

Über die Abklingzeit von festen Lösungen aromatischer Kohlenwasserstoffe

A. u. L. Schmillen u. F. Rohde

Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Hochschule
Gießen

(Z. Naturforschg. **8a**, 213–214 [1953]; eingeg. am 27. Okt. 1952)

Bei organischen fluoreszierenden Stoffen in kristallinem Zustand beobachtet man häufig, daß die Fluoreszenzfarbe durch geringste Spuren geeigneter Fremdmoleküle stark verändert wird. Ein typisches Beispiel dieser Art ist die feste Lösung von Tetracen (Naphthalen) in Anthracen. Die Emission der beiden starken Banden des reinen Anthracens im blauen Spektralgebiet (Maxima bei $\lambda = 4270 \text{ Å}$ und $\lambda = 4460 \text{ Å}$) nimmt bei Zusatz von Tetracen zum Anthracen ab, und es treten 3 neue Banden im gelb-grünen Spektralgebiet auf (Maxima bei $\lambda = 5010$, 5380 und 5825 Å), deren Intensität mit wachsender Konzentration anwächst. Bei Konzentrationen oberhalb von $10^{-2} \text{ Mol Tetracen/MolAnthracen}$ fällt auch die gelbe Fluoreszenzintensität rasch ab (s. Abb. 1*). Die Erklärung der Erscheinung ist auf verschiedene Weise versucht worden^{1, 2, 3, 4, 5, 6}.

In diesem Zusammenhang dürften Messungen der Abklingzeit an diesen festen Mischungen von Interesse sein, die von uns durchgeführt wurden. Die Substanz wird mit hochfrequent moduliertem Licht (10,7 MHz) bestrahlt. Als Modulator dient, wie bei dem von Hanle und Maercks^{7, 8} entwickelten Verfahren zur Messung von Abklingzeiten, eine Ultraschallwelle. Primär- und Fluoreszenzlicht werden von einem Sekundärelektronenverstärker aufgenommen und die Phasendifferenz zwischen den entsprechenden Photostromen nach Transponierung ins Niederfrequenzgebiet auf einer Braunschen Röhre abgelesen. Aus der Phasendifferenz wird in bekannter Weise die Abklingzeit ermittelt**.

Die Empfindlichkeit der Apparatur erlaubt eine getrennte Messung der Abklingzeit der blauen Anthracenbanden und der grün-gelben Tetracenemission, die durch Filter voneinander getrennt werden. Abb. 2 zeigt das Ergebnis. Das Diagramm gibt die Abklingzeit als Funktion der Tetracenkonzentration für die beiden ausgetrennten Bandengruppen wieder. Man erkennt, daß die Abklingzeit der blauen Anthracenbanden mit wachsender Tetracenkonzentration abnimmt. Die Tetracenbanden besitzen, wie schon aus früheren Messungen hervorging⁹, eine wesentlich längere Abklingzeit, $1,88 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$. Bei Konzentrationen mit abnehmender Intensität der Tetracenban-

den setzt auch ein rascher Abfall der Abklingzeit ein. Der scheinbare Abfall zu geringeren Konzentrationen hin beruht wahrscheinlich darauf, daß die langwelligen Ausläufer der Anthracenemission bis ins Gebiet der Naphthalenbanden hineinreichen, so daß sich mit abnehmender Intensität der Tetracenbanden die kurze Abklingzeit der Anthracenemission trotz der Filterung bemerkbar macht. Die Verringerung der Abklingzeit der Anthracenemission mit wachsender Konzentration der Tetracenmoleküle spricht eindeutig dafür, daß die Anregungsenergie bei Anwesenheit genügend vieler Tetracenmoleküle in der festen Lösung von den Anthracenmolekülen abwandert, bevor es zu einer Emission kommt, die Energieübertragung also nicht durch optische Absorption und Re-Emission im Tetracen zu stande kommt, wie auch schon Bowen und Mitarbeiter aus anderen Beobachtungen schlossen. Die Tetracenemission zeigt bei hohen Konzentrationen eine Art „Konzentrationslöschung“, die mit merklichen Änderungen der spektralen Intensitätsverteilung parallel geht. Die drei charakteristischen Banden gehen bei einer Konzentration von $10^{-3} — 10^{-1}$ in ein einziges breites Emissionsgebiet mit einem Maximum bei 5500 Å über. Ihre Deutung ist noch unklar.

Auch am System Pentacen in Anthracen beobachtet man den Abfall der Abklingzeit mit wachsender Pentacenkonzentration, wenn man nur die blaue Emission bei der Messung erfaßt. Jedoch ist der Abfall weniger steil. Bei der aus dem Spektrum (Abb. 3) zu erschließenden geringeren Energieübertragung vom Anthracen auf das Pentacen ist dies auch zu erwarten.

Die von uns gemessene Abklingzeit des reinen Anthracens weicht von dem von Elliot und Liebson^{10, 11} gemessenen Wert erheblich ab. Wir konnten feststellen, daß die Abklingdauer des reinen Anthracens in starkem Maße von der Behandlungsweise beeinflußt wird. So erhielten wir für Anthracen, das in der chromatographischen Säule gereinigt, aus Benzin auskristallisiert und mit Alkohol gewaschen worden war, für die Abklingzeit einen Wert von $\tau = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$. Bringt man dieselbe Substanz in einem abgeschlossenen nicht evakuierten Gefäß zum Schmelzen, so erhält man die in unserem Diagramm für reines Anthracen eingetragene Abklingzeit von $\tau = 0,8 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$.

Auch auf die spektrale Intensitätsverteilung wirkt sich die verschiedene Behandlungsweise aus, wie aus dem folgenden Experiment hervorgeht. Zertrümmt man das reine Anthracen mechanisch zu einem ganz feinen Pulver, so erkennt man schon unter der Fluoreszenzlampe mit dem bloßen Auge die Änderung der Fluoreszenzfarbe von tiefblau nach weißblau. Unmit-

* Abb. 1—4, s. Tafel S. 208 c.

¹ S. C. Ganguly, J. chem. Physics **13**, 128 [1945].

² E. J. Bowen, J. chem. Physics **13**, 306 [1945].

³ E. I. Bowen u. E. Mikiewitz, Nature [London] **150**, 706 [1947].

⁴ E. I. Bowen, E. Mikiewitz u. F. W. Smith, Proc. physic. Soc., Sect. A **62**, 26 [1949].

⁵ J. Franck u. R. Livingston, Rev. mod. Physics **21**, 505 [1949].

⁶ Th. Förster, Ann. Physik **2**, 55 [1947].

⁷ W. Hanle u. O. Maercks, Verh. dtsch. physik. Ges. **19**, 40 [1938].

⁸ O. Maercks, Z. Physik **109**, 685 [1938].

^{**} Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur soll an anderer Stelle erfolgen.

⁹ W. Hanle, O. Kotschak u. A. Scharmann, Z. Naturforschg. **6a**, 202 [1951].

¹⁰ S. H. Liebson, M. E. Bishop u. S. O. Elliot Physic. Rev. **80**, 907 [1950].

¹¹ S. H. Liebson, Nucleonics **10**, 41 [1952].



telbar nach der Zertrümmerung zeigt dieselbe sogar einen gelblichen Ton, der sich jedoch in wenigen Minuten wieder verliert; die weißlich-bläue Fluoreszenzfarbe ist jedoch beständig. Im Spektrum äußert sich der Farbumschlag in einer Intensitätszunahme des langwelligen Ausläufers der Emission (Abb. 4). Neue Banden treten nicht auf. Die Abklingzeit der gesamten Emission eines solchen Präparats ist kürzer als die von nicht zermahlener Substanz. Für die blauen Banden beträgt $\tau = 6,5 \cdot 10^{-9}$ sec gegenüber $1,3 \cdot 10^{-8}$ sec bei der unzerstörten Substanz. Filtert man das Licht der langwelligen Ausläufer ($\lambda > 5200 \text{ Å}$) aus, so mißt man für diese eine erheblich längere Abklingzeit, nämlich $9,5 \cdot 10^{-9}$ sec. Bringt man die zerriebene Sub-

stanz zum Schmelzen und läßt sie wieder erstarren, dann wird die Fluoreszenzfarbe wieder tiefblau. Der Intensitätsanstieg in den langwelligen Ausläufern und die ihm eigentümliche längere Abklingzeit ist daher sicher nicht auf eine Verunreinigung mit Fremdsubstanzen zurückzuführen, sondern ist ein Effekt der Kristallitengröße. Die Annahme liegt nahe, daß an der Oberfläche der Einzelkristallchen die Energiezustände der Moleküle gegenüber dem Kristallinnern verändert sind. Ähnliche Veränderungen in der Fluoreszenzemission kann man beobachten, wenn man durch Lösen von Anthracen in Alkohol und Mischen dieser Lösung mit reinem Wasser eine Suspension kleinster Kristallchen herstellt.

Werden alle Metalle supraleitend?

Von K. Clusius

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
Zürich

(Z. Naturforschg. **8a**, 214 [1953]; eingeg. am 5. Sept. 1952)

Wiederholt ist die Frage aufgeworfen worden, ob alle Metalle supraleitend werden, wenn man sie nur genügend tief abkühlt. Verneint man diese Frage, so ergibt sich die Notwendigkeit, eine Materialeigenschaft zu nennen, die eine Einteilung der Metalle in zwei Gruppen — eine supraleitende und eine nicht supraleitende — ermöglicht.

Ein solches Kennzeichen läßt sich heute noch nicht mit Sicherheit angeben. Doch sei die Aufmerksamkeit auf folgende Tatsachen gelenkt:

1. Keines der supraleitenden Metalle — Nb, Pb, La, Ta, V, Hg, Sn, Tl, Ti, Th, Al, Ga, Zn, Zr, Cd, Hf, U, Os, Ru, Re — wird ferromagnetisch.

2. Keines der ferromagnetischen Metalle — Fe, Co, Ni, Gd — wird bei den bisher untersuchten Temperaturen supraleitend.

3. Entsprechendes gilt, soweit es das vorliegende Versuchsmaterial erkennen läßt, für supraleitende bzw. ferromagnetische Legierungen und Verbindungen.

Im Sinne einer prüfbaren Arbeitshypothese darf man folgenden Zusammenhang vermuten. Die Existenz des Meissner-Effekts, nach dem bei massiven Supraleitern beim Unterschreiten des Sprungpunktes die Induktion im Leiter $B = 0$ wird, zeigt, daß hier jedes innere Feld verschwindet. Gerade die Existenz

eines solchen inneren Feldes ist jedoch das Charakteristikum der Ferromagnetica. Infolgedessen sollten Supraleitung und Ferromagnetismus nie gleichzeitig an derselben Materialprobe auftreten, sondern sich gegenseitig ausschließen.

Wenn also nach dieser Hypothese ein Metall *weder* durch einen Curie-Punkt als ferromagnetisch *oder* durch einen Sprungpunkt als supraleitend festgestellt wird, so darf nicht übersehen werden, daß damit nicht alle Metalle erfaßt werden. Es gibt noch eine dritte Kategorie, die gegenwärtig *weder* der einen noch der andern Gruppe zugeteilt werden kann, so z. B. alle Alkali- und Erdalkalimetalle, ferner die „typischen“ Metalle Cu, Ag, Au sowie Cr, Mo, W, Rh, Pd, Ir, Pt und einige andere. Ob es sich hier um eine dritte Möglichkeit handelt, oder ob diese Elemente bei hinreichender Abkühlung einen Curie- bzw. Sprungpunkt durchlaufen, kann wohl nur experimentell entschieden werden.

Die eingangs gestellte Frage jedoch, ob alle Metalle supraleitend werden, ist nach der erwähnten Arbeitshypothese zu verneinen.

Zusatz b. d. Korr.: Herr W. Meißner macht mich darauf aufmerksam, daß Herr v. Laue (Theorie der Supraleitung, Springerverlag 1949, S. 74) die Erfahrung, daß die Ferromagnetica keine Supraleitung zeigen, bereits im Zusammenhang mit der Londonischen Theorie erwähnt hat. Da durch die letztere aber noch keineswegs ein lückenloses Verständnis der Supraleitung erreicht ist, halte ich das oben gegebene Argument nicht für überflüssig.

Maximalenergie der Neutronen vom Einfang negativer μ -Mesonen in Eisenkerne *

Von L. Niklas und K. H. Lauterjung

Physikalisches Institut der Universität Köln

(Z. Naturforschg. **8a**, 214—216 [1953]; eingeg. am 10. Nov. 1952)

Beim Einfang negativer μ -Mesonen in schwere Kerne werden bekanntlich Neutronen frei. In den hier beschriebenen Versuchen wurden die beim Einfang in Fe

* Vorgetragen auf der Tagung der Nordwestdeutschen Physikalischen Gesellschaft am 28. 4. 1952 in Essen.

frei werdenden schnellen Neutronen durch die in Paraffin ausgelösten Stoßprotonen nachgewiesen. Die Auslöse- bzw. Absorptionskurven der Stoßprotonen erlauben Aussagen über die maximale Energie dieser Neutronen.

Abb. 1 zeigt die benutzte Versuchsanordnung. Registriert werden Antikoinzidenzen (K I, K II, K III, -A). Das Teleskop K I, K II wird wegen der Absorber von insgesamt $165 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ Luftäquivalent ($\text{Pb} + \text{Betondecke}$) nur von der durchdringenden Komponente der Höhenstrahlung durchsetzt, die gemäß Vorversuchen zu 98% aus μ^+ - und μ^- Mesonen besteht. Im