

# Messung von Abklingzeiten der Lumineszenz bei Anregung durch Elektronen

Von W. HANLE und H. G. JANSEN

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen

(Z. Naturforsch. 9a, 791—797 [1954]; eingegangen am 28. Juli 1954)

Die von Rhode<sup>1</sup> angegebene Methode zur Messung der Abklingzeit der Lumineszenz bei Anregung durch Elektronen wird hinsichtlich Lichtintensität und Meßgenauigkeit verbessert und zu einer Absolutmethode ausgebaut.

Bei Anthracen und anderen organischen Stoffen wird eine Abhängigkeit der Abklingzeit von Korngröße, Reinheitsgrad und den Anregungsbedingungen — Elektronen oder Röntgenstrahlen — festgestellt.

Der Mechanismus der Energieübertragung in flüssigen und festen Mischsystemen wird an mehreren Beispielen untersucht. Bei Anthracen in Naphthalin und Anthracen in flüssiger Lösung wird nachgewiesen, daß bei niedriger Konzentration des gelösten Stoffes die Energieübertragung nicht strahlungslös, sondern durch Absorption und Reemission erfolgt. Das Ansprechen der Meßapparatur bei zwei oder mehreren Strahlungsprozessen, insbesondere beim Auftreten von Sekundärfluoreszenz wird diskutiert und gezeigt, daß hierbei die Berechnung von Abklingzeiten aus dem gemessenen Phasenwinkel wesentlichen Einschränkungen unterliegt.

## Meßprinzip

In dieser Zeitschrift hat Rhode<sup>1</sup> eine Apparatur zur Bestimmung kurzer Abklingzeiten mittels einer Phasen-Detektorröhre beschrieben, die Messungen innerhalb weniger Sekunden ermöglicht. Allerdings erlaubte seine Methode bei Anregung der Lumineszenz durch Elektronen nur Relativmessungen, die Werte mußten an eine bekannte Abklingzeit angeschlossen werden. Diese Methode wurde jetzt zu einer Absolutmessung auch für Anregung durch Elektronen ausgebaut.

Die grundsätzliche Wirkungsweise der Anordnung ist bereits von Rhode angegeben, soll jedoch noch einmal kurz erläutert werden mit Hilfe des Blockschemas (Abb. 1). Die HF-Spannung eines quarzge-

steuerten 5 Watt-Senders von der Frequenz  $f = 10,7$  MHz tastet den negativ vorgespannten Wehnelt-Zylinder eines Elektronenstrahlrohres auf. Der so modulierte Elektronenstrahl tritt durch ein Lenard-Fenster

in Luft von Atmosphärendruck aus und regt dort die zu untersuchende Substanz zur Lumineszenz an. Das Lichtsignal wird auf die Kathode eines Photo-Sekundärelektronenvervielfachers (PSEV) vom Typ RCA 931 A abgebildet und erzeugt an dessen Ausgang eine Signalspannung. Zwischen der Anregungsintensität und der Grundschwingung des Signals tritt infolge des endlichen Abklingens der Lumineszenz eine Phasenverschiebung um den Winkel  $\varphi$  auf. Nimmt man für die Lumineszenz exponentiellen Intensitätsabfall an:

$$I = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

so besteht nach Duschinsky<sup>2</sup> die Beziehung

$$\tau = \frac{1}{\omega} \operatorname{tg} \varphi \quad (\omega = 2\pi f). \quad (2)$$

Mißt man also den Winkel  $\varphi$ , so läßt sich die Abklingzeit  $\tau$  daraus berechnen.

Die Messung von  $\varphi$  erfolgt nach Verstärkung der Grundschwingung in einem zweistufigen Resonanzverstärker durch den Phasenanzeiger, die Enneode EQ 80. Die Signalspannung wird dem einen Steuergitter der Röhre zugeführt, das andere Steuergitter erhält die in der Phasenlage feste Vergleichsspannung vom Sender unter Zwischenschaltung eines Laufzeitkabels und eines kontinuierlichen RC-Phasenschiebers. Kabel und Phasenschieber dienen der Eichung der Anlage und bleiben während der Messung selbst unverändert. Regt man nacheinander zwei verschiedene Stoffe zur Lumineszenz an, so gibt die Änderung des Anodenstromes der EQ 80,  $\Delta i_a$ , die Änderung der Phasenlagen  $\varphi_1 - \varphi_2$  an.

Die Wirkungsweise der EQ 80 als FM-Demodulator ist hinreichend beschrieben worden<sup>3,4</sup>. Die Phasen-

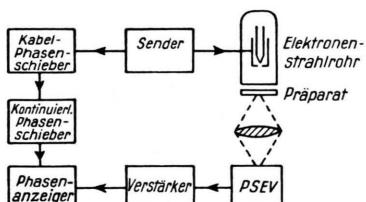


Abb. 1. Blockschema.

steuerten 5 Watt-Senders von der Frequenz  $f = 10,7$  MHz tastet den negativ vorgespannten Wehnelt-Zylinder eines Elektronenstrahlrohres auf. Der so modulierte Elektronenstrahl tritt durch ein Lenard-Fenster

der neuen UKW-Röhren; Regeliens Verlag, Berlin 1951, S. 21 u. 98.

<sup>4</sup> H. Rothe, Die Röhre im UKW-Empfänger, Teil I. Franzis Verlag, München 1952, S. 61.

<sup>1</sup> F. Rohde, Z. Naturforschg. 8a, 156 [1953].

<sup>2</sup> F. Duschinsky, Z. Phys. 81, 7, 23 [1933].

<sup>3</sup> L. Ratheiser, Eigenschaften u. Anwendungen

der neuen UKW-Röhren; Regeliens Verlag, Berlin 1951, S. 21 u. 98.

<sup>4</sup> H. Rothe, Die Röhre im UKW-Empfänger, Teil I. Franzis Verlag, München 1952, S. 61.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

eichung in der von Rhode übernommenen Industrieschaltung zeigte eine wesentliche Abweichung der Phasenkennlinie  $\varphi$  als  $f(i)$  von dem in den Datenblättern angegebenen Verlauf. Deshalb wurde für den speziellen Zweck der Phasenmessung eine etwas abgeänderte Schaltung verwendet (Abb. 2), um die

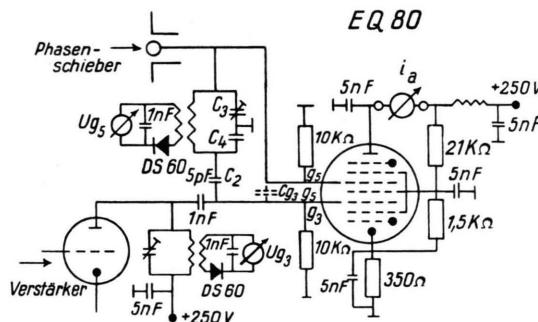


Abb. 2. Schaltung des Phasenanzeigers.

„Phasensteilheit“  $\Delta i_a / \Delta \varphi$  und den linearen Bereich der Kennlinie möglichst groß zu machen ( $\geq 90^\circ$  wegen  $\varphi_{\max} = 90^\circ$ ). Als größte Störungsquelle der Phasenmessung stellte sich wegen der Kapazität  $C_{g_s g_s}$  eine beträchtliche Koppelung innerhalb der Röhre von einem Steuergitter auf das andere heraus. Sie wurde bis auf einen verschwindend geringen Rest durch eine kapitive Kompensationsbrücke beseitigt. Die notwendige Konstanz und Gleichheit der beiden Steuerspannungen wurde durch die beiden in der Abbildung ersichtlichen Dioden-Voltmeter kontrolliert.

Die Eichung der Phasenröhre durch Einfügen von Kabelstücken bekannter Laufzeit in die Leitung zwischen Sender und Phasenanzeiger ergab eine Kennlinie mit einer linearen Anzeige im Bereich von  $30^\circ$  bis  $120^\circ$  und einer Phasensteilheit von  $2,5 \mu\text{A}/\text{Grad}$ .

Das Elektronenstrahlrohr der Rhodeschen Apparatur wurde wie folgt abgeändert: Um die Präparate während des Betriebes leichter auswechseln zu können und durch vergrößerten Öffnungswinkel der Abbildung auf den PSEV die Empfindlichkeit der Anlage zu steigern, wurde die Anode geerdet und die Kathode auf negative Hochspannung gelegt. Für diese Schaltung wurde die Modulationsspannung vom Sender durch einen hochspannungsfesten Transistor auf den Wehnelt-Zylinder gekoppelt. Die Auftastung des mit etwa  $-90$  V vorgespannten Wehnelt-Zylinders erfolgte durch  $50$  V. Dadurch wurde die Impulsdauer klein gegen die Periodendauer und damit der Modulationsgrad (Verhältnis: Grundschwingung/Gleichstrom) der Anregungsintensität groß und eine gute Fokussierung des Strahles erreicht.

Um auch Flüssigkeiten bequem untersuchen zu können, wurde das Rohr senkrecht angeordnet. Die festen Präparate wurden auf Objektträger aufgebracht und auf der dem Beschuß ausgesetzten Seite durch eine  $5\mu$  Al-Folie abgedeckt, um eine Verfälschung der Messung durch die Lumineszenz der Luft auszuschalten.

Flüssigkeiten wurden in einer durch Al-Folie abgedeckten Petri-Schale zur Messung gebracht. Die zum PSEV gelangende Lichtintensität wurde durch eine Irisblende so bemessen, daß die Spannungsamplitude am Verstärkerausgang stets gleich war. Eine Messung dauerte ca. 15 sec.

Die absolute Meßgenauigkeit betrug für den Phasenwinkel  $\pm 2^\circ$  (bei Mittelung mehrerer Messungen), die Genauigkeit bei Vergleichsmessungen  $\pm 1^\circ$ . Damit ergab sich aus (2) der relative Fehler für die Abklingzeit, der für einen Phasenwinkel von  $45^\circ$  am kleinsten ist und dann nach kleineren und größeren Phasenwinkel anwächst. Dem Fehler des Phasenwinkels von  $2^\circ$  entspricht ein durchschnittlicher Fehler der Abklingzeit von ca. 10%. Die Anzeigempfindlichkeit der Apparatur betrug  $2 \cdot 10^{-10}$  sec.

### Festlegung des Nullpunktes

Sehr viel Mühe wurde auf die Festlegung des Nullpunktes verwandt. Bei den Relativmessungen von Rhode machte das Fehlen eines Zeitnullpunktes wegen des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen  $\varphi_0$  und  $\tau_0$  die Auswertung der Ergebnisse unsicher. Es wurde daher angestrebt, den Nullpunkt durch Verwendung eines Lumineszenzstoffes festzulegen, dessen Abklingzeit sicher kleiner als die Anzeigempfindlichkeit der Apparatur ist.

Dieses Problem ist nicht ganz einfach zu lösen. Anorganische Lumineszenzstoffe vom Typ der Kristallphosphore (Sulfide, Silikate, Wolframate), wie sie etwa bei Oszillographen- oder Fernsehröhren verwendet werden, sind hierfür nicht zu gebrauchen, da ihre Abklingzeiten viel zu groß sind. Aber auch die Abklingzeiten der schneller abklingenden organischen Leuchtstoffe bewegen sich noch in der Größenordnung  $10^{-9}$  und  $10^{-8}$  sec. Eine Sonderstellung nehmen nur die von Scheibe und Mitarbeitern<sup>5</sup> untersuchten Pseudoisocyanine ein. Diese Farbstoffe neigen zu Assoziationen, die eine starke Resonanzfluoreszenz zeigen. Kirchhoff<sup>6</sup> stellte fest, daß die Abklingzeit des Assoziats bei Anregung durch UV kleiner als  $10^{-9}$  sec ist, eine genauere Angabe erlaubte das Auflösungsvermögen seiner Apparatur nicht. Das Assoziat wurde nun sowohl in wässriger Lösung als auch an Glimmer adsorbiert in der hier beschriebenen Apparatur dem Elektronenbeschuß ausgesetzt. Auch bei der höchsten verfügbaren Strahlenenergie (60 kV und  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) zeigte sich jedoch keine Fluoreszenz, obwohl sie bei Anregung durch UV vorhanden war. Das ist entweder darauf zurückzuführen, daß hierbei keine Energie-

<sup>5</sup> F. Katheder, Kolloid Z. 93, 28 [1940].

<sup>6</sup> W. Kirchhoff, Z. Phys. 116, 115 [1940].

übertragung vom Lösungsmittel (Wasser) auf das Pseudoisocyanin stattfindet und die direkte Anregung des Pseudoisocyanins zu selten ist, oder darauf, daß seine Fluoreszenz sehr empfindlich gegen Störeinflüsse beim Beschuß durch Elektronen ist.

Da bislang keine andere Lumineszenz mit extrem kurzer Abklingzeit bekannt ist, blieb nichts anderes übrig, als die Abklingzeit eines durch Elektronen anregbaren Stoffes mittels Löschung künstlich so weit herabzusetzen, daß sie mit Gewißheit unter die Anzeigegrenze der Apparatur sank. Um sicher zu gehen, wurden zwei ganz verschiedene Stoffe und Löschvorgänge benutzt, die Fremdlösung der Anthracenlumineszenz und die Eigenlösung der Luftlumineszenz.

Die Lösung kann statisch oder dynamisch sein. Die Abklingzeiten ändern sich nur durch die Anteile der dynamischen Lösung. Um bei starker Lösung bis zu ganz kurzen Zeiten noch eine ausreichende Intensität zu haben, muß man von einer Lösung ausgehen, deren ungelöschte Lumineszenz sehr intensiv ist und bereits eine kurze Abklingzeit hat. Am besten wäre hier Terphenyl in Xylol. Da jedoch Terphenyl chromatographisch gereinigt nicht zur Verfügung stand, wurde Anthracen in optimaler Konzentration von  $10^{-3}$  Mol/l in Benzol und als Lösungsmittel Nitrobenzol benutzt. Der Intensitätsabfall mit wachsender Nitrobenzol-Konzentration wurde, da er nicht weiter interessierte, nur qualitativ gemessen. In Abb. 3 ist die Abnahme der Abklingzeit eingetragen.

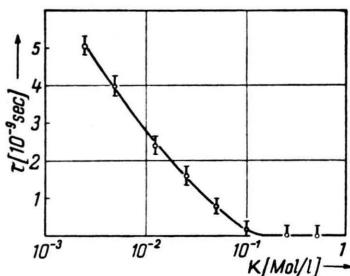


Abb. 3. Lösung der Anthracenfluoreszenz durch Nitrobenzol.  $K$  = Nitrobenzolkonzentration in Mol/l.

Bei hohen Nitrobenzolkonzentrationen bleibt der gemessene Phasenwinkel konstant, während die Intensität noch weiter absinkt. Daraus läßt sich schließen, daß hier die untere Grenze der Anzeigeempfindlichkeit des Detektors eingetreten ist, d. h. dieser Wert ist der gesuchte Phasen- bzw. Zeitnullpunkt. Aus dem Phasenwinkel  $\varphi = 60^\circ$  der Lumineszenz eines Anthracen-Einkristalls gegen die gelöschte Lösung ergibt sich als Absolutwert der Abklingzeit des Anthracens  $\tau = (2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$  sec, ein Wert, der in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Birks<sup>7</sup> angegebenen

Mittelwert aus fünf unabhängig voneinander bei Korpuskularstrahlung gemachten Bestimmungen anderer Autoren  $\tau = (2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$  sec steht.

Die zweite Festlegung des Nullpunktes erfolgte durch die Messung des Abklingens der Lumineszenz der Luft. Zu diesem Zweck wurde eine Druckkammer vor das Lenard-Fenster geflanscht, die es gestattet, die Luftlumineszenz bei verminderter und bei erhöhtem Druck zu messen. Abb. 4 zeigt die Abnahme

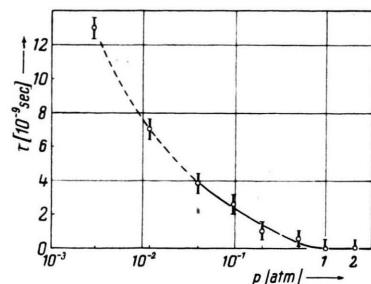


Abb. 4. Lösung der Luftlumineszenz.  
 $p$  = Luftdruck atm.

der Abklingzeit dieser Lumineszenz mit wachsendem Druck. Im Bereich 1 bis 2 atm bleibt der mit der Phasenröhre gemessene Winkel konstant, d. h. die Abklingzeit ist hierbei auf einen innerhalb der Meßgenauigkeit liegenden Wert abgesunken. Der für die Luftlumineszenz bei Atmosphärendruck gemessene Phasenwinkel entsprach exakt dem bei der Anthracenlösung gemessenen konstanten Endwert. Da bei verminderter Druck die Reichweite der Elektronen bereits mit der Länge der Druckkammer vergleichbar war, können die angegebenen Werte der Abklingzeit der Luftlumineszenz bei niedrigem Druck durch die dann ebenfalls durch Elektronen angeregte Lumineszenz des Beobachtungsfensters verfälscht sein.

Eine weitere Stütze des so gewonnenen Nullpunktes ergab sich durch die Beobachtung einer Lumineszenz von verhältnismäßig langer Dauer. Der Unterschied der Phasenwinkel zwischen der Naphthalinlumineszenz und der gelöschten Luftlumineszenz betrug  $82^\circ$ . Dem entspricht eine Abklingzeit von  $1 \cdot 10^{-7}$  sec für Naphthalin. Bei so langen Abklingzeiten ist der Modulationsgrad des Signals bereits so schlecht<sup>2</sup>, daß ein viel größerer Winkel sich kaum mehr messen läßt.

#### Untersuchungen an Anthracen

Die gegenüber der Rhodeschen Anordnung erheblich gesteigerte Empfindlichkeit ermöglichte es, die Anregungsintensität so gering zu halten, daß bei sämtlichen untersuchten Stoffen die Lumineszenzintensität und die gemessene Abklingzeit in der Regel konstant blieben. Bei Steigerung der Anregungsintensität ergab sich dann für die Abnahme der beiden Größen der gleiche qualitative

<sup>7</sup> I. B. Birks, Scintillation Counters; Pergamon Press, London 1953, S. 78.

Verlauf wie bei Rohde. Den mit Abstand raschesten Abfall der Abklingzeit zeigten Naphthalin und Anthracen.

Anthracen wurde eingehender untersucht, da es wegen seiner günstigen Eigenschaften am meisten von allen organischen Leuchtstoffen verwandt wird. Zunächst wurde  $\tau$  in Abhängigkeit von der Korngröße gemessen, da eine solche bei Anregung durch UV von Schmillen<sup>8</sup> und Birks<sup>9</sup> festgestellt worden war. Es ergab sich für einen Einkristall von 3 mm Dicke als Mittelwert aus 8 Messungen:

$$\tau = (2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ sec};$$

für kristallines Anthracen, aus Petroläther auskristallisiert:

$$\tau = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ sec (8 Präparate)};$$

für im Mörser zerpulvertes Anthracen:

$$\tau = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-8} \text{ sec (6 Präparate).}$$

Bei letzterem machten wechselnde Schichtdicke und Korngröße eine größere Streuung aus. Die Anregung erfolgte bei 30 kV. Birks versucht die Verlängerung von  $\tau$  mit zunehmender Kristalldicke durch Sekundärfluoreszenz infolge der Überlappung von Absorptions- und Emissionsspektrum zu erklären, doch ergeben sich Widersprüche seiner auf diesem Wege erhaltenen Werte mit denen, die man bei flüssigen Lösungen von Anthracen beobachtet.

Bei dem gepulverten Anthracen hat Schmillen für die langwelligen Ausläufer der Fluoreszenz einen erheblich längeren Wert für  $\tau$  ( $9,5 \cdot 10^{-9}$  sec) festgestellt als für die blauen Banden ( $6,5 \cdot 10^{-9}$  sec). Auch für Anregung durch Elektronen lässt sich dieser Unterschied messen (Tab. 1). Es wurden

Anthracen-Fluoreszenz	Pauschal	< 4500 Å	> 5200 Å	> 5500 Å
Einkristall	2,6	2,6	3,1	—
kristallin	2,1	2,1	2,6	3,0
gepulvert	1,5	1,35	2,6	3,1

Tab. 1. Wellenlängenabhängigkeit von  $\tau$  ( $10^{-8}$  sec).

Spannung [kV]	Elektronenstrom ohne Folie	zusätzliche Al-Folie	0			überwiegende Anregung	Abklingzeit [sec] (Anthracenkristall)
			$I_L$ (relativ)	$I_L$ (relativ)	10 $\mu$		
30	$10^{-8}$ A/cm <sup>2</sup>		100	37	15	Röntgenstrahlen	$2,6 \cdot 10^{-8}$
45	$2 \cdot 10^{-7}$ A/cm <sup>2</sup>		100	1—2	—	Elektronen	$1,55 \cdot 10^{-8}$

Tab. 2. Anregungsverhältnisse bei verschiedenen Spannungen.

<sup>8</sup> A. u. L. Schmillen u. F. Rohde, Z. Naturforschg. 8a, 213 [1953].

<sup>9</sup> I. B. Birks u. W. A. Little, Proc. Phys. Soc., Lond. A 66, 921 [1953].

die blauen Banden (4200, 4400 Å) durch ein BG-3 Filter ausgefiltert, die Banden > 5200 Å durch GG-14, die langwelligen Ausläufer > 5500 Å (stärker bemerkbar bei gepulvertem Anthracen) durch ein OG-2 Filter (hier machte jedoch die geringe Lumineszenzintensität eine Erhöhung der Anregungsintensität notwendig, die bereits eine merkliche Zerstörung wirkte). Eine Deutung dieser Erscheinung steht noch aus.

Bei der gewählten Anregungsart treten natürlich auch Röntgenstrahlen auf, deren Einfluß sich auf folgende Weise bemerkbar macht: Die vorstehenden Messungen wurden bei einer Spannung von 30 kV gemacht. Bei Steigerung der Spannung und einer gleichzeitigen Reduzierung des Kathodenheizstroms, so daß die erzielte Lumineszenzintensität gerade zur Phasenmessung ausreichte, ergab sich eine Verringerung der Abklingzeit, bei Spannungen > 45 kV blieb sie annähernd konstant auf diesem Wert. Bei 30 kV erfolgte die Anregung in erster Linie durch weiche Röntgenstrahlen, die bei der stärkeren Bremsung der Elektronen beim Durchgang durch die Anode entstehen. Bei 45 kV überwog der Anteil der Elektronen an der Anregung den der Röntgenstrahlen. Dies zeigte sich deutlich bei Zwischenschaltung von zusätzlicher Al-Folie zwischen Lenard-Fenster und Präparat durch die damit eintretende Abnahme der Lumineszenzintensität (Tab. 2). Die gleiche Verringerung der Abklingzeit ergibt sich, wenn man bei fester Spannung (50 kV) mißt, jedoch einmal bei Anregung durch Elektronen (kleine Stromdichte, keine Folie) und dann bei Anregung durch Röntgenstrahlen (große Stromdichte und Zwischenschaltung von 30  $\mu$  Al-Folie). Vermutlich ist der Unterschied der Abklingzeiten bei Anregung durch Elektronen und Röntgenstrahlen nicht durch verschiedene Ionisationsdichte, sondern durch verschiedene Eindringtiefe zu erklären. Die Röntgenstrahlen regen im ganzen Innern des Kristalls an, die Elektronen nur an der Oberfläche.

### Messungen zum Energieübertragungsmechanismus in Mischsystemen

#### a) Anthracen in fester Lösung.

Eines der interessantesten Probleme der Lumineszenzforschung ist der Mechanismus der Energieübertragung. Hier können Untersuchungen der Abklingzeit zu wichtigen Aussagen führen. Als erstes wurden Mischkristalle aus Naphthalin mit Anthracen untersucht.

Die Misch-Polykristalle wurden durch Abschrecken der Schmelze in kaltem Wasser hergestellt, um so eine Entmischung bei langsamer Abkühlung zu vermeiden — diese Gefahr ist bei hohen Anthracenkonzentrationen besonders groß. Die einzelnen Präparate wurden dann im Mörser zerkleinert, um eine einigermaßen homogene Korngröße zu erzielen. Die Naphthalinfluoreszenz ließ sich von der des Anthracens durch Filter gut trennen. Die Messung erfolgt bei 45 kV (vornehmlich Elektronen). Das Ergebnis ist bemerkenswert: Für die Anthracenlumineszenz wurden bei niedrigen Konzentrationen Phasenwinkel über 90° gemessen (Tab. 3). Dies bedeutet, daß keine einfache Abklingung entsprechend Gl. (1) vorliegt.

emittiert. Diese Anschauung wird vor allem von Birks verfochten<sup>9</sup>.

2. Übertragung durch sensibilisierte Fluoreszenz nach Franck und Livingstone<sup>10</sup>.

3. Strahlungslose Energieübertragung durch Exitonen nach Bowen<sup>11</sup>. Dieser Prozeß erfordert keine Zeit.

Die Tatsache, daß bis zu einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-5}$  Mol/Mol die Abklingzeit der Naphthalinfluoreszenz sich nicht ändert, beweist, daß bis zu dieser Konzentration jedenfalls die Energieübertragung nur durch Absorption und Reemission erfolgt. Zu höheren Konzentrationen fällt dann die Abklingzeit des Naphtalins ab. Dies zeigt, daß dann jedenfalls noch strahlungslose Energieübertragung hinzukommt.

Die Deutung der Energieübertragung durch Exitonen scheidet für kleine Konzentrationen auch deshalb aus, weil der dafür gemessene Phasenwinkel größer ist als bei reinem Anthracen.

Für die Übertragung durch Absorption und Reemission erhält man bei Anregung durch einen Impuls großer Flankensteilheit und für exponentiellen Abfall die Gleichung des doppelten radioaktiven Zerfalls:

Konz. Naphthalin [ Mol Mol ]	N a p h t h a l i n (UG-2)					A n t h r a c e n (GG-3)				
	$\varphi_A$	$\tau_A$	$\tau_A/\tau_{A_0}$	$I_{LA}$	$I_{LA}/I_{LA_0}$	$\varphi_{Ges}$	$\tau_{Ges(b)}$	$\varphi_B$	$\tau_B$	$\tau_{Ges(a)}$
0	82°	10,6	1	350	1	—	—	—	—	—
$4 \cdot 10^{-6}$	82°	10,6	1	250	0,69	96°	—	14°	0,35	11
$2 \cdot 10^{-5}$	82°	10,6	1	190	0,54	94°	—	12°	0,3	10,9
$5 \cdot 10^{-5}$	81°	9,5	0,89	140	0,4	92°	—	11°	0,3	9,8
$1,2 \cdot 10^{-4}$	79°	7,7	0,72	120	0,33	90°	—	11°	0,3	8
$2,5 \cdot 10^{-4}$	77°	6,3	0,57	80	0,22	85°	(18)	8°	0,2	6,5
$5 \cdot 10^{-4}$	74°	5,1	0,48	40	0,11	78°	(6,8)	4°	0,1	(5,2)
$1 \cdot 10^{-3}$	zu wenig Intensität	—	—	—	—	73°	(4,9)	—	—	—
$2 \cdot 10^{-3}$		—	—	—	—	64°	(3,0)	—	—	—
$5 \cdot 10^{-3}$		—	—	—	—	57°	2,3	—	—	—
$1 \cdot 10^{-2}$		—	—	—	—	50°	1,8	—	—	—
$\infty$		—	—	—	—	45°	1,5	—	—	—

Tab. 3. Mischkristalle Anthracen in Naphthalin ( $\tau$  in  $10^{-8}$  sec).

Für die Übertragung der Anregungsenergie von Naphthalin auf das Anthracen stehen folgende Mechanismen zur Diskussion.

1. Übertragung der Energie durch Absorption und Reemission. Die von den schnellen Elektronen angeregten Naphthalinmoleküle lumineszieren. Ihre Strahlung wird von den Anthracenmolekülen absorbiert und als Anthracenlumineszenz re-

$I_{LB} = \frac{\tau_B}{\tau_A - \tau_B} I_{LA_0} (e^{-t/\tau_A} - e^{-t/\tau_B}), \quad (3)$

worin  $I_{LA_0}$  die anfängliche Lumineszenzintensität des Stoffes A (Naphthalin),  $I_{LB}$  die Lumineszenzintensität des Stoffes B (Anthracen) bedeutet. Nach der Anregung der primären Lumineszenz durch einen sehr kurzen Impuls steigt die Helligkeit der sekundären Lumineszenz erst allmählich

<sup>10</sup> J. Franck u. R. Livingstone, Rev. mod. Phys. 21, 505 [1949].

<sup>11</sup> E. J. Bowen, E. Mikiewicz u. F. W. Smith, Proc. Phys. Soc., Lond. A 62, 26 [1942].

an und klingt dann im wesentlichen mit der Abklingzeit der sekundär angeregten Moleküle ab. Eine Messung würde sich hierbei recht schwierig gestalten. Regt man jedoch periodisch an, wie im vorliegenden Falle, so gelingt es trotzdem, eine gewisse Zuordnung des gemessenen Phasenwinkels ( $\varphi_{\text{Ges}}$ ) zu einer Gesamtabklingzeit  $\tau_{\text{Ges}}$  herzustellen, jedoch nur bei Abwesenheit von strahlungloser Energieübertragung.  $\tau_{\text{Ges}}$  ist hierbei definiert als die *scheinbare* Abklingzeit des Stoffes B (Anthracen) vom Zeitnullpunkt der Anregung an gerechnet:

$$\tau_{\text{Ges}} = \tau_A + \tau_B. \quad (4)$$

Die Anregungsintensität  $I_A$  sei durch ihre Fourier-Reihe dargestellt:

$$I_A(t) = X_0 + \sum_1^{\infty} X_m \cos(m\omega t - \eta_m). \quad (5)$$

Dann ergibt sich nach Duschinsky<sup>2</sup> für die Lumineszenzintensität  $I_{\text{LA}}$  der angeregten Substanz A (Naphthalin):

$$I_{\text{LA}}(t) = X_0 + \sum_1^{\infty} \frac{X_m}{\sqrt{1 + (m\omega\tau_A)^2}} \cdot \cos(m\omega t - \eta_m - \arctg m\omega\tau_A). \quad (6)$$

Wird nun eine weitere Substanz B (Anthracen) ihrerseits durch  $I_{\text{LA}}$  angeregt, so ist

$$I_{\text{LB}}(t) = X_0 + \sum_1^{\infty} \frac{X_m}{\sqrt{1 + (m\omega\tau_A)^2} \sqrt{1 + (m\omega\tau_B)^2}} \cdot \cos(m\omega t - \eta_m - \arctg m\omega\tau_A - \arctg m\omega\tau_B). \quad (7)$$

Der Phasendetektor siebt die Grundschwingung heraus; für sie erhält man dann, von der u. U. gewaltigen Verringerung der Amplitude abgesehen, eine Phasenverschiebung  $\varphi_{\text{Ges}}$  zwischen  $I_A$  und  $I_{\text{LB}}$  ( $m=1$ )

$$\varphi_{\text{Ges}} = \varphi_A + \varphi_B, \quad (8)$$

wo  $\varphi_A = \arctg \omega\tau_A$ ,  $\varphi_B = \arctg \omega\tau_B$ ,

kann also wirklich ohne weiteres  $> 90^\circ$  sein! Ge- messen wird im Phasendetektor  $\varphi_{\text{Ges}}$  und  $\varphi_A$ , daraus

$$\varphi_B = \varphi_{\text{Ges}} - \varphi_A \text{ und } \tau_B = \frac{1}{\omega} \operatorname{tg}(\varphi_{\text{Ges}} - \varphi_A).$$

Es ist also

$$\tau_{\text{Ges}} = \frac{1}{\omega} \{ \operatorname{tg} \varphi_A + \operatorname{tg}(\varphi_{\text{Ges}} - \varphi_A) \}. \quad (9)$$

Bei dem System Anthracen in Naphthalin ist anscheinend der Prozeß der Energieübertragung durch Absorption und Reemission der einzige bis zur Konzentration  $A/N = 2 \cdot 10^{-5}$  Mol/Mol. Bis zu diesem Wert bleibt die Abklingzeit des Naphtha-

lins konstant, während die Intensität bereits auf 50% abgesunken ist. (Abb. 5.) Die dann einsetzende Verringerung der Naphthalin-Abklingzeit zeigt den Beginn einer strahlungslosen Energieübertragung an das Anthracen. Gleichzeitig ist sie

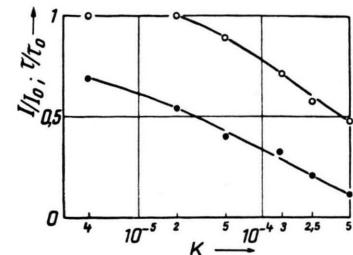


Abb. 5. Naphthalinfluoreszenz bei Zusatz von Anthracen. ○ — ○  $\tau/\tau_0$ , ● — ●  $I/I_0$  bezogen auf reines Naphthalin.  $K$  = Konzentration [Mol Anthracen/Mol Naphthalin].

ein Beweis, daß es sich wirklich um Mischkristalle handelt und nicht um bloße Gemische. Für die Anthracenlumineszenz in diesem Konzentrationsbereich läßt sich zwar die Phasenverschiebung messen, eine Berechnung der Anthracen-Abklingzeit hieraus ist aber erst dann möglich, wenn man die jeweiligen Anteile der einzelnen konkurrierenden Prozesse an der Anthracenfluoreszenz kennt. Für  $\tau_{\text{Ges}}$  gilt in diesem Bereich:

$$\frac{1}{\omega} \{ \operatorname{tg} \varphi_A + \operatorname{tg}(\varphi_{\text{Ges}} - \varphi_A) \} \leq \tau_{\text{Ges}} \leq \frac{1}{\omega} \operatorname{tg} \varphi_{\text{Ges}}. \quad (10)$$

Die Größe der Unsicherheit, die bei der Auswertung der Messung hierdurch auftreten kann, wird gut sichtbar bei dem untersuchten System (Abb. 6). Für die Anthracen-Abklingzeit ergibt sich

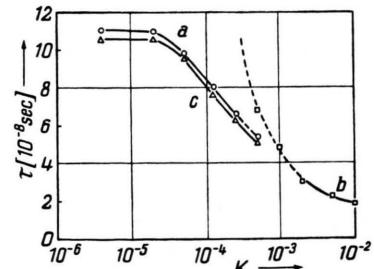


Abb. 6. Anthracen in Naphthalin. a, b: Anthracenfluoreszenz, c: Naphthalinfluoreszenz.  $K$  = Konzentration [Mol Anthracen/Mol Naphthalin].

Kurve a unter Annahme der vollständigen Übertragung durch Strahlung nach (9), Kurve b bei ausschließlicher strahlungloser Übertragung nach (2). Eine Erschwerung der Deutung tritt generell noch dadurch ein, daß bei hohen Konzentrationen

als dritter konkurrierender Prozeß eine direkte Anregung des gelösten Stoffes, in diesem Falle Anthracen, durch die Elektronen dazukommt.

Ähnliche Beobachtungen wurden am System Tetracen in Anthracen gemacht.

Die zwei wichtigen Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen sind: 1. Die strahlungslose Übertragung von Anregungsenergie von einem Lösungsmittelmolekül an ein gelöstes Fremdmolekül hat eine begrenzte Reichweite (bei Anthracen in Naphthalin ca. 30 Molekülabstände). Darüber hinaus findet die Übertragung durch normale Strahlung statt. 2. Die bisher einzige übliche Bestimmung von  $\tau$  durch die Beziehung (2) ist wegen (10) uneingeschränkt nur zulässig bei einem Einzelstrahlungsprozeß, bei einem Doppelstrahlungsprozeß nur in dem Bereich, in dem man  $\operatorname{tg}\varphi$  durch das Argument annähern kann, denn dann wird  $\operatorname{tg}\varphi_A + \operatorname{tg}\varphi_B \approx \operatorname{tg}(\varphi_A + \varphi_B)$ . Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, u. U. die Modulationsfrequenz so zu ändern, daß die Größe  $\omega\tau$  des untersuchten Stoffes noch in den zulässigen Bereich fällt.

Gilt die Beschränkung schon für den Doppelstrahlungsprozeß der Lumineszenz eines Zweistoffsystems, bei welcher das Absorptionsgebiet der einen Komponente in das Emissionsgebiet der anderen fällt, so gilt sie noch verstärkt für einen kontinuierlichen Vielstrahlungsprozeß, d. h. für Sekundärfluoreszenz, wie sie bei vielen Stoffen auftritt, deren Absorptions- und Emissionsspektrum sich relativ stark überlappen. Verläßt man in diesem Fall den linearen Bereich der Beziehung zwischen  $\varphi$  und  $\tau$ , so lassen sich keinerlei quantitative Aussagen über die Abklingzeit mehr machen. Man kann lediglich aus der Zunahme des Phasenwinkels qualitativ auf das Auftreten von Sekundärfluoreszenz schließen.

### b) Anthracen in flüssiger Lösung.

Lösungen von Anthracen haben in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedliche Werte von Abklingzeit und Lumineszenzhelligkeit (Tab. 4).

Lösungsmittel	$\tau (10^{-9} \text{ sec})$	Helligkeit (relativ) <sup>12</sup>
Benzol	7,0	6,6
Xylool	5,8	7,2
Hexan	5,2	1,6

Tab. 4. Anthracen in flüssiger Lösung.

<sup>12</sup> H. Kallmann u. M. Furst, Phys. Rev. 79, 857 [1950].

Die Anthracenkonzentration war bei allen Lösungen ungefähr gleich (ca.  $10^{-3} \text{ Mol/l}$ ). Da die Anthracen-Lumineszenz in Benzol und Xylool, die beide selbst fluoreszenzfähig sind, die größte Helligkeit und die längste Abklingzeit hat, kann man den Schluß ziehen, daß auch in flüssigen Lösungen eine Energieübertragung durch Absorption und Reemission vom Lösungsmittel an den gelösten Stoff stattfindet, falls ersteres fluoreszenzfähig ist. Dies wird noch durch einen Vergleich zwischen Anregung durch UV und Elektronen bekräftigt (Abb. 7). Bei Lösung in Benzol liegen für geringe

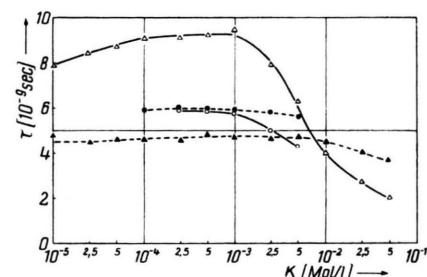


Abb. 7. Anthracen in Benzol ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ) und Hexan ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) bei Anregung durch Elektronen ( $\Delta$ ,  $\circ$ ; ausgezogene Kurven) und UV ( $\blacktriangle$ ,  $\bullet$ ; gestrichelte Kurven). Jeweils der letzte Meßpunkt gibt die Sättigungskonzentration an.  $K$  = Anthracenkonzentration in Mol/l.

Anthracenkonzentrationen die Abklingzeiten bei Elektronenstoßanregung  $\tau_{el}$  wesentlich höher als bei UV-Anregung\*  $\tau_{uv}$ , während sie bei Lösung in Hexan zusammenfallen. Allerdings läßt sich durch den vermuteten Übertragungsmechanismus noch nicht erklären, wieso die Quantenausbeute des reinen Lösungsmittels Benzol kleiner sein soll als die der durch Anthracen verunreinigten Lösung. Demnach scheint wirklich nur ein Teil der Übertragung durch Strahlung zu erfolgen. Bei der Lösung in Benzol behält  $\tau_{el}$  bis zur Konzentration  $10^{-3} \text{ Mol Anthracen/l}$ , d. h. ca.  $10^{-4} \text{ Mol A/Mol B}$ , seinen hohen Wert, dann läßt mit zunehmender Konzentration die Strahlungsübertragung zugunsten der strahlungslosen nach, die dann schließlich von Konzentrationslöschung überlagert wird. Die bei hohen Konzentrationen gegenüber  $\tau_{uv}$  kürzer liegenden Endwerte für  $\tau_{el}$  in beiden Lösungen sind durchaus reproduzierbar und wohl auf stärkere Löschung infolge der größeren Anregungsdichte bei Beschuß mit Elektronen zurückzuführen.

\* Nach unveröffentlichten Messungen von A. Schmillen.