

Interner Bericht  
DESY F41-73/8  
Oktober 1973

DESY-Bibliothek  
15. NOV. 1973

Emissions- und Anregungsspektren von Benzol in festen  
Benzol/Edelgasgemischen

von

Christiane Eitenmüller

Emissions- und Anregungsspektren von Benzol in festen  
Benzol/Edelgasgemischen

Experimentelle physikalische Diplomarbeit  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Christiane Eitenmüller

Hamburg 1973

## Inhalt

	Seite
A) Einleitung	1
B) Benzol	4
I Struktur	4
II Elektronische Zustände	4
III Auswahlregeln	5
IV Vibronische Wechselwirkung	5
V Benzol dampfförmig-fest	6
VI Emission	7
C) Frühere Messungen an Benzol	8
D) Experimenteller Aufbau und Durchführung der Messungen	9
E) Emissionsmessungen	12
I Meßergebnisse	12
1. Benzol/Argon	12
2. Benzol/Krypton	13
3. Benzol/Xenon	13
II Diskussion der Emissionsspektren	15
1. Fluoreszenz	15
2. Phosphoreszenz	17
3. Wechselwirkung Benzol - Matrix	18
F) Anregungsspektren Benzol/Xenon	21
I Ziel der Messungen	21
II Meßergebnisse	21
III Diskussion	23
1. Spektren der 1/0- und 10/1-Mischungen	23
2. Energietransfer $Xe \rightarrow C_6H_6$	24
3. Strukturen in den Anregungsspektren der 1/1000- und 1/100-Mischungen	24
3.1. Korrektur auf Reflektivität	25
3.2. Effekt der Eindringtiefe	25
3.3. Einfluß der Oberfläche	26
3.4. Weitere Strukturen	27

4. Anregungsmechanismen	27
4.1. Termschemata von Xenon und Benzol	27
4.2. Energietransfermechanismen	27
4.3. Anregungsspektren der 1/1- und 1/10-Mischungen	30
G) Zusammenfassung	31
Anhang: Gaseinlaßsystem	32
Referenzen	34

## A) EINLEITUNG

Absorptions- und Reflexionsexperimente können Aufschluß über mögliche angeregte Zustände von Atomen, Molekülen und Festkörpern geben. Information über den Verbleib der absorbierten Energie und die Art der Relaxation zurück in den Grundzustand erhält man durch Untersuchung von Sekundärprozessen wie Lumineszenz, Photoemission etc.

Einer dieser Sekundärprozesse ist die Photolumineszenz: Die Probe wird mit Licht der Energie  $\hbar\omega$  bestrahlt und emittiert Lumineszenzlicht der Energie  $\hbar\omega' \leq \hbar\omega$ . Variable Größen und Meßgrößen sind hierbei:

die Energie  $\hbar\omega'$  und spektrale Verteilung des emittierten Lichtes,

die Energie  $\hbar\omega$  des anregenden Lichtes,

die Ausbeute bei verschiedenen Anregungsenergien.

Im folgenden werden zum besseren Verständnis die grundlegenden Vorgänge bei der Emissions- und Anregungsspektroskopie an Hand eines willkürlich angenommenen Beispiels beschrieben. Abb. 1a zeigt schematisch vorkommende Prozesse; weitere strahlungslose Prozesse, insbesondere von b nach a und c nach a sollen vernachlässigbar sein. Die eingezeichneten Niveaus sind nicht notwendig die eines einzigen Atoms oder Moleküls.

In Emissionsmessungen wird die spektrale Verteilung des emittierten Lichtes untersucht. Die Ausgangsniveaus für die Lichtemission, b und c, werden irgendwie besetzt, z.B. durch Anregung nach Niveau e und nachfolgende strahlungslose Rekombination nach b und c. Das Emissionsspektrum zeigt in diesem Fall zwei Banden entsprechend den Übergängen  $b \rightarrow a$  und  $c \rightarrow a$ .

Bei der Messung der Anregungsspektren wird die einestrahlte Photonenenergie  $\hbar\omega$  kontinuierlich variiert und die Intensität der einzelnen Emissionsbanden als Funktion von  $\hbar\omega$  registriert. Den so erhaltenen Spektren entnimmt man, wie die Rekombination nach b und c erfolgt. Bei den angenommenen strahlungslosen Rekombinationsmöglichkeiten erscheint die Bande  $b \rightarrow a$  nur bei Anregung nach b, d und e, die Bande  $c \rightarrow a$  nur bei

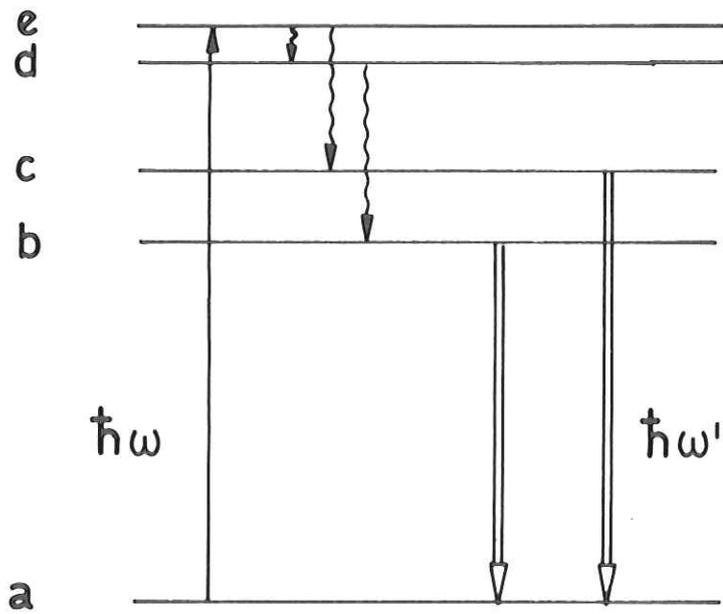


Abb. 1a Schematisches Termschema  
 Anregung (↑), strahlungslose (ξ) und strahlende (↓)  
 Übergänge

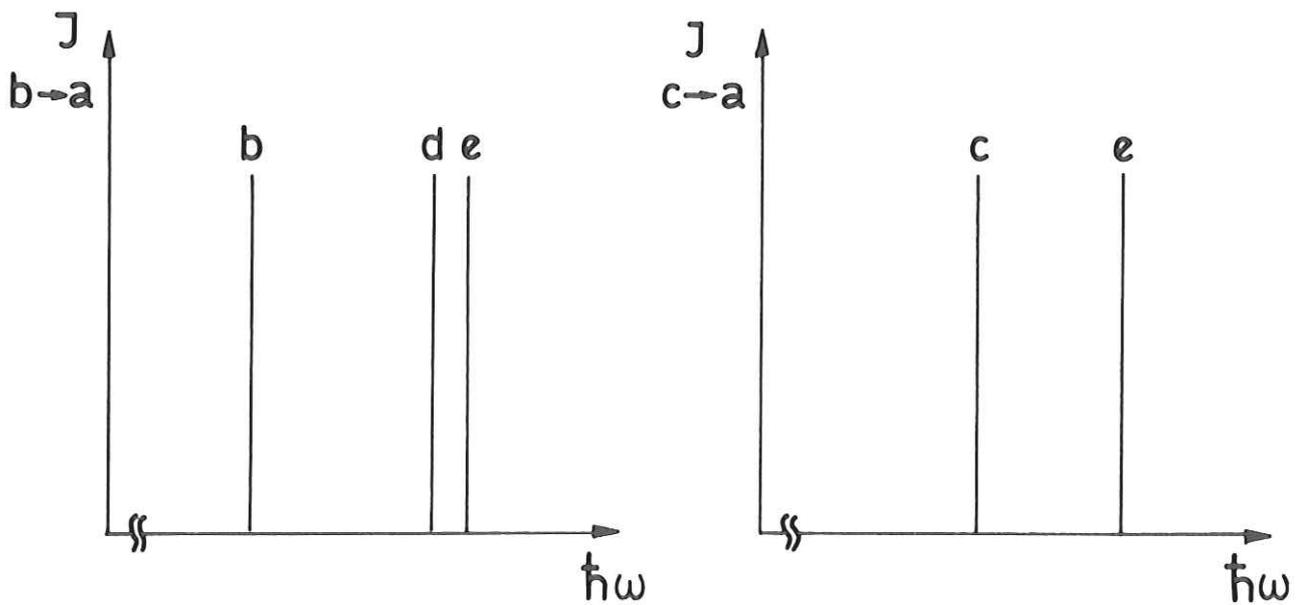


Abb. 1b Schematische Anregungsspektren für die beiden  
 Emissionsbanden

Absorption nach c und e. Die Anregungsspektren sehen schematisch wie in Abb. 1b gezeigt aus, die beiden Emissionsbanden werden nicht auf die gleiche Weise angeregt.

Bei der Lumineszenz von organischen Molekülen unterscheidet man hauptsächlich zwei Prozesse:

- 1) Erfolgt der Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  in den Singulettgrundzustand  $S_0$ , so nennt man die Emission allgemein Fluoreszenz. Der Übergang ist multiplizitätserlaubt.
- 2) Erfolgt der Übergang vom niedrigsten Triplettzustand  $T_1$  aus nach  $S_0$ , dann nennt man die Emission Phosphoreszenz. Der Übergang ist multiplizitätsverboten, das Niveau  $T_1$  besitzt eine große Lebensdauer.

Wir haben das Emissionsspektrum von Benzol in festen Benzol/Argon-, -/Krypton- und -/Xenon-Gemischen bei optischer Anregung mit Photonenenergien bis zu  $\sim 30$  eV gemessen. Es wurde die Art (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz) und die Intensität der Lumineszenz in Abhängigkeit von dem beigemischten Edelgas und dessen Konzentration untersucht. Unterschiede in der Emission sind dann auf die Wechselwirkung des Benzols mit seiner speziellen Umgebung zurückzuführen.

An Benzol/Xenon-Gemischen wurden zum ersten Mal Anregungsspektren der Benzolemission in Abhängigkeit von dem Konzentrationsverhältnis Benzol/Xenon gemessen. Die Energie der eingestrahelten Photonen war auf den Bereich 6-16 eV begrenzt. Dieser Energiebereich umfaßt die ersten exzitonischen Anregungen und Interbandübergänge des festen Xenons. Es wird besonders das Verhalten der Emissionsintensität mit Einsatz und im Bereich der Xenon-Absorption untersucht. Hieraus sollen Hinweise auf einen möglicherweise vorhandenen Energietransfer  $Xe \rightarrow C_6H_6$  und die Mechanismen dieses Prozesses erhalten werden.

Im nachfolgenden Kapitel B) werden einige Daten über das Benzolmolekül zusammengestellt. Kapitel C) gibt einen kurzen Überblick über frühere Messungen der Benzolemission und Anregungsspektren. In Kapitel D) wird die benutzte experimentelle

Anordnung sowie die Durchführung der Experimente beschrieben. Die Emissionsmessungen bzw. die Messungen der Anregungsspektren werden in den Kapiteln E) bzw. F) dargestellt und diskutiert.

## B) BENZOL

Das Benzolmolekül als wesentlicher Baustein vieler größerer organischer Moleküle ist hinsichtlich Struktur und elektronischer Zustände ausführlich untersucht und beschrieben worden (z.B. Ref.1). Dieses Kapitel faßt lediglich das zusammen, was für die Interpretation unserer Messungen notwendig erscheint.

### I Struktur

In Abb. 2a ist schematisch die Struktur des Benzolmoleküls wiedergegeben. Zur Bildung des  $C_6$ -Ringes bilden die Wellenfunktionen der beiden 2s- und eines 2p-Elektrons jedes C-Atoms sogenannte  $sp^2$ -Hybridorbitale. Durch diese werden die C-Atome untereinander (Überlapp zweier  $sp^2$ -Orbitale verschiedener C-Atome) und die H-Atome an die C-Atome (Überlapp des dritten  $sp^2$ -Orbitals mit dem H - 1s-Orbital) gebunden. Die Wellenfunktionen der 18 C-Elektronen und der 6 H-Elektronen bilden insgesamt 24 sogenannte  $\sigma$ -Orbitale des Moleküls. Die Wellenfunktionen der übrigen  $p_z$ -Elektronen der 6 C-Atome bilden delokalisierte, zur C-C - Bindung beitragende  $\pi$ -Orbitale mit ringförmiger Elektronendichteverteilung auf beiden Seiten der Molekülebene.

Auf Grund seiner Struktur gehört das Benzolmolekül zur Punktsymmetriegruppe  $D_{6h}$ . Die Wellenfunktionen der elektronischen Zustände sowie die 30 möglichen Normalschwingungen, die das 12-atomige Molekül ausführen kann, werden nach dieser Symmetriegruppe klassifiziert. In Abb. 2b sind die Schwingungen wiedergegeben, die in den Emissionsspektren bei Anregung mit UV-Licht am häufigsten auftreten. Bei Besetzung verschiedener Orbitale mit Elektronen bzw. bei Anregung mehrerer Normalschwingungen ergibt sich der Symmetrietyp des resultierenden Zustandes aus dem Produkt der Charaktere der einzelnen beteiligten Orbitale bzw. Schwingungen.

### II Elektronische Zustände

Aus den 6  $2p_z$ -Atomorbitalen der C-Atome, die die  $\pi$ -Elektronenwolken bilden, kann man nach der LCAO-Methode 6 verschiedene  $\pi$ -Orbitale mit abnehmender Bindungsenergie bilden (Ref.2):

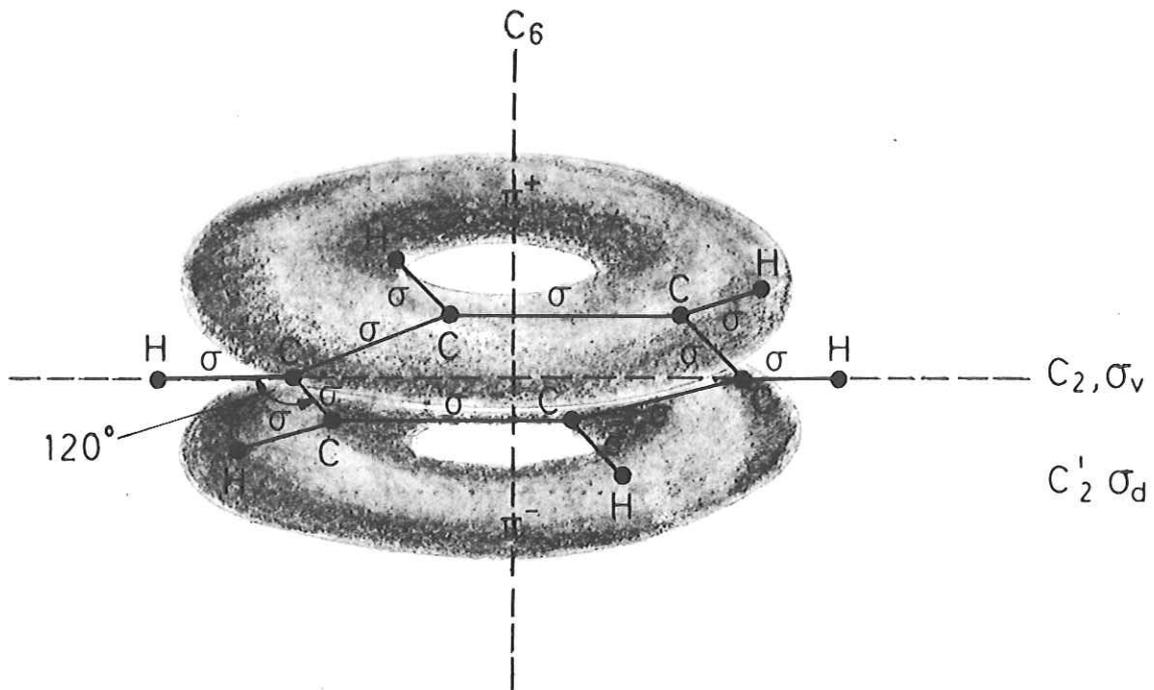


Abb. 2a Schematische Darstellung des Benzolmoleküls mit einigen Symmetrieelementen

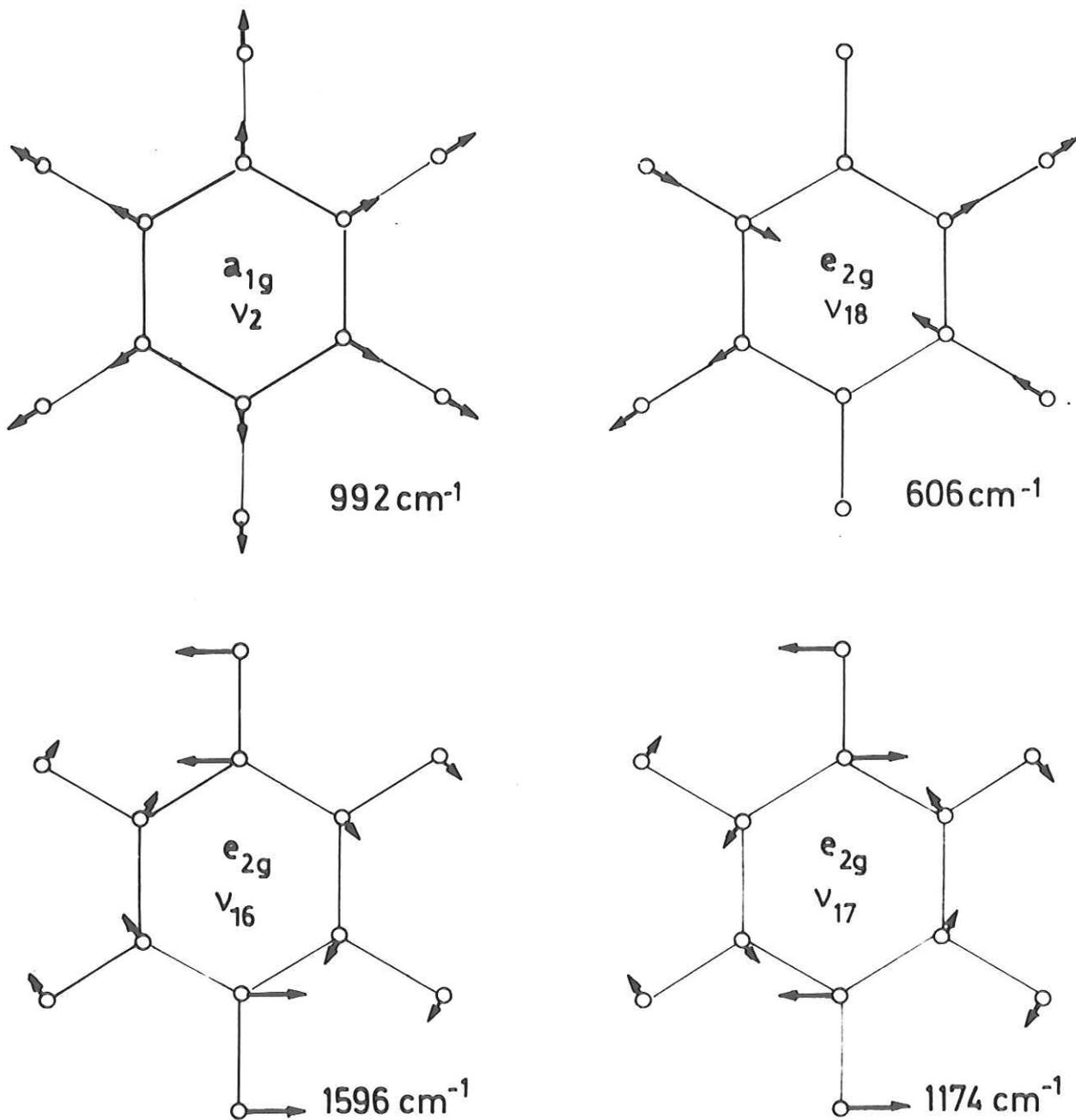


Abb. 2b Einige Normalschwingungen des Benzolmoleküls  
 Zur Bezeichnung der Symmetrien:  $a_{1g}$  und  $e_{2g}$  bezeichnen irreduzible Darstellungen der Symmetriegruppe  $D_{6h}$  des Moleküls,  $a_{1g}$ : nichtentarteter, totalsymmetrischer Zustand,  $e_{2g}$ : entarteter Zustand. Von den entarteten Schwingungen ist jeweils nur eine Komponente gezeichnet. Bezeichnung der Schwingungen ( $\nu_2, \nu_{18}, \dots$ ) und Frequenzen nach Ref.1

$a_{2u}$ ,  $e_{1g}$ ,  $e_{2u}$ ,  $b_{2g}$ .  $a_{2u}$  und  $e_{1g}$  sind bindend (0 bzw. 1 Knotenfläche senkrecht zur Molekülebene),  $e_{2u}$  und  $b_{2g}$  sind antibindend (2 bzw. 3 Knotenflächen). Im Grundzustand sind die  $a_{2u}$ - und  $e_{1g}$ -Orbitale mit 2 und 4 Elektronen voll besetzt - Konfiguration  $(a_{2u})^2(e_{1g})^4$  -, der daraus resultierende Zustand ist totalsymmetrisch:  ${}^1A_{1g}$  (Singulett wegen des Pauli-Prinzips). Bei Anregung eines Elektrons aus  $e_{1g}$  nach  $e_{2u}$ , dem niedrigsten unbesetzten Orbital, entsteht die Konfiguration  $(a_{2u})^2(e_{1g})^3e_{2u}$  und die daraus resultierenden Zustände  ${}^1,{}^3B_{1u}$ ,  ${}^1,{}^3B_{2u}$  und  ${}^1,{}^3E_{1u}$ ; es sind Singulett- und Triplett-Terme möglich. Diese Zustände liegen energetisch ca. 3.6 bis 7 eV über dem Grundzustand und bestimmen im wesentlichen die Absorption von Benzol im nahen UV.

### III Auswahlregeln

Die Auswahlregel für dipolerlaubte Übergänge lautet wie im Fall eines Atoms:

$$(1) \quad \int \psi_f^* \vec{M} \psi_i \, d\tau \neq 0$$

wenigstens für eine Komponente des Dipoloperators  $\vec{M}$ . Für den Integranden folgt dann, daß er totalsymmetrisch bezüglich der Symmetriegruppe des Moleküls sein muß. Daraus ergibt sich, daß im Benzol optische Übergänge aus dem Grundzustand  $A_{1g}$  nur möglich sind in Zustände  $E_{1u}$  ( $\vec{M}=\vec{M}_{x,y}$ ) und  $A_{2u}$  ( $\vec{M}=\vec{M}_z$ ). Unter Berücksichtigung der Spinauswahlregel  $S=0$  ist also nur der Übergang nach  ${}^1E_{1u}$  von den oben genannten 6 Zuständen erlaubt. Dieser Übergang bildet die erste intensive Absorptionsbande bei 6.9 eV.

### IV Vibronische Wechselwirkung

Es werden trotzdem Anregungen nach  ${}^1B_{2u}$  und  ${}^1B_{1u}$  (4.7 und 6 eV) beobachtet: Durch Anregung von Schwingungen kann die Symmetrie von  $\psi_i$  oder  $\psi_f$  so verändert werden, daß der Übergang zwischen dem Grundzustand  ${}^1A_{1g}$  und diesen angeregten elektronischen Zuständen optisch erlaubt wird. Es gilt allgemein: Der Charakter der Symmetrie (und damit die Symmetrie selbst) eines bestimmten vibronischen (engl. vibronic aus vibrational und electronic)

Zustandes ergibt sich aus dem Produkt der Charaktere der Symmetrien des rein elektronischen und des reinen Schwingungszustandes. Dies gilt auch, wenn die Gesamtwellenfunktion nicht, wie in der Born-Oppenheimer Näherung, als Produkt eines rein elektronischen und eines reinen Schwingungszustandes darstellbar ist. Von einem solchen Übergang sagt man: er ist durch vibronische Wechselwirkung erlaubt worden. Im Absorptionsspektrum erscheint er als schwache Bande. Kennzeichen für derartige Übergänge ist das Fehlen des verbotenen rein elektronischen 0-0 - Überganges und totalsymmetrischer Schwingungen. Aus der Schwingungsstruktur einer Bande kann man Rückschlüsse auf die Symmetrie des angeregten Zustandes ziehen, wenn die des Grundzustandes bekannt ist.

#### V Benzol dampfförmig-fest

Beim Übergang von dampfförmigem zu festem Benzol und beim Einbau von Benzol in eine Matrix werden die niedrigen angeregten Zustände der Valenzelektronen ( $1,3B_{1u}$ ,  $1,3B_{2u}$ ,  $1,3E_{1u}$ ) und die höher angeregten Zustände unterschiedlich beeinflusst:

Die niedrigen Zustände werden kaum beeinflusst, da die Wellenfunktionen noch gut am Molekül lokalisiert sind. Im Bereich der ersten Valenzanregungen sind das Dampf-, das Festkörper- und das Matrixspektrum sehr ähnlich, im Festkörper sind die Übergänge bis zu 0.6 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Die verschiedenen Normalschwingungen des Benzolmoleküls sind im Festkörper ebenfalls nahezu identisch mit denen des freien Moleküls; es ergeben sich nur geringfügige Abweichungen bei den Frequenzen. In Abb. 3 ist schematisch das Termschema von dampfförmigem Benzol bis 7 eV angegeben, Energien in Klammern geben die entsprechenden Werte für den Festkörper an (Ref. 1,3,5,12).

Sehr stark dagegen werden die höher angeregten Zustände des Benzols im festen Zustand beeinflusst. Noch überlappend mit der intensiven Absorptionsbande des  $1A_{1g} \rightarrow 1E_{1u}$ -Überganges folgen in dampfförmigem Benzol oberhalb von 6.9 eV mehrere Rydbergserien, die zum ersten Ionisationspotential bei 9.247 eV konvergieren (Ref.3). Im Festkörper werden diese Zustände vollkommen ausgeschmiert, das Absorptionsspektrum erscheint völlig glatt (Ref.4,20).

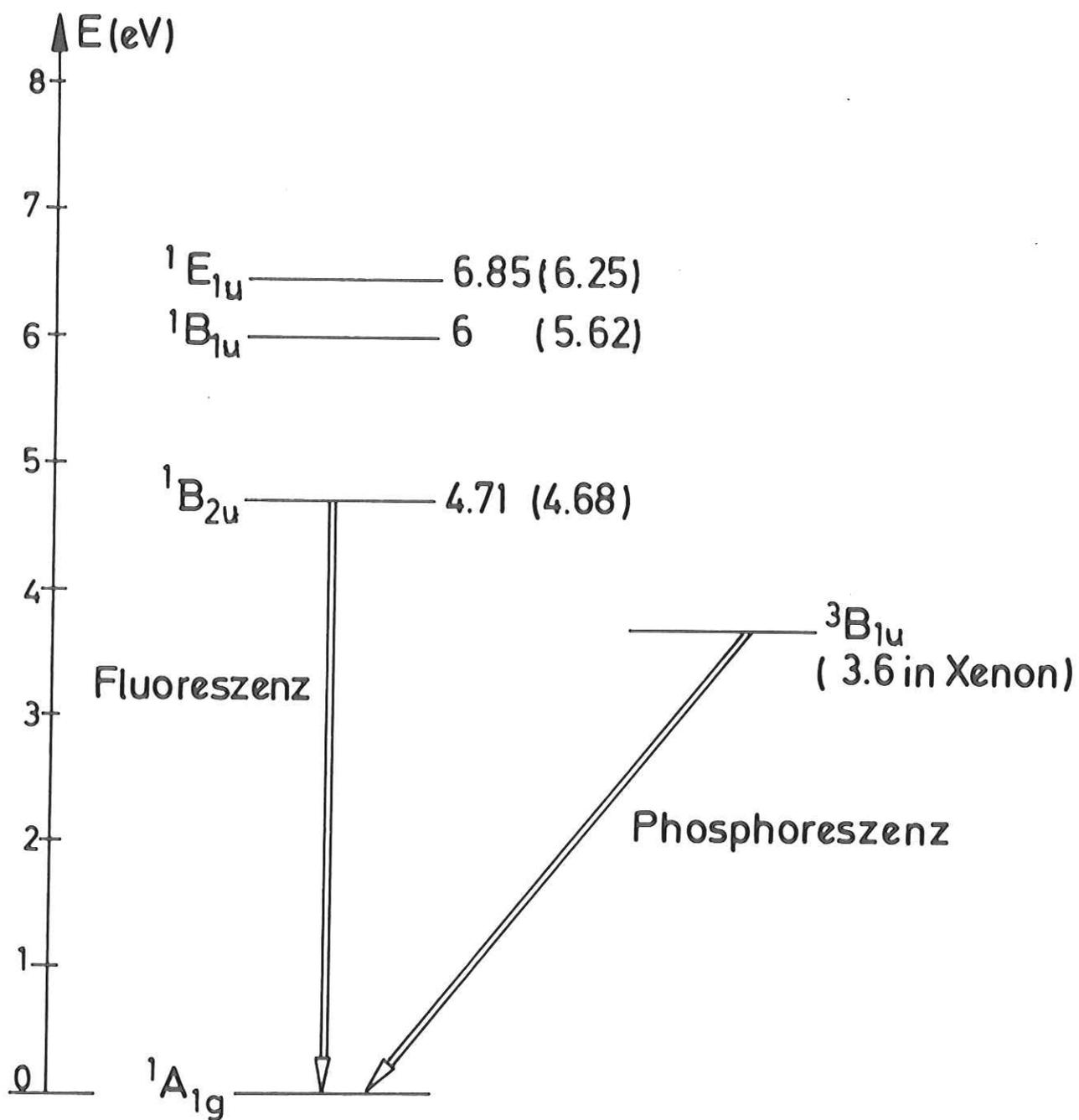


Abb. 3 Termschema der niedrigen Valenzanregungen von Benzol  
 $\Downarrow$ : Emissionsübergänge

Beim Einbau in eine Edelgasmatrix werden die weit außerhalb des Moleküls lokalisierten Zustände so stark gestört, daß sie nicht mehr mit den ursprünglichen Rydbergzuständen korreliert werden können. Statt dessen findet man eine Serie von exzitonischen Zuständen, die nach dem Wanniermodell beschrieben werden kann und gegen den unteren Rand des Matrixleitungsbandes konvergiert; die Bindungsenergie ist nur durch Größen der Matrix (Dielektrizitätskonstante, effektive Masse  $m^*$  des Elektrons am Boden des Leitungsbandes) bestimmt (Ref.6,7).

#### VI Emission

In Emission beobachtet man im Benzol zwei Übergänge (Abb. 3):

1) Den Übergang aus dem niedrigsten angeregten Singulettzustand  $^1B_{2u}$  in den Grundzustand  $^1A_{1g}$ , die Fluoreszenz. Er liegt bei Wellenlängen von 2600-3000 Å (entsprechend 4.1-4.75 eV bzw. 33300-38500  $\text{cm}^{-1}$ ).

2) Die Emission vom ersten Triplettzustand  $^3B_{1u}$  aus nach  $^1A_{1g}$ , die Phosphoreszenz. Sie liegt bei 3400 Å (3.6 eV bzw. 29500  $\text{cm}^{-1}$ ).

### C) FRÜHERE MESSUNGEN AN BENZOL

Die Emission von Benzol ist in zahlreichen Messungen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen untersucht worden (z.B. Ref.8-21). In den meisten der Messungen, die mit optischer Anregung durchgeführt wurden (Ref.8-15,17,18,20), war die Photonenenergie auf Werte  $\leq 6$  eV (Quarzkante) beschränkt, nur in einem Fall (Ref.20) wurde bis 11 eV (LiF-Kante) angeregt. In reinem Benzol wurde allgemein nur die Fluoreszenz gemessen; nur bei Anregung mit hochenergetischen Elektronen (einige MeV) wurde in festem Benzol neben der Fluoreszenz auch die Phosphoreszenz (Ref.19), in flüssigem Benzol die Emission von Eximeren (Komplexen aus zwei und mehreren Benzolmolekülen) (Ref.16) beobachtet. Beim Einbau von Benzol in organische Matrizen (Ref.9,11,17,18,21) wurden allgemein sowohl die Fluoreszenz als auch die Phosphoreszenz beobachtet. Es sind nur wenig Messungen an Benzol in festen Edelgasmatrizen durchgeführt worden (Ref.10,13-15). Bei optischer Anregung war man wegen Fenster im Strahlengang auf den Transparenzbereich der Matrixsubstanz beschränkt. In Argon-, Krypton- und Xenon-Matrizen trat vornehmlich die Phosphoreszenz auf.

Wenige Anregungsspektren der Benzolemission sind bislang veröffentlicht worden (Ref.18,22,23). An reinem festem Benzol wurde das Anregungsspektrum vom Einsatz der Benzolabsorption bis zu 11 eV (LiF-Kante) gemessen (Ref.22). In den Fällen von reinem flüssigem Benzol (Ref.23) und organischen Lösungen (Ref.18,23) wurde nur bis 6 eV ( $2000\text{\AA}$ ) gemessen, d.h., man beschränkte sich auf den Transparenzbereich der Matrix.

#### D) EXPERIMENTELLER AUFBAU UND DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN

Abb. 4 zeigt schematisch die benutzte experimentelle Anordnung. Als Lichtquelle diente die Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY. Das Licht wird von im Führungsfeld der Ringmagneten senkrecht zu ihrer Flugrichtung beschleunigten hochenergetischen Elektronen tangential in Vorwärtsrichtung emittiert. Die Eigenschaften des Synchrotrons (speziell DESY's) als Lichtquelle sind in Ref.24 und 25 ausführlich beschrieben worden. Die Synchrotronstrahlung gelangt durch ein 40 m langes, auf  $10^{-6}$  torr evakuiertes Strahlrohr über einen Vorspiegel (Glanzwinkel  $7^{\circ}$ ) in einen Monochromator in modifizierter Wadsworthmontierung (Ref.26) (Monochromator ohne Eintrittsspalt mit senkrechtem Einfall), im folgenden mit Primärmonochromator bezeichnet. Als Gitter konnten wahlweise ein Goldgitter mit 1200 Strichen/mm und Blaze von  $600 \text{ \AA}$  in 1. Ordnung für den Photonenenergiebereich von 8-30 eV oder ein  $\text{MgF}_2$ -beschichtetes Aluminiumgitter mit 600 Strichen/mm und Blaze von  $1200 \text{ \AA}$  in 1. Ordnung für 5-18 eV benutzt werden. Hinter dem Austrittsspalt, der gleichzeitig als Druckstufe diente, befand sich eine UHV-Apparatur (ca  $10^{-8}$  torr) mit einem Helium-Verdampferkryostaten. Das von den Proben emittierte Licht wurde mit einer Linse auf den Eintrittsspalt des Sekundärmonochromators (SPEX 1500SP), der in  $50^{\circ}$  zur Probenoberfläche stand, abgebildet und mit einem Multiplier (EMI 9426S) nachgewiesen. Die beiden Apparaturen waren durch ein LiF- bzw. Quarzfenster vakuummäßig getrennt. Zur Kontrolle konnte die Reflexion der Proben bei einem Einfallswinkel von  $10^{\circ}$  mit einem offenen Multiplier Bendix M306 gemessen werden.

Die Substanzen für die Proben waren Benzol der Fa. Merck (Reinheit 99.9%) und Edelgase (Argon, Krypton, Xenon) der Fa. L'air Liquide (Reinheit 99.999%).

Die Mischungen wurden in einem ausheizbaren, eigens für die Herstellung von hochreinen Gasgemischen konzipierten Vakuumbehälter (siehe Anhang) über Kontrolle der Dampfdrücke hergestellt und über ein Dosierventil auf eine goldbedampfte Saphir-

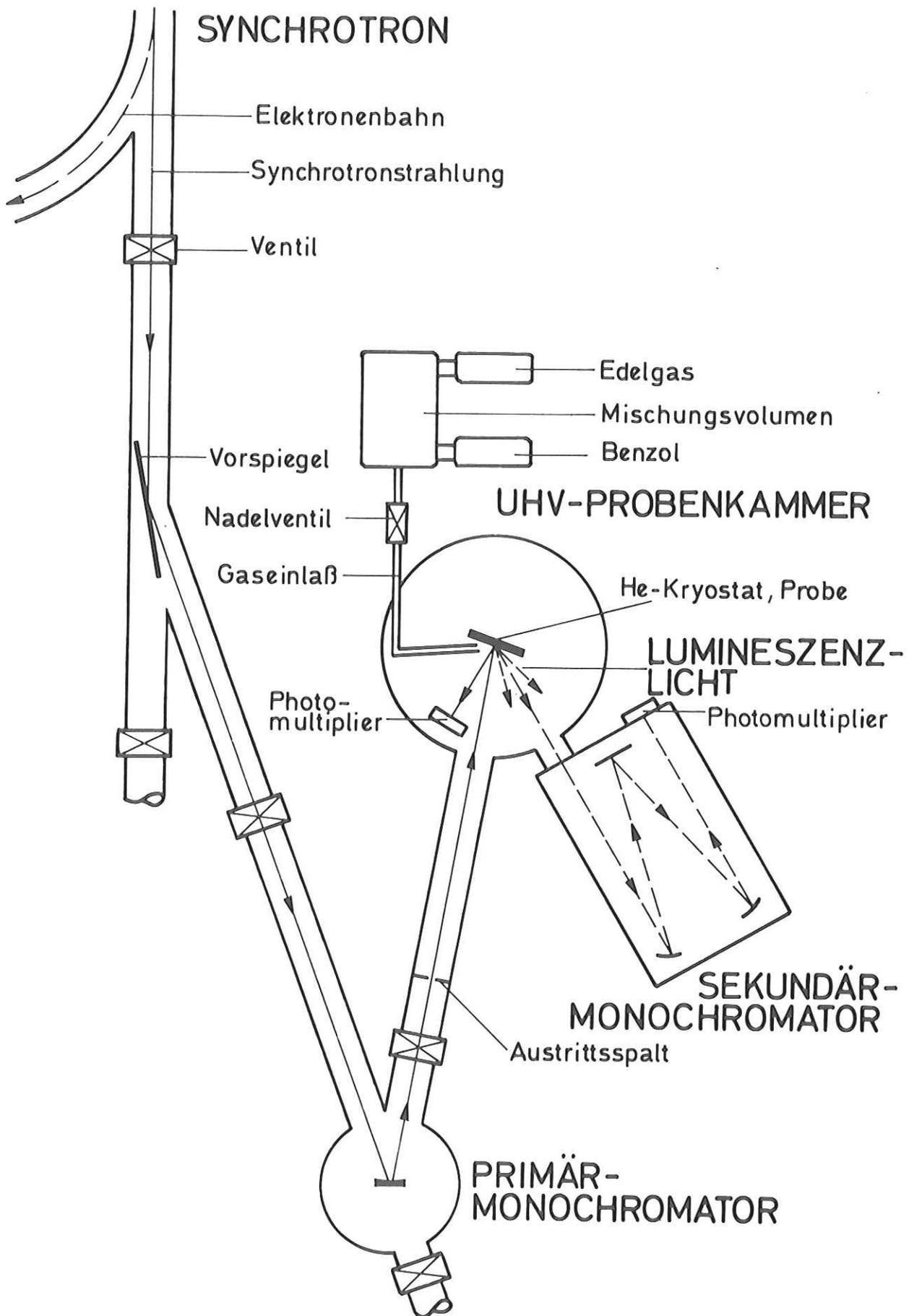


Abb. 4 Experimentelle Anordnung

unterlage bei ca. 20 K aufgedampft. Die Struktur der Proben wurde nicht untersucht, es lagen vermutlich polykristalline Schichten vor. Während des Aufdampfens wurde die Reflektivität bei fester Wellenlänge (im Durchlässigkeitsbereich der Edelgase) in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Die Überlagerung des an der Vorderseite und Rückseite der Probe reflektierten Lichtes führt zu einer Abhängigkeit der gesamten reflektierten Intensität von der Schichtdicke: Man erhält eine Interferenzstruktur (z.B. Ref.29b). Es wurde so lange gedampft, bis sich die Reflektivität nicht mehr änderte. Aus dem zeitlichen Abstand der Interferenzmaxima und -minima, der Zeitdauer des Dampfens und dem Brechungsindex der Substanz (es wurde  $n \approx 1.5$  als Mittelwert für alle Proben angenommen) kann man die Schichtdicke abschätzen; sie betrug einige tausend Ångström.

Die Messungen wurden sofort nach dem Aufdampfen durchgeführt, um Verfälschungen durch Verunreinigungen der Oberfläche zu vermeiden. Verunreinigungen führten zu einer Abnahme der Intensität und Ausschmierung der Strukturen in den Emissions- und Reflexionspektren bzw. zu nichtreproduzierbaren Strukturen in den Anregungsspektren. Bei Emissionsmessungen konnte man im allgemeinen durch zusätzliches Aufdampfen auf die alte Schicht die Probe soweit erneuern, daß man das ursprüngliche Spektrum wieder erhielt, für die Anregungsspektren war das weniger der Fall. Es wurden nur Spektren solcher Proben ausgewertet, deren Herstellung nicht länger als zwei Stunden zurück lag. In diesem Zeitbereich ergaben sich bei gutem Druck in der Meßapparatur (ca.  $10^{-8}$  torr) keine merklichen Änderungen der Spektren.

Bei der Messung der Emissionsspektren stand der Primärmonochromator in 0. Ordnung, d.h., es wurde mit einem Kontinuum bis zu Photonenenergien von ca. 30 eV eingestrahlt. Für die Anregungsspektren wurde der Sekundärmonochromator in die 0. Ordnung gestellt. Da in unserem Fall die Art der Emission (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz) von der Anregungsenergie unabhängig ist, wurde zur Intensitätserhöhung das gesamte emittierte Licht registriert. Beim Durchfahren des Primärmonochromators wurde parallel zum Anregungsspektrum das Reflexionsspektrum der Probe

gemessen. Die Multipliersignale wurden nach Verstärkung und Division durch ein Referenzsignal zur Kompensation von Intensitätsschwankungen - bedingt durch Schwankungen des Stroms im Synchrotron - auf den y-Eingang eines x-y - Schreibers gegeben, während die x-Ablenkung ( $\lambda$ ) mit dem Potentiometer am Wellenlängenantrieb der Monochromatoren gekoppelt war. Die Meßkurven wurden mit Hilfe eines Computers IBM 360/75 in die gewünschten Energieeinheiten umgerechnet, gegebenenfalls durch ein Referenzspektrum dividiert (zur Elimination der Charakteristik des Primärmonochromators) und geplottet.

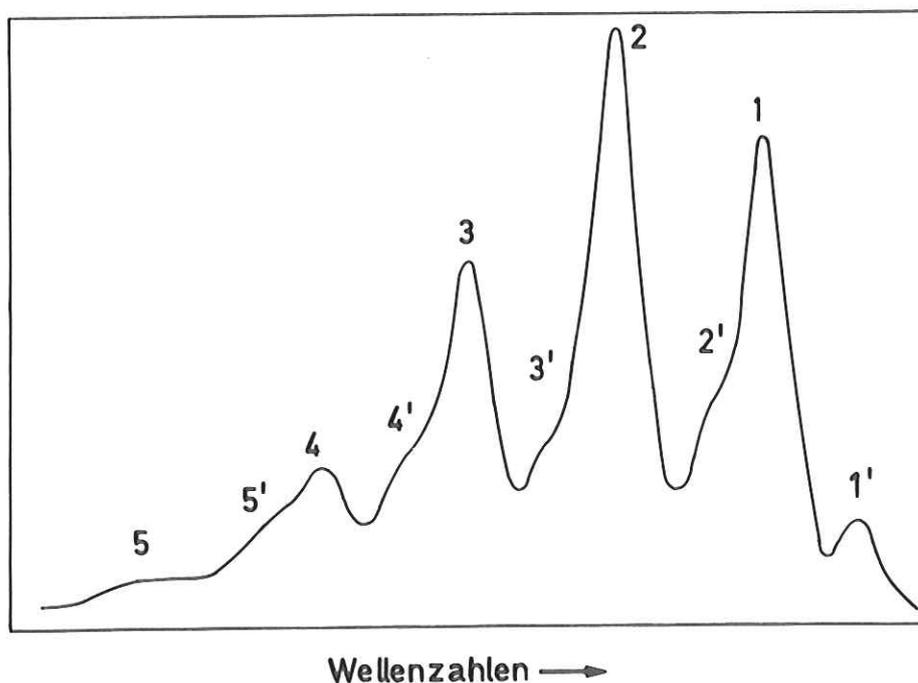
## E) EMISSIONSMESSUNGEN

### I Meßergebnisse

#### 1. Benzol/Argon

Abb. 5 zeigt die Emissionsspektren von Benzol/Argon-Gemischen; der Benzolanteil variierte von 100% (reines Benzol) bis zu 1%. Die Fluoreszenzintensität ist in willkürlichen Einheiten über der Wellenzahl (Energie in Einheiten von  $hc$ ) aufgetragen. Die Spektren sind auf gleiche Intensität im Maximum normiert. Die absolute Intensität nimmt beim Übergang zu niedrigeren Benzolkonzentrationen kontinuierlich auf ein Viertel derjenigen im reinen Benzol ab. Die Spektren sind nicht korrigiert auf die spektrale Durchlässigkeit des Monochromators und die spektrale Empfindlichkeit des Multipliers; beide Charakteristiken besitzen in diesem Bereich einen glatten Verlauf. Die Wellenlängenauflösung betrug über den gesamten Bereich  $20 \text{ \AA}$  ( $= 250 \text{ cm}^{-1}$  bei  $2800 \text{ \AA}$ ); sie konnte wegen der geringen Intensität nicht weiter gesteigert werden. In Abb. 6 ist das Originalmeßspektrum von reinem Benzol wiedergegeben.

Die Spektren zeigen eine ausgeprägte, regelmäßige Schwingungsstruktur mit einer Serie äquidistanter Maxima 1, 2, 3, ... im Abstand von ca.  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (Bezeichnung siehe unten). Diese sind zur niederenergetischen Seite hin asymmetrisch verbreitert (1/0-



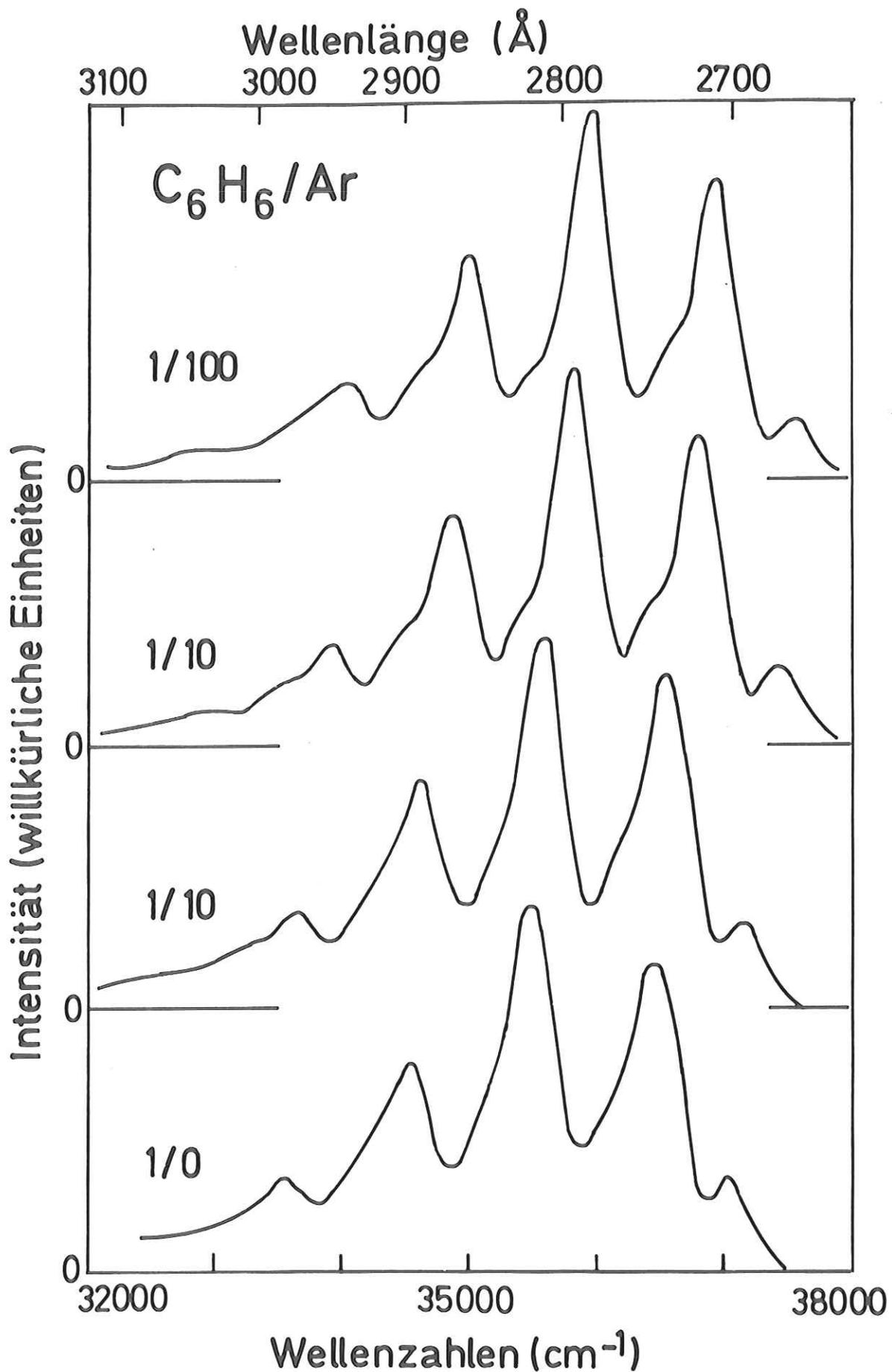


Abb. 5 Emissionsspektren von Benzol in Benzol/Argon-Gemischen

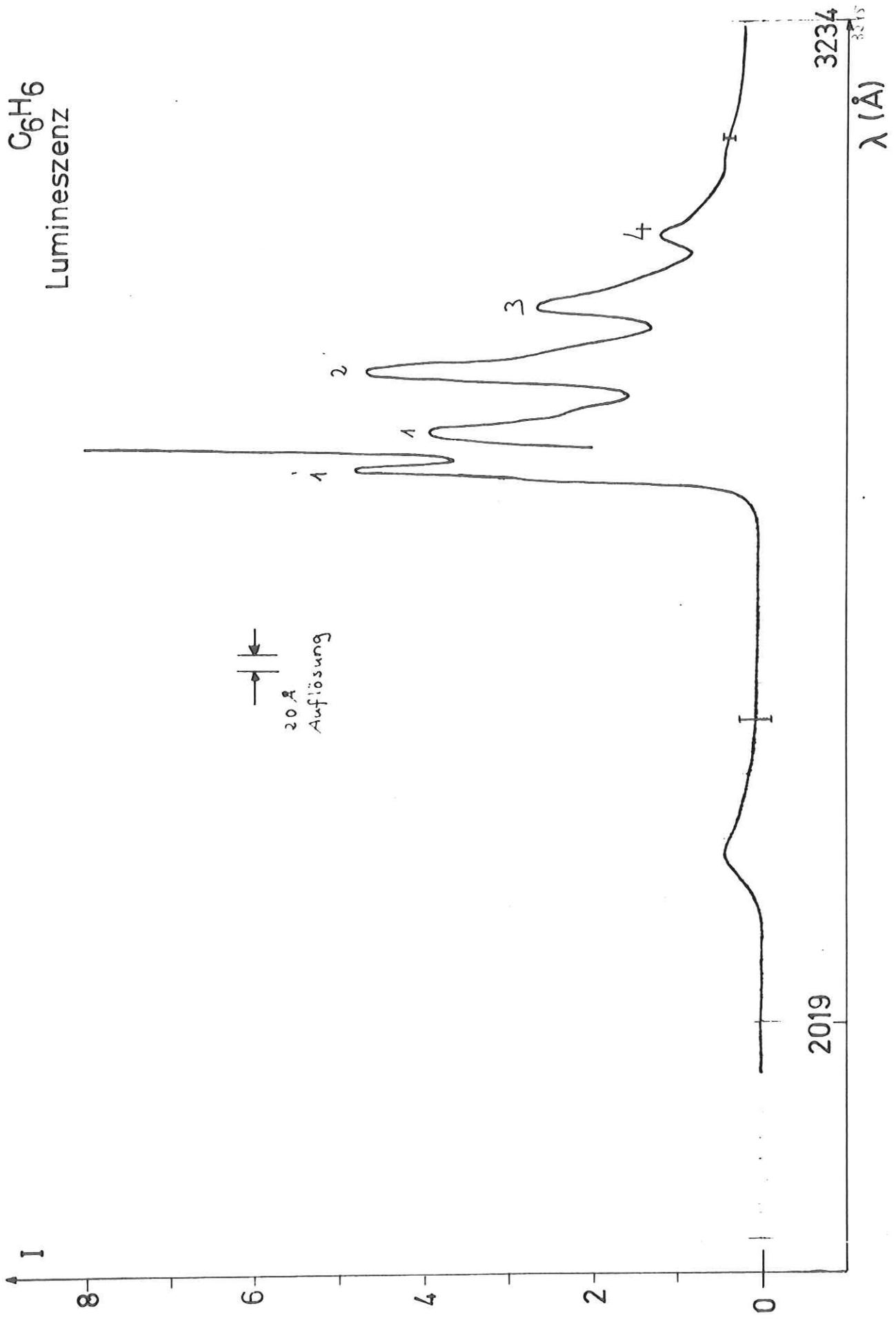


Abb. 6 Emissionsspektrum von festem Benzol - Originalmeßkurve

bzw. 1/1-Mischungen); bei den 1/10- und 1/100-Mischungen sind diese Verbreiterungen als Schultern 2', 3', ... zu erkennen. In Spalte 1 der Tabelle I sind die absoluten Peaklagen, in Spalte 2 die Energien bezüglich des höchstenergetischen Peaks 1' angegeben. Die Fehler betragen, gemittelt über den Energiebereich der Emissionsbande,  $\pm 60 \text{ cm}^{-1}$  für 1', 1, 2, ... bzw.  $\pm 120 \text{ cm}^{-1}$  für 2', 3', ... .

Mit abnehmender Benzolkonzentration verschiebt sich die gesamte Emissionsbande um insgesamt  $540 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien.

### 2. Benzol/Krypton

An Benzol/Krypton-Mischungen wurden Emissionsspektren der gleichen Konzentrationsverhältnisse wie im Fall von Argon gemessen. Die gesamte Fluoreszenzintensität war erheblich schwächer als bei Argon-Beimischung, bei 1% Benzol in Krypton wurde keine Emission beobachtet. Die gemessene Fluoreszenzbande zeigt die gleiche Struktur wie in den Argon-Messungen.

### 3. Benzol/Xenon

Mischungen von 1/0 (reines Benzol), 10/1 (10% Xenon in Benzol), 1/1, 1/10, 1/100 und 1/1000 (1% Benzol in Xenon) wurden untersucht. Abb. 7 zeigt das Emissionsspektrum einer Benzol/Xenon = 10/1-Mischung. Abb. 8 zeigt das Originalmeßspektrum einer 1/1000-Mischung, die Spektren der 1/1-, 1/10- und 1/100-Mischungen sind mit diesem bezüglich Struktur und absoluter Intensität nahezu identisch. Die Auflösung betrug  $20 \text{ \AA}$  ( $\hat{=} 150 \text{ cm}^{-1}$  bei  $3600 \text{ \AA}$ ). An reinem Benzol wurde nur das Fluoreszenzspektrum, in den Mischungen 1/1 bis 1/1000 nur das Phosphoreszenzspektrum gemessen. In der 10/1-Mischung traten beide Emissionen gleichzeitig mit vergleichbarer Intensität auf, wobei die Phosphoreszenz nahezu dieselbe Intensität wie in den Mischungen mit niedrigeren Benzolkonzentrationen hatte. Das Verhältnis  $I_{Fl}/I_{Ph}$  hängt dabei sehr empfindlich von dem Konzentrationsverhältnis ab: Eine geringe Veränderung der Xenonkonzentration bewirkt eine drastische Änderung des Intensitätsverhältnisses.

Die Fluoreszenzbande der 10/1-Mischung ist gegenüber der bei

Mischung Peak-Nr	1 Absolute Peaklagen			2 Peaklagen bzgl. 1'			3	Zuordnung	
	1/0	1/1	1/10	1/100	1/0	1/1			1/10
1'	37119	37216	37498	37664	0	0	0	0	O - O
1	36523	36616	36859	37078	596	600	636	586	$\nu_{18}$
2'			36429	36630			1069	1034	$\nu_2, \nu_{40}, \nu_{44}, \nu_{17}$
2	35536	35652	35868	36088	1583	1591	1627	1576	$\nu_{18} + \nu_2, \nu_{16}$
3'			35435	35587			2063	2077	$2\nu_2, \nu_{10} + \nu_2, \nu_{14} + \nu_2, \nu_{17} + \nu_2$
3	34587	34650	34916	35137	2541	2566	2579	2527	$\nu_{18} + 2\nu_2, \nu_{16} + \nu_2$
4'			34494	34662			3004	3002	$3\nu_2, \nu_{10} + 2\nu_2, \nu_{14} + 2\nu_2, \nu_{17} + 2\nu_2$
4	33602	33681	33955	34106	3517	3535	3540	3558	$\nu_{18} + 3\nu_2, \nu_{16} + 2\nu_2$
5'			33500	33636			3998	4028	$4\nu_2, \nu_{10} + 3\nu_2, \nu_{14} + 3\nu_2, \nu_{17} + 3\nu_2$
5			32916	32984			4572	4716	$\nu_{18} + 4\nu_2, \nu_{16} + 3\nu_2$
6'			32499				4999		$5\nu_2, \nu_{10} + 4\nu_2, \nu_{14} + 4\nu_2, \nu_{17} + 4\nu_2$
6				32133				5531	$\nu_{18} + 5\nu_2, \nu_{16} + 4\nu_2$

Frequenzen:  $\nu_2 : 982 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_{18} : 603 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle I Meßergebnisse Benzol/Argon - Emission

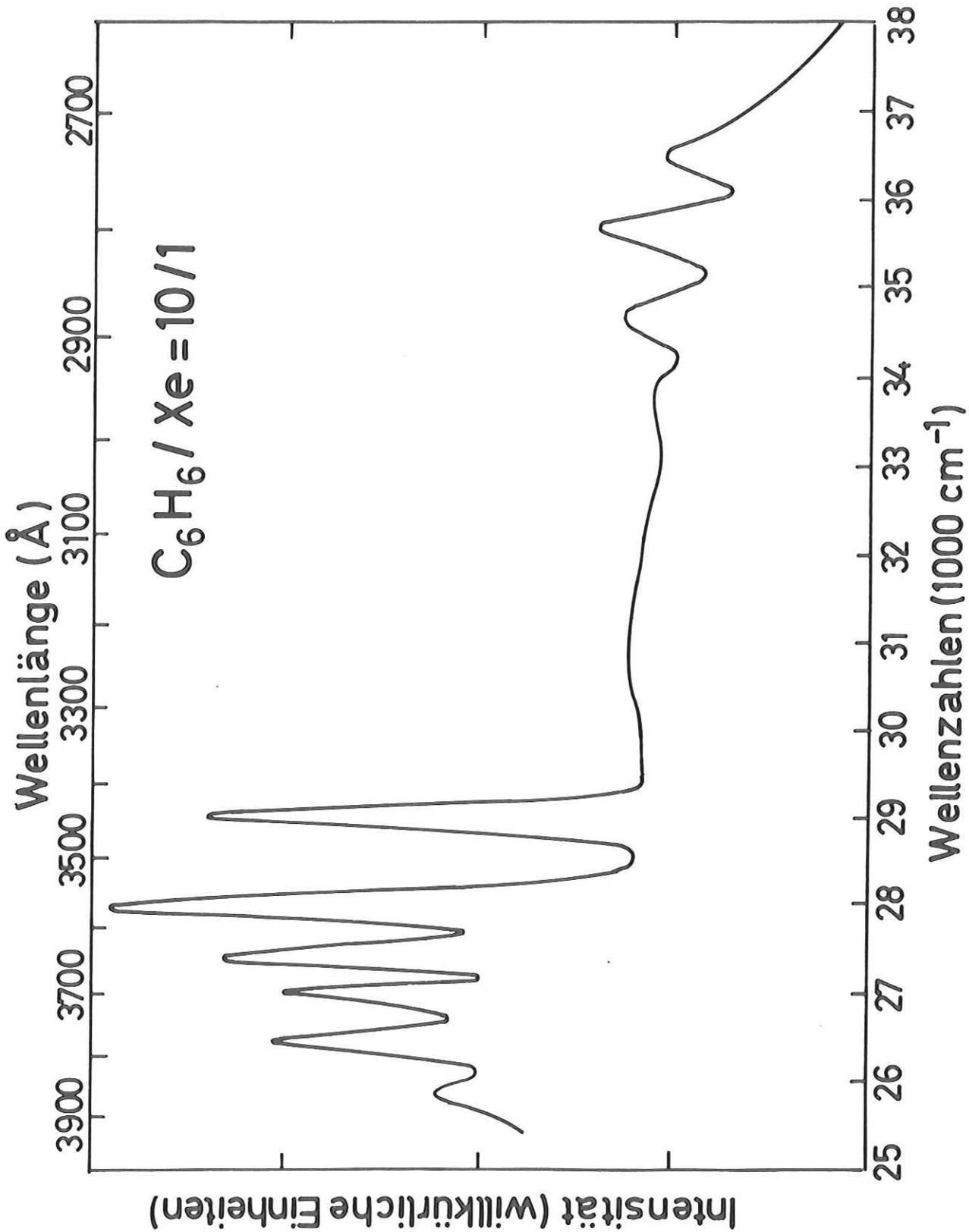


Abb. 7 Emissionsspektrum von Benzol in einer Benzol/Xenon = 10/1-Mischung

1/1000  
 $C_6H_6/Xe$   
Lumineszenz

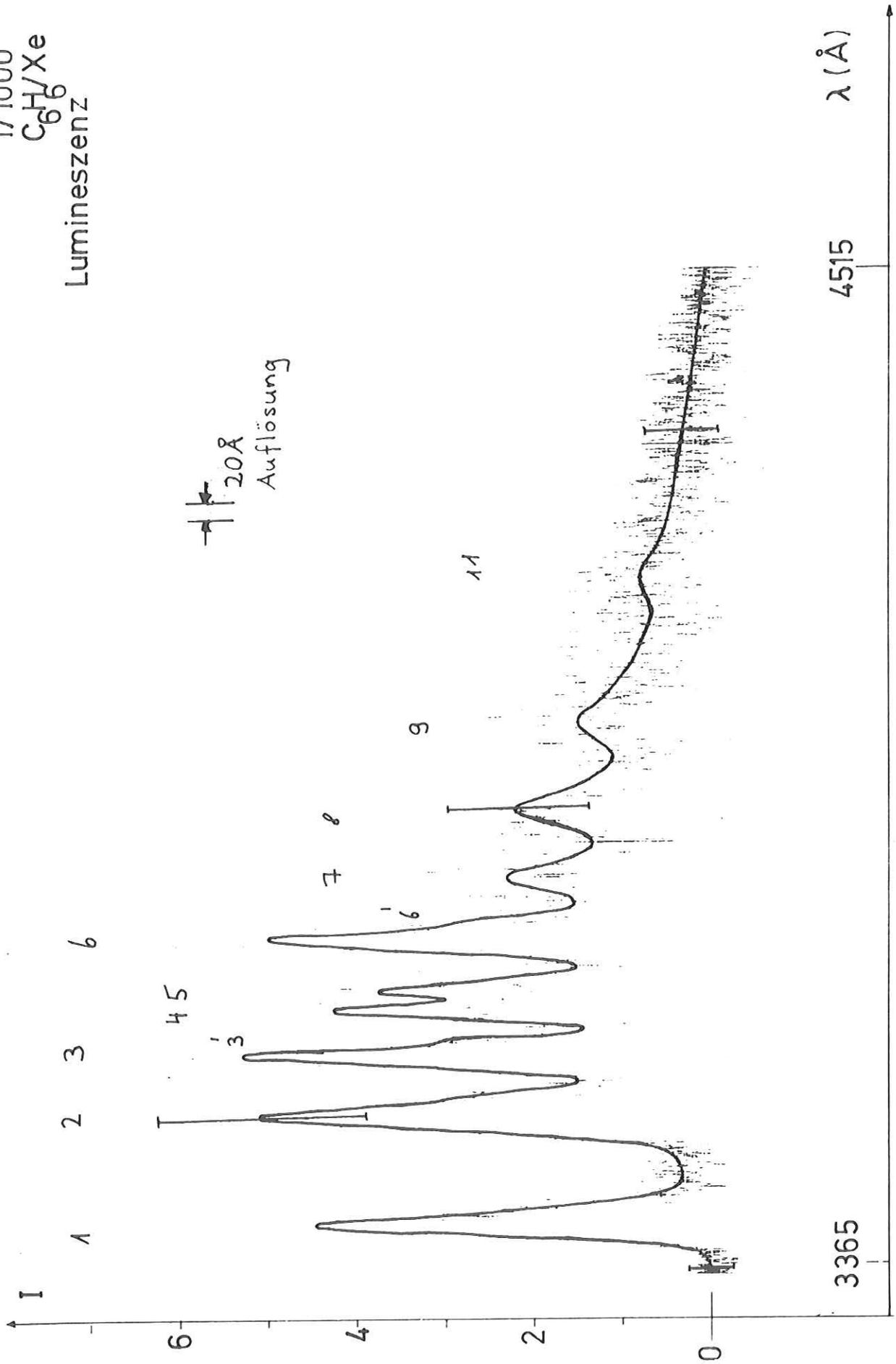
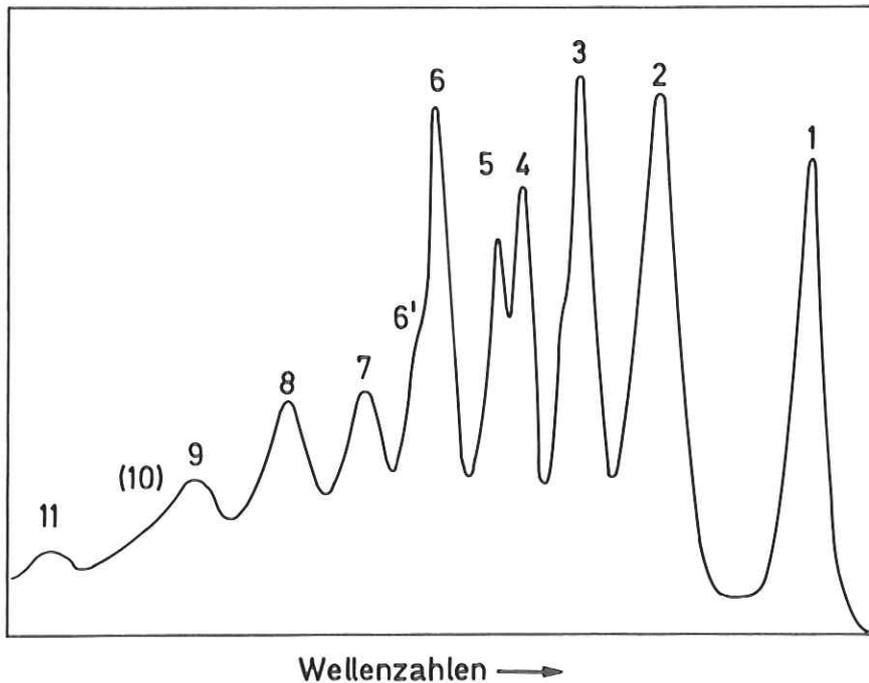


Abb. 8 Emissionsspektrum von Benzol in einer Benzol/Xenon = 1/1000-Mischung - Originalmeßkurve

Argon-Beimischung sehr verwischt, lediglich die Maxima 1, 2 und 3 sind zu erkennen.

Das Phosphoreszenzspektrum zeigt eine von der Fluoreszenzbande völlig verschiedene Struktur. Im Gegensatz zu der regelmäßigen Schwingungsstruktur der Fluoreszenzbande sind im Phosphoreszenzspektrum auf der hochenergetischen Seite einige scharfe, ausgeprägte Maxima 1-6 (Bezeichnung siehe unten) in unregelmäßigen Abständen vorhanden, während sich zur hochenergetischen Seite hin eine Reihe recht regelmäßiger, schwacher Maxima 7-11 anschließt. In Spalte 1 der Tabelle II sind die absoluten Peaklagen, in Spalte 2 die Energien bezüglich Peak 1 angegeben; der Fehler beträgt, gemittelt über den gesamten Bereich der Emissionsbande,  $\pm 70 \text{ cm}^{-1}$ .

Mit abnehmender Benzolkonzentration verschiebt sich die gesamte Phosphoreszenzbande um ca.  $200 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien.



Mischung Peak-Nr.	1 Absolute Peaklagen				2 Peaklagen bzgl. 1				3	Zuordnung	
	10/1	1/1	1/10	1/100	1/1000	10/1	1/1	1/10			1/100
1	29027	29025	29112	29171	29197	0	0	0	0	0	0 - O
2	28011	28003	28113	28161	28184	1014	1049	999	1010	1013	$v_2, v_7, v_{17}$
3	27434	27464	27541	27601	27631	1593	1588	1571	1570	1566	$v_{16}$
4	27063	27129	27048	27151	27233	1964	1923	2064	2020	1964	$2v_2, v_7 + v_2$
5		26939			27078		2113			2119	$v_{17} + v_2$
6	26490	26483	26560	26616	26631	2537	2569	2552	2555	2566	$v_{16} + v_2$
6'			26371	26402	26504			2741	2751	2693	$v_{16} + v_{17}$
7	25873	25900	26041	26075	26178	3154	3152	3071	3096	3019	$3v_2, v_{17} + 2v_2, v_7 + 2v_2$
8		25451	25510	25542	25647		3601	3602	3629	3550	$v_{16} + 2v_2$
9		24900		24968	25018		4146		4203	4179	$4v_2, v_7 + 2v_2$
10		24420		24660			4632		4511		$v_{16} + 3v_2$
11				24067	24009				5124	5188	$5v_2, v_7 + 4v_2$

Tabelle II Meßergebnisse Benzol/Xenon - Emission

## II Diskussion der Emissionsspektren

### 1. Fluoreszenz

Die Benzolfluoreszenz stammt vom Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Singulettzustandes  ${}^1B_{2u}$  in Schwingungsniveaus des Grundzustandes  ${}^1A_{1g}$ . Unsere Meßergebnisse an reinem Benzol stimmen gut mit denen anderer Autoren überein (z.B. Ref.12).

Beim Übergang von reinem Benzol zu Benzol/Argon-Gemischen ändert sich das Emissionsspektrum bis auf die Verschiebung der gesamten Bande um ca.  $540\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien kaum. Die gemessene Emission stammt offensichtlich von dem durch vibronische Wechselwirkung erlaubten Fluoreszenzübergang des Benzolmoleküls. Die Maxima 1, 2, 3, ... erscheinen etwas schärfer, die asymmetrischen Verbreiterungen sind als Schultern 2', 3', ... zu erkennen. Die Schwingungsniveaus des Grundzustandes und der erste angeregte Zustand werden, wenn überhaupt, nur sehr wenig gestört. Dies bestätigt die oben erwähnte Tatsache, daß die ersten angeregten Zustände der Valenzelektronen noch gut lokalisiert sind und wenig von der Umgebung beeinflusst werden.

Die Schwingungsanalyse ist hier in Anlehnung an die von Vatulov et al. (Ref.12) angegeben, die dieses Spektrum mit sehr hoher Auflösung gemessen haben.

Wie bereits in Kapitel B) erwähnt, ist der rein elektronische Übergang  ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$  symmetrieverboten und wird erst durch vibronische Wechselwirkung erlaubt. Aus der Bedingung, daß wenigstens eine Komponente des Integranden des Übergangsmatrixelementes totalsymmetrisch sein muß, ergeben sich für die in Frage kommenden Schwingungen als einzige Möglichkeit solche mit Symmetrie  $e_{2g}$ , wenn  $\vec{M}=\vec{M}_{x,y}$ .  $\vec{M}=\vec{M}_z$  ist nicht möglich, da hierbei Schwingungen der Symmetrie  $b_{1g}$  gefordert werden; das Benzolmolekül besitzt aber keine derartigen Schwingungen. Von den vier möglichen  $e_{2g}$ -Schwingungen werden die  $\nu_{4f}$ - und die  $\nu_{4b}$ -Schwingung am stärksten auftreten: Da der elektronische Übergang innerhalb der zur C-C - Bindung beitragenden und am  $C_6$ -Ring lokalisierten  $\pi$ -Elektronen stattfindet, werden die C-C - Schwingungen  $\nu_{4f}$  und  $\nu_{4b}$  stärker an der Störung der  $\psi_{el}$ -Wellenfunktionen beteiligt sein als die C-H -

Schwingungen  $\nu_{15}$  und  $\nu_{13}$ .  $\nu_{18}$  hat im freien Molekül eine Frequenz von  $606 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{16}$  eine von  $1596 \text{ cm}^{-1}$  (Ref.1). Im elektronischen Grundzustand des freien Moleküls sind die Schwingungszustände  $\nu_{17} + \nu_2$  ( $\nu_2$ :  $992 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_{16}$  energetisch entartet, dies gilt auch näherungsweise für den Festkörper.

Den Maxima 1, 2, 3, ... im Fluoreszenzspektrum wird daher die eine Serie  $\nu_{17} + n \cdot \nu_2$  zugeordnet, dieser überlagert, entsprechend 2, 3, 4, ..., eine zweite Serie  $\nu_{16} + n \cdot \nu_2$ . Der Peak 1' wird dem 0-0 - Übergang zugeordnet. Dieser im freien Molekül streng verbotene Übergang wird im Festkörper durch schwache Störung der Molekülsymmetrie ( $D_{6h}$ ) durch die Lagesymmetrie im Kristallgitter ( $C_1$ ) erlaubt. Es treten demzufolge noch andere Schwingungen, insbesondere die totalsymmetrische  $\nu_2$ , auf, die als asymmetrische Verbreiterung der Maxima 1, 2, 3, ... sichtbar sind, hier aber nicht aufgelöst werden konnten. Vatulev et al. (Ref.12) geben die folgenden Schwingungen an:  $\nu_{11}$  ( $e_{1g}$ ,  $849 \text{ cm}^{-1}$  im freien Molekül),  $\nu_2$  ( $a_{1g}$ ,  $992 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{10}$  ( $b_{2u}$ ,  $1147 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_{13}$  ( $e_{2g}$ ,  $1174 \text{ cm}^{-1}$ ). Nach geeigneter Wichtung und Verbreiterung der Emissionslinien des Spektrums aus Ref.12 erhält man unser Spektrum. In Spalte 3 der Tabelle I ist nochmals die Zuordnung der Schwingungsniveaus angegeben, zusätzlich die unseren Spektren entnommenen Frequenzen für  $\nu_2$  und  $\nu_{17}$ .

Die gemessene Verschiebung der Fluoreszenzbande zu höheren Energien mit abnehmender Benzolkonzentration ist konsistent mit Messungen und Berechnungen von Robinson (Ref.10b). Mit folgender Modellvorstellung (Ref.10b) kann man dies verstehen:

Für niedrige Benzolkonzentrationen betrachtet man einen kubischen Komplex Benzol-12Argon. Man nimmt nun Van-der-Waals - Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Gitterbausteinen an und berechnet sich den Gleichgewichtsabstand  $C_6H_6$ -Ar für ein  $C_6H_6$ -Ar - Paar bzw.  $C_6H_6$ -12Ar - Komplex. Für den Komplex ergibt sich ein geringerer Gleichgewichtsabstand als für das isolierte Paar. Das heißt aber, auf das Benzol wirken abstoßende Kräfte (die aber durch die anziehenden Kräfte der Argon-Atome untereinander überkompensiert werden, so daß sich trotzdem ein stabiler Komplex bildet). Die Annäherung und teilweise Durchdringung der Elektronen-

hüllen führt zu einer Verschiebung der Benzolzustände zu höheren Energien, und zwar für den  ${}^1B_{2u}$ -Zustand um einen größeren Betrag als für den elektronischen Grundzustand. Dadurch findet der Übergang bei höheren Energien statt als in reinem Benzol.

## 2. Phosphoreszenz

Bei der Benzol-Phosphoreszenz handelt es sich um den symmetrie- und multiplizitätsverbotenen  ${}^3B_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ -Übergang, der wegen der Störung durch die Matrixsubstanz und vibronische Wechselwirkung erlaubt wird. Die Phosphoreszenz ist in verschiedenen Matrizen untersucht worden (Ref.9-11,13-15,17,18,20), unter anderem auch in Benzol/Edelgasmatrizen (Ref.10,13-15). Eine Schwingungsanalyse der Emissionsbande ist schwierig. Robinson (Ref.10b) gibt eine Schwingungsanalyse für Benzol in einer Krypton-Matrix an. Mit der Annahme, daß die Phosphoreszenzspektren in Krypton- und Xenon-Matrizen gleich sind - die  $C_6D_6/Kr$ - und  $C_6D_6/Xe$ -Spektren (Ref.10b) sind nahezu identisch - erklärt diese Schwingungsanalyse auch unsere Spektren:

Durch die Xenon-Beimischung wird die Symmetrie des Benzolmoleküls derart gestört, daß der ehemals symmetrieverbotene  $B_{1u} \rightarrow A_{1g}$ -Übergang erlaubt wird: Der 0-0 - Übergang erscheint im Spektrum als sehr intensiver Peak 1. Er ist Ursprung von Serien totalsymmetrischer Schwingungen: einer  $n \cdot \nu_2$ -Serie (2,4,7,9,11) und einer  $\nu_{16} + \nu_{17} + n \cdot \nu_2$ -Serie, von der wir in unseren Spektren nur das  $n=0$  - Mitglied als asymmetrische Verbreiterung von Peak 6 sehen. Beherrscht wird das Spektrum von den  $\nu_{16}$ - und  $\nu_{17}$ -Schwingungen (beide  $e_{2g}$ ), die den symmetrieverbotenen Übergang erlaubt machen, mit den entsprechenden Serien  $\nu_{16} + n \cdot \nu_2$  (3,6,8,10) und  $\nu_{17} + n \cdot \nu_2$  (2,5,7). Außer von  $e_{2g}$ -Schwingungen wird der Übergang auch durch Anregung von  $b_{2g}$ -Schwingungen erlaubt: die  $\nu_7$ -Schwingung ( $b_{2g}$ ,  $995 \text{ cm}^{-1}$ ) kann in Peak 2 mit enthalten sein, die  $\nu_7 + n \cdot \nu_2$ -Serie ist der totalsymmetrischen Serie  $n \cdot \nu_2$  überlagert. Die Zuordnung der Niveaus ist in Spalte 3 der Tabelle II angegeben.

Die Verschiebung der Phosphoreszenzbande zu höheren Energien mit abnehmender Benzolkonzentration hat die gleiche Ursache wie im Fall der Fluoreszenz in den Argon-Mischungen. Da aber die

umgebende Substanz eine andere ist und es sich um andere Zustände im Benzol handelt, ist der Betrag der Verschiebung nicht vergleichbar mit dem der Argon-Mischungen.

### 3. Wechselwirkung Benzol - Matrix

In Tabelle III sind einige Daten von Emissionsmessungen an Benzol in verschiedenen Matrixsubstanzen zusammengestellt. Angegeben sind: Matrixsubstanz, beobachtete Emission, Intensität des 0-0 - Überganges in der Phosphoreszenz und die zugehörige Referenz. Folgende Punkte sind bemerkenswert:

- 1) Der doppelt verbotene Übergang der zur Phosphoreszenz führt, ist in fast allen Matrixsubstanzen gemessen worden.
- 2) Die Intensität des 0-0 - Überganges ist eng korreliert mit der Ordnungszahl der an der Matrix beteiligten Elemente: niedrige Ordnungszahl  $\leftrightarrow$  schwache Intensität, hohe Ordnungszahl  $\leftrightarrow$  starke Intensität.
- 3) Das Intensitätsverhältnis  $I_{Fl}/I_{Ph}$  in Argon- und Krypton-Matrizen unterscheidet sich bei unseren Messungen von dem anderer Autoren. Wenn wir annehmen, daß in unseren Messungen die Phosphoreszenz in Benzol/Argon- und -/Krypton-Mischungen zwar auftrat, aber unter der Nachweisgrenze lag, können wir eine untere Schranke für das Verhältnis  $I_{Fl}/I_{Ph}$  angeben, die größer ist als 1. Robinson et al. (Ref.10a) geben hierfür 0 an.

Die Diskrepanz unserer Messungen zu denen anderer Autoren ist möglicherweise durch die unterschiedlichen experimentellen Anordnungen bedingt. Robinson z.B. (Ref.10b) hat die Emission in Transmission gemessen, d.h., die Probe wurde mit einem breiten Spektrum bestrahlt (vorzugsweise im  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ -Absorptionsbereich) und das Absorptionsspektrum gemessen. Die Emission erscheint dann als Absorptionsminimum. Hierbei überlappen allerdings anregendes und emittiertes Licht, insbesondere im Bereich der Fluoreszenz, die ja direkt an die Absorption anschließt, im 0-0 - Übergang sogar echt überlappt. Nimmt man isotrope Ausstrahlung an, dann ist die zusätzlich zum direkten Spektrum hinzukommende Intensität der Emission um einen Faktor  $10^3$  schwächer und schwieriger

Matrixsubstanz	Beobachtete Emission	Intensität 0-0 der Phosphoreszenz	Referenz
Argon	Ph. <sup>1</sup>	schwach	10
Krypton, Xenon	Ph.	stark	10
Argon	Fl. <sup>2</sup> (schwach)	/	13
Argon	Ph.	schwach	13
Krypton, Xenon	Ph.	stark	13
Argon	Ph.	fehlt	14
EPA <sup>3</sup>	Ph.	schwach	9
Zyklohexan	Fl. + Ph.	schwach	17
Alkohol	Fl. + Ph.	schwach	11
EOA <sup>4</sup>	Fl. + Ph.	schwach	18
Argon	Fl.	/	} diese Arbeit
Krypton	Fl.	/	
Xenon <sup>5</sup>	Fl. + Ph.	stark	
Xenon <sup>6</sup>	Ph.	stark	

<sup>1</sup>Fl.: Fluoreszenz, Ph.: Phosphoreszenz

<sup>3</sup>EPA: 5 Teile Äther, 5 Teile Isopentan, 2 Teile Äthylalkohol

<sup>4</sup>EOA: 3 Teile Äther, 3 Teile Isooktan, 1 Teil Alkohol

<sup>5</sup>~10% Xenon

<sup>6</sup>>50% Xenon

Tabelle III Einige Daten von Emissionsmessungen an Benzol in verschiedenen Matrizen

nachzuweisen als die Phosphoreszenz, in deren Bereich der Untergrund geringer ist.

Die Phosphoreszenz tritt beim Einbau von Benzol in eine Matrix aus zwei Gründen auf:

- 1) Der intramolekulare Relaxationsmechanismus wird durch die Umgebung gestört und führt zu einer Besetzung des  ${}^3B_{1u}$ -Niveaus.
- 2) Der verbotene Übergang  ${}^3B_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$  wird durch die Wechselwirkung des Benzols mit der Matrix erlaubt.

Beide Phänomene wurden von Robinson et al. (Ref.27,28) theoretisch behandelt und zur Interpretation u.a. ihrer eigenen Messungen verwandt. Wendet man die Resultate auf unsere Messungen an, ergibt sich folgendes:

- 1) Intramolekularer Relaxationsmechanismus  $S_n \rightarrow T_m$ :

Mit zunehmender Spin-Bahn - Wechselwirkung der Matrixsubstanz werden die Benzolzustände, die nun Zustände des Gesamtsystems Benzol-Matrix sind, derart gestört, daß Singulett (S) - und Triplett (T) -Terme nicht mehr streng unterschieden werden können. Nach optischer Anregung, die beim Singulettgrundzustand  $S_0$  immer zu angeregten Singulettzuständen  $S_n$  führt, werden bei der Relaxation, für die ebenfalls die Dipolauswahlregeln gelten, Übergänge  $S_n \rightarrow T_m$  ermöglicht. Von höher angeregten Zuständen erfolgt der Übergang zu niedrigeren bevorzugt strahlungslos und i.A. erst vom niedrigsten angeregten Zustand aus strahlend. In der Folge Argon-Krypton-Xenon wird das  ${}^3B_{1u}$ -Niveau immer stärker bevölkert auf Kosten des  ${}^1B_{2u}$ -Niveaus. Dadurch verschiebt sich das Verhältnis  $I_{Ph}/I_{Fl}$  in der angegebenen Folge zu immer größeren Werten auf Grund der unterschiedlichen Ausgangsbesetzungen der Niveaus  ${}^3B_{1u}$  und  ${}^1B_{2u}$ .

- 2) Induzierte Oszillatorstärke - Schwingungsstruktur der Emissionsbande:

Die Emission vom  ${}^3B_{1u}$ -Niveau aus wird ebenfalls von der umgebenden Matrixsubstanz beeinflusst: Die Wechselwirkung mit Argon ist so gering, daß sich eine lange Lebensdauer des  ${}^3B_{1u}$ -Niveaus ergibt (Ref.10a,13). Die durch Argon induzierte Oszillatorstärke ist um ca. eine Größenordnung kleiner als die schon im freien Benzolmolekül vorhandene (Ref.28). Es wird zwar die Besetzung des

$^3B_{1u}$ -Niveaus, nicht aber die Emission von diesem Zustand aus von der Argon-Matrix beeinflusst. Die Schwingungsstruktur der Emissionsbande ist charakteristisch für einen durch vibronische Wechselwirkung erlaubten Übergang (Ref.10a,13,15). Im Fall einer Krypton- oder Xenon-Matrix bewirkt die starke Wechselwirkung eine um mehrere Größenordnungen größere induzierte Oszillatorstärke, in Xenon um über einen Faktor 10 mehr als in Krypton (Ref.28); dies hat eine kurze Lebensdauer zur Folge (Ref.10a,13). Die Schwingungsstruktur der Emissionsbande zeigt, zusätzlich zu den Merkmalen eines durch vibronische Wechselwirkung erlaubten Überganges, charakteristische Züge eines elektronisch erlaubten Überganges: intensiver 0-0 - Übergang und das Auftreten totalsymmetrischer Schwingungen (Ref.10b,13,diese Arbeit).

Nach unseren Messungen folgt für die Argon-Matrix, daß die Wechselwirkung  $C_6H_6$ -Ar so schwach ist, daß wir die Phosphoreszenz nicht nachweisen konnten. Die geringe Abnahme der Fluoreszenzintensität mit abnehmender Benzolkonzentration kann auf zunehmende  $S_n \rightarrow T_m$ -Übergänge zurückgeführt werden. Bei Xenon-Beimischungen genügen schon geringe Konzentrationen (10%), um den Phosphoreszenzzerfallskanal in gleichem Maße wie die Fluoreszenz zu ermöglichen. Bei hohem Xenon-Anteil wird die Fluoreszenzintensität so gering, daß sie nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Bemerkenswert ist, daß bei 10% Xenon-Beimischung die Phosphoreszenz mit nahezu gleicher Intensität auftritt wie im Fall von 1% Benzol in Xenon. Dabei ist die gesamte Intensität um etwa eine Größenordnung geringer als die Fluoreszenzintensität in reinem Benzol. Für relativ geringe Xenon-Beimischungen tritt im Phosphoreszenzzerfallskanal schon eine Sättigung ein. Krypton nimmt eine mittlere Stellung ein: bei einer Benzol/Krypton = 1/10-Mischung dominiert noch die Fluoreszenz, wenn auch vergleichsweise schwach, während wir bei höheren Krypton-Konzentrationen keine Emission feststellen konnten, woraus man z.B. auf eine insgesamt hohe strahlungslose Übergangsrate nach  $^1A_{1g}$  schließen kann.

## F) ANREGUNGSSPEKTREN BENZOL/XENON

### I Ziel der Messungen

Bei den oben beschriebenen Emissionsmessungen an Benzol sind zwei Punkte besonders hervorzuheben:

- 1) Die Energie der einfallenden Photonen war so hoch, daß diese auch von der Matrixsubstanz absorbiert wurden. Im Gegensatz dazu war in den bislang bekannten Messungen, die mit optischer Anregung durchgeführt wurden, die Anregung des Benzols auf solche Energien beschränkt, die im Transparenzbereich der Matrix lagen.
- 2) Die Phosphoreszenzintensität der Benzol/Xenon-Mischungen ist für Benzolkonzentrationen von 50% bis zu 1% nahezu konstant. Die Fluoreszenzintensität nimmt beim Übergang von reinem Benzol zu 1% Benzol in Argon nur um einen Faktor vier ab, obwohl bei niedrigen Benzolkonzentrationen der größte Teil des einfallenden Lichtes von der Matrix absorbiert wird.

Wir vermuteten deshalb, daß die Benzolemission zu einem großen Teil durch Energieübertrag von der Matrix angeregt wird. Deshalb haben wir die Anregungsspektren der Benzolemission für verschiedene Konzentrationsverhältnisse Benzol/Edelgas gemessen, wobei wir uns zunächst auf Xenon-Beimischungen beschränkt haben.

### II Meßergebnisse

Abb. 9 zeigt die Meßergebnisse der Anregungsspektren von Benzol/Xenon-Gemischen derselben Konzentrationsverhältnisse wie in den Emissionsmessungen. Die gesamte emittierte Intensität ist als Funktion der eingestrahlten Photonenenergie im Bereich von 6-16 eV aufgetragen. Die Auflösung betrug  $7 \text{ \AA}$  (0.07 eV bei 11 eV). Die Spektren sind normiert auf einfallende Intensität. Der Absolutwert der Intensität bei 9.2 eV (entsprechend dem Maximum des Primärspektrums des Monochromators) nimmt um ca. einen Faktor vier beim Übergang zu höheren Xenonkonzentrationen zu. Die nahezu konstante Intensität der Phosphoreszenz in den Emissionsspektren steht nicht im Widerspruch zu der unterschiedlichen Intensität der Anregungsspektren: Ein Maß für die Intensität unserer Emissions-

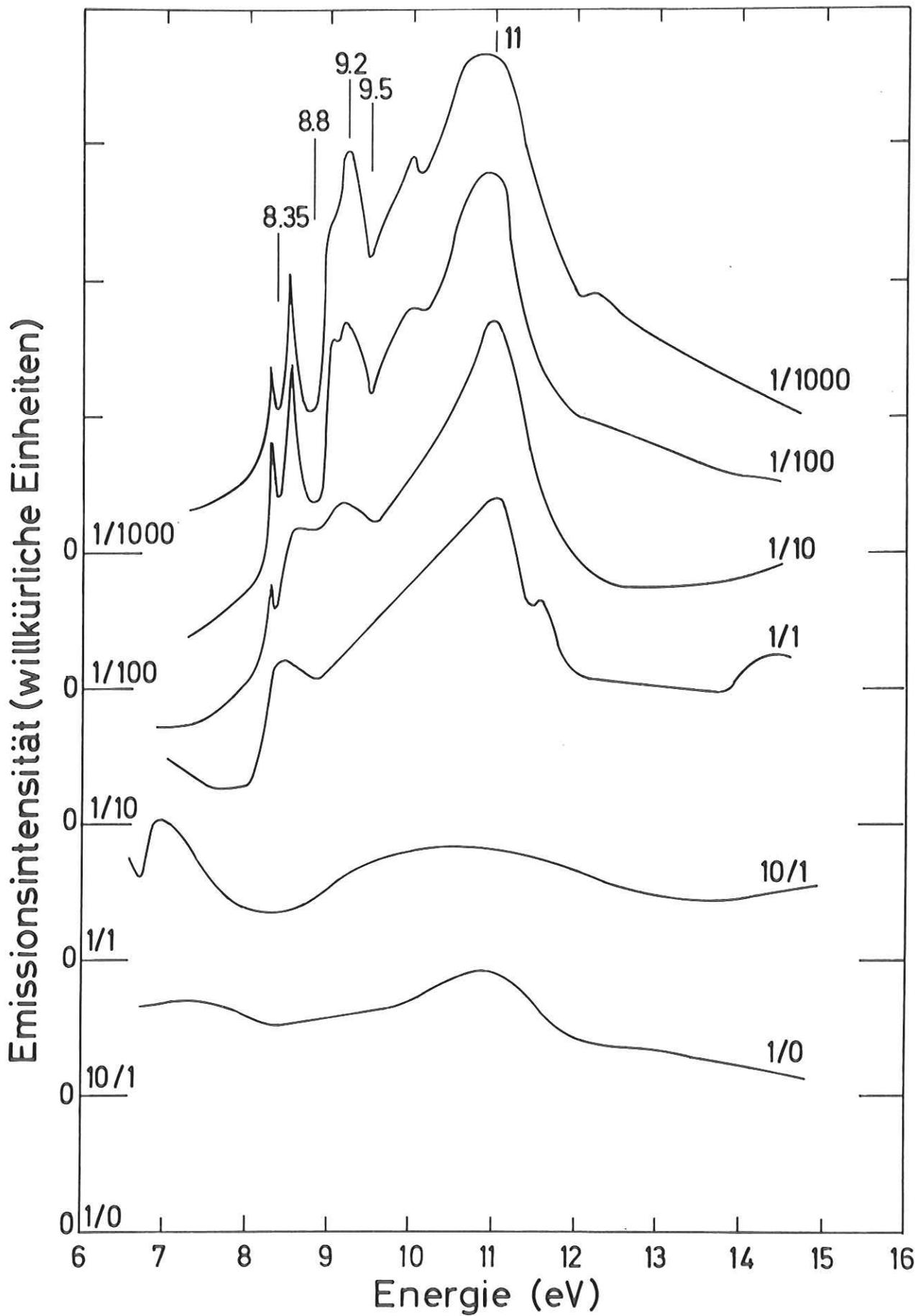


Abb. 9 Anregungsspektren der Benzolemission in Benzol/Xenon-Mischungen

spektren ist die Fläche unter der Kurve der Anregungsspektren im Bereich von 6 bis ~30 eV; hier wurde aber nur bis ~16 eV gemessen.

Bei der Emission handelt es sich um verschiedene elektronische Übergänge:

in reinem Benzol um die Fluoreszenz  ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ ,  
bei hohen Xenon-Konzentrationen um die Phosphoreszenz  ${}^3B_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ ,  
bei der 10/1-Mischung um die Emission aus beiden Übergängen mit vergleichbarer Intensität.

Trotzdem haben wir im Fall der 10/1-Mischung nicht die Anregungsspektren für Fluoreszenz und Phosphoreszenz getrennt gemessen. Wir rechtfertigen das nachträglich durch das experimentelle Ergebnis, daß die Anregungsspektren der 1/0- und 10/1-Mischungen den gleichen spektralen Verlauf zeigen. Die 10% Xenon-Beimischung kann man für die Absorption zunächst vernachlässigen. Durch das Xenon wird die, hauptsächlich im Benzol, absorbierte Energie zu stets konstanten Teilen in die beiden Emissionskanäle verteilt. Der zum Zerfall über den Phosphoreszenzkanal führende Mechanismus ist nicht von der Art (direkt oder durch Energieübertrag vom Xenon, s.u. III 2) und der Energie der Anregung des Benzols abhängig, sondern nur von der Stärke der Störung durch die Umgebung.

In Abb. 10 ist das Originalmeßspektrum der 1/1000-Mischung wiedergegeben.

Die Anregungsspektren der 1/1000- und 1/100-Mischungen sind nahezu identisch in ihrem spektralen Verlauf. Sie zeigen sehr scharfe Strukturen im Bereich von 8-10 eV: zwei Maxima bei ca. 8.3 und 8.54 eV, getrennt durch ein Minimum bei ca. 8.4 eV. Bei 8.8 eV ist ein breites Minimum vorhanden, bei ca. 9.2 eV ein Maximum und bei ca. 9.5 eV wieder ein Minimum. Beim Spektrum der 1/10-Mischung sind die Minima bei 8.8 und 9.5 eV zum großen Teil ausgeschmiert, das Maximum bei ca. 8.54 eV erscheint nicht mehr aufgelöst. Beim Spektrum der 1/1-Mischung ist nur noch der Anstieg zum ersten Maximum zu sehen, die scharfen Strukturen sind weitgehend ausgeglatet mit einer nur noch schwachen Andeutung des 8.8 eV - Minimums. Die Spektren der 10/1- und 1/0-Mischungen zeigen einen untereinander ähnlichen, ziemlich glatten Verlauf ohne ausgeprägte Strukturen; beim Spektrum der 10/1-Mischung ist lediglich ein Abfall

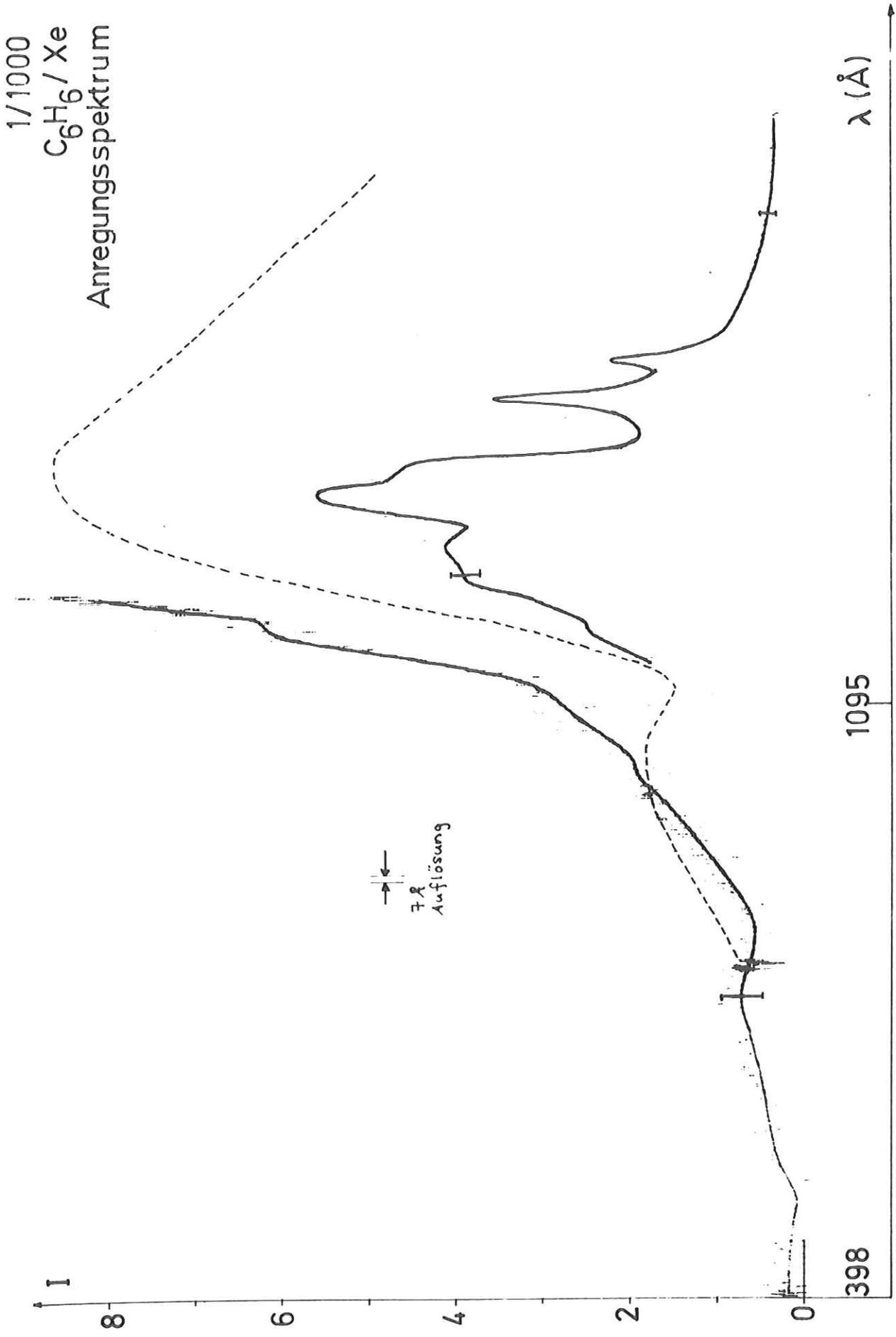


Abb. 10 Anregungsspektrum der Benzolemission in einer Benzol/Xenon = 1/1000-Mischung  
 Gestrichelt ist der Verlauf des direkten Spektrums des Primärmonochromators  
 wiedergegeben

der Intensität bei ca. 6.8 eV zu niedrigeren Energien hin vorhanden. Allen Spektren gemeinsam ist ein breites Maximum bei 11 eV. Während die Spektren der 1/0- und 10/1-Mischungen über den gesamten gemessenen Spektralbereich fast konstante Intensität aufweisen, fällt die Intensität der Spektren mit hohen Xenon-Konzentrationen oberhalb von 11 eV sehr schnell ab.

Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum von festem Xenon (Ref.29a) zeigt folgende Übereinstimmungen in Extremwerten des Absorptionskoeffizienten zu den Strukturen der Anregungsspektren der 1/100- und 1/1000-Mischungen (Abb.11):

An den Stellen der Absorptionsmaxima der  $n=1$ - und  $n'=1$ -Exzitonen bei 8.35 und 9.52 eV sind im Anregungsspektrum ausgeprägte Minima vorhanden; die Maxima bei 8.3 und 8.54 eV im Anregungsspektrum liegen an den Flanken der  $n=1$ -Exzitonlinie.

Das Absorptionsminimum zwischen den ersten beiden Gliedern der ersten Exzitonenserie entspricht nur sehr schlecht dem Minimum bei 8.8 eV.

Im Bereich von 9.5 bis 10.7 eV steigt die Intensität im Anregungsspektrum in der gleichen Weise an wie der Absorptionskoeffizient von Xenon abfällt.

### III Diskussion

#### 1. Spektren der 1/0- und 10/1-Mischungen

Die Intensität des Anregungsspektrums von reinem Benzol zeigt keine ausgeprägte spektrale Abhängigkeit. Die schwachen Strukturen sind entgegengesetzt zu denen der gleichzeitig gemessenen Reflexivität. Eine Korrektur auf Reflexionsverluste, d.h., Normierung nicht auf einfallende, sondern eindringende Intensität nach

$$(2) \quad J_{\text{Anregung}} \cdot \frac{J_{\text{gemessen}}}{1 - R}$$

glättet die Strukturen noch weiter aus. Daraus folgern wir, daß die Fluoreszenzausbeute von reinem Benzol bei optischer Anregung nahezu unabhängig von der einfallenden Photonenenergie ist. Die Aufdampfschichten waren so dick, daß sie vollständig absorbierten; jedes absorbierte Photon trägt dann mit gleicher Wahrscheinlich-

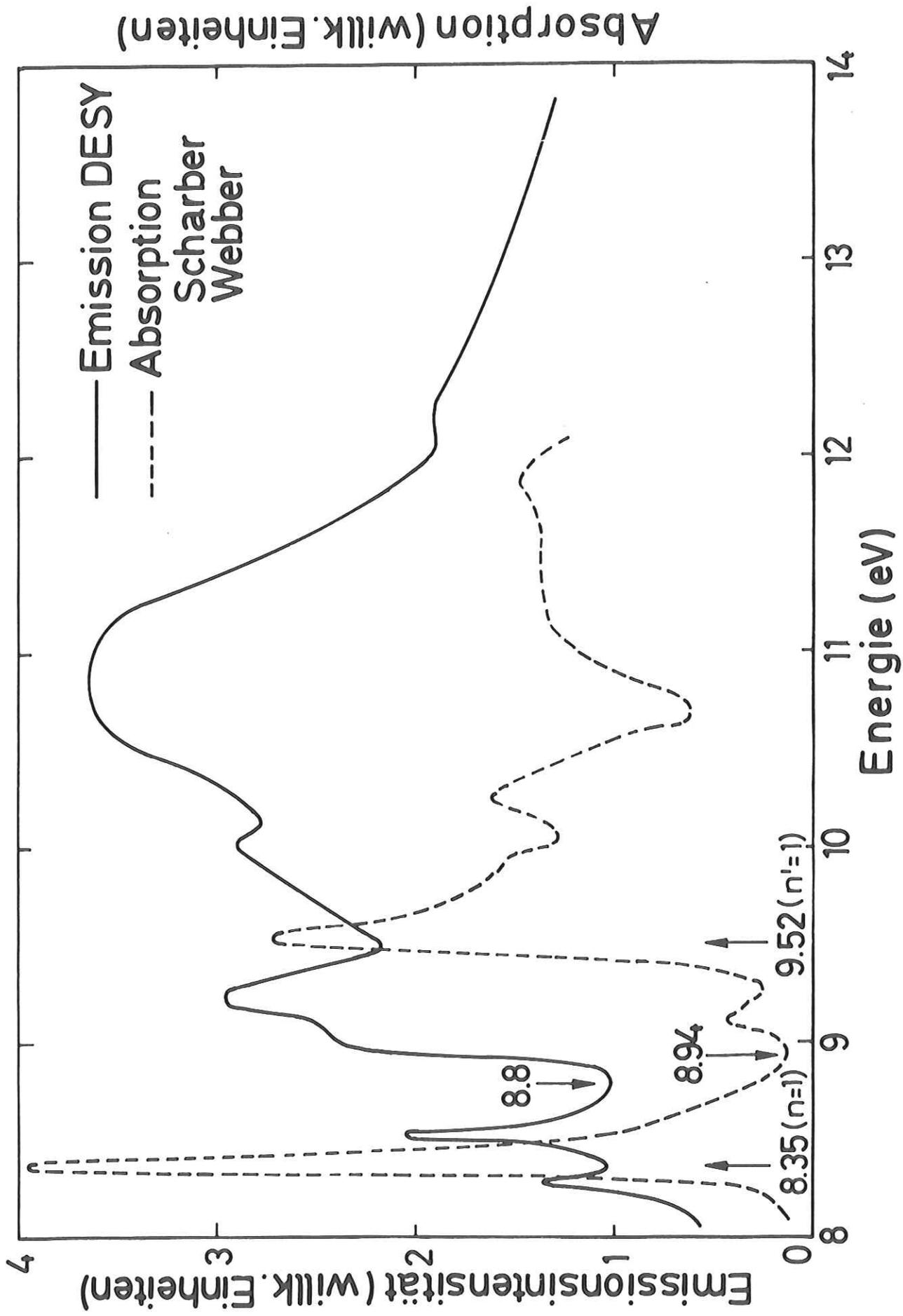


Abb. 11 Anregungsspektrum der 1/1000-Mischung (ausgezogen) und Absorptionsspektrum von festem Xenon (Ref.29a) (gestrichelt)

keit zur Emission bei.

Das Spektrum der 10/1-Mischung ist dem des reinen Benzols sehr ähnlich. Der Ursprung der Kante bei 6.8 eV ist unbekannt: Festes Benzol besitzt bei dieser Energie keine Struktur im Absorptionskoeffizienten, Xenon ist in diesem Bereich transparent. Eine Veränderung in der Anregung durch die 10% Xenon-Beimischung, durch die der Zerfall über den Phosphoreszenzkanal ebenso wahrscheinlich wird wie die Fluoreszenz, gegenüber reine Benzol ist nicht festzustellen.

## 2. Energietransfer $Xe \rightarrow C_6H_6$

Vergleicht man die Absolutintensitäten der Anregungsspektren der 1/0-, 1/1-, 1/10-, 1/100- und 1/1000-Mischungen bei Energien kleiner 8 eV, so findet man gleiche Werte (innerhalb eines Faktors zwei). D.h., solange die Absorption nur durch Benzol erfolgt und das einfallende Licht total absorbiert wird, ist die Intensität der Emission unabhängig von der Verdünnung. Mit Einsatz der Xenon-Absorption bei 8.2 bis 8.3 eV steigt die Intensität der Emission bei den 1/1-, 1/10-, 1/100- und 1/1000-Mischungen in diesem Energieintervall um einen Faktor zwei bis drei steil an. Aus diesem Anstieg schließen wir, daß die Emission für einfallende Photonenenergien im Bereich der Xenon-Absorption durch Energieübertrag  $Xe \rightarrow C_6H_6$  angeregt wird. Der hohe Absorptionskoeffizient des Xenons im  $n=1$ -Exziton bei 8.35 eV begrenzt die Eindringtiefe auf ca. 100 Å ( $I(100 \text{ Å}) = I_0/e$ ) und somit die Anzahl der für die Absorption zur Verfügung stehenden Benzolmoleküle. Die Emissionsintensität müßte somit bei 8.2 bis 8.6 eV wesentlich geringer sein als bei Anregungsenergien unterhalb des Einsatzes der Xenon-Absorption. Dies ist aber offensichtlich nicht der Fall.

## 3. Strukturen in den Anregungsspektren der 1/1000- und 1/100-Mischungen

Bei der Diskussion der Anregungsspektren und der Mechanismen des oben geforderten Energietransfers  $Xe \rightarrow C_6H_6$  möchten wir uns zunächst auf die Spektren der 1/1000- und 1/100-Mischungen konzentrieren. Das Intensitätsverhältnis  $I(11 \text{ eV})/I(7 \text{ eV})$  dieser

Spektren beträgt ungefähr 14 (zum Vergleich das des reinen Benzols:  $I(11 \text{ eV})/I(7 \text{ eV}) \approx 1$ ). Der Anteil der Emission, der von direkt angeregten Benzolmolekülen herrührt, ist deshalb zunächst vernachlässigbar. Wir nehmen an, daß der Intensitätsverlauf vom Energietransfer herrühren wird, den wir an Hand dieser Spektren leichter analysieren können als in den Fällen höherer Benzolkonzentrationen.

### 3.1. Korrektur auf Reflektivität

Auffälliges Merkmal in den Anregungsspektren sind die ausgeprägten Minima an den Stellen der  $n=1$ -Mitglieder der spin-bahnaufgespaltenen Xenon-Exzitonenserie bei 8.35 und 9.52 eV, also dort, wo das Xenon stark absorbiert. Den gleichen Effekt haben andere Autoren bei Untersuchungen an Alkalihalogeniden gefunden (Ref.30-32). Lamatsch et al. (Ref.31) geben gleichzeitig das zugehörige Reflexionsspektrum an und behaupteten, die Minima rühren von der hohen Reflektivität her. D.h., eine Korrektur gemäß Formel (2) müßte das Minimum zum Verschwinden bringen; leider gaben die Autoren keine Absolutwerte von R an.

Wir haben ebenfalls versucht, das Anregungsspektrum der 1/1000-Mischung auf eindringende Intensität zu normieren. Die Reflektivität der Benzol/Xenon-Schicht, die die gleiche spektrale Abhängigkeit und absolute Intensität zeigt wie die reinen Xenons, müßte bei 8.35 eV ca. 70% betragen, um das Minimum an dieser Stelle gerade zum Verschwinden zu bringen. Für Reflexionswerte zwischen 10 und 30% bei 8.35 eV (dem Bereich, der für reines Xenon angegeben wird (Ref.29,33)) war bei dieser Energie kein merklicher Effekt festzustellen (Abb.12). Das heißt aber, diese Minima können nicht durch Reflexion erklärt werden.

### 3.2. Effekt der Eindringtiefe

Wir schließen auch aus, daß die Minima eine Folge der geringen Eindringtiefe des Lichtes in die Schicht sind. Das hieße, das Licht wird schon in einer so dünnen Schicht absorbiert, daß weniger Benzolmoleküle für den Energietransfer  $\text{Xe} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$  erreichbar sind als in den Fällen, in denen das Licht tiefer eindringt.

Dazu nehmen wir an, daß die Emission durch direkte Anregung des



Benzols vernachlässigbar und der Energietransfer  $Xe \rightarrow C_6H_6$  von der anregenden Photonenenergie unabhängig ist. Dann ist die Emissionsintensität durch folgenden Ausdruck gegeben:

das Produkt aus Anregungswahrscheinlichkeit des Xenons in der Tiefe  $x$  unter der Oberfläche ( $\sim \mu_{Xe} e^{-\mu_{Xe} x}$ ) und Benzolkonzentration an der Stelle  $x$  ( $c = \text{const.}$ ), integriert über die Schichtdicke  $D$ :

$$(3) \quad I \sim \int_0^D \mu_{Xe} e^{-\mu_{Xe} x} dx = 1 - e^{-\mu_{Xe} D}$$

Dies ist aber der Ausdruck für die in der Schicht der Dicke  $D$  absorbierte Intensität. Für  $D \ll \frac{1}{\mu_{Xe}}$  wird  $I \sim \mu_{Xe} (e^{-\mu_{Xe} D} \approx 1 - \mu_{Xe} D)$ , für  $D \gg \frac{1}{\mu_{Xe}}$  ist  $I \sim \text{const.}$  ( $e^{-\mu_{Xe} D} \approx 0$ ). Für Zwischenwerte von  $D$  wird der Verlauf von  $I$  mit wachsendem  $D$  immer mehr ausgeglättet. Auf alle Fälle bleiben die Maxima an den Stellen maximalen  $\mu$ 's, insbesondere also bei 8.35 und 9.52 eV, erhalten.

### 3.3. Einfluß der Oberfläche

Eine mögliche Erklärung für Minima der Emissionsintensität im Exzitonengebiet wird von Teegarden et al. (Ref.30) gegeben, die diesen Effekt an Alkalihalogeniden beobachtet haben:

Die Emission wird durch strahlungslose Prozesse getilgt, wenn das Licht an der Oberfläche absorbiert wird, wie dies bei hohen Absorptionskoeffizienten hauptsächlich der Fall ist.

Wir wollen die spektrale Abhängigkeit der Emissionsintensität berechnen unter Berücksichtigung von strahlungslosen Prozessen an der Oberfläche. Wir vernachlässigen wieder die Absorption durch Benzol und eine möglicherweise vorhandene Energieabhängigkeit des Energietransfers  $Xe \rightarrow C_6H_6$ . Die spektrale Abhängigkeit der Emissionsintensität ist dann gegeben durch das in der gesamten Schicht der Dicke  $D$  absorbierte Licht, verringert um den Anteil, der in einer dünnen Oberflächenschicht der Dicke  $d$  absorbiert wird:

$$(4) \quad I \sim (1 - e^{-\mu_{Xe} D}) - (1 - e^{-\mu_{Xe} d}) = e^{-\mu_{Xe} d} - e^{-\mu_{Xe} D}$$

Abb. 13 zeigt das Ergebnis einer Rechnung mit Werten von  $d=100 \text{ \AA}$ ,  $D=1000 \text{ \AA}$ ,  $\mu_{Xe}(8.35 \text{ eV}) = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Die Kurve zeigt ein ausgeprägtes Minimum im Absorptionsmaximum des ersten Exzitons, zwei Maxima an

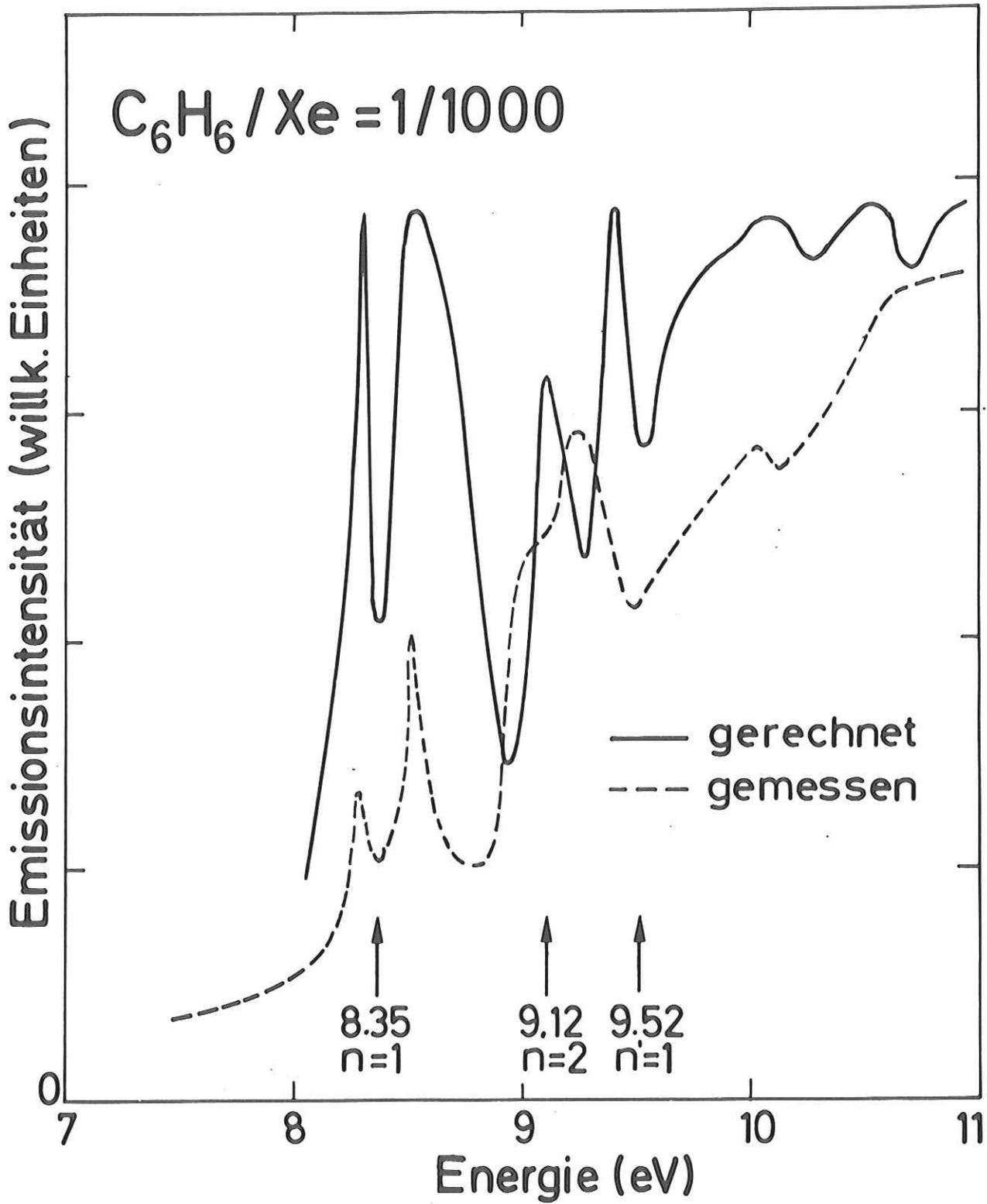


Abb. 13 Ausgezogen: Berechnetes Anregungsspektrum  
 $I \sim e^{-\mu_{Xe} d} - e^{-\mu_{Xe} D}$   
 Gestrichelt: Gemessenes Anregungsspektrum

den Flanken sowie den Abfall bei noch kleiner werdendem Absorptionskoeffizienten. Ebenso ist das Minimum bei 9.52 eV wiedergegeben. Dieses Modell ist demnach in der Lage, die Minima an den Stellen maximaler Absorptionskoeffizienten und insbesondere die Doppelstruktur bei 8.3 eV wiederzugeben.

#### 3.4. Weitere Strukturen

Ungeklärt ist das ausgeprägte, relativ breite Minimum bei 8.8 eV zwischen den ersten beiden Gliedern der ersten Exzitonenserie. Zwar ist dort auch im Absorptionskoeffizienten ein ausgeprägtes Minimum vorhanden, dieses ist aber um 0.14 eV zu höheren Energien verschoben. Insbesondere fällt das Absorptionsminimum in den erneuten, sehr steilen Anstieg des Anregungsspektrums.

Wie bereits in Abschnitt II erwähnt wurde, läßt sich der Verlauf des Anregungsspektrums im Bereich von 9.5 bis 10.7 eV annähert durch  $1/\mu_{Xe}$  beschreiben. Dies bedeutete aber eine Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Eindringtiefe, was bereits ausgeschlossen wurde (3.2.). D.h., die Proportionalität von I und  $1/\mu_{Xe}$  ist Zufall.

### 4. Anregungsmechanismen

#### 4.1. Termschemata von Xenon und Benzol

Um einen Überblick über die später diskutierten Niveaus zu bekommen, sind in Abb. 14 die Termschemata von reinem Xenon, Benzoldampf und Benzol in einer Xenon-Matrix schematisch wiedergegeben. Zusätzlich ist die energetische Lage der Emissionsbande des  $Xe_2^*$ -Moleküls eingezeichnet, wie sie in festem Xenon bei Anregung mit  $\alpha$ -Teilchen gemessen wurde (Ref.34); die ausgezogene Linie bedeutet das Emissionsmaximum. Die Energiewerte sind für das Xenon Ref.29 entnommen, für das dampfförmige Benzol Ref.1,3 und für Benzol in Xenon Ref.7,10b,35.

#### 4.2. Energietransfermechanismen

Unterhalb von 8.2 eV wird das Benzol nur direkt angeregt, da das Xenon in diesem Bereich noch nicht absorbiert. Der Beitrag der direkt angeregten Benzolmoleküle ist als Untergrund (modifiziert

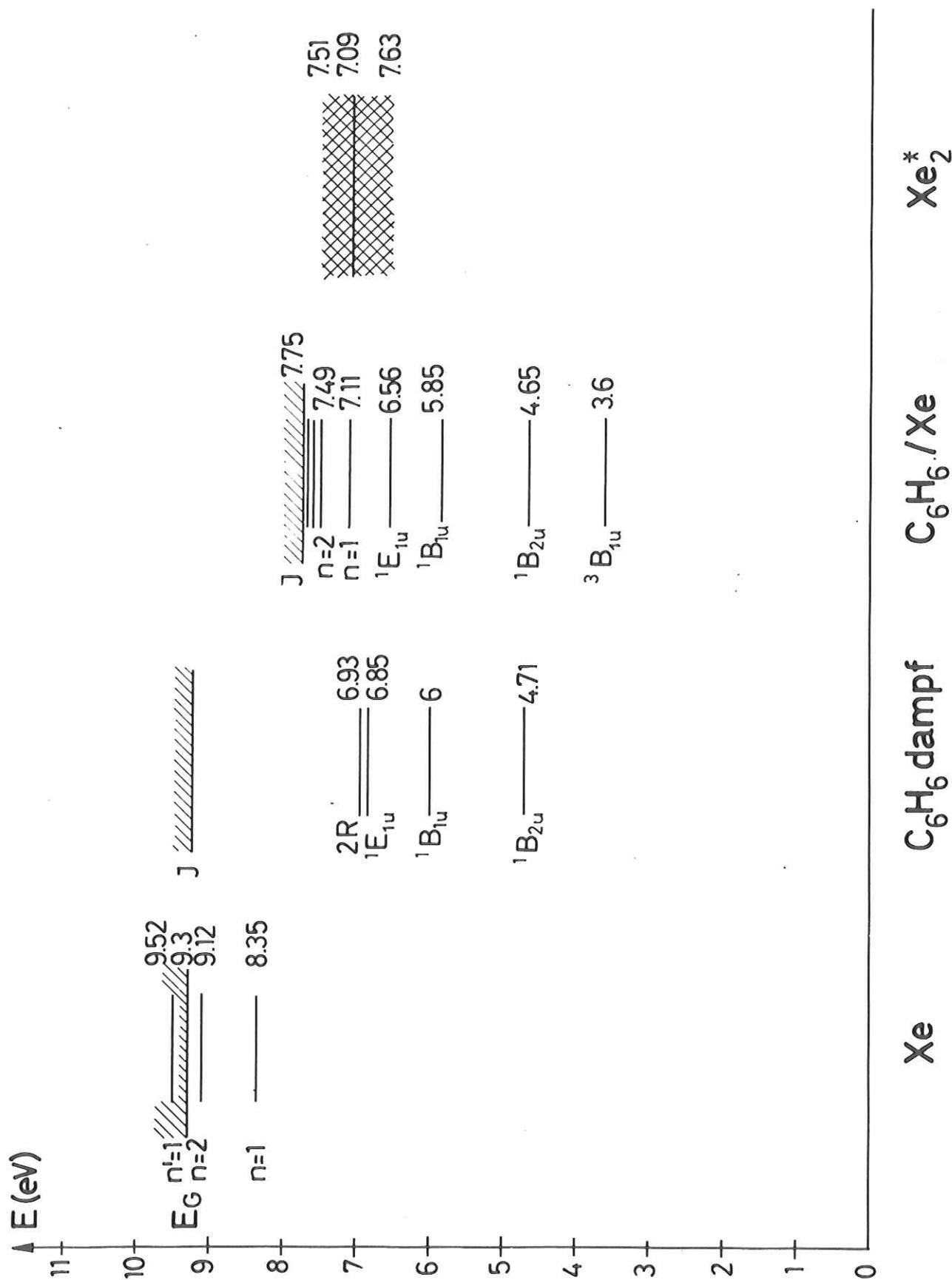
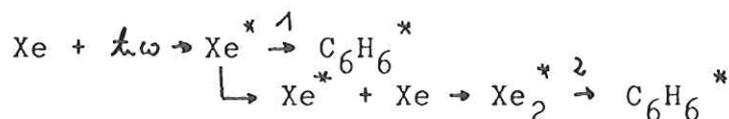


Abb. 14 Termschemata von Xenon, Benzoldampf, Benzol in einer Xenon-Matrix und des Xe<sub>2</sub>-Moleküls

durch die durch Xenon-Absorption begrenzte Eindringtiefe) über das ganze Spektrum vorhanden, verändert aber nicht entscheidend dessen Verlauf. Im folgenden vernachlässigen wir diesen Anteil.

Für Energien  $< 9.3$  eV wird das Xenon in exzitoniche Zustände unterhalb des Leitungsbandes angeregt. Es ergeben sich verschiedene, zu einer Lichtemission des Benzols führende Möglichkeiten der Relaxation, die man schematisch darstellen kann:



Im Fall 1 wird die Energie vom angeregten Xenon-Atom auf das Benzol übertragen, im Fall 2 wird erst ein  $\text{Xe}_2^*$ -Molekül gebildet, das dann seine Energie an das Benzol abgibt.

Die Lumineszenz von festem Xenon rührt vom Zerfall von  $\text{Xe}_2^*$ -Molekülen her (Ref.34). In einer vorläufigen Messung des Anregungsspektrums (Abb.15) fanden wir, wie bei Benzol-Beimischung, zwei Maxima an den Flanken des Absorptionsmaximums des ersten Exzitons, ein Minimum bei 8.8 eV und ein drittes breites Maximum (8.8 - 9.64 eV) bei ca. 9.2 eV. Wir machen nun folgende Annahme: In reinem Xenon kann ein  $\text{Xe}_2^*$ -Molekül nur strahlend zerfallen, eine Tilgung der intrinsischen Lumineszenz ist nur durch den Verlust der Energie vor der Molekülbildung möglich. Dies folgt aus dem Fehlen von Zuständen mit elektronischen Energien kleiner als die Anregungsenergie des Moleküls (7.1 eV), so daß dieses seine Energie nur durch Erzeugung von Phononen verlieren kann. Strahlungslose Übergänge zwischen zwei Zuständen mit sehr großer Differenz in den elektronischen Energien sind sehr unwahrscheinlich, da die Übergangswahrscheinlichkeit  $w \sim 1/\Delta E_{e1}$  ist (Ref.27). Das Xenon-Anregungsspektrum gibt demnach die Bildungswahrscheinlichkeit für  $\text{Xe}_2^*$ -Moleküle in Abhängigkeit von der eingestrahelten Photonenenergie  $h\nu$  an. Aus der Ähnlichkeit dieses Spektrums mit denen der 1/1000- und 1/100-Mischungen ziehen wir folgende Schlüsse:

Es werden  $\text{Xe}_2^*$ -Moleküle gebildet wie in reinem Xenon.

Die  $\text{Xe}_2^*$ -Moleküle geben ihre Energie an das Benzol ab.

Dieses wird bevorzugt in das n=1-Mitglied der zum Leitungsband

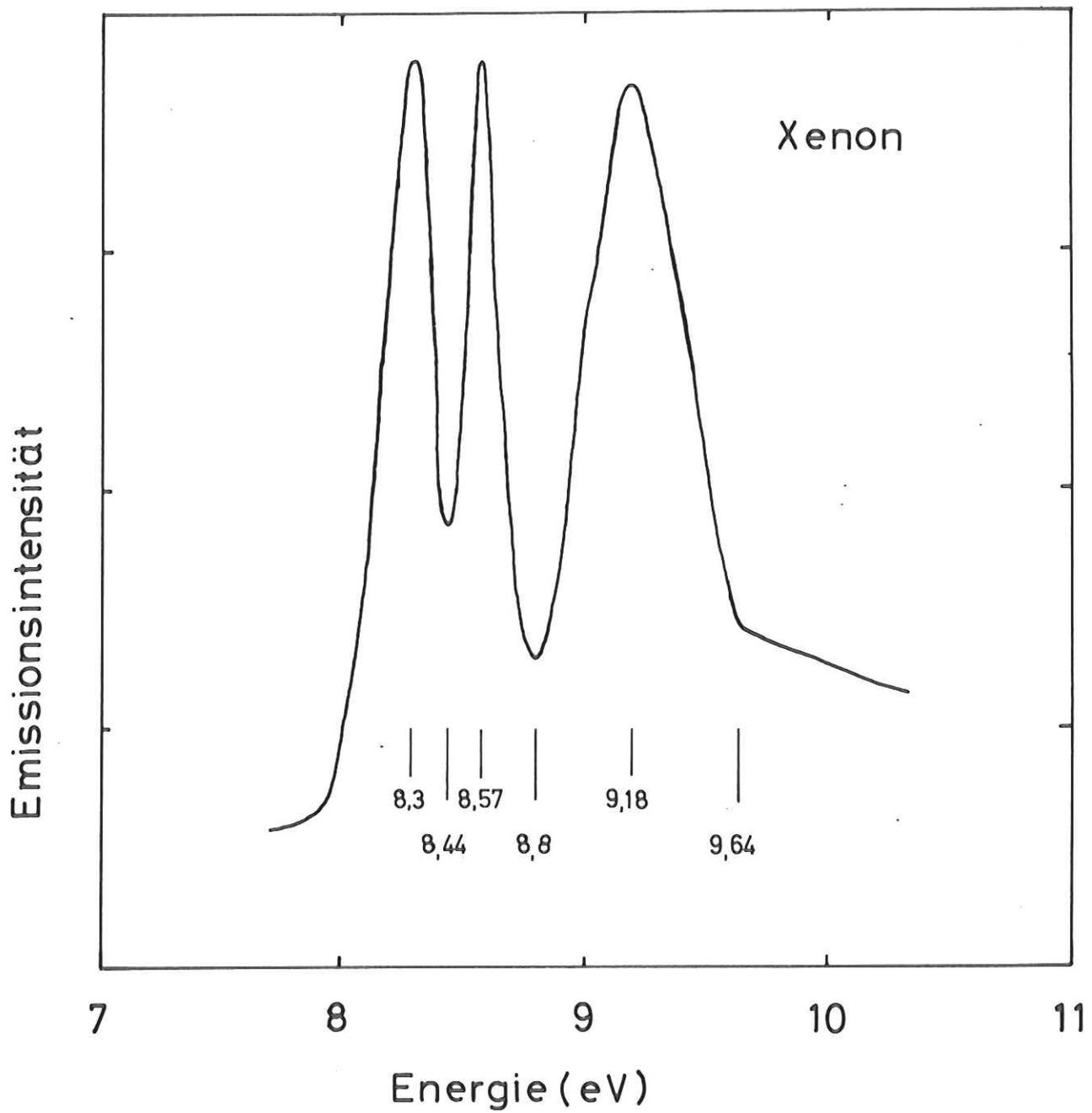


Abb. 15 Vorläufiges Anregungsspektrum der intrinsischen Lumineszenz von festem Xenon



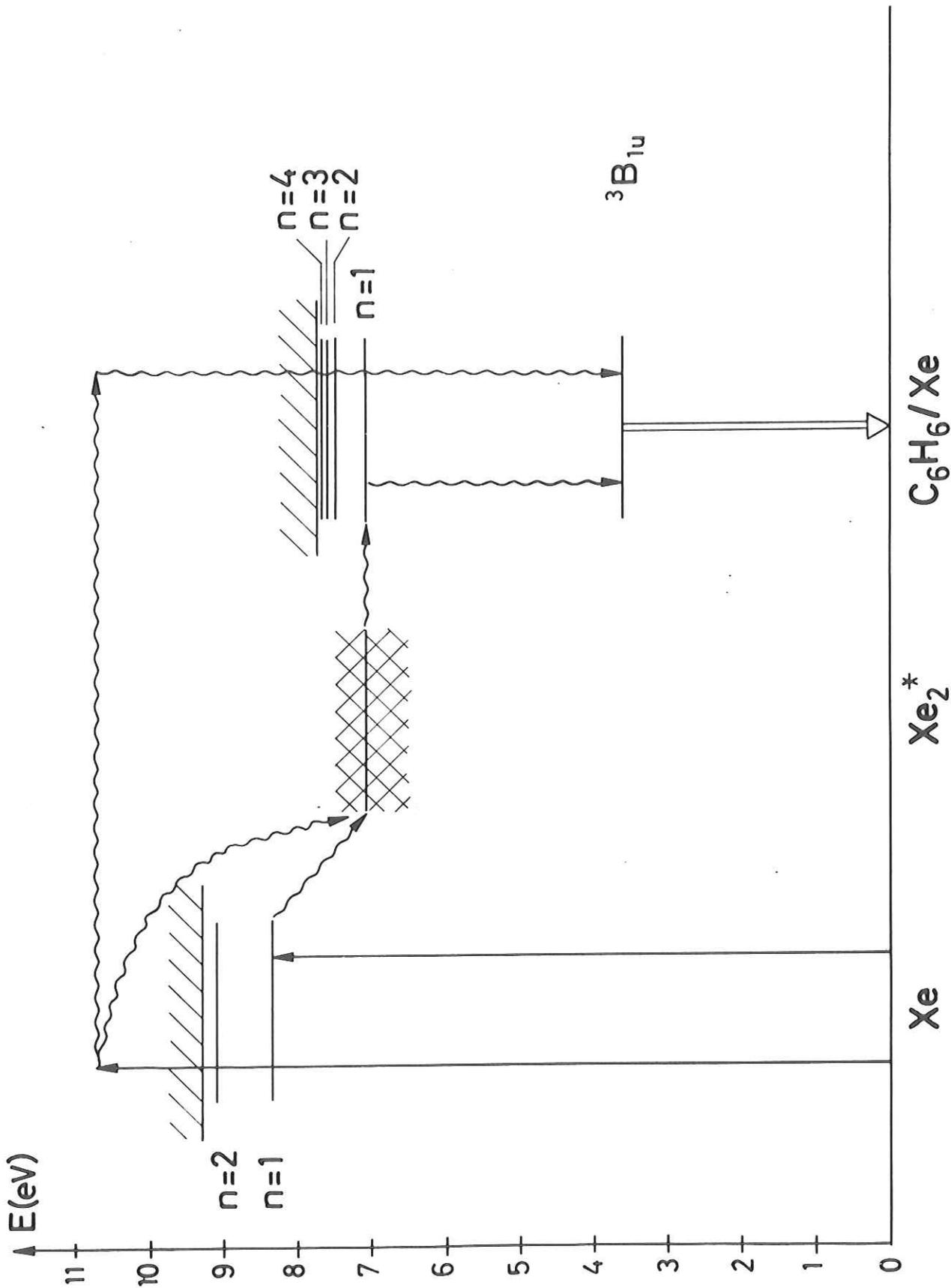


Abb. 16 Termschemata von festem Xenon, des Xe<sub>2</sub>-Moleküls und Benzol in einer Xenon-Matrix mit den verschiedenen Absorptions (↑) - und strahlungslosen Rekombinationsprozessen (↓), die zur Benzolphosphoreszenz führen (⇓)

#### 4.3. Anregungsspektren der 1/1- und 1/10-Mischungen

Für diese Fälle gelten dieselben Anregungsmechanismen wie für die 1/100- und 1/1000-Mischungen. Jedoch ist in der Emissionsintensität den reinen Xe $\rightarrow$ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> - Energieübertragsanteilen noch der Anteil durch direkte Benzolabsorption überlagert. Dies führt zu einer Verschmierung der Spektren, deutlich vorhanden bleibt der steile Anstieg bei 8.2 eV, den wir auf den Einsatz des Energieübertrags Xe $\rightarrow$ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> mit Beginn der Xenon-Absorption zurückführen.

### G) ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden Emissionsmessungen und Messungen von Anregungsspektren von Benzol in festen Benzol-Edelgasgemischen beschrieben.

An festen Benzol/Argon-, Benzol/Krypton- und Benzol/Xenon-Gemischen von etwa 20 K wurden die Emissionsspektren von Benzol gemessen. Die Emission wurde optisch mit einem Kontinuum bis zu Photonenenergien von 30 eV angeregt. Im Fall der Benzol/Argon-Mischungen trat die Fluoreszenz ( $^1B_{2u} \rightarrow ^1A_{1g}$ ) mit fast konstanter, relativ starker Intensität auf. Bei Benzol/Krypton-Gemischen wurde nur eine sehr schwache Fluoreszenz gemessen. In Benzol/Xenon-Gemischen mit über 50% Xenon trat nur die Phosphoreszenz ( $^3B_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$ ) auf; in Mischungen mit ca. 10% Xenon sind Fluoreszenz und Phosphoreszenz mit fast gleicher Intensität gemessen worden. Es wurde versucht, die Diskrepanz zu den Messungen anderer Autoren, die in Argon- und Krypton-Matrizen bevorzugt die Phosphoreszenz fanden, während wir nur die Fluoreszenz sahen, mit den unterschiedlichen experimentellen Bedingungen zu erklären. Die Schwingungsanalysen der beiden Emissionsbanden stimmen gut mit den Messungen anderer Autoren überein.

An reinem Benzol und Benzol/Xenon-Mischungen wurden zum ersten Mal Anregungsspektren der Benzolemission im Vakuum-UV im Photonenenergiebereich von 6-16 eV gemessen. Für reines Benzol ist die Fluoreszenzausbeute nahezu unabhängig von der anregenden Photonenenergie. Für Mischungen mit  $\approx 50\%$  Xenon schließen wir aus dem Anstieg der Emissionsintensität mit Einsatz der Xenon-Absorption auf die Anregung der Benzolmoleküle durch Energietransfer  $Xe \rightarrow C_6H_6$ . Es wird auf zwei Energietransfermechanismen geschlossen, die in verschiedenen Photonenenergiebereichen bevorzugt auftreten: Im Bereich 8.2 bis 9.5 eV werden  $Xe_2^*$ -Moleküle gebildet, die ihre Energie an Rydbergzustände des Benzols unterhalb der ersten Ionisationsgrenze abgeben. Wir schließen dies aus der Ähnlichkeit der Anregungsspektren von reinem Xenon und denen mit 1% und 1% Benzolbeimischung. Für Energien oberhalb 9.5 eV wird das Benzol vom hochangeregten Xenon angeregt.

## ANHANG: GASEINLASS-SYSTEM

Für Lumineszenzuntersuchungen ist der Reinheitsgrad der Proben ein maßgebender Faktor. Verunreinigungen von der Größenordnung ppm können die Art der Relaxation nach der Anregung stark beeinflussen. Die ersten Messungen der intrinsischen Lumineszenz von festem Xenon wurden an Proben durchgeführt, die einen hohen Grad an Verunreinigungen, insbesondere Kohlenwasserstoffe, aufwiesen. Wir haben keine Emission gemessen, weder den  $\text{Xe}_2^*$ -Zerfall noch die Lumineszenz von Verunreinigungen. Eine spätere Messung zeigte eindeutig die  $\text{Xe}_2^*$ -Emission; dabei betrug die Verunreinigung der Probe ca. 10 ppm.

Deshalb bauten wir zur Herstellung unserer Mischungen ein für unsere Anforderungen konstruiertes UHV-Gaseinlaßsystem auf. Abb. 17 zeigt schematisch den Aufbau des Systems.

An das Mischungsvolumen (MV) können über Puffervolumina (PV) die Behälter der zu messenden Substanzen angeschlossen werden. Die Puffervolumina sollen Verunreinigungen der Ausgangssubstanzen durch Rückdiffusion aus dem Mischungsvolumen vermindern. Über ein Eckventil (EV3) und einen Faltenbalg ("Transferleitung" TF) ist an das Mischungsvolumen ein Nadelventil (NV) - das mit der Meßapparatur und dem Kryostaten verbunden ist - angeschlossen. Dieses kann kontrollierbar geöffnet werden, um die Mischungen aufzudampfen.

Vorevakuiert ( $p \approx 4 \cdot 10^{-5}$  torr) wird das Mischungsvolumen mit einer zwei-stufigen Vorpumpe (VP) mit darübergerbauter Adsorptionsfalle (AF). Mit einem Wärmeleitungsmanometer (LKB) und einer Penningröhre (PE) wird der Druck des Vorvakuums gemessen. Die Evakuierung auf Hochvakuum (ca.  $10^{-8}$  torr) geschieht durch eine Ionengetterpumpe (GP), nachdem das Hauptventil (EV1) geschlossen wurde. Mit einem Kapazitätsmanometer vom Typ Datamatrix (DM) wird der Druck der Mischungen gemessen. Das zur Druckmessung benötigte Referenzvakuum wird von der Getterpumpe aufrecht gehalten, nachdem vor dem Gaseinlassen das Ventil EV2 geschlossen wurde. Das Ionisationsmanometer (IM) dient zur Druckmessung des Hochvakuums.

Das gesamte System bis auf die Vorpumpe mit der Adsorptionsfalle und den Vorvakuummeßgeräten sowie die Anschlüsse für die

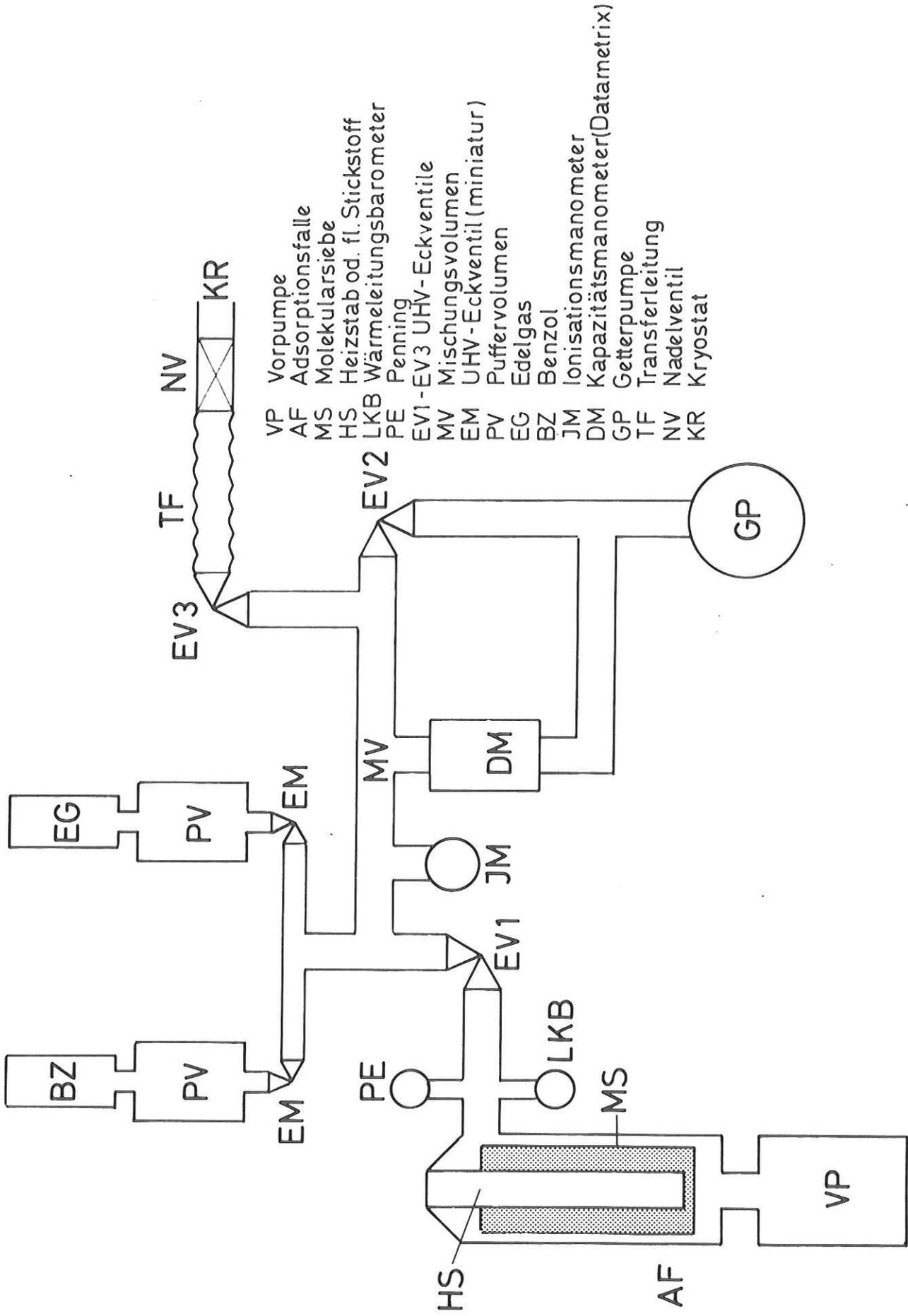


Abb. 17 Schematischer Aufbau eines UHV-Gaseinlaßsystems

einzelnen Substanzen wurde in UHV-Bauweise ausgelegt. Das System kann ausgeheizt werden, wodurch die Desorptionsrate von den Wänden erheblich vermindert wird. Die Verunreinigung der Gase zusätzlich zur schon vorhandenen wird dadurch minimal gehalten. Ein Vorversuch ergab eine gemessene Zulauftrate von ca.  $10^{-8}$  torr  $l\ s^{-1}$ . In dem Volumen von ca. 2 l ist, bei einem Anfangsdruck von  $10^{-8}$  torr, nach 8 Stunden ein Druck von ca.  $10^{-4}$  torr vorhanden. Füllt man das Volumen mit 100 torr Gas, so beträgt die Verunreinigung, bedingt durch die Desorption von den Wänden, nach 8 Stunden  $10^{-6}$  oder 1 ppm, d.h., sie ist wesentlich geringer als die ursprünglich vorhandene ( $10^{-5}$  oder 10 ppm für Edelgase bzw.  $10^{-3}$  oder 1000 ppm für Benzol).

Die Adsorptionsfalle über der Vorpumpe wird verwendet, um ein möglichst ölfreies Vakuum zu erzeugen und den Enddruck der Vorpumpe um ca. 1-2 Größenordnungen zu erniedrigen, so daß die Getterpumpe gestartet werden kann. Die Adsorptionsfalle ist gefüllt mit Molekularsieben 13X (Zeolith, geliefert von der Fa. Leybold-Heraeus). Diese gettern bei Zimmertemperatur Wasserdampf und Kohlenwasserstoffe. Zur Regeneration können die Molekularsiebe mittels eines Heizstabes, der in die fingerähnliche senkrechte Öffnung (HS) eingeführt wird, ausgeheizt werden. Die Heizstaböffnung kann bei Bedarf mit flüssigem Stickstoff zur Verbesserung des Vorkakuums um ca. eine Größenordnung gefüllt werden; die Adsorptionsfalle wird dadurch zur Adsorptionspumpe.

REFERENZEN

- 1) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol.3  
Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic  
Molecules, Van Nostrand, New York (1966)
- 2) L. Salem, Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems,  
Benjamin, New York (1966)
- 3) P.G. Wilkinson, Can.J.Phys., 34, 596, (1956)
- 4) Makoto Shiho, Japan J.Appl.Phys., 12, 314, (1973)
- 5) M. Brith, R. Lubart und I.T. Steinberger, J.Chem.Phys.,  
54, 5104, (1971)
- 6) B. Katz, M. Brith, B. Scharf und J. Jortner,  
J.Chem.Phys., 50, 5195, (1969)
- 7) A. Gedanken, B. Raz und J. Jortner, J.Chem.Phys., 58, 1178, (1973)
- 8) H. Sponer, G. Nordheim, A.L. Sklar und E. Teller,  
J.Chem.Phys., 7, 207, (1939)
- 9) H. Shull, J.Chem.Phys., 17, 295, (1949)
- 10) a) M.R. Wright, R.P. Frosch und G.W. Robinson,  
J.Chem.Phys., 33, 934, (1960)  
b) G.W. Robinson, J.Mol.Spectr., 6, 58, (1961)
- 11) T.V. Ivanova und B.Ya. Sveshnikov,  
Opt. and Spectr., 11, 322, (1961)
- 12) V.N. Vatulov, N.I. Sheremet und M.T. Shpak,  
Opt. and Spectr., 16, 315, (1964)
- 13) C.E. Thompson, J.Opt.Soc.Amer., 55, 1184, (1965)
- 14) Y. Diamant, R.M. Hexter und O. Schnepp,  
J.Mol.Spectr., 18, 158, (1965)
- 15) E. Faure, F. Valadier, R. Bergeon und J. Janin,  
J.Phys. (France), 28, C3-143, (1967)
- 16) a) J.G. Carter, L.G. Christophorou und M-E.M. Abu-Zeid,  
J.Chem.Phys., 47, 3879, (1967)  
b) L.G. Christophorou, M-E.M. Abu-Zeid und J.G. Carter,  
J.Chem.Phys., 49, 3775, (1968)
- 17) J.D. Spangler und N.G. Kilmer, J.Chem.Phys., 48, 698, (1968)
- 18) M.D. Lumb, C.L. Braga und L.C. Pereira,  
Trans.Faraday Soc., 65, 1992, (1969)

- 19) D.H. Phillips und J.C. Schug, *J.Chem.Phys.*, 50, 3297, (1969)
- 20) I.P. Vinogradov und N.Ya. Dodonova,  
*Opt.and Spectr.*, 28, 86, (1970)
- 21) P.B. Merkel und W.H. Hamill, *J.Chem.Phys.*, 54, 1695, (1971)
- 22) I.P.Vinogradov, I.V. Aleshin und N.Ya. Dodonova,  
*Opt.and Spectr.*, 29, 256, (1970)
- 23) J.B. Birks, J.C. Conte und G. Walker,  
*J.Phys, B (Proc.Phys.Soc)*, 1, 934, (1968)
- 24) R. Haensel und C. Kunz, *Z.Angew.Physik*, 23, 276, (1967)
- 25) R.P. Godwin in Springer Tracts in Modern Physics, Vol 51, 1,  
Hrsg.: G. Höhler, Springer, Berlin (1969)
- 26) M. Skibowski und W. Steinmann,  
*J.Opt.Soc.Amer.*, 57, 112, (1967)
- 27) G.W. Robinson und R.P.Frosch, *J.Chem.Phys.*, 38, 1187, (1963)
- 28) G.W. Robinson, *J.Chem.Phys.*, 46, 572, (1967)
- 29) a) S.R. Scharber und S.E. Webber,  
*J.Chem.Phys.*, 55, 3985, (1971)  
b) S.E. Webber und S.R. Scharber Jr.,  
*J.Appl.Opt.*, 10, 338, (1971)
- 30) J. Ramamurti und K. Teegarden, *Phys.Rev.*, 145, 698, (1966)
- 31) H. Lamatsch, J. Rossel und E. Saurer,  
*phys.stat.sol.*, 41, 605, (1970)
- 32) W.J. Van Sciver, *Phys.Rev.*, 120, 1193, (1960)
- 33) R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski und P.Schreiber,  
*Opt.Com.* 2, 59, (1970)
- 34) A. Gedanken, B. Raz und J. Jortner (wird veröffentlicht)
- 35) B. Katz, M. Brith, B. Scharf und J. Jortner  
*J.Chem.Phys.*, 52, 88, (1970)
- 36) E.E. Koch und A. Otto, *Chem.Phys.Lett.*, 12, 476, (1972)

Die vorliegende Arbeit entstand in der Synchrotronstrahlungsgruppe des II. Institutes für Experimentalphysik der Universität Hamburg.

Allen Mitgliedern der Synchrotronstrahlungsgruppe, die immer zur Zusammenarbeit bereit waren und bei der Durchführung der Experimente geholfen haben, möchte ich an dieser Stelle danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. B. Raz für zahlreiche Diskussionen, die wesentlich zum Verständnis der Messungen beigetragen haben.

Ebenfalls danken möchte ich Herrn Dr. E.E. Koch, Herrn Dipl.-Phys. U. Nielsen, Herrn Dipl.-Phys. V. Saile und Herrn Dr. G. Zimmerer für viele nützliche Ratschläge während des Experimentierens und der Auswertung der Meßergebnisse.

Nicht zuletzt danke ich Herrn Prof. Dr. R. Haensel für die Überlassung des Themas.

