite von 200 bis 300 cm^{-1} . Diese Auflösung ist für Glasspektren typisch und wird auch bei weiterem Abkühlen nur selten besser. In den Lösungsmitteln n-Hexan (B), n-Heptan (C) und n-Oktan (D), die beim Abkühlen eine mikrokristalline Matrix bilden, ist die Vibrationsstruktur der Phosphoreszenz ganz wesentlich besser aufgelöst. Man

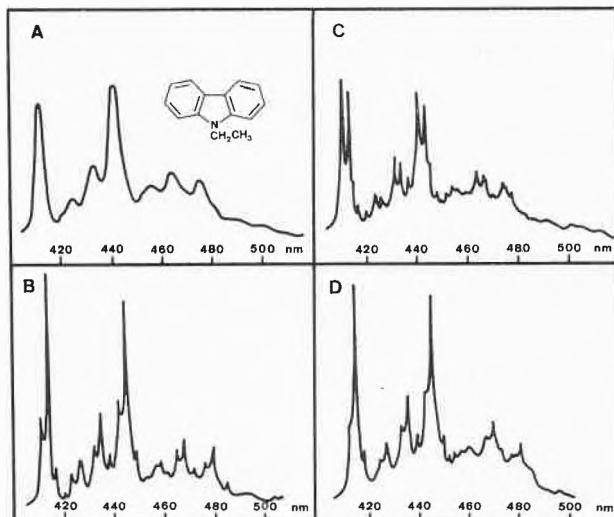


Abb. 1: Phosphoreszenzspektren einer 10^{-4} M Lösung von N-Äthylcarbazol bei 77 K.

(A) in 3-Methylpentan

(C) in n-Heptan

(B) in n-Hexan

(D) in n-Oktan

erhält sehr scharfe Banden, deren Feinstruktur von der Kettenlänge der n-Alkane abhängt. Bei weiterem Abkühlen kann man in ausgewählten n-Alkan-Gastmolekül-Systemen eine weitere drastische Reduktion der Bandenbreite beobachten. So haben wir im Fall von N-Äthylcarbazol in n-Heptan bei 4 K (Abb. 2) eine Bandenbreite von ca. 2–3 cm^{-1} festgestellt [1]. Eine ähnliche Reduktion konnte auch für 1,4-Naphthochinon in n-Pentan nachgewiesen werden [2, 3]. Basierend auf den Arbeiten von Shpolskii ist der Effekt des Auftretens

* Vorgetragen vor der Chemischen Gesellschaft Zürich am 11. Februar 1976

** Prof. Dr. U. P. Wild, Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich, CH-8092 Zürich

von linienförmigen Emissionsspektren in n-Alkanen (Shpolskii-Lösungsmitteln) besonders in der russischen Literatur intensiv weiterverfolgt worden. Shpolskii-Matrizen lassen sich sehr einfach durch direktes Eintauchen der Proberöhrchen in flüssigen Stickstoff herstellen. Die sich bildenden Mikrokristalle geben der Probe ein schneeähnliches undurchsichtiges Aussehen. Die Lumineszenzspektren können im allgemeinen sehr einfach durch Beobachten der Lumineszenz der beleuchteten Probenvorderseite registriert werden.

Eine Analyse des Phosphoreszenzspektrums von N-Äthylcarbazol (Abb. 2) zeigt, dass die Banden in Paare eingeteilt werden können, die ungefähr ein Intensitätsverhältnis von 2 : 1 haben und um ca. 160 cm^{-1} aufgespalten sind. Das Auftreten von solchen Dubletts –

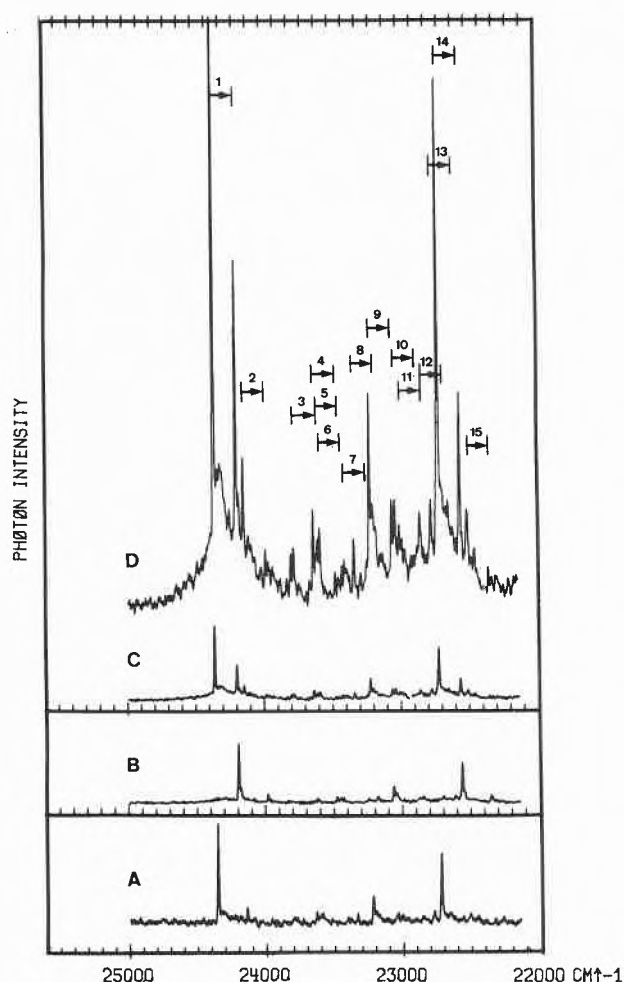


Abb. 2: Phosphoreszenzspektrum einer 10^{-4} M Lösung von N-Äthylcarbazol in n-Heptan bei 4 K.

- (A) Anregung bei 28980 cm^{-1} mit einer spektralen Bandbreite von 30 cm^{-1}
- (B) Anregung bei 28830 cm^{-1} mit einer spektralen Bandbreite von 30 cm^{-1}
- (C) Anregung bei 28900 cm^{-1} mit einer spektralen Bandbreite von 300 cm^{-1}
- (D) Ordinatenkala von (C) $10\times$ gedehnt. Die 15 nummerierten Linienpaare bezeichnen entsprechende Übergänge aus zwei verschiedenen Lagen.

oder im allgemeinen von Multipletts – ist für Shpolskii-Matrizen charakteristisch. Es lässt sich dadurch erklären, dass das lumineszierende Gastmolekül in bezug auf die n-Alkan-Wirtematrix eine Anzahl verschiedener Lagen einnehmen kann. Bei Anregung der Lumineszenz mit relativ grosser spektraler Bandbreite (Abb. 2D) werden sämtliche Lagen angeregt, und das Emissionsspektrum zeigt ein charakteristisches Multiplett. Mit kleiner Bandbreite (Abb. 2A und 2B) können einzelne Lagen selektiv angeregt werden; von jedem Multiplett bleibt eine einzige Bande zurück. Ähnliche Separationsexperimente konnten auch an Coronen mit Laseranregung durchgeführt werden [4].

Ein Vergleich von schnell abgekühlten Shpolskii-Proben mit langsam gewachsenen, dotierten Einkristallen ermöglicht eine Klassifizierung der Lagen [5]. Zusätzlich zu den Banden, die im Einkristall beobachtet werden und die auf echte Substitution von Wirtemolekülen durch Gastmoleküle hinweisen, treten in den Shpolskii-Proben weitere Banden auf (Pseudo-Flüssigkeitslagen), die metastabil sind und durch Tempern der Matrix in echte substitutionelle Lagen übergeführt werden können [6].

Das Züchten von dotierten Einkristallen ist experimentell anspruchsvoll und nur für ausgewählte Gast-Wirtepaare erfolgreich. Lamotte et. al. [7] konnten

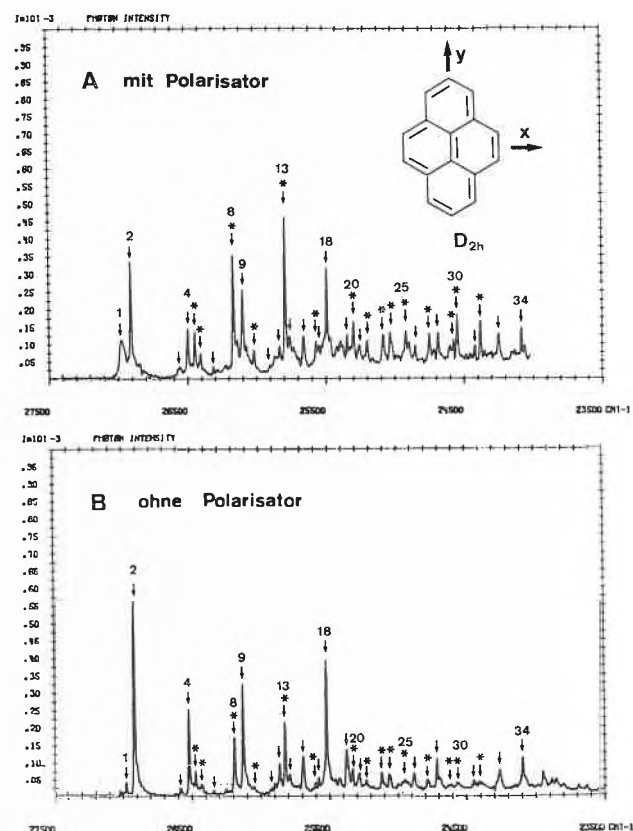


Abb. 3: Fluoreszenzspektrum von Pyren in einer monokristallinen Matrix von n-Heptan bei 8 K. Anregung bei 28675 cm^{-1} mit einer spektralen Bandbreite von 100 cm^{-1} .

durch Absorptionsspektroskopie zeigen, dass Pyren in n-Heptan eingebaut eine einheitliche Orientierung aufweist. Im Rahmen der PPP-Näherungen für alternierende Kohlenwasserstoffe ist in Pyren der symmetriemässig x-erlaubte längstwellige Übergang ($S_1 \leftarrow S_0$) durch die $- \rightleftharpoons -$ Auswahlregel verboten. Y-polarisiert und sehr intensiv ist der benachbarte Übergang $S_2 \leftarrow S_0$. Im polarisierten Fluoreszenzspektrum (Abb. 3A) erscheinen die y-polarisierten Übergänge, die mit einem * markiert sind, mit grösserer Intensität. Eine Analyse der 34 Vibrationslinien ergibt, dass in jedem Fall, wo eine solche Intensitätssteigerung beobachtet wird, eine b_{1g} -Schwingung involviert ist. Diese nicht-totalsymmetrische Schwingung hat die geeignete Symmetrie, um vom zweiten Elektronenübergang Intensität zu borgen.

Die oben erwähnte Methode der selektiven Anregung bietet eine Möglichkeit, ein Skpolskii-Multiplett auf experimentellem Wege zu vereinfachen. Wir haben nun versucht [8], eine ähnliche Vereinfachung auf rein rechnerischem Weg zu erzielen. Die Kurve Abb. 4A zeigt ein Fluoreszenzspektrum von Pyren in n-Heptan, aufgenommen bei 4K, mit breiter Anregung. Dieses Spektrum stellt eine Superposition der Subspektren der einzelnen diskreten Lagen von Pyren in der Shpolskii-Matrix dar. Die relativen Besetzungen dieser Lagen sind besonders an den 0-0-Übergängen (Abb. 4B) gut erkennbar. Man kann nun zeigen, dass ein Multiplett-Spektrum durch Berechnung eines Faltungsintegrals der Multilagenstruktur des 0-0-Übergangs mit dem Emissions-Spektrum einer einzelnen Lage erzeugt werden kann. Wenn man also das Spektrum Abb. 4A mit dem Spektrum Abb. 4B entfaltet, erhält man das Spektrum Abb. 4C, das dem Emissionsspektrum einer einzelnen Lage entspricht.

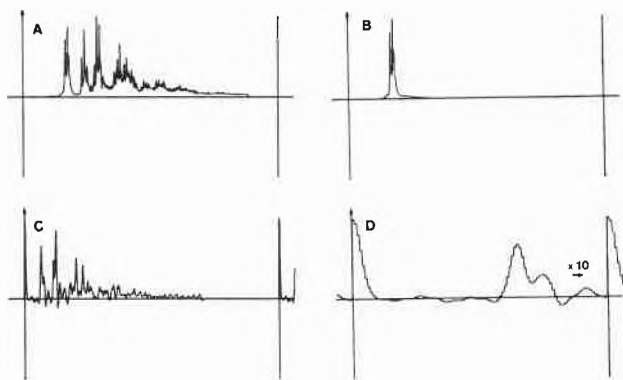


Abb. 4: Fluoreszenzspektrum von Pyren in n-Heptan bei 4K mit breitbandiger Anregung.

- (A) Gesamtes Fluoreszenzspektrum
- (B) 0-0-Elektronenübergang. Die Struktur der Bande resultiert aus einer Superposition der Fluoreszenzspektren der diskreten Lagen, die Pyren in der Shpolskii-Matrix n-Heptan einnehmen kann.
- (C) Entfaltetes Spektrum
- (D) Wie (C), Abszisse $10 \times$ gespreizt.

Besondere Aufmerksamkeit haben in letzter Zeit Arbeiten erlangt, in denen gezeigt werden konnte, dass auch in organischen Gläsern gut strukturierte Emissions-Spektren beobachtet werden können [9,10]. In Gläsern sind die Gast-Moleküle nicht durch eine definierte Anordnung von Wirt-Molekülen umgeben; daraus resultiert eine grosse inhomogene Bandenbreite für Absorptions- und Emissionsbanden. Wenn man jedoch in ein Glas mit schmalbandiger Anregung in die längstwellige Schulter einer Absorptionsbande einstrahlt, regt man nur ganz spezifische Lagen im Glas an. Im Fluoreszenzspektrum wird man nur eine scharfe Lumineszenz aus diesen ausgewählten Lagen beobachten können (Abb. 5A). Etwas komplizierter wird das Verhalten, wenn in höhere Vibrationsbanden angeregt wird. Die grosse inhomogene Linienbreite bewirkt, dass gleichzeitig mehrere Elektronen-Vibrationsübergänge angeregt werden. Die entsprechenden Fluoreszenz-Spektren überlappen und führen zu einem Verlust der Struktur (Abb. 5B).

Phenalenoazulen in Äthanol

T = 10 K

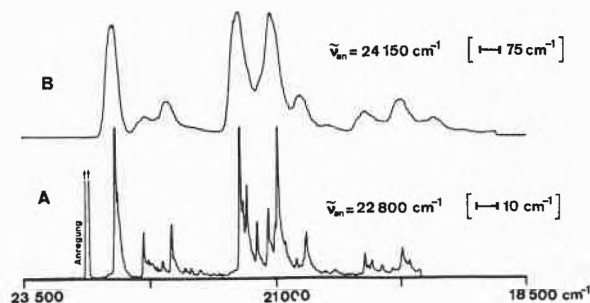


Abb. 5: Fluoreszenzspektrum von Phenalenoazulen in einem organischen Glas (Äthanol) bei 4K.

- (A) Anregungswellenlänge 22800 cm^{-1} mit einer spektralen Bandbreite von 10 cm^{-1} .
- (B) Anregungswellenlänge 24150 cm^{-1} mit einer spektralen Bandbreite von 75 cm^{-1} .

Zum Verständnis des Auftretens dieser quasilinearen Lumineszenz und deren Eigenschaften ist eine Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronenzuständen des Gast-Moleküls und dem Phononenspektrum des Wirtes erforderlich. Betrachtet man das Gast-Molekül und den Wirt als Einheit, können die Übergänge nach der Anzahl Phononen klassifiziert werden, die durch den Übergang erzeugt oder vernichtet werden. Im Rahmen üblicher Approximationen gilt dabei, dass unabhängig von ihrem Anfangszustand alle Null-Phononenübergänge gleiche Energie haben, also zu scharfen linienförmigen Spektren führen. Ein-Phononenübergänge haben ungefähr die Breite der akustischen Phononenbänder und geben zusammen mit den Multi-Phononenübergängen einen diffusen Untergrund. Diese Theorie beschreibt auch die experimentell beobachtete sehr starke Intensitätsabnahme der Null-

Phononenlinien und die damit verbundene Intensitätszunahme in den diffusen Ein- und Mehr-Phononenbanden mit steigender Temperatur.

2. Fluoreszenz aus höher angeregten Singlettzuständen

Die meisten lumineszierenden Systeme verhalten sich gemäss der Kasha-Regel: Organische Moleküle in kondensierter Phase lumineszieren nur aus dem jeweils tiefsten angeregten Elektronenzustand einer Multiplizität. Azulen stellt mit einer Fluoreszenz aus dem zweiten angeregten Elektronenzustand die bekannteste Ausnahme von dieser Regel dar und hat als geeignete Testsubstanz zur Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten photophysikalischer Primärprozesse Bedeutung erlangt. Der grosse Energieunterschied zwischen den Singlettzuständen S_2 und S_1 bewirkt, dass der erlaubte strahlende Prozess $S_2 \rightarrow S_0$ nur unwesentlich durch interne Konversion $S_2 \rightarrow S_1$ konkurrenziert wird. Auch der fünfzyklische nichtalternierende Kohlenwasserstoff Phenalenoazulen besitzt noch ein Azulen-ähnliches Absorptionsspektrum und emittiert ebenfalls aus einem höheren Singlettzustand [11] (Abb. 5). Nach der HMO-Theorie sind zyklische π -Elektronensysteme mit $4n + 2$ Elektronen aromatisch. [18] Annulen stellt nach Benzol das erste π -System dieser Reihe dar, das aus geometrischen Gründen wieder eine planare Struktur haben kann. Das Absorptionsspektrum von [18] Annulen zeigt einen schwachen Übergang bei $12\,500\text{ cm}^{-1}$ ($\log \epsilon = 2,7$ mol $^{-1}$ l cm $^{-1}$) und eine intensive Bande bei $21\,400\text{ cm}^{-1}$ ($\log \epsilon = 5,0$) und somit

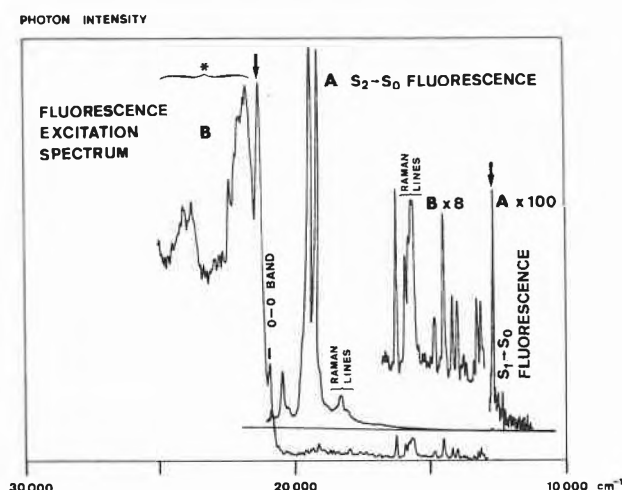


Abb. 6: Monofluoro [18]annulen in 3-Methylpentan bei 4 K.
(A) Fluoreszenzspektrum. Anregung in den S_2 -Zustand bei $21\,250\text{ cm}^{-1}$.
(B) Fluoreszenzanregungsspektrum. Beobachtet wird in der 0-0-Bande der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz bei $12\,750\text{ cm}^{-1}$.
In dem mit einem * bezeichneten Bereich ist das Anregungsspektrum durch die Linienstruktur der Xenon-Lichtquelle beeinflusst.

Die Positionen der Anregungswellenlänge (für A) und der Beobachtungswellenlänge (für B) sind durch Pfeile bezeichnet.

günstige Voraussetzungen für das Auftreten einer Fluoreszenz aus dem S_2 -Zustand. In Experimenten bei einer Temperatur von 4 K konnte tatsächlich eine S_2 -Fluoreszenz in [18] Annulen wie auch eine S_2 - und S_1 -Fluoreszenz im Monofluoro-substituierten [18] Annulen nachgewiesen werden [12] (Abb. 6). Im letzteren Fall kann die S_1 -Fluoreszenz sowohl durch Anregung direkt in die S_1 -Bande wie auch durch Anregung in höhere Elektronenzustände beobachtet werden.

3. Lebenszeitmessungen im Subnanosekundengebiet

Die Lebensdauer des ersten angeregten Singlettzustandes stellt einen wichtigen Parameter zur Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften eines Moleküls dar. Typische Lebenszeiten sind sehr kurz und umspannen den Bereich von mehreren 100 ns bis unter 100 ps. In Abb. 7 ist eine Apparatur schematisch dargestellt, die wir zum Messen solcher ultrakurzen Lebenszeiten entwickelt haben [13].

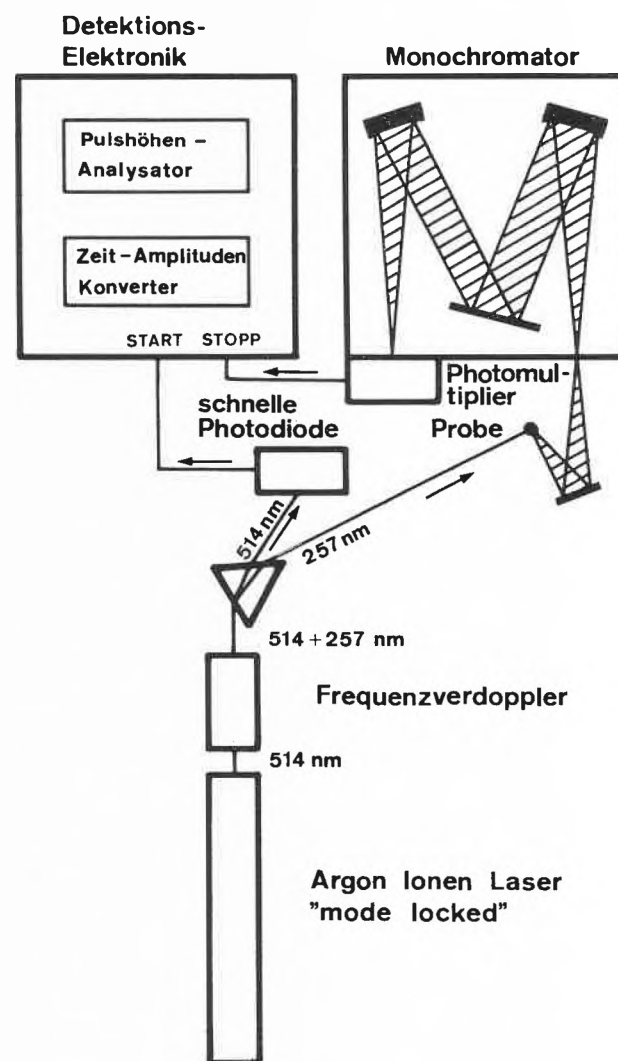


Abb. 7: Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung von Fluoreszenzlebenszeiten im Subnanosekunden-Gebiet.

PLOT NR. 106.2
 SUBSTANZ: CD-CN SECCO CORRIN 1. EXP.
 KONZENTRATION: 102 MG / 100 ML
 LÖSUNGSMITTEL: METHYLENCHLORID
 TEMPERATUR: RAUMTEMPERATUR
 ANREGUNG: 514 NM
 EMISSION: 550 NM

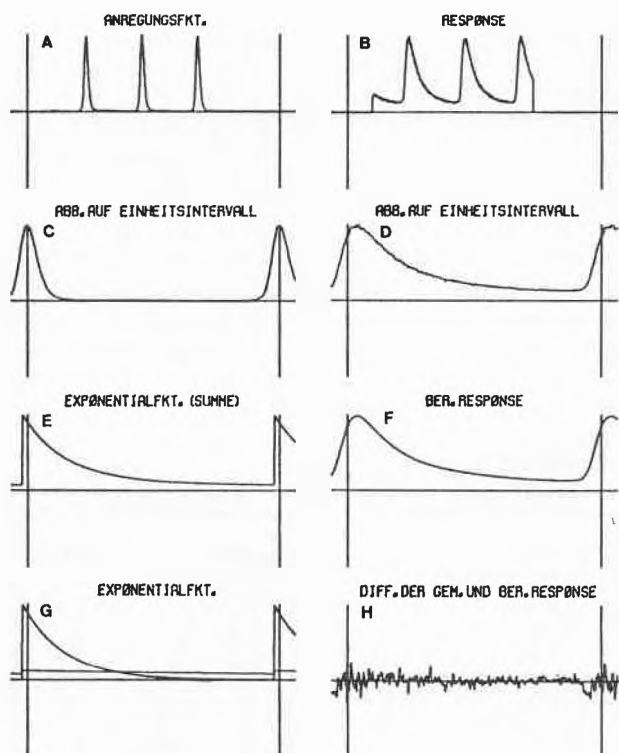


Abb. 8: Auswertung einer Fluoreszenzlebenszeitmessung an Cd-CN-Secco-Corrin.

Als Anregungs-Lichtquelle dient ein Argon-Ionen-Laser, der im «mode locked»-Betrieb arbeitet. Dieser Laser emittiert kurze Lichtpulse (250 ps), die eine Folgefrequenz von 100 MHz haben. Wenn eine Anregung mit UV-Licht erwünscht ist, kann ein zusätzlicher Frequenzverdoppler eingebaut werden. Die Lebenszeitmessung erfolgt nach der Einphoton-Methode, die besonders für schwache Lumineszenzsignale geeignet ist. Im Prinzip wird mit Hilfe eines Zeit-Amplituden-Konverters und eines Pulshöhen-Analysators

ein Histogramm der Zeitverzögerung rekonstruiert, die ein Fluoreszenzphoton gegenüber einem Referenzzeitpunkt des Anregungslichtes hat. Vorbedingung ist dabei, dass das Fluoreszenzsignal schwach ist, das heisst, dass die Wahrscheinlichkeit, dass überhaupt ein gültiger Stopp-Puls generiert wird, kleiner als 0.1 ist. Durch eine doppelte Diskriminierung im Stoppkanal wurde eine sehr gute Zeitauflösung erreicht [13]. In Abb. 8 sind die Resultate einer Lebenszeit-Messung an Cd-CN-Secco-Corrin dargestellt. Die Kurven A und B zeigen den zeitlichen Verlauf des anregenden Lichtes und der gemessenen Fluoreszenz. Diese Messresultate werden im Auswertprogramm auf ein Einheitsintervall 0–1 abgebildet (Abb. 7C und 7D) und durch Division im Fourierbereich entfaltet (Abb. 7F). Die entsprechende Aufspaltung der durch Entfaltung gewonnenen Impulsantwort (Abb. 7E) in zwei Exponentialfunktionen einer Zerfallszeit von 1.4 und 19.9 ns ist in Abb. 7G wiedergegeben. Anwendungen der Lebenszeitmessungen zur Bestimmung der Rotationsrelaxation von Molekülen in Lösung und zum Messen der Geschwindigkeitskonstanten photophysikalischer Primärprozesse in Molekülen, die aus zwei Elektronenzuständen fluoreszieren, sind in Bearbeitung.

Literatur

- 1 Vo-Dinh Tuan, U.T. Kreibich and U.P. Wild: Chem. Phys. Letters 24 (1974) 352.
- 2 Vo-Dinh Tuan, R. Paetzold and U.P. Wild: Z. Phys. Chemie Leipzig 251 (1972) 395.
- 3 Vo-Dinh Tuan and U.P. Wild: in Vorbereitung.
- 4 Vo-Dinh Tuan and U.P. Wild: J. Luminescence 6 (1973) 626.
- 5 C. Pfister: Chem. Physics 2 (1973) 171.
- 6 M. Lamotte, A.M. Merle, J. Jousset-Dubien and F. Dupuy: Chem. Phys. Letters 35 (1975) 410.
- 7 M. Lamotte and J. Jousset-Dubien: J. Chem. Phys. 61 (1974) 1892.
- 8 U.P. Wild and A.R. Holzwarth: in Vorbereitung.
- 9 R.I. Personov and B.M. Kharlamov: Opt. Commun. 7 (1973) 417.
- 10 E.I. Alshits, R.I. Personov, A.M. Pyndyk and V.I. Stogov: Opt. Spectrosc. 39 (1975) 156.
- 11 A.R. Holzwarth, Razi Naqvi and U.P. Wild: in Vorbereitung.
- 12 U.P. Wild, H.J. Griesser, Vo-Dinh Tuan and J.F.M. Oth: Chem. Phys. Letters 1976, im Druck.
- 13 U.P. Wild, H.P. Good and A.R. Holzwarth: in Vorbereitung.