

Kinetische Laser-Blitzspektroskopie organischer Moleküle

ALEXANDER MÜLLER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart
(Z. Naturforsch. **23 a**, 946—948 [1968]; eingegangen am 27. April 1968)

Die reversible Ausbleichung der Absorptionsbanden gelöster organischer Moleküle durch Laserlicht ist in letzter Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen gewesen¹. Der direkte Nachweis gleichzeitig entstehender neuer Banden, die Übergängen zwischen angeregten Energieniveaus entsprechen, ist mit Hilfe der Laser-Blitzspektroskopie bisher nur in einzelnen Fällen gelungen. Es wurden mehrfach Triplet-Übergänge²⁻⁴ und in einem Fall ein höherer Singulett-Übergang beobachtet².

Zur Untersuchung kleiner Absorptionsänderungen mit Lebensdauern im Nanosekunden-Bereich, die durch Anregung von Molekülen mit Laser-Impulsen entstehen, wurde die in Abb. 1 gezeigte Apparatur entwickelt. Der Rubinlaser erzeugt Riesenimpulse mit einer Leistung von $\sim 100 \text{ MW/cm}^2$ und einer Dauer von 20 nsec. Ein gut kollimiertes Meßlichtbündel mit einem Durchmesser von 7 mm wird von einer Xenon-Hochstdrucklampe in Verbindung mit einem Spiegelkollimator erzeugt. Laser- und Meßlichtbündel können entweder parallel oder senkrecht zueinander die Probenküvette durchsetzen. Die beiden Anordnungen las-

sen sich auf einfache Weise austauschen. a) Parallel Anordnung: Das Meßlicht verläuft hier vollkommen innerhalb des Laserbündels. Die beiden Strahlengänge werden mit Hilfe von dichromatischen Lichtteilern vereinigt bzw. getrennt. Diese lassen das Laserlicht nahezu vollkommen durch und reflektieren das Meßlicht in einem Spektralbereich zwischen 400 und 650 nm. In dieser Anordnung kann mit verschiedenen Schichtdicken gemessen werden. (b) Gekreuzte Anordnung: Hier können nur quadratische Küvetten mit 1 cm Schichtdicke verwendet werden. Der nutzbare Spektralbereich wird im wesentlichen durch die Photomultiplier-Charakteristik bestimmt. — Das Meßlicht wird nach Verlassen der Küvette spektral zerlegt und fällt dann auf die Kathode eines Photomultipliers mit hohem zeitlichen Auflösungsvermögen. Die an dessen Anodenwiderstand (50 Ohm) entstehende Gleichspannungs-Komponente wird direkt gemessen; die kurzzeitigen Signale werden breitbandig verstärkt und, zusammen mit einem Vergleichssignal, demselben Eingang eines Breitband-Oszillosgraphen zugeführt. Vergleichs- und Meßsignal werden so nacheinander auf der gleichen Zeitbasis dargestellt.

Die Anstiegszeit der gesamten Meßanordnung wurde zu $\sim 6 \text{ nsec}$ ermittelt. Das zeitliche Auflösungsvermögen wird somit durch die Dauer des Laserimpulses bestimmt. Absorptionsänderungen

$$\Delta OD = -\log_{10}(1 + \Delta U/U) \gtrsim 0,02$$

können ausgewertet werden.

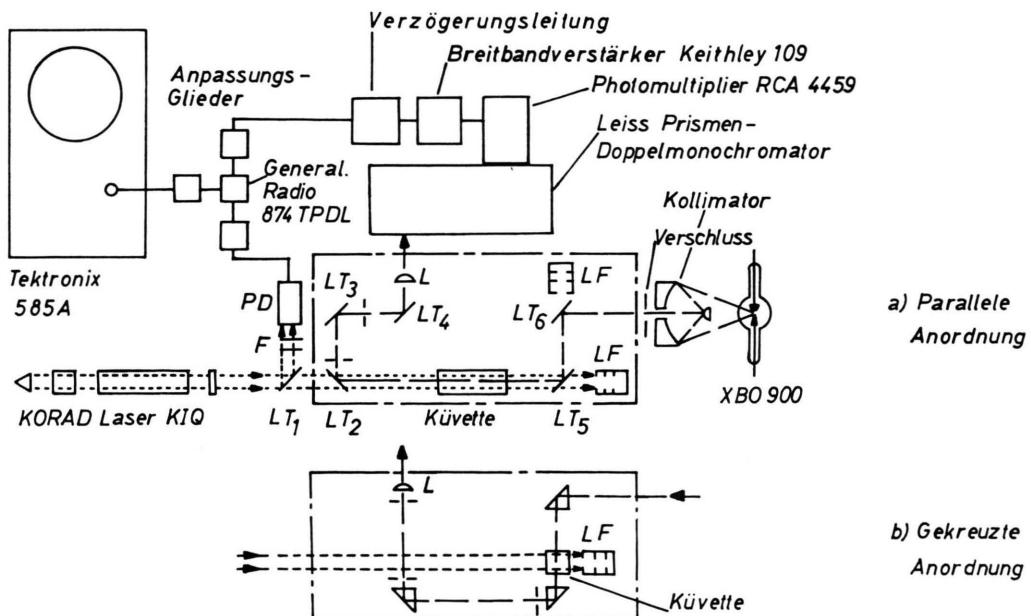


Abb. 1. Experimentelle Anordnung. LT₁=Glasplatte; LT₂...6=dichromatische Lichtteiler; LF=Lichtfallen; L=Linsen; F=Abschwächungsfilter und Streuscheibe; PD=Photodiode (EG&G, Typ SD-100, Vorspannung -150 V).

¹ C. R. GIULIANO u. L. D. HESS, IEEE J. Quant. Electr. **QE-3** (8), 358 [1967]; dort weitere Literatur.

² J. R. NOVAK u. M. W. WINDSOR, J. Chem. Phys. **47**, 3057 [1967].

³ R. M. DANZIGER, K. H. BAR-ELI u. K. WEISS, J. Phys. Chem. **71**, 2633 [1967].

⁴ J. R. LALANNE u. J. J. PIAUD, C. R. Acad. Sci. Paris **264 B**, 939 [1967].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Eine Reihe von Porphyrinen, darunter die Phthalocyanine, hat im Grundzustand starke Absorptionsbänder bei der Wellenlänge des Laserlichtes (694,3 nm). Bei Anregung mit Riesenimpulsen dieser Wellenlänge können im sichtbaren Spektralbereich mit der oben beschriebenen Anordnung, neben der Fluoreszenz, verschiedene Absorptionsänderungen beobachtet werden. In Abb. 2 sind die Ergebnisse von Versuchen mit metallfreiem Phthalocyanin (S ch u c h a r d t), gelöst in 1-Chlor-naphthalin (F l u k a) dargestellt. Die Lösung wurde vor dem Versuch durch ein Millipore-Filter gepreßt und 30 min in der Meßküvette begast. Zur Unterscheidung zwischen Emissionen und Absorptionsänderungen wurde jeder Versuch mit und ohne Meßlicht ausgeführt. In Abb. 2 entsprechen positive Signale einer Emission bzw. Absorptionsabnahme, negative

Signale einer Absorptionszunahme. — Bei Anregung mit Laserlicht verschwindet das gesamte Absorptionspektrum, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren⁵. Im Bereich $\lambda > 630$ nm ist die Beobachtung kurzzeitiger Absorptionsänderungen, die der Fluoreszenz überlagert sind, nicht möglich, da die Fluoreszenzintensität dort sehr stark ansteigt. Das Verschwinden der Absorption des Grundzustandes wird daher hier in einer Nebenbande bei 630 nm gemessen. Man erkennt (Teilbild 1), daß bei der N₂-begasten Probe sich der Fluoreszenz, die auch ohne Meßlicht auftritt, eine schnell abklingende und eine, im gewählten Zeitbereich, praktisch konstante Absorptionsabnahme überlagern. Das Fluoreszenzmaximum liegt bei 700 nm⁶ (Teilbild 4).

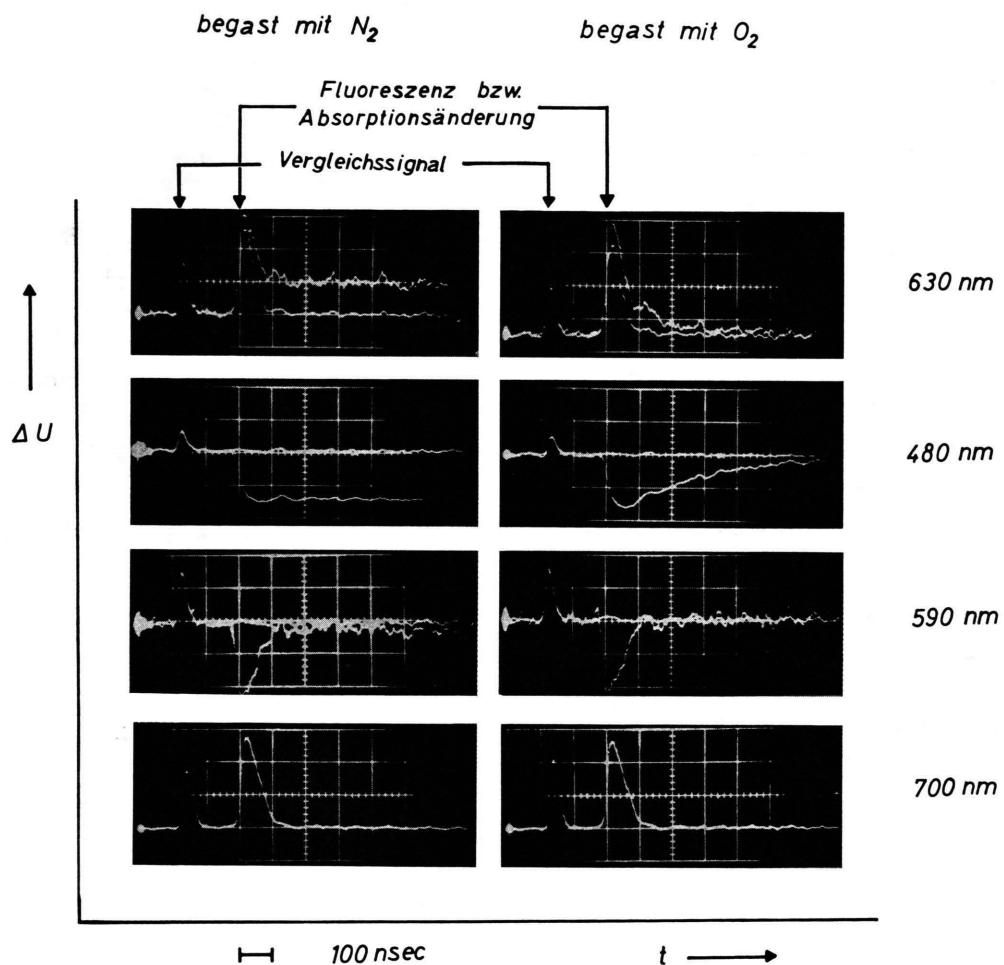


Abb. 2. Metallfreies Phthalocyanin in 1-Chlor-naphthalin. $c = 1,3 \times 10^{-6}$ Mol/l; Temperatur 22 °C; Versuche 480, 590, 630 nm: Anordnung (a) (vgl. Abb. 1), Schichtdicke 10 cm; Versuch 700 nm: Anordnung (b). Spektrale Bandbreite (HW) 30 nm (480, 590, 630), 20 nm (700). Absorptionsänderungen: langsame Komponente $\Delta OD(630) = -0,26$, $\Delta OD(480) = +0,29$; schnelle Komponente $\Delta OD(590) = +0,14$.

⁵ W. F. KOSONOCKY u. S. E. HARRISON, J. Appl. Phys. **37**, 4789 [1966].

⁶ J. M. ASSOUR u. S. E. HARRISON, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 651 [1965].

Neue Absorptionsbanden, die in ihrem zeitlichen Verlauf den beiden Komponenten der Absorptionsänderung bei 630 nm entsprechen, treten maximal bei 480 und 590 nm im vorher absorptionsfreien Spektralbereich auf. Das Spektrum der Komponente mit langer Abklingzeit (Teilbild 2) stimmt mit dem kürzlich von VILLAR und LINDQVIST⁷ mit der konventionellen Blitzmethode ermittelten Triplet-Spektrum überein. Das Zeitverhalten ist stark vom O₂-Gehalt der Lösung abhängig. Bei Ausschluß von O₂ ist die Lebensdauer $\tau_T > 100 \mu\text{sec}$ und sinkt in O₂-gesättigter Lösung auf $\tau_T \approx 350 \text{ nsec}$ ab. Mit Hilfe des bekannten Extinktionskoeffizienten des Grundzustandes⁷ und des Verhältnisses der Absorptionsänderungen bei 480 und 630 nm erhält man für den Extinktionskoeffizienten des Triplettzustandes den Wert $\varepsilon_T \approx 4,5 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ pro mMol}$. Wegen des unbekannten Anteils der neu entstehenden Triplettbande an der Absorptionsänderung bei 630 nm, der hier nicht berücksichtigt wurde, ist dieser Wert wahrscheinlich etwas zu groß.

Die schnelle Komponente (Teilbild 3) tritt nur in einem kleinen Spektralbereich zwischen 580 und 620 nm auf. Wegen der zunehmenden Überlagerung mit der Triplett-Absorption einerseits und der Fluoreszenz bzw. Ausbleichung der Grundabsorption andererseits,

läßt sie sich nur bei 590 nm ungestört beobachten. Ihr zeitlicher Verlauf stimmt mit dem der Fluoreszenz überein; wie diese wird sie durch Sauerstoff nicht beeinflußt. Daraus wird geschlossen, daß beide Übergänge vom gleichen angeregten Zustand des Moleküls ausgehen und durch dessen Lebensdauer charakterisiert sind.

Die spektroskopische Zuordnung ist beim gegenwärtigen Stand der Theorie unsicher. Die Ergebnisse neuerer Arbeiten^{8, 9} geben die experimentell gefundenen Absorptionsspektren der Phthalocyanine besser wieder als frühere Untersuchungen. Danach können mehrere höhere Übergänge zwischen 350 und 700 nm auftreten. Experimentell wurden weitere kurzzeitige Absorptionsänderungen jedoch bisher im Bereich bis 360 nm nicht beobachtet. — Versuche mit Mg-Phthalocyanin führten zu sehr ähnlichen Ergebnissen.

Herrn Professor Dr. Th. FÖRSTER danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit. Herr Dr. M. HAUSER war in einem frühen Stadium am Aufbau der Apparatur beteiligt und Herr Dipl.-Phys. E. PFLÜGER hat mich bei den Versuchen unterstützt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danke ich für die finanzielle Unterstützung.

⁷ J. G. VILLAR u. L. LINDQVIST, C. R. Acad. Sci. Paris **264 B**, 1807 [1967].

⁸ I. CHEN, J. Mol. Spectr. **23**, 131 [1967].

⁹ H. D. FÖRSTERLING u. H. KUHN, Internat. J. Quant. Chem., im Druck.

Excitons in the Energy Loss Spectrum of KBr

P. KEIL

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. **23 a**, 948—949 [1968]; eingegangen am 22. April 1968)

Electron energy loss measurements on polycrystalline KBr-films are reported. Excitonic structure is found to be associated not only with the top valence band but also with deeper bands (K⁺3p-level). The spin-orbit splitting of this state is resolved.

Electron energy loss measurements have been performed on annealed polycrystalline KBr-films of about 600 Å with an energy resolution of about 70 meV and primary electron energies of 51 keV at different temperatures between 7 and 700 °K. The apparatus applied has been described elsewhere¹.

Fig. 1 shows the low energetic part of the spectrum at 80 °K. At room temperature only the peaks a, b, c, and d are observed. When the foil is cooled down the shoulders b₁ and b₂ appear, and the peak c splits into c₁ and c₂. The maxima a and b are known as $\Gamma^{3/2}$ - and $\Gamma^{1/2}$ -excitons². As a result of recent investigations the following losses, especially the L-exciton, however, undergo a new interpretation.

¹ W. A. M. HARTL, Z. Phys. **191**, 487 [1966].

² J. C. PHILLIPS, Phys. Rev. **136**, A 1705 [1964]. — H. RAEOTHER, Springer Tracts in Modern Physics **38**, 85 [1965]. — P. KEIL, Z. Naturforsch. **21 a**, 503 [1966].

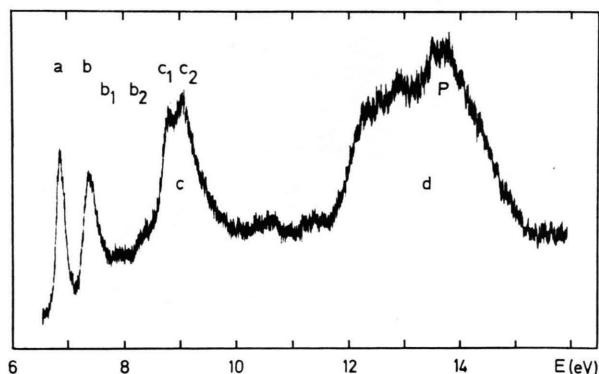


Fig. 1. Energy loss spectrum of KBr at 80 °K showing the $\Gamma^{3/2}$ -, $\Gamma^{1/2}$ -exciton (a, b), the interband thresholds $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+$, $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_6^+$ (b₁, b₂), the $X_7^- \rightarrow X_6^+$, $X_6^- \rightarrow X_6^+$ -excitons (c₁, c₂) and the plasma loss P.

By means of two-photon-absorption³ the interband threshold $\Gamma_{15}^{3/2} \rightarrow \Gamma_1$ (or $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+$)⁴ was detected under the peak b, what is also indicated by the small maximum b₁ in both the energy loss spectrum (Fig. 1) and the optical absorption spectrum⁵, which resemble

³ D. FRÖHLICH and B. STAGINNUS, Phys. Rev. Letters **19**, 496 [1967].

⁴ Y. ONODERA, M. OKAZAKI, and T. INUI, J. Phys. Soc. Japan **21**, 2229 [1966].

⁵ K. TEEGARDEN and G. BALDINI, Phys. Rev. **155**, 896 [1967].