

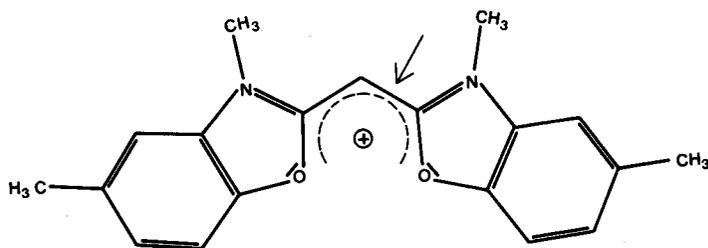
Messung der inneren Beweglichkeit von Methincyaninen mit der Einphotonmethode

U. JÖRG und TH. BINKERT
(Institut für angewandte Physik, Universität Bern)
und

G. CALZAFERRI
(Institut für anorganische Chemie, Universität Bern)

Bei Methincyaninen kann eine grosse Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute um etwa einen Faktor 50 beobachtet werden, wenn die Viskosität des Lösungsmittels von 1 cp auf 1300 cp erhöht wird. Messungen des zeitlichen Verlaufs der Fluoreszenzlichtintensität zeigen zudem in wässriger Lösung eine verzögerte Komponente, die jedoch beim Uebergang zu hochviskosen Lösungen verschwindet. Es ist möglich, die Ergebnisse mit der inneren Beweglichkeit der Methincyanine zu erklären.

Der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzlichtintensität und der Polarisationsanisotropie wurde an zwei Methincyaninen, deren eine Strukturformel in Figur 1 gezeigt ist, gemessen. Die beiden Farbstoffe lagen in Lösungen verschiedener Viskosität vor, wobei die Variation der Viskosität des Lösungsmittels durch eine Aenderung des Verhältnisses Wasser/Glycerin erfolgte. Nach der Anregung der Farbstofflösungen durch einen kurzdauernden Lichtblitz (FWHM = 1.5 nsec) wurden mit der Einphotonmethode die polarisierten Fluoreszenzkomponenten $I_{\parallel}(t)$ und $I_{\perp}(t)$ gemessen [1].



Figur 1

Strukturformel eines untersuchten Methincyanins.

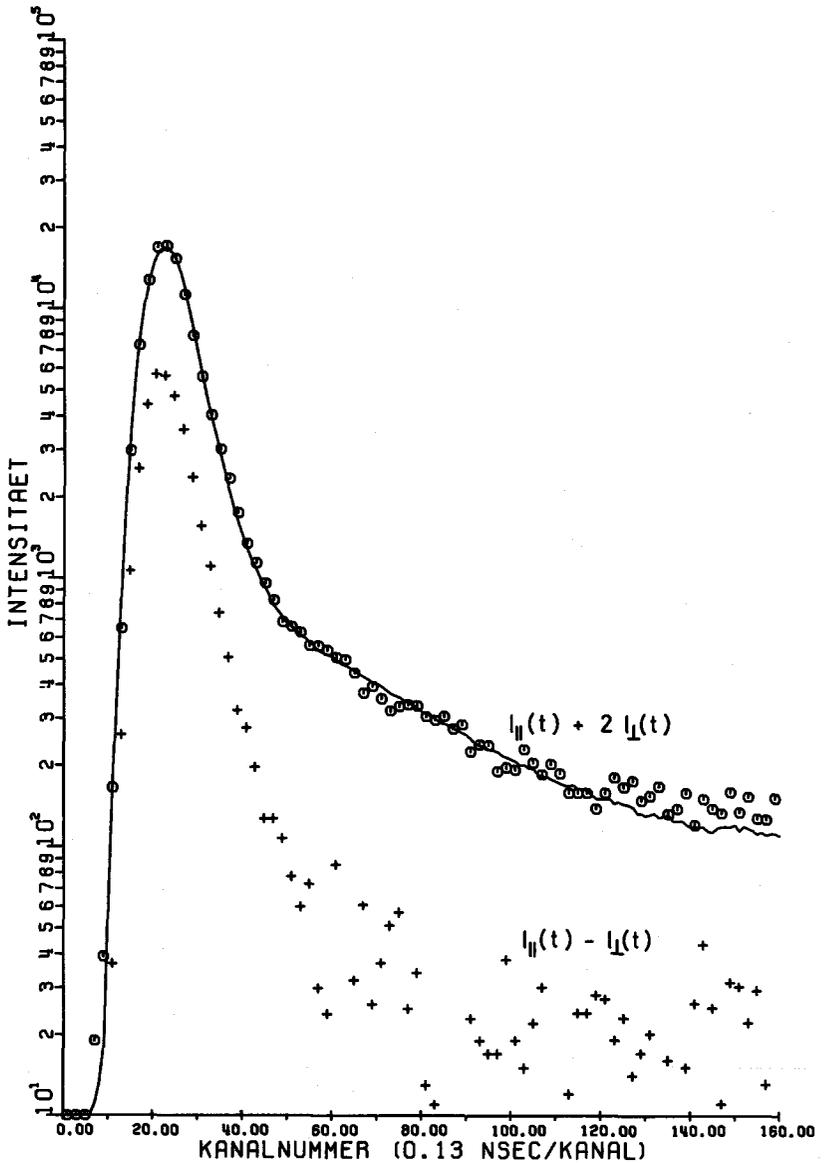
Um die mit einem Pfeil gekennzeichnete Achse kann das Molekül eine innere Drehung ausführen.

In Figur 2 sind der natürliche Fluoreszenzintensitätsverlauf $I(t) = I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)$ sowie die Differenz $I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)$ (im wesentlichen die Polarisation des Fluoreszenzlichtes) zweier Methincyaninlösungen dargestellt. In der viskosen Lösung klingt das Fluoreszenzlicht exponentiell mit einer Abklingzeit von 1.3 nsec ab. In der wässrigen Probe dagegen wird eine kürzere Abklingzeit gemessen (0.3 nsec), zudem taucht eine verzögerte Fluoreszenzkomponente auf. Die Differenzkurve $I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)$ zeigt, dass mit Ausnahme des verzögert emittierten Fluoreszenzlichtes in der wässrigen Lösung das Fluoreszenzlicht beider Lösungen stark polarisiert ist. In der wässrigen Lösung würde man jedoch auf Grund der Grösse des Methincyanins und der Viskosität des Lösungsmittels eine vollständige Depolarisation des Fluoreszenzlichtes erwarten.

Diese Messergebnisse können wie folgt erklärt werden: Die Methincyanine nehmen im Grundzustand wie auch im ersten angeregten Zustand eine ebene Atomanordnung an. Eine Torsionsbewegung der beiden Ringsysteme gegeneinander ist aber über einen viskositätsabhängigen Energieaufwand von wenigen kcal/mol möglich. Die Fluoreszenzquantenausbeute bleibt dabei nur solange gross, als das Molekül die ebene Lage beibehält [2].

Im viskosen Lösungsmittel ist die Beweglichkeit gering und das angeregte Methincyanin zerfällt unter Emission der Fluoreszenz, bevor die tordierte Lage eingenommen werden kann. Dies ergibt eine grosse Quantenausbeute und starke Polarisation.

In der wässrigen Lösung wird der Torsionsbewegung nur geringer Widerstand

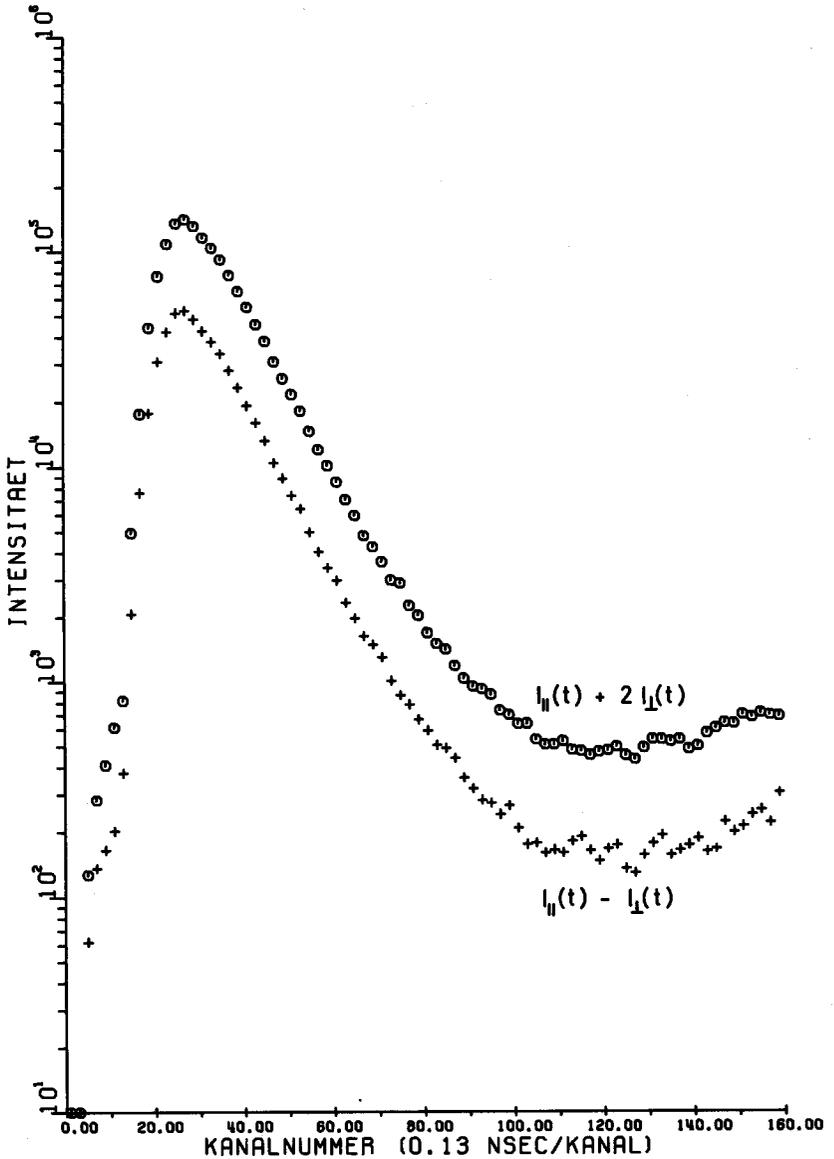


Figur 2

Fluoreszenzintensitätsverlauf $I(t) = I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)$ und Differenz $I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)$ einer

(a) wässrigen Methincyaninlösung (Viskosität $\eta = 1$ cp) mit Simulation des Fluoreszenzintensitätsverlaufs;

entgegengebracht. Hier stammt die prompte Komponente des Fluoreszenzlichts von wenigen Molekülen, welche unmittelbar nach der Anregung noch in der ebenen Lage fluoreszierten, die also trotz hoher Beweglichkeit noch keine Torsion erlitten haben. Sie ist also schwach (geringe Quantenausbeute) aber polarisiert. Die verzögerte Komponente rührt von Molekülen her, die im Laufe der Zeit aus der tordierten wieder in die fluoreszenzfähige ebene Lage drehten und ist im wesentlichen depolarisiert.



Figur 2
 (b) viskosen Methincyaninlösung mit Glycerin als Lösungsmittel (Viskosität $\eta = 1300$ cp).

Mathematisch können die Messergebnisse mit einem Zwei-Niveau-Modell simuliert werden. Das erste Niveau stellt die angeregten Methincyanine in der ebenen Lage dar, das zweite Niveau umfasst die Gesamtheit der angeregten tordierten Moleküle. In Figur 2a ist der Verlauf der entsprechenden Simulation für die wässrige Lösung gezeigt. Aus dem zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzlichtintensität können die Ratenparameter für die innere Torsionsbewegung ebene Lage \rightleftharpoons tordierte Lage erhalten werden.

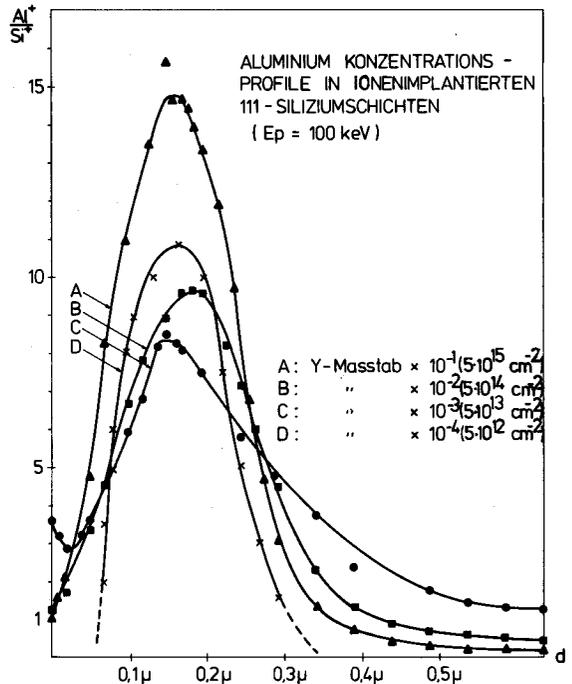
Literatur

- [1] H. P. TSCHANZ, TH. BINKERT und P. E. ZINSLI, Z. angew. Math. Phys. 25, 117, 1974.
- [2] G. CALZAFERRI, H. GUGGER und S. LEUTWYLER, Helv. Chim. Acta, 59, 1969, 1976.

SIMS-Untersuchungen an Silizium-Epitaxieschichten

U. BÄNZIGER, K. STEINER, W. BAUMGARTNER und R. AESCHLIMANN
(Institut für Technische Physik, ETH Zürich)

Bei der Messung des Al-Gehaltes von Si-Schichten auf Spinell und Saphir mit dem SIMS-Spektrometer ergaben erste Versuche eine überraschend hohe Al-Konzentration. Es zeigte sich, dass dieser Al-Gehalt teilweise apparativ bedingt war. Um den eigentlichen Krater, der vom Argon-Ionenstrahl herausgeätzt wurde, war ein Gebiet mit etwa dem doppelten Durchmesser erkennbar, von dem ebenfalls Material, wenn auch bedeutend weniger, abgesputtert wurde. Argon-Ionen können innerhalb der Kanone rekombinieren und als neutrale Atome die letzten Stufen der Fokussierung ohne Wirkung passieren. Mit diesen nicht fokussierten Ar-Atomen wird auch Material ausserhalb des Sputterkraters analysiert. Wir erklären uns den hohen Al-Gehalt damit, dass ein Bruchteil des Ar-Strahles auf das



Figur 1
Al⁺/Si⁺-Verhältnis von Al-implantiertem Silizium in Funktion der Schichtdicke d.