

Über die Abklingzeit der Acridinorange-Fluoreszenz

Von A. SCHMILLEN

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

(Z. Naturforsch. 9a, 1036—1039 [1954]; eingegangen am 11. Oktober 1954)

Es werden Messungen der Fluoreszenzabklingdauer an wäßrigen und alkoholischen Lösungen des Acridinorangechlorid und an Lösungen der Farbstoffbase in Benzol mitgeteilt. Die Abklingdauer der Farbstoffbase ist im untersuchten Konzentrationsbereich von der Konzentration unabhängig ($\tau = 5,5 \cdot 10^{-9}$ sec). Die wäßrigen und alkoholischen Lösungen des Chlorids zeigen eine kritische Konzentration bei $c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l bzw. $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Unterhalb ist in beiden Fällen τ konzentrationsunabhängig ($\tau = 2,4 \cdot 10^{-9}$ sec bzw. $4,5 \cdot 10^{-9}$ sec). Oberhalb der kritischen Konzentration steigt τ mit der Konzentration stark an. Messungen am Farbstoff im adsorbierten Zustand bei tiefen Temperaturen geben einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit. Ein Vergleich mit den Emissionsspektren legt den Schluß nahe, daß der Anstieg der Abklingdauer bei größeren Konzentrationen einer höheren Assoziationsstufe der Farbstoffionen zuzuordnen ist.

Das Acridinorange ist durch die auffallende Änderung seiner Fluoreszenzfarbe von grün nach rot bei zunehmender Konzentration in wäßriger Lösung bekannt geworden. In der Biologie wird der Effekt praktisch bei der Zellfärbung ausgenutzt. Das physikalisch-chemische Verhalten des Farbstoffes in wäßrigen und alkoholischen Lösungen und das Verhalten der Absorption und Emission wurden eingehend von Zanker untersucht^{1, 2, 3}. Nach diesen Untersuchungen liegt in neutralen wäßrigen Lösungen bei sehr geringen Konzentrationen das Acridinorange als einwertiges Kation vor. Es besitzt eine Emissionsbande mit einem Maximum bei ca. 19650 cm^{-1} , die annähernd spiegelsymmetrisch zur entsprechenden Absorptionsbande bei 20350 cm^{-1} liegt. Beide Banden zeigen eine Schwingungsstruktur, die bei Zimmertemperatur nur wenig, bei der Temperatur der flüssigen Luft aber sehr ausgeprägt ist. Bei zunehmenden Konzentrationen beobachtet man (besonders deutlich bei tiefen Temperaturen), daß sich der Schwerpunkt der Absorption und Emission zwischen den einzelnen Schwingungsbanden verlagert, wodurch eine Änderung der Fluoreszenzfarbe zustande kommt. Die Änderung der Absorptions- und Emissionsverteilung mit der Konzentration wird von den genannten Autoren als Assoziationseffekt gedeutet. Es schien mir interessant, das Verhalten der Fluoreszenzabklingdauer bei Änderung der Konzentration zu untersuchen.

Meßmethode und Ergebnisse

Zur Herstellung der Lösungen wurde die chromatographisch gereinigte Farbstoffbase¹, bzw. das daraus gewonnene Farbstoffchlorid verwandt. Die Lösungsmittel waren durch Destillation so weit gereinigt, daß sie keine störende Eigenfluoreszenz aufwiesen. Die Abklingdauer τ wurde in folgender Weise gemessen: Die Lösungen wurden in 10 mm dicken Küvetten mit dem Licht des Wellenlängenbereiches 3600 Å einer Hg-Höchstdrucklampe angeregt; Anregung und Beobachtung des Fluoreszenzlichtes erfolgten von der gleichen Seite der Küvette. Die Intensität des anregenden Lichtes und damit auch die des Fluoreszenzlichtes änderte sich periodisch mit einer Frequenz von $10,7 \text{ MHz}$. Aus der Phasendifferenz zwischen beiden wurde nach einem früher angegebenen Verfahren⁴ τ ermittelt. Die Messungen erstrecken sich auf Lösungen der Acridinorangebase in Benzol und des Farbstoffchlorids in einer Citronensäurephosphat-Pufferlösung ($p_H = 6$) bzw. in Methanol, ferner auf Farbstoff, der aus der wäßrigen Lösung an Filterpapier adsorbiert war. Dazu wurden Streifen aus Filtrierpapier 5 min in die Lösungen bekannter Konzentration getaucht und dann getrocknet.

Abb. 1 zeigt den Verlauf von τ für die Gesamtfluoreszenz der wäßrigen Lösung (Kurve a) und für den langwelligen Anteil der Fluoreszenz (Kurve b; durch ein Schott RG 1-Filter wurden die Wellenlängen $\lambda < 6400 \text{ Å}$ unterdrückt). Unterhalb einer Konzentration von 10^{-4} mol/l ist die Abklingzeit τ konstant ($\tau = (2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} \text{ sec}$), oberhalb 10^{-4} mol/l steigt sie rasch an. Für die langwelligen Anteile ($\lambda > 6400 \text{ Å}$) ergeben sich in diesem Konzen-

¹ V. Zanker, Phys. Chem. **199**, 225 [1952].

² V. Zanker, Phys. Chem. **200**, 250 [1952].

³ G. Scheibe u. V. Zanker, Z. Phys. **133**, 244 [1953].

⁴ A. Schmillen, Z. Phys. **135**, 294 [1953].



trationsbereich größere Werte als bei gleichen Konzentrationen für die Gesamtfluoreszenz. Daraus ist zu entnehmen, daß die langwelligen Anteile den Anstieg von τ hervorrufen.

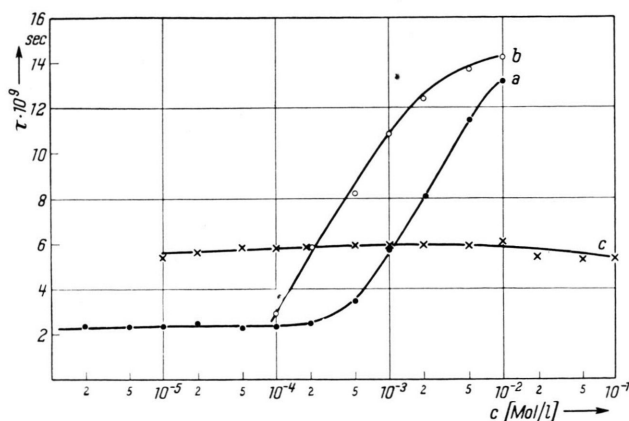


Abb. 1. Abklingzeit der Fluoreszenz des Acridinorange als Funktion der Konzentration. a) Wäßrige Lösung des Farbstoffchlorids ($p_H = 6$) Gesamtfluoreszenz; b) wäßrige Lösung Fluoreszenzanteil mit $\lambda > 6400 \text{ \AA}$; c) Acridinorangebase in Benzol gelöst.

Die Lösung des Acridinorangechlorids in Methanol zeigt ein ähnliches Verhalten wie die wäßrige Lösung (Abb. 2a, b, c). Der Anstieg der Abklingdauer des langwelligen Anteils der Fluoreszenz setzt jedoch bei einer um zwei Zehnerpotenzen höheren Konzentration ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) ein. Die Abklingdauer der Gesamtfluoreszenz nimmt bei dieser Konzentration sogar ab. Das Absinken wird verstärkt, wenn man durch ein Schott-Filter BG 28 den langwelligen Anteil unterdrückt (Kurve 2c).

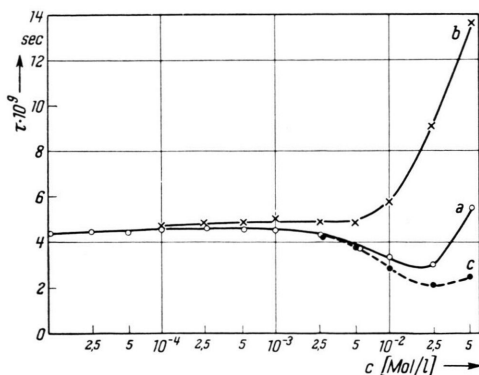


Abb. 2. Abklingzeit der Fluoreszenz des Acridinorangechlorids in Methanol als Funktion der Konzentration; a) Gesamtfluoreszenz; b) Fluoreszenzanteil mit $\lambda > 6400 \text{ \AA}$; c) langwelliger Anteil unterdrückt durch BG 28.

Letzteres gelingt jedoch nicht ganz, so daß bei der höchsten Konzentration wieder ein Anstieg beobachtet wird.

Bei geringen Konzentrationen ist die Lebensdauer des angeregten Fluoreszenzzustandes in der Methanollösung länger als in der wäßrigen Lösung ($\tau = (4,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} \text{ sec}$). Die Abnahme der Abklingzeit im Konzentrationsbereich $2 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ deutet auf einen Löschprozeß hin, von dem der kurzwellige (grüne) Fluoreszenzanteil, nicht aber der langwellige (rote) betroffen wird.

Zum Vergleich mit dem Farbstoffion ist in Abb. 1c das Verhalten der Farbstoffbase in Benzol wiedergegeben. Die Base zeigt keinen Assoziationseffekt im untersuchten Konzentrationsbereich. Das ist auf Grund der geringeren Wechselwirkungskräfte zu erwarten.

Das am Papier adsorbierte Farbstoffchlorid ändert ebenfalls mit zunehmender Konzentration seine Fluoreszenzfarbe von grün nach rot. Dabei zeigt die Abklingzeit einen ähnlichen Anstieg wie bei der wäßrigen Lösung. In den Diagrammen Abb. 3 (a, b, c) ist τ als Funktion der Konzentration

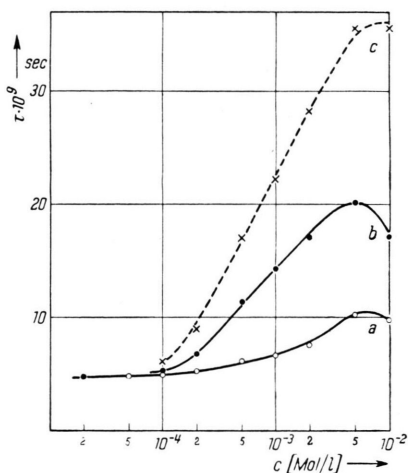


Abb. 3. Abklingzeit von Acridinorangechlorid adsorbiert an Filtrierpapier. a) Gesamtfluoreszenz; b) Fluoreszenzanteil mit $\lambda > 6400 \text{ \AA}$; c) Fluoreszenzanteil mit $\lambda > 6400 \text{ \AA}$ bei tiefen Temperaturen.

tion der Lösung, in die die Papierstreifen eingetaucht wurden, aufgetragen. Um Störungen durch eine unvermeidliche schwache blaue Papierfluoreszenz zu vermeiden, wurde statt des Filters GG 11 (mit Grenzwellenlänge $\lambda_g = 5000 \text{ \AA}$) das Filter OG 1 (mit $\lambda_g = 5450 \text{ \AA}$) benutzt. An diesen Präparaten konnten qualitative Messungen der Temperatur-

abhängigkeit durchgeführt werden. Die Papierstreifen wurden durch Besprühen mit flüssiger Luft abgekühlt und dann die Abklingzeit beim Erwärmen laufend verfolgt. Im Gebiete $c < 10^{-4}$ mol/l war τ fast temperaturunabhängig, d. h. die Fluoreszenz ist auch bei Zimmertemperatur nicht merklich thermisch gelöscht. Der gemessene Wert von τ entspricht demnach der natürlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes. Er beträgt etwa $4,8 \cdot 10^{-9}$ sec und stimmt fast mit dem in alkoholischer Lösung gemessenen überein. Im Konzentrationsbereich $c > 10^{-4}$ mol/l, in dem die rote Fluoreszenz vorherrscht, ist die Abklingzeit stark temperaturabhängig. Mit sinkender Temperatur steigt τ zunächst an, erreicht aber bald einen maximalen, bei weiterer Temperatursenkung konstanten Endwert. Die Abb. 3c zeigt den Verlauf des bei tiefen Temperaturen konstanten Maximalwertes der langwelligen Emission mit der Konzentration. Der Maximalwert von $36 \cdot 10^{-9}$ sec für die rote Fluoreszenz bei 10^{-3} mol/l dürfte der natürlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes des betreffenden Emissionszentrums entsprechen. Sie wäre demnach etwa 7-mal länger als die der grün emittierenden Zentren.

Diskussion

Vergleicht man den Verlauf der Abklingzeit in Abhängigkeit von der Konzentration bei der wäßrigen und alkoholischen Lösung mit der Änderung der spektralen Verteilung der Emission, wie sie von Zanker^{1, 2} angegeben ist, so kann man feststellen, daß bei Zimmertemperatur für die wäßrige Lösung bei $c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, für die alkoholische Lösung bei $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l eine kritische Konzentration vorliegt. Die spektrale Verteilung der Fluoreszenz ändert sich unterhalb der genannten kritischen Konzentration nur sehr wenig. Sie verschiebt lediglich ihr Maximum etwas nach längeren Wellen. Bei der kritischen Konzentration beginnt sich die spektrale Verteilung wesentlich zu ändern. Am langwelligen Ende ($15000\text{--}16000\text{ cm}^{-1}$) steigt die Emission relativ stark an, während sie im ursprünglichen Maximum (19000 cm^{-1}) absinkt.

Es liegen also mindestens zwei, durch ihre Wellenlänge und Abklingdauer deutlich sich unterscheidende Emissionsprozesse vor. Sofern man die Meßergebnisse an den adsorbierten Ionen auf die sehr ähnlichen Ergebnisse der gelösten Ionen übertragen kann, kann man dem kurzwelligen Emissionszentrum (19000 cm^{-1}) eine natürliche Le-

bensdauer von etwa $5 \cdot 10^{-9}$ sec, dem langwelligen eine solche von etwa $36 \cdot 10^{-9}$ sec zuschreiben, die sich aus der thermisch nicht mehr gestörten Emission bei tiefen Temperaturen ergibt. Scheibe und Zanker deuten die Farbänderung der Fluoreszenz als Assoziationseffekt. Die kurzlebige grüne Emission wäre also dem einfachen Ion, die langlebige rote Emission einem Assoziationsprodukt zuzuschreiben. In der alkoholischen Lösung muß dann wegen der stärkeren Coulombschen Abstoßung der Ionen die Assoziationstendenz geringer sein, die kritische Konzentration dementsprechend höher liegen in Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Aus der Abnahme des Absorptionskoeffizienten im Absorptionsmaximum schließt Zanker¹, daß eine Assoziation in der wäßrigen Lösung bei Zimmertemperatur schon bei viel geringeren Konzentrationen, als der hier genannten kritischen Konzentration entspricht, nachweisbar ist.

Die Messung der Abklingzeit läßt diese erste Assoziationsstufe nicht erkennen, es sei denn, man führt den in der alkoholischen Lösung im Konzentrationsbereich $2 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l beobachteten Löschprozeß auf die Anwesenheit von Diionen in der Lösung zurück. Man muß dann annehmen, daß diese nicht fluoreszieren, aber bei genügend kleinem Abstand zwischen Monoion und Diion strahlungslos die Energie vom Monoion übernehmen und dessen Fluoreszenz löschen. Das Fehlen des Löschprozesses in der wäßrigen Lösung könnte dadurch erklärt werden, daß der gleiche Assoziationsgrad bei viel geringeren Konzentrationen, d. h. bei viel größerem mittlerem Abstand der Monoionen und Diionen erreicht wird, so daß eine strahlungslose Energieübertragung nicht möglich wird. Akzeptiert man diese Vorstellung, so muß man die rote Fluoreszenz einer höheren Assoziationsstufe (Tetrameren oder noch höheren Aggregaten) zuordnen, während die Diionen zumindest bei Zimmertemperatur keine Fluoreszenz zeigen.

Die Löschung kann aber auch durch strahlungslose Energieübertragung von den grün emittierenden auf die rot emittierenden Zentren zustande kommen. Ein derartiger Energieübergang zwischen zwei verschiedenen fluoreszierenden Partnern wurde von Förster⁵ an Lösungen mit den beiden Komponenten Trypaflavin und Rhodamin nachgewiesen. Eigene Abklingzeitmessungen⁴ zeigten, daß erwartungsgemäß der Energieübergang

⁵ Th. Förster, Z. Elektrochem. **53**, 93 [1949].

mit einer Abnahme der Fluoreszenzdauer der kurzwelligen Komponente verbunden ist. Will man die Beobachtungen am Acridinorange in diesem Sinne deuten, so kommt man zu dem Schluß, daß in der Lösung nur zwei Partner vorhanden sind, wahrscheinlich Monoionen (mit grüner Fluoreszenz) und Diionen (mit roter Fluoreszenz). Gegen diese Annahme spricht aber der spektroskopische Befund.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsauftrages der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, der ich an dieser Stelle für die Bereitstellung von Mitteln herzlich danke.

Besonders danke ich auch Herrn Prof. Dr. W. Hanle für sein förderndes Interesse, sowie Herrn Prof. Dr. G. Scheibe und Herrn Dr. Zanker für wertvolle Diskussionsbemerkungen. Der Freundlichkeit des Letztgenannten verdanke ich auch einen Teil des verwandten reinen Acridinorange.

Über den Temperaturanstieg in thermischen Reaktoren bei Ausfall der Kühlung

Von R. SCHULTEN und H. GAUS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 9a, 1039—1043 [1954]; eingegangen am 1. Oktober 1954)

Es wird eine Formel für den maximal möglichen Temperaturanstieg im Inneren eines Kernreaktors bei Ausfall der Kühlung und der Kontrollmechanismen abgeleitet.

Kernreaktoren können aus Materialgründen nur mit einer bestimmten Maximaltemperatur betrieben werden. Beim stationären Betrieb eines Reaktors ist durch die Stellung der Kontrollstäbe eine bestimmte Arbeitstemperatur festgelegt, die unabhängig von der entnommenen Leistung ist. Sie muß jedoch aus Gründen der Sicherheit unterhalb der Maximaltemperatur liegen. Die Leistung wird bei Reaktoren durch ein Kühlsystem entnommen, das die bei den Kernspaltungen frei werdende Wärme mittels eines durchlaufenden Kühlmittels heraustransportiert. Ein plötzliches Versagen der Kühlanlage würde den Reaktor zu einem praktisch wärmeisolierten System machen, so daß die zunächst noch erzeugte Energie einen Temperaturanstieg des Reaktors bewirkt. Dieser Temperaturanstieg (und eventuell die Wirkung eines Kontrollmechanismus) bewirkt dann ein Abreißen der Kettenreaktion. Die noch vorhandenen Neutronen werden vom Reaktor absorbiert, was eine weitere Temperaturerhöhung bewirkt. Besonders starke Temperaturerhöhungen können dann eintreten, wenn gleichzeitig mit der Kühlung die Kontrollapparatur versagt.

Für die Berechnung des Temperaturanstieges ist die Frage von Bedeutung, welchen Einfluß das Ausfallen der Kühlung auf die Reaktivität hat. Das durch den Reaktor fließende Kühlmittel kann einerseits durch Neutronenabsorption die Kettenreaktion hemmen, andererseits sie auch fördern,

indem es die Neutronen abbremst und so die Moderatorwirkung verstärkt. Wirkt das Kühlmittel als Neutronenabsorber hemmend auf die Kettenreaktion ein, so wird die Reaktivität bei einer eventuellen Konzentrationsminderung des Kühlmittels ansteigen, der Reaktor ist inhärent instabil. Wenn umgekehrt das Kühlmittel durch eine Vergrößerung der Moderationskraft den Kettenprozeß begünstigt, so wird bei einer Konzentrationsverminderung des Kühlmittels die Reaktivität abnehmen; der Reaktor ist inhärent stabil. Dieser Effekt ist vor allem bei solchen Kühlmitteln zu berücksichtigen, die vornehmlich aus leichten Kernen bestehen. In dieser Arbeit soll nun folgende Frage beantwortet werden:

Wie groß ist die Zunahme der Innentemperatur eines Reaktors, der bis zum Zeitpunkt $t = 0$ mit einer bestimmten Leistung Q_0 und einer Temperatur T_0 stationär betrieben wurde, wenn die Kühlung vollständig ausfällt und damit ein gleichzeitiger Anstieg (oder Abfall) der Reaktivität um $(\delta k_1 - \delta k_0)$ verbunden ist?

Ein geringer Teil der Reaktorleistung (ca. 5%) wird in Form einer verzögerten γ - bzw. β -Strahlung der Spaltprodukte geliefert. Der Einfluß dieser Strahlung auf den Temperaturanstieg, der nur bei sehr großem Neutronenfluß von Bedeutung ist, wird zunächst nicht berücksichtigt und im letzten Abschnitt diskutiert.