

- [7] E. J. COREY & M. CHAYKOVSKY, J. Amer. chem. Soc. 86, 1639 (1964); 87, 1245 (1965).
 [8] A. SIEGEL, P. STOCKHAMMER & F. WESSELY, Mh. Chem. 88, 228 (1957).
 [9] F. WESSELY & F. SINWEL, Mh. Chem. 87, 1055 (1950).
 [10] Préparé d'après D. VORLÄNDER & E. SIEBERT, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 283 (1919).
 [11] E. VON SYDOW, Acta chem. scand. 17, 2504 (1963).
 [12] W. O. KERMAK, J. chem. Soc. 725, 2285 (1924).
 [13] Voir notes données dans J. L. SIMONSEN & M. G. RAU, J. chem. Soc. 179, 1342 (1921).

115. Untersuchung reversibler Photoprozesse durch Blitzlichtphotolyse I. Eine Blitzlichtapparatur mit Zündfunkenstrecke¹⁾

von U. Wild und Hs. H. Günthard

(12. V. 65)

1. Einleitung. – Seit der ersten Arbeit von NORRISH & PORTER [1] sind eine Anzahl von Anlagen für Blitzlichtphotolyse beschrieben worden²⁾. Unter diesen sind als besonders eingehende Beschreibungen zu erwähnen: die Arbeiten von CLAESSON & LINDQVIST [3] (lineare Anordnung der Blitzlichtröhre, hohe Entladungsenergie bzw. koaxiale Anordnung), von LEHMANN [4] (koaxiale Anordnung von Leitung und Entladung), von LINDQVIST [5] (Brückenanordnung von vier Entladungsröhren), von BREITSCHWERDT & WELLER [6] (Zweistrahlarapparat mit HÜFNER-Kondensator) und von KLEY, STUHL & WELGE [7] (mehrere synchronisierte Funkenstrecken). In unserer Arbeit beschreiben wir eine Anlage mit quasikoaxialer Anordnung von Leitung und Entladungsröhre, welche bei mittleren Energien kurze Pulsdauer und gute Reproduzierbarkeit erreicht. Dank der «getriggerten» Zündfunkenstrecke kann die Entladungsenergie in weiten Grenzen mit geringem «jitter» der Zündung variiert werden (50–1500 Joule).

Durch einfache Umstellung der optischen Elemente kann die Apparatur für Blitzlichtspektroskopie (Aufnahme des ganzen Absorptionsspektrums zu einer bestimmten Zeit) in eine Apparatur für kinetische Spektrophotometrie (Messung der monochromatischen Lichtabsorption als Funktion der Zeit, sowie Lumineszenzmessungen) umgewandelt werden.

2. Beschreibung der Konstruktion. – 21. Photoblitz. Fig. 1 gibt eine Übersicht über den Aufbau der Blitzlichtapparatur. Die Photoblitzquelle besteht aus einem Quarzrohr ($l = 320$ mm, $d = 16$ mm) (1a), welches in der Achse einer Koaxialleitung mit vier Aussenleitern (1b) in quadratischer Anordnung über dem Stosskondensator³⁾ (1c) aufgebaut ist. Zwischen Kondensatoranschluss und unterem Ende der Entladungsröhre ist die «triggerbare» Zündfunkenstrecke (1d) in einem gasdichten Aralditgehäuse eingebaut (für Details siehe Fig. 4). Die Photoblitzröhre befindet sich in der einen Brennnlinie eines Reflektors (hochglanzeloxiertes Aluminiumblech, Abmessungen der grossen bzw. kleinen Achse 320 bzw. 225 mm) (1e) mit elliptischem Grundriss, während in der andern Brennnlinie Zellen (1f) verschiedener Form aufgestellt werden können.

¹⁾ Messungen über Triplet-Triplet Annihilation von Anthracen werden von uns nächstens in dieser Zeitschrift publiziert.

²⁾ Für eine neuere zusammenfassende Darstellung siehe G. PORTER in [2].

³⁾ Stosskondensator für $2 \mu\text{F}$, 50 kV. Spezialanfertigung der Firma HAEFELY & Co., Basel. Die Eigenfrequenz beträgt nach Angabe des Herstellers 560 kHz.

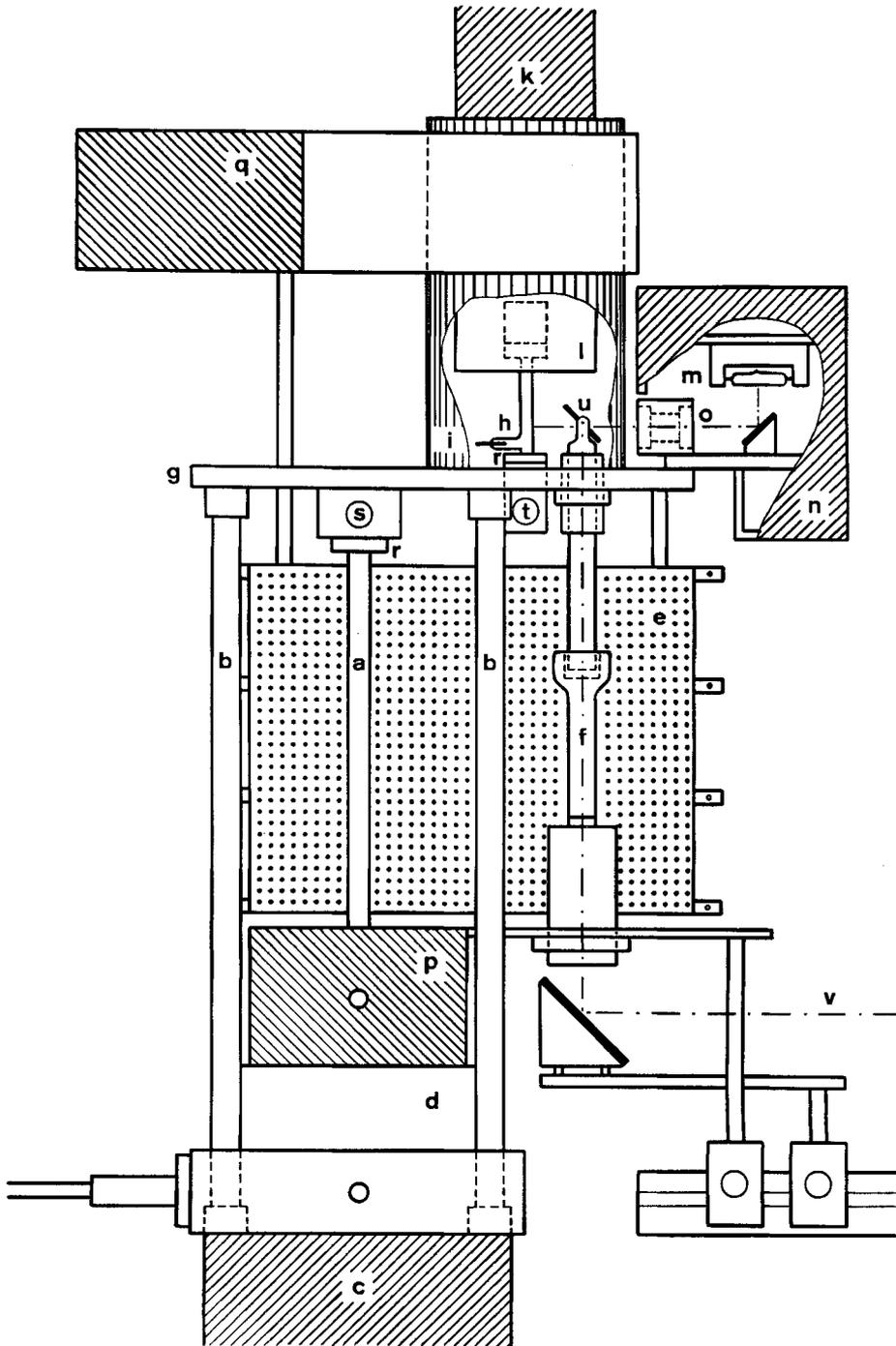


Fig. 1. Blitzlichtapparat. Übersichtsplan

22. *Spektroblitz.* Die Spektroblitzvorrichtung ist direkt auf einer, die Photoblitzanlage nach oben abschliessenden Messingplatte (1g) montiert. Die Spektroblitzröhre ($l = 90$ mm, $d_a = 8$ mm, $d_i = 4$ mm) (1h) bildet wieder den Mittelleiter einer koaxialen, gleichzeitig als Gehäuse dienenden Leitung (1i). Das obere Ende der Spektroblitzröhre wird von der auf dem Stosskondensator (1k)⁴⁾ aufgeschraubten Zündfunkenstrecke (1l) gehalten.

23. *Lichtquelle für kinetische Spektrophotometrie.* Die für Arbeiten in kinetischer Spektrophotometrie benötigte konstante Lichtquelle (1m) ist ebenfalls auf der Messingplatte (1g) montiert und in einem wasser- und luftgekühlten Gehäuse (1n) untergebracht. Als Lichtquelle hat sich die OSRAM Quarz-Jod-Glühlampe (650 W, 120 V, Gleichstrom) als besonders geeignet erwiesen. Das Flüssigkeitsfilter (1o) dient als Wärmefilter und auch als Vorselektor für Zelle und Monochromator.

24. *Allgemeines.* Die für die Zündung der Funkenstrecke notwendige Elektronik ist als Einschubeinheit in den Chassis (1p bzw. 1q) untergebracht. Die Photo- und Spektro-Blitzröhren sind mittels O-Ringen in die Kontakte (1r) eingesetzt und können leicht ausgewechselt werden. Mit Hilfe einer Vakuumanlage kann der Gasdruck in den Blitzröhren (Anschlüsse 1s bzw. 1t) auf einfache Weise variiert werden.

25. *Abbildungsoptik und Strahlengänge.* In Fig. 2 sind die Strahlengänge und die Anordnung der Monochromatoren wiedergegeben.

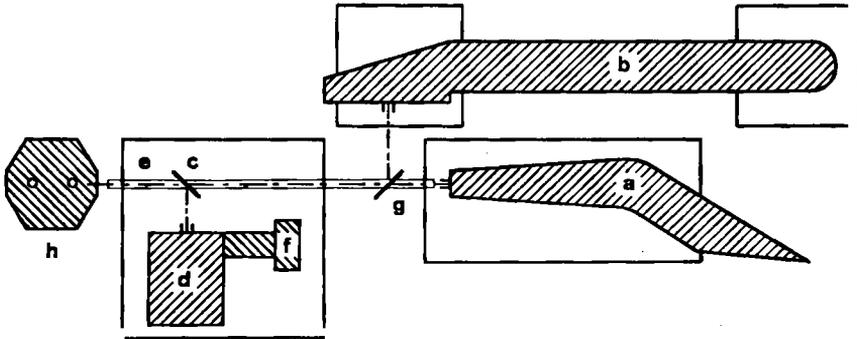


Fig. 2. Anordnung der Monochromatoren

a, b Monochromatoren zur photographischen Registrierung; d, f Monochromator und Elektronenvervielfacher zur photoelektrischen Messung; c, g Umlenkspiegel; h Blitzlichtapparat

251. *Blitzlichtspektroskopie.* Die Spektroblitzröhre (1h) wird mit konventioneller Quarzoptik und Umlenkspiegeln auf den Eintrittspalt eines HILGER Quarz Medium Spektrographen (2a) oder, falls eine höhere Auflösung des Spektrums erwünscht ist, auf den Eintrittspalt eines HILGER Automatic LITROW Quarz Spektrographen (2b) abgebildet. Die Messzelle (1f) im lotrechten Strahlengang wirkt bündelbegrenzend.

252. *Kinetische Spektrophotometrie.* Durch Umstellen der oberflächenaluminisierten Spiegel (1u bzw. 2c) und Neujustierung der Quarzlinsen wird die kontinuierliche Lichtquelle auf den Eintrittspalt des PERKIN-ELMER Monochromators (Modell 98 mit Quarzoptik) (2d) abgebildet. Auf der Achse (1v, 2e) kann bei photoelektrischer Registrierung (2f) ein Lichtzähler aufgestellt werden.

253. *Lumineszenzexperimente.* Durch Abbilden der Zelle als räumliche Lichtquelle auf die entsprechenden Monochromatoren sind sowohl Experimente mit photographischer Registrierung (Lumineszenzspektren) wie auch mit photoelektrischer Aufzeichnung (Kinetik der Emission) möglich.

26. *Elektronische Apparate.* – 261. *Blitzlichtspektroskopie.* In Fig. 3 ist die funktionelle Anordnung der Elektronik für Blitzlichtspektroskopie wiedergegeben. Die Kondensatoren (3v, 3w)

⁴⁾ BOSCH Stosskondensator Typ KO/MPS 2/0,5 K 25000, 0,5 μ F, 25 kV, Eigenfrequenz 1420 kHz.

werden über ölgekühlte Seriewiderstände (3a, 3b) aufgeladen⁵⁾. Die Messung der Ladespannung erfolgt mittels Spannungsteiler (3e, 3f) und 10-mV-Schreiber (3g, 3h). Die Zeitkonstante des Aufladevorganges wurde so gewählt, dass nach 2 Min. über 99% der stationären Spannung erreicht sind.

Die zeitliche Sequenz der Blitzlampen wird mit einem «General Radio Unit Pulse» Generator Typ 1217-C (3i) mit positiv und negativ gehenden Rechteck-Pulsen gesteuert. Die aufsteigenden Rechteckflanken lösen über die sub. 32 näher beschriebene Triggerschaltung (3k, 3l) die entsprechenden Blitzlampen aus. Die Rechteckbreite entspricht also dem zeitlichen Sollabstand der beiden Blitze. Mit Hilfe von zwei Photozellen (3m, 3n) und einem HEWLETT-PACKARD Zähler 524-C mit Zeitmesseinheit (3o) und Drucker (3p) wird der effektive Zeitabstand auf 0,1 μ s genau gemessen.

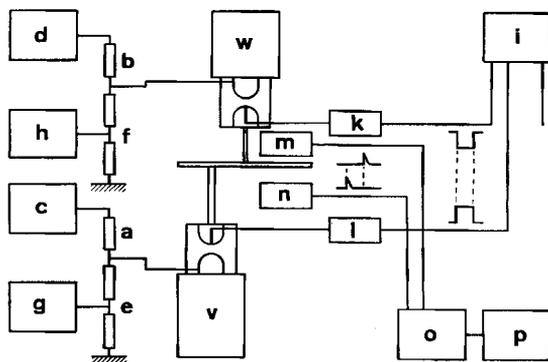


Fig. 3. Blitzlichtspektroskopie. Schematische Anordnung

262. *Kinetische Spektrophotometrie.* Zur Ausführung von Experimenten in kinetischer Spektrophotometrie werden Pulsgenerator (3i) und Photozellen (3m, 3n) nicht benötigt. Die Zündung des Photoblitzes geschieht in diesem Falle mit dem «Gate A Signal» eines «Tektronix 564 storage oscilloscope» (3A6 dual-trace amplifier, 3B4 time base plug-in unit) in «single sweep operation». Der Nachweis der zeitlichen Variation der Intensität des aus der Messzelle austretenden Lichtes geschieht durch einen «Photomultiplier» (EMI 9552S mit Quarzfenster und S 13 Charakteristik), dessen Ausgangsstrom über einen «Cathodefollower» auf dem schon erwähnten Oscilloscop gemessen wird. Zur Auswertung der «Transients» wird das Oscilloscopsignal mit einer Polaroidkamera (Typ C-12) photographisch festgehalten.

3. **Konstruktive Einzelheiten.** – 31. *Die Zündfunkenstrecke* (Fig. 4) wird von zwei Wolframhalbkugeln (4a, 4b) gebildet, welche sich im Abstand von 17,1 mm gegenüber stehen. Die untere Halbkugel ist auf dem Hochspannungsanschluss des Kondensators (4c) aufgeschraubt, die obere Halbkugel wird im nichtleitenden Zustand der Funkenstrecke mit einem 100 k Ω Wasserwiderstand (4d) auf Erdpotential gehalten. Ein isolierter Zündstift (4e) wird in axialer Richtung durch die obere Halbkugel geführt. An dieses Isoliermaterial werden äusserst hohe Anforderungen gestellt. Neben leichter Bearbeitbarkeit werden gute Temperaturfestigkeit und hohe mechanische Festigkeit gegenüber Schockbeanspruchung verlangt. Keines der geprüften Materialien (Quarz, Glas, Porzellan, PVC, Teflon, Araldit, Araldit mit Talk) vermag diesen Ansprüchen zu genügen. Am besten hat sich Teflon bewährt. Allerdings ist auch dieses Isoliermaterial nach ungefähr 1000 Blitzen zu ersetzen.

Ein Zündfunken zwischen dem Zündstift und der durchbohrten Halbkugel ionisiert in der Nähe der oberen Halbkugel das Gas in der Zündfunkenstrecke. Innerhalb weniger Nanosekunden bildet sich dann zwischen den Wolframhalbkugeln (4a, 4b) ein leitendes Gasplasma.

Die statische Durchbruchspannung U_{max} der Zündfunkenstrecke ist in erster Linie von der Distanz der beiden Halbkugeln und dem Druck des Gases zwischen den Elektroden abhängig. In dieser Funkenstrecke kann der Gasdruck zwischen 0 und 2 atü variiert werden (4f) und so der

⁵⁾ Hochspannungsnetzgeräte: SOERENSEN Typ 230, 60 kV, 10 mA (3c), bzw. SOERENSEN Typ 1061, 30 kV, 6 mA (3d).

Arbeitspunkt den gewünschten Bedingungen angepasst werden. Da bei den hohen Stromstärken in der Funkenstrecke feiner Metallstaub von den Elektroden losgeschlagen wird, hat sich eine schwache Spülung des Gasraumes als vorteilhaft erwiesen.

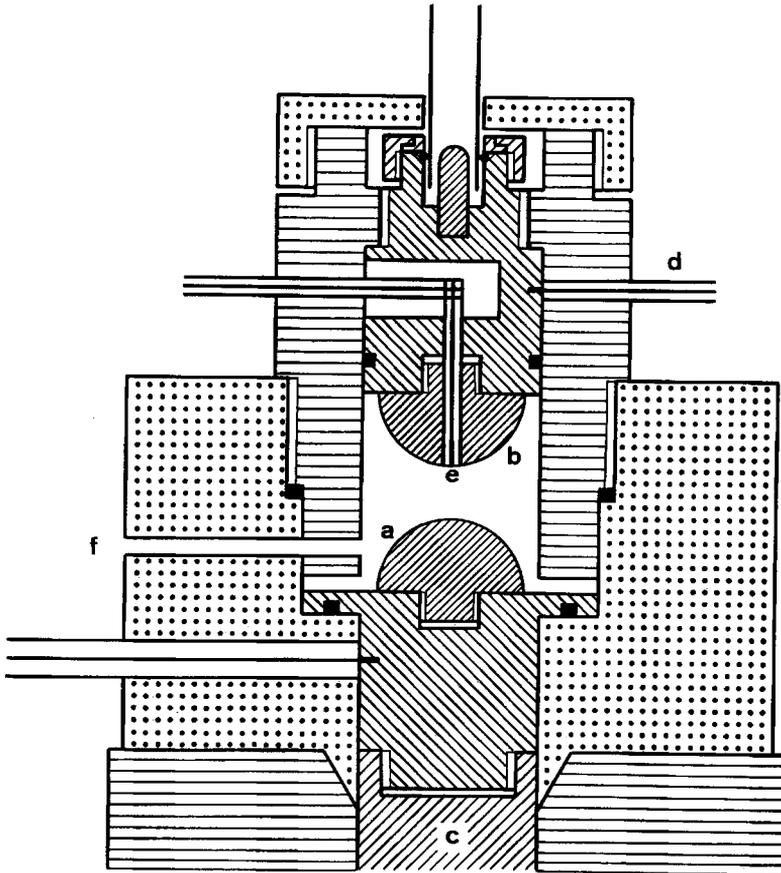


Fig. 4. Triggerbare Zündfunkenstrecke. Detailplan

Die Zündung der Funkenstrecke durch einen Zündfunken erfolgt mit umso kleinerem «jitter» je mehr sich die Zündspannung U der statischen Durchbruchspannung U_{max} nähert. Repräsentative Messergebnisse sind in Tabelle I dargestellt.

Tabelle I. Photoblitz.

Verzögerungszeit zwischen Triggerimpuls und emittiertem Lichtpuls als Funktion der Zündspannung U
Mittelwerte aus 5 Messungen

| Zündspannung U | 7,5 kV | 10,0 kV | 12,5 kV | 15 kV | 17,5 kV |
|------------------|---------------|----------------|--------------|-------------|-------------|
| Mittelwert | 829,5 μ s | 1235,3 μ s | 48,4 μ s | 3,3 μ s | 3,1 μ s |
| Streuung | 162,2 | 132,1 | 20,6 | 0,1 | 0,1 |

Statische Durchbruchspannung U_{max} : 20 kV; Druck in der Zündfunkenstrecke: 0,2 atü Stickstoff; Druck in der Blitzröhre: 10 Torr Argon.

Diese Verzögerungszeiten wurden mit einem HEWLETT-PACKARD Zähler Typ 524-C gemessen. Der «Gate A output» eines Tektronix 545 A Kathodenstrahl-Oscilloscopes löste sowohl die Blitz-Triggerschaltung wie auch den Zähler aus. Ein Signal aus einem Photomultiplier wurde dem Stop-Eingang des Zählers zugeführt. Die wahre Ansprechzeit der Zündfunkenstrecke ist um die konstante Verzögerungszeit der Elektronik kleiner als die angegebenen Messwerte.

Die beschriebene Zündfunkenstrecke lässt sich bis hinunter auf ungefähr 40% der statischen Durchbruchspannung U_{max} «triggern». Die mittlere statische Durchbruchspannung und die mittlere untere Auslösegrenze U_{min} wurden als Funktion des Gasdruckes in der Zündfunkenstrecke gemessen (Fig. 5). Der günstigste Arbeitspunkt U_g liegt bei ungefähr 80% der mittleren statischen Durchbruchspannung. In diesem Punkt ist einerseits die Wahrscheinlichkeit einer verfrühten Selbstzündung klein, andererseits auch die Verzögerungszeit zwischen Triggerimpuls und Zündung noch sehr kurz.

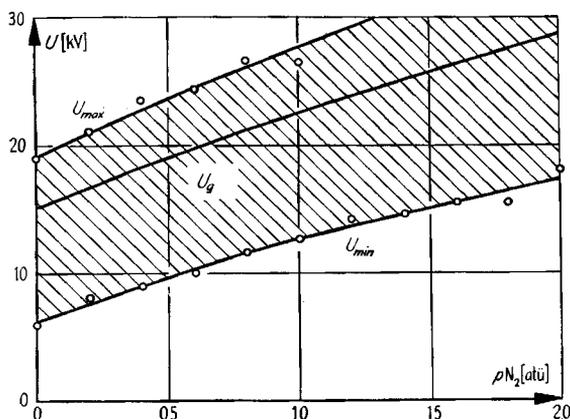


Fig. 5. Arbeitsbereich der Zündfunkenstrecke als Funktion des Gasdruckes
Im schraffierten Feld lässt sich die Funkenstrecke durch einen Triggerimpuls zünden

32. Zündelektronik. Die bewährte Thyratronschaltung (Fig. 6) wurde mit einem eigenen Spannungsversorgungsteil in einer leicht auswechselbaren Einheit zusammengebaut. Der Zündfunken kann entweder durch einen positiven Puls (minimal 5 V) über «Input S» oder durch Schliessen der Kontakte C (z. B. durch Blitzlichtsynchronisationskontakte in einer Photokamera) ausgelöst werden.

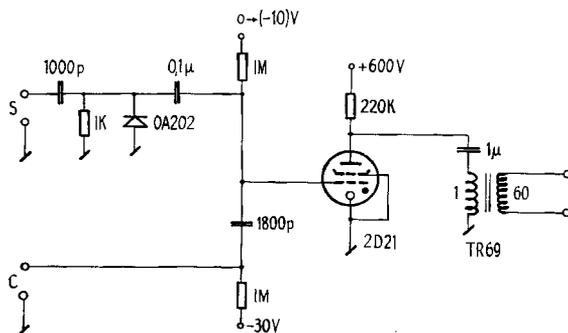


Fig. 6. Thyratronschaltung

4. Betriebscharakteristika von Photoblitz und Spektroblitz. – 41. *Zündverzögerung des Photoblitzes.* Für genaue Experimente sind möglichst geringe Zündverzögerung und geringer «jitter» wesentlich. Wir beschreiben hier die Verwendung eines radioaktiven Präparates in der Photoblitzröhre, welches durch Vorionisation beide Effekte vermindert. Die in Tabelle I zusammengestellten Verzögerungszeiten wurden mit einem Radiumpräparat bestimmt (Aktivität ca. 10^4 Zerfälle pro Sekunde).

42. *Lichtausbeute.* Die Lichtausbeute wurde als Funktion mehrerer Parameter mit einem 0,006 M Kalium-Eisen(III)-Oxalat-Aktinometer nach der Methode von HATCHARD & PARKER [8] gemessen. Es wurde die Anzahl Quanten bestimmt, welche im photochemisch aktiven Spektralgebiet von 200–400 nm auf eine Standardquarz-zelle (Höhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) im zweiten Brennpunkt des elliptischen Zylinders fallen. Als mittlere Quantenausbeute des Aktinometers wurde der Wert 1,20 angenommen.

Tabelle II. *Photoblitz. Lichtausbeute als Funktion der Entladungsspannung U*
Druck in der Blitzröhre 10 Torr Argon

| U (kV) | 15 | 20 | 25 |
|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| absorbierte Quanten | $3,17 \cdot 10^{18}$ | $7,4 \cdot 10^{18}$ | $13,6 \cdot 10^{18}$ |

Tabelle III. *Photoblitz. Lichtausbeute als Funktion des Füllgases*
Druck in der Blitzröhre: 10 Torr; Entladungsspannung: U = 20 kV

| Gassorte | Argon | Xenon | Wasserstoff | Sauerstoff | Stickstoff |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| absorbierte Quanten | $7,4 \cdot 10^{18}$ | $8,1 \cdot 10^{18}$ | $3,7 \cdot 10^{18}$ | $5,0 \cdot 10^{18}$ | $4,7 \cdot 10^{18}$ |

Die in Tabellen II und III angegebenen Messwerte stellen Mittelwerte aus 3 Messungen dar. Die einzelnen Messungen weisen eine Streuung von $\pm 5\%$ auf. In Pyrexzellen (undurchlässig unter 300 nm) ist die Anzahl der durch die Aktinometerlösung absorbierten Quanten um 30% kleiner als in Quarzzellen der gleichen Dimensionen.

SCHULDT & AAGARD [9] haben die Wirksamkeit elliptischer Reflektoren theoretisch untersucht. Ohne Reflektor vermindert sich die Lichtenergie, wie durch aktinometrische Messungen gezeigt wurde, um einen Faktor 12,5.

43. *Pulsdauer.* Die Lichtpulsdauer des Photoblitzes wurde als Funktion des Gasdruckes in der Blitzröhre und als Funktion der Kondensatorspannung mit Argon, Xenon, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff als Füllgas gemessen. Als Pulsdauer wurde die Zeit zwischen $1/3$ des Maximalwertes auf der aufsteigenden Flanke und $1/3$ des Maximalwertes auf der absteigenden Flanke definiert.

Die Blitzdauer hängt mit Ausnahme von Wasserstoff nicht wesentlich von der Art des Füllgases und dessen Druck ab. Wie zu erwarten war, werden die Lichtpulse mit steigender Entladungsspannung deutlich länger. Auch wurde eine wesentliche Abhängigkeit von der Beobachtungswellenlänge festgestellt, wie es die folgenden Messungen zeigen:

Tabelle IV. *Photoblitz*
Gasdruck in der Photoblitzröhre: 10 Torr Argon; Entladespannung: 20 kV

| Wellenlänge (nm) | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Pulsdauer (μ s) | 4,5 | 3,9 | 6,2 | 6,5 | 8,6 |

44. *Spektroblitz*. Da die Konstruktion und Charakteristik des Spektroblitzes sich eng an die des Photoblitzes anlehnt, wird hier auf eine Beschreibung und Wiedergabe der Betriebseigenschaften verzichtet⁶⁾.

Verdankungen. An der Konzipierung und Konstruktion der Blitzlichtapparatur war anfänglich Herr Dr. H. W. LEHMANN beteiligt, welchem wir hiermit für viele wertvolle Ratschläge unseren Dank aussprechen möchten. Wir danken der F. HOFFMANN-LA ROCHE-STIFTUNG und der Firma SANDOZ AG. für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir der Kunststoffabteilung der CIBA AG. für die Anfertigung einer Anzahl Aralditzylinder und der «STIFTUNG ENTWICKLUNGSFONDS SELTENE METALLE» für die Bereitstellung eines Pulsgenerators.

SUMMARY

A flash photolysis apparatus is described. The photoflash discharge tube forms the inner conductor of a quasi-coaxial line connected by a triggered spark gap to the storage capacitor. Some operating characteristics of the spark gap are given. The range of flash energy is 50–1500 J at pulse durations of less than 10 μ s in the visible region. A capillary discharge is used for spectroflash with 150 J max. energy, triggered by a similar spark gap. Combined with a continuous light source, several types of experiments may be carried out: flash photolysis, kinetic spectrophotometry with observation of transient absorption, and emission spectra. The sample area is sufficiently flexible to allow the use of a wide variety of cells, permitting studies over a wide range of temperature.

Laboratorium für Physikalische Chemie
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. G. W. NORRISH & G. PORTER, *Nature* **164**, 658 (1949).
- [2] A. WEISSENBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VIII, Part II, Interscience Publ. 1963.
- [3] S. CLAESSON & L. LINDQVIST, *Ark. Kemi* **11**, 535 (1957); **12**, 1 (1958).
- [4] H. W. LEHMANN, Diss. Nr. 3478, ETH Zürich 1963.
- [5] L. LINDQVIST, *Rev. sci. Instr.* **35**, 993 (1964).
- [6] K. BREITSCHWERDT & A. WELLER, *Z. physikal. Chem., Neue Folge* **20**, 353 (1959).
- [7] D. KLEY, F. STUHL & K. H. WELGE, *Z. Naturforsch.* **18a**, 906 (1963).
- [8] C. G. HATCHARD & C. A. PARKER, *Proc. Roy. Soc. A* **235**, 518 (1956).
- [9] S. B. SCHULD T & R. L. AAGARD, *Appl. Optics* **2**, 509 (1963).

⁶⁾ Messungen der Effekte radioaktiver Präparate sowie spezieller Einrichtungen zur Vorionisation bei der Spektroblitz-Vorrichtung liegen zur Zeit zur Veröffentlichung beim *J. sci. Instr.*