

Das Fluoreszenzspektrum von Anthracen-Kristallen

E. GLOCKNER und H. C. WOLF

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **24 a**, 943—951 [1969]; eingegangen am 22. März 1969)

The fluorescence spectrum of extremely purified and good anthracene crystals has been measured. It is compared with the exciton band structure as calculated by Davydov and Sheka. The origin of the intrinsic fluorescence is at $25\ 097\text{ cm}^{-1}$. This is the lower edge of the exciton band with $k \neq 0$. Therefore this 0.0-transition is forbidden. The allowed 0.0-transition of the lower Davydov component of the exciton band is observed at $25\ 298\text{ cm}^{-1}$ with very low intensity. This is the position of the very short living state $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$ (\mathbf{Q} = photon wave vector) in the exciton band. Further observations concerning the structure and temperature dependent width of emission lines, the nature of exciton-phonon and exciton-vibron coupling and the large band width in absorption are also in good agreement with the calculated band structure.

The polarization ratio of the strongest vibronic transitions is 7.5 ± 1 in good agreement with the oriented gas model. The spectral region near the forbidden 0.0-transition is completely *b*-polarized.

Effects of defects in the spectrum (series of lines due to impurities and X-traps, continuous background) were widely eliminated. They are discussed here only as far as necessary for a better understanding of the unperturbed crystal spectrum.

In an appendix a list of 154 fluorescence lines is given.

Das Fluoreszenz-Spektrum von Anthracen-Kristallen wurde schon häufig untersucht^{1—4}. Im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum^{5, 6} sind zwei Fragen noch immer unbeantwortet: gibt es eine Lücke zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum, und warum sind die Absorptionsbanden breit (150 bis 300 cm^{-1}), die Fluoreszenzlinien dagegen scharf (etwa 10 cm^{-1})? In der vorliegenden Arbeit wird über neue Experimente berichtet, die besonders diese beiden Fragen beantworten sollen. Gegenüber früheren Arbeiten sind die Kristalle wesentlich reiner und besser kristallisiert. Die Spektren enthalten deshalb weniger Störstellen-Emission.

1. Experimentelles

Die Fluoreszenzspektren von sublimierten Anthracen-Einkristallen (Dicke 0,5 bis $10\text{ }\mu$) wurden im Temperaturbereich von 1,7 bis $77\text{ }^{\circ}\text{K}$ photographisch mit einem Gitterspektrographen (Bausch & Lomb, 1,5 m) aufgenommen. Die Kristalle waren zur Vermeidung von Deformationen beim Abkühlen spannungsfrei zwischen zwei Papierblenden gelagert. Das verwendete Anthracen war extrem gereinigt. Es wurde besonders auf Abwesenheit von Sauerstoff geachtet. Die Fluoreszenz wurde mit der Linie $313\text{ m}\mu$ einer Quecksilber-Hochstdrucklampe HBO 200 angeregt. Wegen weiterer experimenteller Details sei auf die ausführliche Beschreibung in⁷ verwiesen.

¹ H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **13 a**, 414 [1958].

² M. T. SHPAK u. N. I. SHEREMET, Opt. and Spectr. **14**, 433 [1963].

³ M. T. SHPAK u. N. I. SHEREMET, Opt. and Spectr. **17**, 374 [1964].

⁴ A. R. LACEY u. L. E. LYONS, J. Chem. Soc. **1964**, 5393.

2. Meßergebnisse

A. Spektren

Die gemessenen *Fluoreszenzspektren* sind in den Abb. 1, 2 und 3 dargestellt. Abbildung 1 enthält das Gesamtspektrum, Abb. 2 den kurzwelligsten Bereich in besserer Auflösung. Die Linien des Fluoreszenzspektrums sind im Anhang angegeben. Die Analyse des Spektrums zeigt, daß die meisten Linien tatsächlich zum reinen Anthracen gehören (Anthracen-Serie). Der Ursprung der Anthracen-Serie liegt in

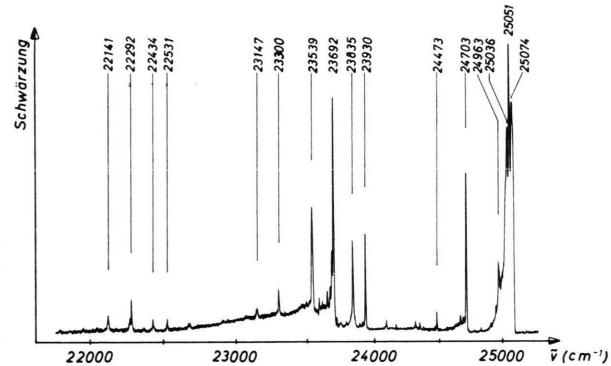


Abb. 1. Fluoreszenzspektrum von Anthracen-Kristallen bei $4,2\text{ }^{\circ}\text{K}$, Photometerkurve. Belichtungszeit 3 min bei $10\text{ }\mu$ Spaltbreite.

⁵ H. L. JETTER u. H. C. WOLF, Phys. Status Solidi **22**, K 39 [1967].

⁶ M. S. BRODIN u. S. V. MARISOVA, Opt. and Spectr. **19**, 132 [1965].

⁷ E. GLOCKNER, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1969.



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.

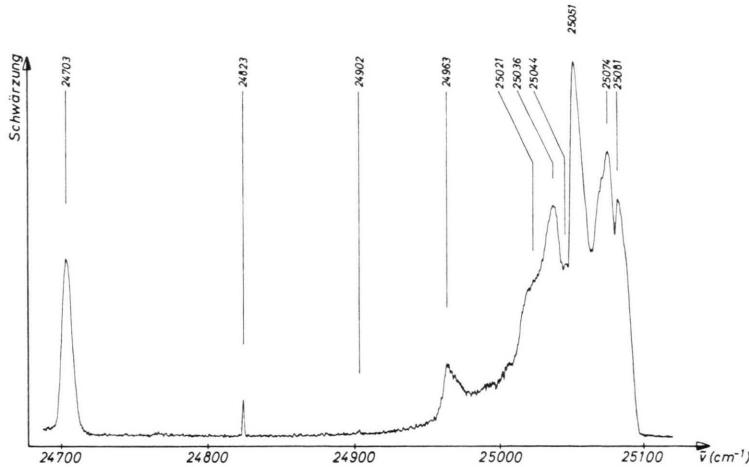


Abb. 2. Kurzwelligster Bereich des Fluoreszenzspektrums von Anthracen-Kristallen bei 4,2 °K mit größerer Auflösung (anderer Kristall wie bei Abb. 1).

Übereinstimmung mit 1^{-4} bei $25\ 097,0 \pm 0,5\ \text{cm}^{-1}$. Diese Linie wird selbst nicht beobachtet (verbettener 0.0-Übergang), sie ergibt sich jedoch durch Extrapolation aus den vibronischen Linien bei Verwendung der bekannten Werte für die Energien der intramolekularen Schwingungen. Die stärksten Linien der Anthracen-Serie entsprechen Phononen-Energien von 17, 23, 46, 61, 76, 134, 175 cm^{-1} und Vibronen-Energien von 394, 475, 523, 624, 755, 1008, 1167, 1188, 1208, 1262, 1348, 1377, 1405, 1415, 1483, 1507, 1558, 1600 und 1635 cm^{-1} . Bei Anregung mehrerer intramolekulärer Schwingungen sind die Vibronen-Energien nicht streng additiv. Die Phononen-Energien ergeben sich außer aus der Phononenstruktur des verbetteten 0.0-Übergangs auch aus der Phononenstruktur der 1. vibronischen Bande $24\ 703\ \text{cm}^{-1}$.

Die vollständige Anthracen-Serie enthält bei Normalbelichtung ca. 65 Linien zwischen 25 081 und 21 902 cm^{-1} . Außer diesen Anthracen-Linien beobachtet man im Fluoreszenzspektrum eine Anzahl von schwachen Linien-Serien, die zu Fallen gehören. Man kann mindestens 3 Serien identifizieren, die zu Verunreinigungen gehören (0.0 bei 24 902, 24 350 und 24 162 cm^{-1}), sowie 4 Serien, die zu sogen. X-Fallen gehören. Das ist eine bereits früher in Naphthalin⁸ beobachtete Emission aus gestörten Exciton-Zuständen. Die 0.0-Linien liegen bei 25 074, 25 030, 24 850 und 24 823 cm^{-1} , die Abstände zwischen den einzelnen Linien dieser Serien sind die

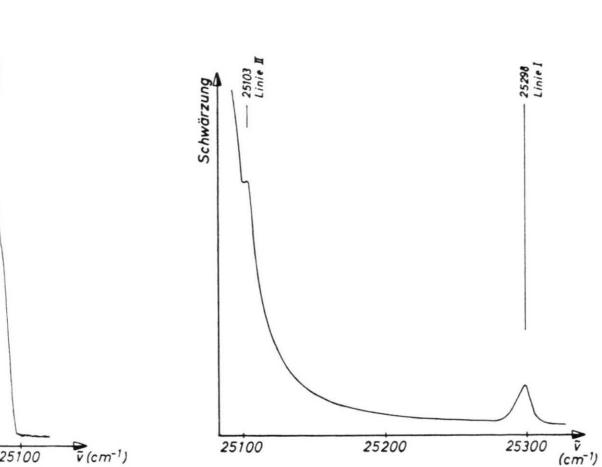


Abb. 3. Kurzwellige Flanke der Anthracenfluoreszenz bei 4,2 °K, Photometerkurve. Belichtungszeit 2 Stunden bei $60\ \mu$ Spaltbreite.

gleichen wie bei der Serie der reinen Anthracen-Emission. Eine nähere Untersuchung der Fallen-Emission war nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Die Unterscheidung zwischen Emission aus Exciton-Zuständen des reinen Anthracens und Emission aus Fallen erfolgt auf Grund der Schwingungsfrequenz-Analyse der Serien, der Liniendichte und ihrer Temperaturabhängigkeit, der Linienform und der Probenabhängigkeit der Intensität.

Die Liniendichte im Eigenfluoreszenzspektrum beträgt bei 4,2 °K 5 bis 15 cm^{-1} , die Fallenemission hat schärfere Linien (Halbwertsbreite kleiner als $2\ \text{cm}^{-1}$). Die Linien der Eigenfluoreszenz zeigen eine charakteristische Asymmetrie: die langwellige Flanke ist steil, der Abfall nach höheren Energien wesentlich flacher. Den Fallen-Linien fehlt diese Asymmetrie.

Für das Folgende ist der Bereich in der Nachbarschaft des verbetteten 0.0-Übergangs ($25\ 097\ \text{cm}^{-1}$) besonders wichtig. Abbildung 2 zeigt dort Maxima bei 25 081, 25 074, 25 051, 25 044, 25 036, 25 021 und $24\ 963\ \text{cm}^{-1}$, die als Phononenbegleiter zum verbetteten 0.0-Übergang gehören.

Bei extrem langer Belichtung erscheinen auf der kurzweligen Seite des verbetteten 0.0-Übergangs zwei weitere Linien: Linie I bei $25\ 298\ \text{cm}^{-1}$ und Linie II bei $25\ 103\ \text{cm}^{-1}$ (Abb. 3). Daneben tritt noch eine Bandengruppe im Bereich von 21 286 bis 20 591 cm^{-1} auf (Anhang). Im Vergleich zu der Linie $25\ 051\ \text{cm}^{-1}$ (stärkste Linie des Anthracenspektrums) ist die Linie II etwa 10^3 -fach, Linie I

⁸ A. PRÖPSTL u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **18a**, 724 [1963].

etwa 10^5 -fach schwächer. Die Polarisation dieser beiden Linien entspricht dem Verhalten der Eigenfluoreszenz (*b*-Polarisation). Linie I und II werden nur in den besten Kristallen und bei Ausschluß von Sauerstoff beobachtet. Bringt man den Kristall in Kontakt mit Sauerstoff, so verschwinden die beiden Linien rasch irreversibel.

Linie I ist asymmetrisch, die Halbwertsbreite beträgt $16 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, Linie II ist symmetrisch mit einer Halbwertsbreite von 3 cm^{-1} .

Kristalle schlechter Qualität zeigen zusätzlich einen starken, kontinuierlichen *Untergrund* fast im gesamten Bereich des Fluoreszenzspektrums.

B. Polarisation

Es wurden die Komponenten des Fluoreszenzlichts parallel zur *b*- bzw. *a*-Achse des Kristalls aufgenommen. Die spektrale Lage der Linien ist für die *a*- und *b*-Komponente gleich. Lediglich die Linien $24\,963$ und $23\,648 \text{ cm}^{-1}$, sowie die stärksten langwelligeren Linien ($22\,531$ und $22\,141 \text{ cm}^{-1}$) zeigen eine geringe (vibronische) Davydov-Aufspaltung. Die *a*-Komponente hat eine 2 bis 6 cm^{-1} geringere Energie als die *b*-Komponente.

Das Intensitätsverhältnis I_b/I_a ist für die Linien in der Umgebung des Fluoreszenzursprungs am größten (ca. 100) und nimmt nach langen Wellenlängen ab. Für die stärksten Schwingungsbanden

Bande (cm^{-1})	1	2
25 074	125	
25 051	90	
25 036	60	50
24 963	22	17
24 703	10,3	(10,3)
24 473	(9,0)	(6,7)
23 930	9,1	(5,4)
23 835	7,9	4,0
23 692	8,0	3,8
23 539	7,9	(3,3)
23 300	(6,8)	3,5
22 531	6,2	3,4
22 434	6,1	3,3
22 292	5,9	2,9
22 141		2,9

Tab. 1. Die spektrale Abhängigkeit des Polarisationsverhältnisses I_b/I_a (Reziprozitätseffekt nicht berücksichtigt). Fehler: 10%.

⁹ D. P. CRAIG u. P. C. HOBIBNS, J. Chem. Soc. **1955**, 2309.
¹⁰ C. D. AKON u. D. P. CRAIG, Trans. Faraday Soc. **62**, 1673 [1966].

($23\,930$ bis $23\,539 \text{ cm}^{-1}$) beträgt das gemessene Intensitätsverhältnis bei Berücksichtigung des Reziprozitätseffekts⁷ $7,5 \pm 1$. Es stimmt mit dem Wert $7,8$ überein, der sich für das Modell des orientierten Gases^{1, 6, 9, 10} ergibt. Tabelle 1 enthält die Meßwerte für die Polarisationsverhältnisse.

Die in Tab. 1, Spalte 1, enthaltenen Polarisationswerte erhält man nur, wenn die Emission senkrecht zur *a*–*b*-Ebene gemessen wird. Spalte 2 enthält Meßwerte für die Emission unter einem Winkel von 30° zur Normalen der *a*–*b*-Ebene. Diese Werte sind erheblich kleiner. Kleinere Meßwerte für das Verhältnis I_b/I_a wurden schon häufig sowohl in Absorption wie in Emission gemessen^{1, 3, 9–11}.

Die in Tab. 1 gezeigte Abhängigkeit des Polarisationsverhältnisses von der Beobachtungsrichtung ist offenbar eine Folge des unterschiedlichen Brechungsindex n_b und n_a für die beiden Komponenten¹². Durch Totalreflexion bei schrägem Austritt wird *b*-Licht stärker geschwächt als *a*-Licht.

Für das Polarisationsverhältnis in Anthracen gilt also der Wert des orientierten Gases. Davon abweichende Messungen beruhen auf systematischen Fehlern durch Nichtberücksichtigung des unterschiedlichen Brechungsindex für verschiedene Polarisationsrichtungen, sowie auf dem Einfluß des Fluoreszenzuntergrunds, der nach unseren Messungen unpolarisiert ist. Der Wert des orientierten Gases wurde auch in Absorption gemessen⁶.

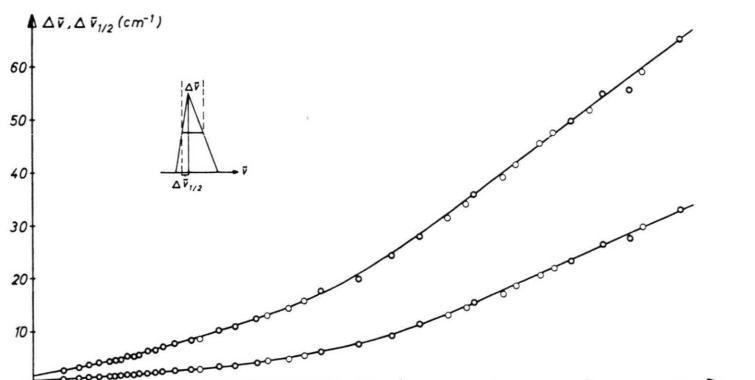


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit von Halbwertsbreite $\Delta\tilde{v}$ und Asymmetrie $\Delta\tilde{v}_{1/2}$ der Eigenfluoreszenzlinie $23\,692 \text{ cm}^{-1}$ von Anthracen.

¹¹ A. BREE u. L. E. LYONS, J. Chem. Soc. **1956**, 2662.

¹² M. S. BRODIN, S. V. MARISOVA u. S. A. SHTURCHETSKAYA, Ukrain. Fiz. Journ. **13**, 353 [1968].

C. Halbwertsbreiten und Linienform

Abbildung 4 gibt als Beispiel die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der Eigenfluoreszenzlinie $23\,692\text{ cm}^{-1}$ (stärkste vibronische Bande). Die anderen Linien der Anthracen-Serie verhalten sich ähnlich⁷. Die Linien sind asymmetrisch: wie in Abb. 4 ebenfalls eingezeichnet, verschwindet die Asymmetrie mit steigender Temperatur.

Die symmetrischen Linien aus Verunreinigungs- und X-Serien zeigen eine wesentlich kleinere Temperaturabhängigkeit ihrer Breite.

3. Diskussion: Vergleich mit der berechneten Struktur des Excitonenbands

Die Erklärung der Struktur des Emissionsspektrums gelingt mit Hilfe der berechneten Struktur des Excitonenbands nach DAVYDOV und SHEKA¹³. Die hier wichtigen Ergebnisse sind in Abb. 5 zusammengestellt. Emission erfolgt nur aus dem unteren Excitonenband. Das obere muß deshalb im folgenden nicht mehr berücksichtigt werden.

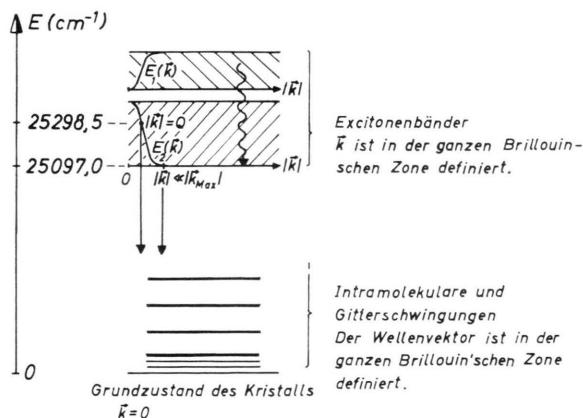


Abb. 5. Struktur der beiden Davydov-Komponenten des 1. Singulett-Anregungszustands im Anthracen-Kristall nach DAVYDOV und SHEKA¹³. Eingezeichnet sind die Emissionslinie $25\,298\text{ cm}^{-1}$ (erlaubter 0.0-Übergang der unteren Komponente) und die Übergänge aus der Bandkante $25\,097\text{ cm}^{-1}$ (verbotener Ursprung der Anthracen-Eigenfluoreszenz).

Nach¹³ ergibt sich für die Richtung des Wellenvektors \mathbf{k} des Excitons senkrecht zur $a-b$ -Ebene folgende Bandstruktur: an der oberen Bandkante ist $k=0$; mit wachsendem k nimmt die Energie rasch ab, und schon bei einem recht kleinen Wert von k ist die untere Bandkante erreicht.

¹³ A. S. DAVYDOV u. E. F. SHEKA, Phys. Status Solidi **11**, 877 [1965].

Emittierendes Niveau und damit Ursprung der Anthracen-Fluoreszenz ist die untere Bandkante bei $25\,097\text{ cm}^{-1}$. Der Fluoreszenzursprung wird wegen der k -Auswahlregel selbst nicht beobachtet (verbeter 0.0-Übergang). Für alle Übergänge in intramolekulare und Gitterschwingungszustände kann die Auswahlregel erfüllt werden; sie sind deshalb erlaubt.

Die Linie II, $25\,103\text{ cm}^{-1}$, wird als Übergang von der Bandkante in den Grundzustand unter Absorption eines Phonons der Energie 6 cm^{-1} erklärt. Die Beteiligung des Phonons erfüllt die k -Auswahlregel und macht deshalb den Übergang möglich. Die kleine Phononenenergie bestätigt die berechnete Bandstruktur.

Die bei $25\,298\text{ cm}^{-1}$ beobachtete Linie I wird als der erlaubte 0.0-Übergang des unteren Excitonenbands gedeutet, d. h. als Übergang aus dem Niveau $\mathbf{k}=\mathbf{Q} (\cong 0)$ in den Grundzustand. \mathbf{Q} ist dabei der Wellenvektor des emittierten Photons. Die Lebensdauer des Zustands $25\,298\text{ cm}^{-1}$ ist sehr kurz. Die Emission aus diesem Niveau steht in Konkurrenz zur strahlunglosen Relaxation um 200 cm^{-1} an den unteren Rand des Excitonenbands. Der Relaxationsprozeß ist 10^4 -mal wahrscheinlicher als der Emissionsprozeß. Dies erklärt die extrem geringe Intensität der Linie I.

Die Deutung der Linie I als erlaubter 0.0-Übergang stimmt mit der Rechnung in¹³ gut überein. Die Breite des unteren Excitonenbands beträgt somit mindestens 200 cm^{-1} . Übrigens wurden im Reflexionsspektrum von Anthracen-Kristallen Strukturen beobachtet, die vermutlich mit den hier diskutierten Linien I und II identisch sind¹².

Das Verschwinden der Asymmetrie der Emissionslinien bei ca. $35\text{ }^\circ\text{K}$ (Abb. 4) wird ebenfalls mit der Excitonenbandstruktur in Abb. 5 erklärt: die Zustandsdichte ist im Bereich der unteren Bandkante sehr groß und nimmt nach höheren Energien stark ab. Deshalb nehmen die Übergänge aus höheren Excitonenzuständen mit der Temperatur nur langsam zu. Bei Naphthalin besteht auch bei $35\text{ }^\circ\text{K}$ noch eine ausgeprägte Asymmetrie⁸.

Die Lücke zwischen Absorptions- und Emissionspektrum^{4, 5} entspricht dem Abstand zwischen dem Zustand $\mathbf{k}=\mathbf{Q}$ im unteren Excitonenband (Ursprung des Absorptionsspektrums; das Absorptionsmaximum liegt wegen des Verlaufs der Zustandsdichte etwas langwelliger als Linie I) und dem unteren

Spektrale Lage ν in cm ⁻¹	Inten- sität	Proben- abhängig- keit der Intensität	Häufig- keit	Linien- breite	Bemerkungen	Differenz zu 25 097,0 cm ⁻¹	Beteiligte Phononen oder Vibronen	Analyse
×	25 298,5	sg	v	sb	Bezeichnung: Linie I	201,5		O—O-Übergang
×	25 103,5	sg	v	s	Bezeichnung: Linie II	6,5		Bandkante-Grundz. + Phonon
×	25 096 \pm 2				Emissionskante			
×	25 080,6	ss	k	sb	Überlagerung von Linien	16,4	16,4	Phonon
×	25 073,7	ss	k	sb	Überlagerung von Linien	23,2	23,3	Phonon O—O X-Serie 1
×	25 050,8	ss	k	b	stärkste Linie	46,2	46,2	Phonon
×	25 044,1	g	k	b		52,9	46,3 + 6,6	2 Phononen (?)
×	25 036,0	s	k	sb		61,0	61,0	Phonon
×	25 030,5	s	v	g	nur bei schlecht gebauten Kristallen hervortretend	66,5		O—O X-Serie 2, Baufehler als Falle
	25 024,7	m	v	g		72,3		O—O
×	25 021 \pm 2	m	k	sb	Densitometer: Schulter	76	76	Phonon
	25 002,8	g	v	g		94,2		Baufehler als Falle
	24 995,5	m	v	g	bei schlecht geb. Krist.	101,5		Baufehler als Falle
	24 993,0	g	v	g		104,0		Baufehler als Falle
×	24 968,9	s	v	m	nur über d. Spktr.	128,1		Baufehler als Falle
×	24 962,9	m	k	sb		134,1	134,1	Phonon
	24 950,0	m	v	g	bei schlecht geb. Krist.	147,0		Baufehler als Falle
	24 940,1	m	v	m		156,9		O—O
×	24 921,9	g	v	g		175,1	175,1	Phonon
	24 907,3	m	v	g	bei schlecht geb. Krist.	189,7		Baufehler als Falle
	24 902,1	m	v	k		194,9		O—O Serie A
	24 855,9	sg	v	g	bei schlecht geb. Krist.	241,1		Baufehler als Falle
	24 850,5	g	v	g	bei schlecht geb. Krist.	246,5		Bauf. als Falle, O—O X-Ser. 3
	24 833,8	g	v	g	bei schlecht geb. Krist.	263,2		Baufehler als Fall
	24 822,8	m	v	m		274,2		O—O X-Serie 4
	24 819,6	g	v	g	bei schlecht geb. Krist.	277,4		Baufehler als Falle
	24 816,6	m	v	g	bei schlecht geb. Krist.	280,4		Baufehler als Falle
	24 783,8	g	v	g		313,2	24 902—118	Serie A ?
×	24 777	sg	v	g		320	1 \times 320	Vibron (?)
	24 766,7	g	v	g	b	330,3	1 \times 330,3	Vibron (?)
	24 743,2	g	v	g		353,8		O—O
	24 724,7	m	v	m		372,3		O—O
×	24 702,9	s	k	b		394,1	1 \times 394,1	Vibron
	24 690,3	g	v	g		406,7		
×	24 685,9	g	k	b		411,1	394,1 + 17,0	Vibron + Phonon
×	24 679,7	g	k	b		417,3	394,1 + 23,2; 25074 — 394	Vibron + Phonon, X-Serie 1
	24 665,4	sg	v	g		431,6		
×	24 656,6	g	k	b		440,4	394,1 + 46,3	Vibron + Phonon
×	24 641,6	g	k	b		455,4	394,1 + 61,3	Vibron + Phonon
×	24 622,2	g	sg	b		474,8	1 \times 474,8	Vibron
×	24 573,7	g	g	b		523,3	1 \times 523,3	Vibron
	24 530,6	g	v	m		566,4	24 902,1 — 371,5	Serie A

×	24 473,0	m	k	b		624,0	$1 \times 624,0$	Vibron
	24 455,9	sg		g	b	641,1	$24\ 850,5 - 394,6$	X-Serie 3
	24 430,5	g	v	m	s	666,5	$24\ 822,8 - 392,3$	X-Serie 4
	24 396,2	g	v	g	s	700,8	$24\ 902,1 - 505,9$	Serie A
	24 349,9	m	v	m	s	747,1		O—O Serie B
×	24 342,3	g	k	b		754,7	$1 \times 754,7$	Vibron
×	24 309,9	g	k	b		787,1	$2 \times 393,5$	2 Vibronen
×	24 179,5	sg		b		917,5	$1 \times 917,5; \ 394,2 + 532,3$	Vibron (?) od. 2 Vibron.
	24 161,7	s	v	k	s	935,3		O—O Serie C
	24 119,4	sg		g	b	977,6		
	24 110,7	sg		g		986,3	$1 \times 986,3$	Vibron (?)
×	24 088,9	g	k	b		1008,1	$1 \times 1008,1$	Vibron
	24 083,8	sg		g	s	1013,2		
×	24 079,1	sg		b		1017,9	$1 \times 1017,9; \ 394,0 + 623,9$	1 oder 2 Vibronen ?
	24 069,9	g	v	g	s	1027,1		
	23 975,7	g	v	m	s	1121,3	$24\ 349,9 - 374,2$	Serie B
×	23 950,9	sg		b		1146,1	$392,7 + 753,4$	2 Vibronen
×	23 929,9	s	k	b		1167,1	$1 \times 1167,1$	Vibron
×	23 909,1	g	k	b		1187,9	$1 \times 1187,9$	Vibron
×	23 888,5	g	k	b		1208,5	$1 \times 1208,5$	Vibron
	23 844	sg		g		1253		
×	23 833,3	s	k	b		1261,7	$1 \times 1261,7$	Vibron
	23 823,6	g		m	b	1273,4		
	23 803,9	g	v	g	s	1293,1		
	23 790,0	m	v	k	s	1307,0	$24\ 161,7 - 371,7$	Serie C
×	23 749,1	g	k	b		1347,9	$1 \times 1347,9$	Vibron
	23 740,7	g		m	b	1356,3		
×	23 719,8	g	k	b		1377,2	$1 \times 1377,2$	Vibron
	23 710,9	g	v	k	s	1386,1		
×	23 692,4	ss	k	b		1404,6	$1 \times 1404,6$	Vibron
×	23 682,2	m	k	b		1414,8	$1 \times 1414,8$	Vibron
×	23 673,5	sg		b		1423,5	$1404,6 + 18,9$	Vibron + Phonon
	23 668,5	s	v	k	s	1428,5	$25\ 073,7 - 1405,2$	X-Serie 1
	23 658,4	g		m	b	1438,6		
×	23 647,8	m	k	b		1449,2	$1404,6 + 44,6$	Vibron + Phonon
×	23 634,5	g	k	b		1462,5	$1404,6 + 57,9$	Vibron + Phonon
	23 626,0	g		m	b	1471,0	$25\ 030,5 - 1404,5$	X-Serie 2 .. Vibron ?
×	23 614,4	g	k	b		1482,6	$1 \times 1482,6$	Vibron
	23 597,1	sg		m	b	1499,9		
×	23 590,4	m	k	b		1506,6	$1 \times 1506,6$	Vibron
	23 576	sg		g		1521	1×1521	Vibron (?)
	23 566	sg		g		1531	$1 \times 1531,24\ 969 - 1403 ?$	Vibron (?)
×	23 538,7	s	k	sb		1558,3	$1 \times 1558,3$	Vibron
×	23 520,0	sg		b		1577,0	$391,6 + 1185,4$	2 Vibronen
	23 507	sg		g		1590	$24\ 907 - 1400 (?)$	
×	23 497,2	g	k	b		1599,8	$1 \times 1599,8$	Vibron
	23 493,5	g	v	m	s	1603,5	$24\ 902,1 - 1408,6$	Serie A
	23 472,6	g		g	b	1624,4	$25\ 030,5 - 1557,9$	X-Serie 2
	23 466,1	m	v	k	s	1630,9		

×	23 461,5	g	k	b		1635,5	$1 \times 1635,5$	Vibron
×	23 452,3	sg		b		1644,7	$1 \times 1644,7$	Vibron (?)
×	23 443,5	g	k	b		1653,5	$392,9 + 1260,6; 24\ 850 - 1405$	2 Vibronen, X-Serie 3 (?)
	23 417,4	sg	v	sg	s in ⁴ stark	1679,6	$24\ 822,8 - 1405,4$	X-Serie 4
	23 392,4	sg	v	sg	s	1704,6		
	23 323	sg		sg		1774		
×	23 300,3	m	k	b		1796,7	$393,1 + 1403,6$	2 Vibronen
	23 288,8	g		m	b in ⁴ stark	1808,2	$24\ 850,5 - 1561,7$	X-Serie 3 (?)
×	23 291,0	g			b 23 289 in 2 Linien	1806,0	$392,7 + 1413,3$	2 Vibronen
	23 286,7	sg		g		1810,3		
	23 267,8	g	v	m	b aufgespalten	1829,2		
	23 245	sg		sg		1852		
	23 188	sg		sg		1909		
×	23 146,9	g	k	b		1950,1	$393,0 + 1557,1$	2 Vibronen
×	23 149,3	g	k	b	23 147 in 2 Linien	1947,7		Ist hier die breite Bande
×	23 144,6	g	k	b	aufgespalten	1952,4		23 539 aufgelöst ?
	23 128,7	g	v	g	s	1968,3		
×	23 082	sg				2015	$2 \times 1007,5$	2 Vibronen
×	23 070,1	g	k	b		2026,9	$623,2 + 1403,7$	2 Vibronen
×	23 062	sg				2035	$622,1 + 1412,9$	2 Vibronen
	22 993	sg		g	in ⁴ stark	2104	$24\ 162 - 1169$	Serie C
	22 947	sg		sg	in ^{3,4} stark	2150	$24\ 350 - 1403$	Serie B
	22 934	sg		sg	in ⁴ stark	2163		
	22 894	sg		sg	in ⁴ stark	2203	$24\ 162 - 1268$	Serie C
	22 840	sg		sg		2257		
×	22 783,6	sg		b		2313,4	$754,9 + 1558,5$	2 Vibronen
×	22 762,5	g		b		2334,5	$2 \times 1167,2$	2 Vibronen
	22 750,5	g		g	s in ^{3,4} stark	2346,5	$24\ 161,7 - 1411,2$	Serie C
	22 747,8	g		m	s	2349,2		
	22 736,5	g		g	s	2360,5	$24\ 902 - 2165$	Serie A ?
×	22 726,6	m	v	m	s	2370,4		
×	22 685,7	g	k	m	b	2411,3	$1007,4 + 1403,9$	2 Vibronen
	22 674,3	g		m	b	2422,7		
	22 623	sg		sg		2474		
	22 597,0	sg		g	in ^{3,4} stark	2500,0	$24\ 161,7 - 1564,7$	Serie C
×	22 579,9	sg		g	b	2517,1	$2 \times 1258,5$	2 Vibronen
	22 568,4	g	v	g	s	2528,6		
	22 544,0	sg	v	sg	s	2553,0		
×	22 531,0	m	k		b	2566,0	$1164 + 1401,7$	2 Vibronen
×	22 433,9	m	k		b	2663,1	$1260,1 + 1403,0$	2 Vibronen
×	22 424	sg				2673	$1260 + 1413$	2 Vibronen
	22 410	sg		g	in ⁴ stark	2687		
	22 401,1	sg		g		2695,9	$2 \times 1348 (?)$	
	22 391	sg		g		2706		
	22 376,0	g		m	b in ⁴ stark	2721,0	$24\ 162 - 1413 - 373$	Serie C
×	22 345	sg				2752	$1404 + 1348$	2 Vibronen
×	22 319	sg				2778	$1403 + 1375$	2 Vibronen
	22 299	sg		g		2798		
×	22 292,3	m	k	g	b	2804,7	$2 \times 1402,4$	2 Vibronen

Spektrale Lage ν in cm^{-1}	Proben-abhängig-Intensität	Häufigkeit der Intensität	Linienbreite	Bemerkungen	Differenz zu 25097,0 cm^{-1}	Analyse
22281,8	g	k	b		2815,2	2 Vibronen
22248,5	g	k	s	in 4 stark	2848,5	
22226	sg	g	m	Dublett?	2871	Serie C
22190,3	sg	m	b		2906,7	
22141,3	m	k	b		2955,7	
22102,6	g	k	b		2994,4	
21984,3	g	k	b		3112,7	
21902,2	g	k	b		3194,8	
21286,3	sg	k	b		3810,7	
21276,3	sg	m	b		3820,7	
21132,3	sg	k	b	Die Angabe der Häufigkeit bezieht sich auf das überbelichtete Spektrum	3964,7	
21034,1	sg	k	m		4062,9	
20979,4	sg	k	b		4117,6	
20893,9	sg	k	b		4203,1	
20883,7	sg	k	b		4213,3	
20745,8	sg	k	b		4351,2	
20590,7	sg	k	b		4506,3	

Tab. 2. Die Linien des Fluoreszenzspektrums von Anthracen-Kristallen bei 4,2 °K.

Rand des Excitonenbands (Ursprung des Emissionspektrums).

Die große Linienbreite der Absorptionsbanden schon bei tiefen Temperaturen wird ebenfalls aus der Struktur des Excitonenbands verständlich:

Wegen der speziellen Gestalt der $E(k)$ -Kurve in Abb. 5 genügen bereits akustische Phononen mit sehr kleinem Wellenvektor und entsprechend sehr kleiner Energie, um sämtliche über der unteren Bandkante liegenden Niveaus zu erreichen. Solche Phononen sind auch bei 4 °K noch vorhanden und können bei Absorptionsprozessen beteiligt sein. Es können deshalb bereits bei tiefen Temperaturen Übergänge in das gesamte Excitonenband stattfinden. Folglich haben die Banden der Tieftemperatur-Absorption schon die ganze Breite des Excitonenbands. Eine starke Zunahme der Halbwertsbreite ist in Übereinstimmung mit ⁵ mit steigender Temperatur nicht mehr zu erwarten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die experimentellen Ergebnisse in Absorption und Emission untereinander und mit der theoretischen Excitonenbandstruktur gut übereinstimmen. Die bisher noch offenen Fragen — unterschiedliche Linienbreite in Absorption und Emission sowie die Lücke zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum — haben eine befriedigende Deutung gefunden.

4. Deformierte Kristalle

Kristalle in festem Kontakt mit einer Quarz-Unterlage werden beim Abkühlen stark deformiert, weil sich die Ausdehnungskoeffizienten von Anthracen und Quarzglas stark voneinander unterscheiden. Darauf hat zuerst BROUDE hingewiesen ¹⁴. Im Absorptionsspektrum von Anthracen wurden bei Deformation Verschiebungen der Banden beobachtet ⁵.

Zum Vergleich mit den oben beschriebenen Messungen an deformationsfreien Kristallen wurden auch einige Messungen an Kristallen auf Quarz-Unterlage durchgeführt. Die bei Tieftemperatur deformierten Kristalle zeigen ähnlich wie in ³ folgende Unterschiede zu den unverformten Kristallen:

1. Alle Linien (auch die Linien I und II) werden nach höheren Energien verschoben. Die Verschiebung ist für alle Eigenfluoreszenzbanden gleich und variiert mit der Kristalldicke zwischen 16 cm^{-1} (1,4 μ Dicke) und 25 cm^{-1} (0,4 μ Dicke).

¹⁴ V. L. BROUDE et al., Opt. i Spektroskopiya **2**, 333 [1957].

2. Alle Linien werden breiter. Die Eigenfluoreszenzbanden sind etwa doppelt so breit wie in unverformten Kristallen, ihre Asymmetrie geht verloren. Die schwächeren Banden verfließen in einen kontinuierlichen Untergrund.

3. Es treten neue zusätzliche Banden im Emissionsspektrum auf⁷. Diese können die übrigen Banden an Intensität übertreffen.

Die beobachtete Linienverschiebung entspricht einer Anhebung des emittierenden Niveaus im unteren Excitonenband. Eine Verbreiterung dieses Excitonenbands tritt nicht auf, die Deformation erzeugt somit kein statisches Dipolmoment in den Anthracenmolekülen.

Der Kristall wird gedehnt. Druckexperimente¹⁵ zeigen eine Verschiebung des Emissionsspektrums nach kleinen Energien. Die Linienverbreiterung ist eine Folge der inhomogenen Dehnung der Kristalle wegen der einseitigen Befestigung auf der Unterlage. Die neuen Banden gehören zu Baufehlern im Kristall, die durch die Deformation erzeugt werden.

LISOVENKO und SHPAK¹⁶ beobachteten in deformierten Kristallen eine Aufspaltung aller Schwingungsbanden in zwei Komponenten mit 20 bis 30 cm^{-1} Abstand. Sie deuten dies als eine vibronische Davydov-Aufspaltung. Nach unseren Beobachtungen ist diese Deutung nicht richtig. Man erhält diese scheinbare Aufspaltung dann, wenn der Kristall nur teilweise Kontakt mit der Unterlage hat (besonders bei den dünnsten Kristallen) und sich beim Abkühlen deformierte und undeformierte Bereiche ausbilden. In unseren photographischen Aufnahmen tritt dieser Effekt dadurch deutlich in Erscheinung, daß

die verschiedenen Komponenten sich über die Breite des Spektrums (d. h. längs einer Linie) abwechseln. In¹⁶ konnte dies wegen der photoelektrischen Beobachtung nicht festgestellt werden.

Anhang: Die Linien des Fluoreszenzspektrums von Anthracen-Kristallen bei 4,2 °K

Es wurden die Spektren von ca. 30 Kristallen ausgewertet. Die Fallenemission variierte von Kristall zu Kristall stark, war aber im Vergleich zur Eigenfluoreszenz stets sehr gering. Es sind sämtliche Linien der Gast- bzw. X-Serien der verschiedenen Kristalle angegeben. Ein gut aufgelöstes Anthracen-Spektrum ist in⁷ abgebildet.

Eine Linie wird durch die folgenden Angaben charakterisiert:

1. Spektrale Lage in Wellenzahlen (im Vakuum). Die Linienlagen sind durch Mittelung bestimmt. Der Fehler liegt bei den Linien der Anthracen-Serie (sehr schwache Linien ausgenommen) unter 1 cm^{-1} , bei den übrigen Linien kann er bei seltenem Auftreten 2 cm^{-1} betragen.

2. Intensität: sehr stark = ss, stark = s, mittelstark = m, gering = g, sehr gering = sg.

3. Abhängigkeit der Intensität von der Probe: probenunabhängig = k, probenabhängig = v. Bei probenabhängiger Intensität ist die stärkste aufgetretene Intensität angegeben.

4. Häufigkeit des Auftretens, bezogen auf die Gesamtzahl der ausgewerteten Spektren: stets vorhanden = k, mittlere Häufigkeit = m, geringe Häufigkeit = g.

5. Linienbreite: sehr breit = sb, breit = b, scharf = s.

Bei Linien mit geringer oder sehr geringer Intensität sind Angaben zu 3, 4 und 5 oft nur ungenau möglich.

Die Eigenfluoreszenzbanden sind mit einem × gekennzeichnet.

¹⁵ H. OHIGASHI et al., Mol. Cryst. 1, 463 [1966].

¹⁶ V. A. LISOVENKO u. M. T. SHPAK, Phys. Status Solidi 14 467 [1966].