

den der 2. positiven Gruppe. Hier findet eine Energieübertragung aus hoch angeregten Zuständen des Ne statt. Die metastabilen Zustände des Ne liegen für eine solche Anregung zu tief. Dementsprechend werden auch in dem Ne-Leuchten die hohen Übergänge sehr stark unterdrückt, während die niedrigen Multiplettübergänge praktisch ungeschwächt erscheinen.

Mit steigendem N<sub>2</sub>-Zusatz tritt wie bei reinem N<sub>2</sub> schließlich auch die 2. positive Gruppe stark in

Emission auf. Die Anregung kann auf die gleiche Weise wie bei reinem N<sub>2</sub> erklärt werden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. HANLE für die Anregung und stetige Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. SCHARMANN und Dr. SCHMILLEN für zahlreiche anregende Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma Pfeiffer, Wetzlar, für Überlassung von Apparaten sowie den Firmen Badische Anilin- und Soda-Fabrik und Linde für die zur Verfügung gestellten Gase.

## Zwei Meßverfahren zur Untersuchung von Fluoreszenzabklingvorgängen

Von FRIEDRICH GLÄSER

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. 11 a, 1030—1036 [1956]; eingegangen am 8. Oktober 1956)

Zwei neue Verfahren zur Messung von Abklingzeiten bis 10<sup>-9</sup> sec werden beschrieben. Das eine benutzt Anregung durch Kathodenstrahlen und steht in Analogie zu den stroboskopischen Methoden. Der Kurvenverlauf wird durch Abtasten punktweise aufgenommen oder zeitlich gedeihnt dargestellt. Eine Anordnung wird beschrieben, deren Meßteil eine obere Frequenzgrenze von 100 MHz besitzt. Mit diesem Verfahren ist es möglich, den Abklingverlauf ohne Voraussetzung exponentieller Abklingung zu untersuchen.

Bei der zweiten Methode wird statt des zeitlichen Verlaufs des Abklingens das Amplitudenspektrum der Abklingkurven gemessen. Dieses Verfahren gestattet die Messung von Abklingzeiten bei Anregung durch schnelle Teilchen oder energiereiche Quanten.

Einige neuere Arbeiten über das Abklingen der Lumineszenz organischer Substanzen geben Hinweise darauf, daß das Abklingen nicht immer exponentiell verläuft. Am System Naphthalin – Anthracen wurde von HANLE und JANSEN<sup>1</sup> experimentell gezeigt, daß ein komplizierterer Abklingprozeß vorliegt. Auch bei der Anregung durch schwere ionisierende Teilchen soll nach den Vorstellungen von WRIGHT<sup>2</sup> kein rein exponentielles Abklingen vorliegen. Da die meisten der Verfahren zur Messung von Abklingzeiten um 10<sup>-8</sup> sec exponentielles Abklingen voraussetzen, schien es wünschenswert, die Möglichkeiten zu untersuchen, die eine Bestimmung des Abklingverlaufes ohne weitere Voraussetzungen gestatten.

Der direkteste Weg hierzu ist die Untersuchung mit Photosekundärelektronenvervielfacher (PSEV) und einem geeigneten Kathodenstrahlzoszillographen. Hierbei nehmen die Schwierigkeiten mit wachsender Bandbreite rasch zu, da Verstärkungsfaktor und Ausgangsamplitude beim Verstärker sowie Ablenkempfindlichkeit und Schreibgeschwindigkeit bei der

Kathodenstrahlröhre immer größere Schwierigkeiten bereiten. (Vgl. LEWIS-WELLS<sup>3</sup>.) Anordnungen wurden von POST<sup>4</sup> sowie PHILLIPS und SWANK<sup>5</sup> angegeben. Hierbei wird auf einen Verstärker verzichtet. Post erzielt die erforderliche Verstärkung durch Betrieb des Multiplier mit hoher Spannung, PHILLIPS und SWANK benutzen dazu einen PSEV mit großer Dynodenzahl.

Eine weitere Möglichkeit der Messung von Abklingzeiten stellt die Verwendung eines Abtastverfahrens dar, in Analogie zur stroboskopischen Beobachtung, wie es für langsames Abklingen bereits von BEQUERELL<sup>6</sup> benutzt und für allgemeine Hochfrequenzmessungen von JANSEN<sup>7</sup> vorgeschlagen wurde. Eine solche Anordnung wird im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben.

Eine dritte Möglichkeit der Untersuchung des Abklingens besteht darin, statt des zeitlichen Verlaufes des Vorganges sein FOURIER-Spektrum zu untersuchen. Dies wird im zweiten Teil der Arbeit diskutiert.

<sup>1</sup> W. HANLE u. H. G. JANSEN, Z. Naturforschg. **9 a**, 791 [1954].

<sup>2</sup> G. T. WRIGHT, Phys. Rev. **91**, 1282 [1953].

<sup>3</sup> I. A. D. LEWIS und F. H. WELLS, Millimicrosecond Pulse Techniques, Pergamon Press, London 1954.

<sup>4</sup> R. F. POST, Nucleonics **10**, 5, 45 [1952].

<sup>5</sup> H. B. PHILLIPS u. R. K. SWANK, Rev. Sci. Instrum. **24**, 611 [1953].

<sup>6</sup> E. BEQUERELL, Ann. Chim. Phys. **55**, 5; **57**, 40 [1859]; **62**, 5 [1861].

<sup>7</sup> J. M. L. JANSEN, Philips Techn. Rundschau **12**, 52 und 73 [1950].



## Das Abtastverfahren

### Prinzip

Das allgemeine Prinzip dieses Verfahrens kann wie folgt beschrieben werden. Der Ablauf des zu untersuchenden Vorgangs wird, fast immer periodisch, wiederholt. Aus jeder Wiederholung wird durch eine geeignete Anordnung ein Zeitintervall so herausgegriffen, daß sich in ihm die zu untersuchende Größe praktisch nicht ändert. Der Wert der Größe wird gemessen, wobei sich die Messung über eine größere Zahl von Wiederholungen des Vorgangs erstrecken kann. Sorgt man dafür, daß bei weiteren Wiederholungen an anderen Zeitpunkten das Herausgreifen erfolgt, so kann der Vorgang punktweise abgetastet werden.

Die Vorteile des Verfahrens liegen in folgendem: Zur „Verarbeitung“ des Meßwertes in der Apparatur steht die Zeit zwischen zwei Wiederholungen zur Verfügung, wenn auch der Meßwert nur während des kurzen Abtastintervalls aufgenommen werden kann. Die Anordnung ist vor und nach dem Abtastintervall von der Meßgröße unbeeinflußt. Es lassen sich ferner Mittelwertsbildungen vornehmen und statistische Schwankungen unterdrücken. Die Nachteile des Verfahrens liegen darin, daß nur wiederholbare Vorgänge untersucht werden können und die Dauer der Messung wesentlich vergrößert wird.

Das Blockschema einer nach diesem Prinzip arbeitenden Anordnung zeigt Abb. 1. Es wird periodisch mit Kathodenstrahlen angeregt. Die Anregungsimpulse werden dadurch erzeugt, daß ein Elektronenstrahl über eine Schlitzblende geführt wird. Um die erforderlichen Werte von Flankensteilheit und

Periodendauer zu erreichen, erfolgt die Ablenkung mit zwei Frequenzen in zwei aufeinander senkrechten Richtungen. Nach der Ausblendung werden die Elektronen nachbeschleunigt und durch ein LENARD-Fenster auf das Präparat geschossen. Das emittierte Licht fällt auf einen PSEV, an dessen Arbeitswiderstand ein Spannungsimpuls auftritt, mit dem direkt oder nach Verstärkung der Strom einer Oszillographenröhre gesteuert wird. An das eine Plattenpaar wird eine Sinusspannung mit einer Frequenz gleich der Folgefrequenz der Impulse gelegt, an das zweite Plattenpaar eine Harmonische dieser Spannung. Auf dem Schirm der Kathodenstrahlröhre erzeugen diese Spannungen eine intensitätsmodulierte LISSAJOUS-Figur, deren Modulation den zeitlichen Verlauf des Abklingens wiedergibt. Blendet man einen Teil dieser Figur aus und bildet ihn auf einem zweiten PSEV ab, so ist die Differenz der Photoströme mit bzw. ohne Modulation an der Oszillographenröhre ein Maß für die Lumineszenzintensität zu einer Zeit, die dem gerade ausgeblendeten Punkt der LISSAJOUS-Figur entspricht. Ändert man die Phasenbeziehung zwischen Impulsfolge und der Ablenkspannung, die die LISSAJOUS-Figur erzeugt, so schiebt sich ein anderer Punkt der Intensitätsmodulation vor die Blende, und es können weitere Punkte der Abklingkurve abgetastet werden.

Das im vorgehenden beschriebene Verfahren soll „diskontinuierliches“ Abtasten genannt werden. Die Phasenverschiebung kann jedoch durch geeignete Schaltungen kontinuierlich und periodisch durchgeführt werden. Man erhält bei geeigneter Periodendauer und geeigneter Zeitkonstante am PSEV eine Wechselspannung, aus deren Verlauf man bei bekannter Kennlinie des Phasenschiebers den zeitlichen Verlauf der Lichtintensität bestimmen kann. Die Phasenverschiebung kann dadurch erreicht werden, daß man die LISSAJOUS-Figur mit einer Frequenz erzeugt, die etwas von der Signalfrequenz abweicht. Man erhält dann in der Ausgangsspannung ein Bild der ursprünglichen Kurve, jedoch zeitlich stark gedehnt, so daß es leicht registriert werden kann („Kontinuierliches“ Abtasten).

### Dimensionierungsprobleme und Empfindlichkeit

Die Zeitspanne zwischen zwei Impulsen, die so zu wählen ist, daß die Lumineszenz in ihr praktisch abgeklungen ist, wird durch die niedrigere der beiden Ablenkfrequenzen bestimmt, wenn die Phasenbeziehungen zwischen den Ablenkspannungen, ihre

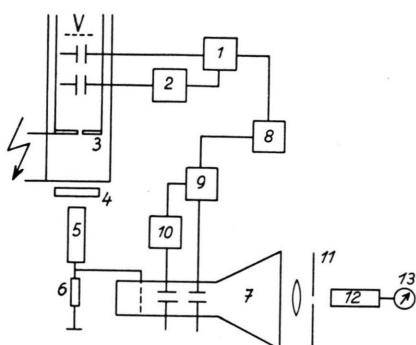


Abb. 1. Blockschema einer Anordnung für das Abtastverfahren.  
1 Oszillatormodul, 2 Vervielfacher, 3 Schlitzblende, 4 Leuchtstoff, 5 PSEV, 6 Arbeitswiderstand, 7 Anzeigeröhre, 8 Phasenschieber, 9 Verstärker, 10 Vervielfacher, 11 Ablenkspulenmodul, 12 PSEV, 13 Galvanometer.

Amplituden und die Geometrie der Blende geeignet gewählt werden. Die höhere bestimmt dann im wesentlichen die Flankensteilheit (gegeben durch die Zeit, die der Durchmesser des Elektronenstrahls braucht, um die Blendenkante zu überschreiten), d. h. die kürzeste meßbare Abklingzeit. Ähnliche Überlegungen gelten auch bei der Anzeigeröhre für den Zusammenhang zwischen zeitlicher Auflösung und Betriebsfrequenz.

An der Anode des PSEV vor dieser Röhre tritt eine Folge von Stromimpulsen auf. Beim diskontinuierlichen Abtasten haben sie alle die gleiche Amplitude entsprechend der Intensität des ausgebündelten Punktes der LISSAJOUS-Figur. Beim kontinuierlichen Abtasten ist die Frequenz dieser Impulsfolge gleich der Frequenz  $f_h$  der Hilfsspannung, die die LISSAJOUS-Figur erzeugt, und die Impulsfolge ist amplitudenmoduliert. Die Modulationsfrequenz ist gleich der Differenz  $\Delta f$  zwischen Signalfrequenz und Hilfsfrequenz. Ferner treten noch Oberschwingungen von  $\Delta f$  auf.

Aus der Theorie der Impulsmodulation folgt, daß einwandfreie Demodulation nur möglich ist, wenn die höchste Modulationsfrequenz (sie sei  $k \Delta f$ ) kleiner als die halbe Trägerfrequenz ist. Es muß also sein

$$k \Delta f < \frac{1}{2} f_h .$$

Ferner muß die Differenzfrequenz so gewählt werden, daß die Verschiebung des Abtastintervall es in zwei aufeinanderfolgenden Perioden genügend klein ist. Sie soll etwa den  $p$ -ten Teil der  $k$ -ten Oberschwingung der Betriebsfrequenz ausmachen. Dann muß weiter gelten

$$p k |T_s - T_h| < T_s ,$$

wobei  $T_s$  bzw.  $T_h$  die Periodenauer von Signal- bzw. Hilfsspannung bedeuten.

Die Abklingzeit des Schirmes hat bei Verwendung von Spitzengleichrichtung keinen Einfluß, wenn sie klein gegen die Periodendauer der Hilfsspannung ist. Ist sie länger, wirkt der Phosphor integrierend. Eine Messung ist jedoch so lange möglich, als dadurch die höchsten Harmonischen der Modulationsfrequenz nicht unterdrückt werden. Bei exponentiellem Abklingen folgt, daß  $2 \pi k \Delta f \tau \ll 1$  sein muß. Dabei ist  $\tau$  die Abklingzeit des Leuchtschirms.

Man wird die Differenzfrequenz so wählen, daß die benötigte niederfrequente Bandbreite möglichst klein ist, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Dies läßt sich besonders beim diskontinu-

ierlichen Abtasten ( $\Delta f = 0$ ) gut durchführen. In diesem Falle wird auch bezüglich des hochfrequenten Signales ein Schmittschwelle gebildet. Dadurch liegt die prinzipiell erreichbare Empfindlichkeit sehr hoch und wird praktisch durch die Konstanz der Apparatur bestimmt, da die Verringerung der Bandbreite mit einer Verlängerung der Dauer der Messung verknüpft ist. Beim kontinuierlichen Abtasten läßt sich die Bandbreite nicht so stark einschränken (Inkonstanz der Oszillatoren), es sei denn, man leitet die Hilfsfrequenz aus der Signalfrequenz durch Addition einer konstanten Frequenz ab (vgl. SCHMILLEN<sup>8</sup>). Beim kontinuierlichen Abtasten hängt die Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses beim Meß-PSEV von der Wahl der Zwischenfrequenz ab. Die Amplitude der Tastimpulse entsprechen den Momentanamplituden der Eingangsspannung. (Nutzsignal und Rauschen.) Je mehr solcher Impulse in einer Periode der Modulationsfrequenz zur Verfügung stehen, desto besser wird die mittelnde Wirkung der Spitzengleichrichtung.

### Praktischer Aufbau

Die LISSAJOUS-Figur auf der Schlitzblende der Anregungsrohre wird mit Hilfe des Systems einer kommerziellen Kathodenstrahlröhre (Telefunken) erzeugt. Der Elektronenstrahl ist durch einen Metallzyylinder abgeschirmt. Durch eine Rohrlinse, die durch geeignete Ausbildung dieser Abschirmung und der geerdeten Anode entsteht, werden die Elektronen auf das LENARD-Fenster fokussiert. (Nachbeschleunigung bis zu 75 kV, Impulstrom etwa 100  $\mu$ A.) Ein quarzstabilisierter elektronengekoppelter Oszillator erzeugt eine der Ablenkspannungen ( $f = 1$  MHz). Mit ihr wird auch eine im C-Betrieb arbeitende Verstärkerstufe gesteuert, an deren Anode die 10 MHz-Komponente herausgesiebt und nach Verstärkung zur Ablenkung in der zweiten Richtung benutzt wird. Über einen spannungsfesten Kondensator kann für das diskontinuierliche Verfahren eine Vergleichsspannung abgegriffen werden.

Das Präparat liegt direkt vor dem Meß-PSEV (Fernseh FS-9A). Dessen Arbeitswiderstand beträgt 150  $\Omega$ . Daran angelötet ist ein koaxiales Kabel, welches entweder zu einem Kettenverstärker (RHODE und SCHWARZ) oder zur Anzeigeröhre (DZ-10-14) führt. Bei letzterer ist die Kathode geerdet (von der WEHNELT-Vorspannung abgesiebt). Die Anodenspannung beträgt 1 kV, die Nachbeschleunigung 3 kV. Beide Spannungen sind röhrenstabilisiert.

Beim diskontinuierlichen Abtasten wird das Vergleichssignal auf einen Phasenschieber gegeben, der aus zwei Laufzeitketten und einem fein verstimmmbaren Schwingkreis besteht. Danach folgt eine Begrenzung zum Ausgleich des Amplitudengangs des Phasenschiebers

<sup>8</sup> A. SCHMILLEN, Z. Phys. 135, 294 [1953].

sowie eine Verstärkung bzw. Frequenzvervielfachung zur Erzeugung der LISSAJOUS-Figur. Ein Punkt dieser Figur wird ausgeblendet und die Stromänderungen am Anzeiger-PSEV (Fernseh G.m.b.H. FS 9-A) mit einem Lichtmarkengalvanometer im Kompensationsverfahren gemessen.

Beim kontinuierlichen Abtasten entfällt der Phasenschieber. Die LISSAJOUS-Figur an der Anzeigeröhre wird wie bei der Anregung erzeugt ( $\Delta f$  ist 50 bis 100 Hz). Das am Arbeitswiderstand des Anzeige-PSEV auftretende Signal wird auf einen gewöhnlichen Oszilloskop gegeben, dessen Schirmbild photographiert wird.

Die Linearität zwischen Steuerspannung am WEHNELT-Zylinder, der Anzeigeröhre und dem Strom des Anzeige-PSEV wurde statisch kontrolliert. Bis zu etwa 1 V war sie bei geeignetem Arbeitspunkt zufriedenstellend.

Die Zeiteichung wurde beim diskontinuierlichen Verfahren so vorgenommen, daß der Phasenschieber mit einer bekannten Oberwelle der Betriebsspannung als Signal geeicht wurde. Beim kontinuierlichen Abtasten entspricht die Periodendauer der Bildfrequenz der Signalfrequenz. Bei geringer Zeitdehnung kann dieser Zusammenhang zur Zeiteichung verwendet werden. Vergleicht man das Signal mit einem geeigneten niedrfrequenten Hilfsignal, so kann man mit dieser Hilfsfrequenz auch eine Zeiteichung für Bilder gewinnen, die weniger als eine Signalperiode darstellen.

Die Bandbreite der Anordnung wurde wegen der meßtechnischen Schwierigkeiten nicht direkt bestimmt, sondern aus Messungen der Anstiegszeit abgeschätzt. Die kürzeste gemessene Anstiegszeit (10% bis 90% der Maximalamplitude) betrug 4,5 nsec. Darin sind die Einflüsse des Präparats und des Anregungssteils mit enthalten. Die Größe der Anstiegszeit ist verständlich, wie aus einer Abschätzung der Zeitkonstanten und der Anregungsdauer folgt. Es ergibt sich für den Meßteil eine Anstiegszeit von etwa 3,5 nsec und daraus eine obere Frequenzgrenze von 100 MHz. Die untere Frequenzgrenze beträgt 1 MHz.

Die Empfindlichkeit wurde statisch gemessen (beim diskontinuierlichen Abtasten). Der Störpegel lag bei etwa 3 mV, so daß Signale von 10 mV noch erkennbar waren. Beim kontinuierlichen Abtasten liegt der Störpegel etwas höher.

Es können Abklingzeiten zwischen 10 nsec und etwa 200 nsec gemessen werden. Der Fehler beträgt etwa 10%.

### Messungen

Abb. 2\* zeigt die Abklingkurve eines etwas zerstörten Anthracenkristalls (chromatographisch gereinigt). Bei diesen Messungen zeigte es sich (Abb. 3), daß sich die Abklingkurven im allgemeinen in der Form  $J(t) = C(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$  darstellen lassen ( $C = \text{const}$ ). Dabei ist  $k_1$  die reziproke Abklingzeit,  $k_2$  gibt die Anklingung. Da die Anklingkonstante von Präparat zu Präparat schwankt (ihr Gang ent-

spricht dem der Abklingzeit), ist es unwahrscheinlich, daß es sich um einen Apparateeffekt handelt. Abb. 4 zeigt dies an der halblogarithmischen Darstellung dreier Abklingkurven. Die Abklingzeit bei

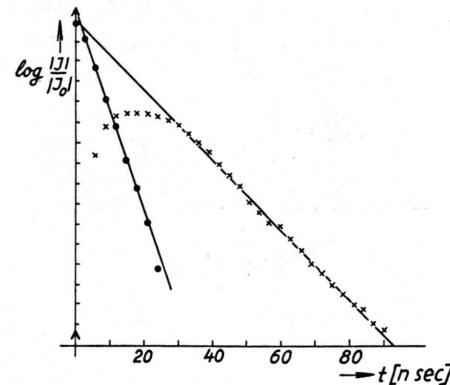


Abb. 3. Halblogarithmische Darstellung des Abklingens von Anthracen (kleinkristallin) ( $\tau = 26$  nsec).  $\times$  Meßwerte; ● Verlauf des Betrages der Anklingung; Zeitnullpunkt willkürlich.

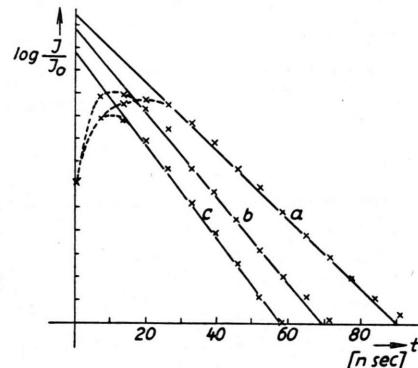


Abb. 4. Halblogarithmische Darstellung des Abklingens von kleinkristallinem Chrysene (a) sowie zweier etwas zerstörter Anthracenkristalle (b und c). Zeitnullpunkt willkürlich und für alle Kurven praktisch gleich.

Anthracen hängt von der Kristallgröße ab. Dieser zuerst von BIRKS und LITTLE<sup>9</sup> angegebene Effekt konnte auch hier beobachtet werden. ( $\tau$  ist beim Kristall 32 nsec, bei kleinkristallinem Material 26 nsec.) Ferner nimmt die Abklingzeit infolge Zerstörung ab. Dabei wurden Anzeichen von Änderungen der Kurvenform festgestellt.

### Das Abklingspektrometer

Bei dieser Methode wird nicht der zeitliche Verlauf eines einzelnen Abklingvorgangs verfolgt, wie er etwa durch ein einzelnes Teilchen oder Quant

\* Abb. 2 auf Tafel S. 1034 a.

<sup>9</sup> J. B. BIRKS u. W. A. LITTLE, Proc. Phys. Soc., Lond. A 66, 921 [1953].

einer radioaktiven Strahlung ausgelöst wird, sondern es wird die mittlere Amplitudendichte in Abhängigkeit von der Frequenz bestimmt. Ist der zeitliche Verlauf eines einzelnen Abklingvorgangs bekannt, so kann man den Verlauf der Amplitudendichte über die FOURIER-Transformation bestimmen. Für ein exponentielles Abklingen

$$J(t) = \begin{cases} 0 & t < 0, \\ J_0 e^{-kt} & t \geq 0 \end{cases}$$

ergibt sich für die Amplitudendichte (vgl. Abb. 5)

$$A(\omega) = \frac{J_0^2}{\omega^2 + k^2}.$$

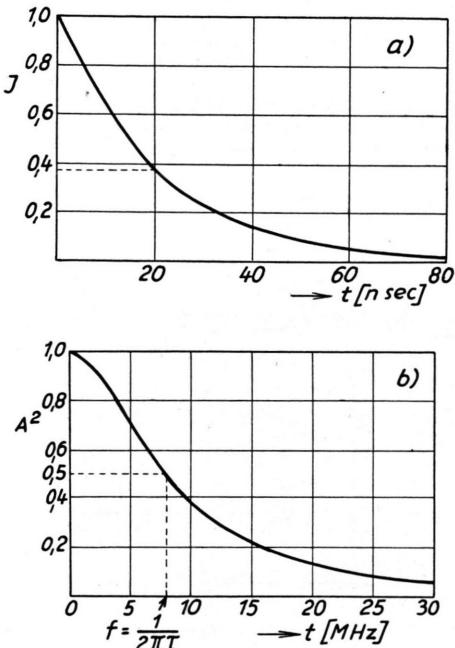


Abb. 5. Verlauf der Zeitfunktion und der spektralen Amplitudendichte bei exponentiellem Abklingen für  $\tau = 20 \text{ nsec}$ . (Beide Funktionen am Abszissennullpunkt auf 1 normiert.)

- a) Abklingkurve  $J(t) = J_0 e^{-t/\tau}$ .  
 b) FOURIER-Spektrum  $A^2(f) = J_0^2 / [(2\pi f)^2 + (1/\tau)^2]$ .

Dieses Spektrum kann gemessen und aus ihm  $k$  bestimmt werden. Ist die Zeitfunktion nicht bekannt, so kann sie aus den gemessenen Werten mit Hilfe der FOURIER-Transformation im allgemeinen nicht bestimmt werden, da nur der Amplitudengang, nicht aber der Phasengang bekannt ist, der zur vollständigen Bestimmung der FOURIER-Transformierten nötig ist. Eine Anwendung der FOURIER-Transformation auf die Amplitudendichte führt vielmehr auf die Autokorrelationsfunktion, die durch

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(t) f(t-T) dt$$

definiert ist, wenn  $f(t)$  den zeitlichen Verlauf des Abklingvorganges bedeutet.

Das Amplitudenspektrum ist der Messung einfacher zugänglich, insbesondere ist die Verwendung von schmalbandigen Resonanzverstärkern möglich, und damit kann eine hohe Empfindlichkeit erreicht werden. Nachteilig ist, daß die gesuchte Zeitfunktion nicht direkt ermittelt werden kann.

Bei Anregung durch Teilchen bzw. Quanten der Strahlung radioaktiver Präparate ist einerseits zu berücksichtigen, daß die Amplituden der auftretenden Impulse nicht gleiche Höhe haben und daß die einzelnen Impulse nicht „glatt“ sind, sondern infolge der Statistik der Lichtquanten (ihre Zahl in einem Impuls ist gering) „zerklüftet“ sind. Über die Amplitudenschwankungen der Impulse wird bei genügend hoher Stoßzahl und hinreichend träger Anzeige gemittelt. Da die „Zerklüftung“ einen rein statistischen Vorgang darstellt, kann man folgende Überlegung anstellen. Man betrachtet einen glatten Impuls, dessen mittlere Amplitude gleich der des zerklüfteten Impulses ist und bestimmt zu jeder seiner FOURIER-Komponenten den zugehörigen mittleren Rauschanteil. Man erhält damit die Darstellung der „zerklüfteten“ Impulse. Die Amplitudendichte des Rauschens ist jedoch konstant, d. h. es tritt zu dem frequenzabhängigen Spektrum des glatten Impulses noch ein konstantes additives Glied.

### Aufbau der Apparatur

Die vom radioaktiven Präparat im Leuchtstoff erzeugten Lichtblitze werden von einem PSEV (Fernseh-G.m.b.H. FS 9-A) in elektrische Impulse umgewandelt (vgl. Abb. 6). Dabei liegt der Leuchtstoff direkt an der

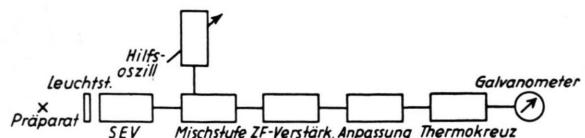


Abb. 6. Blockschema des Abklingspektrometers.

Kathode des PSEV. Durch den HF- bzw. ZF-Teil eines Rundfunkempfängers wird ein schmaler Bereich des Spektrums herausgesiebt, wobei durch das Überlagerungsprinzip erreicht wird, daß die Breite des herausgeschnittenen Intervalls von der Meßfrequenz unabhängig wird. Eine Anpassungsstufe erzeugt die zum Betrieb des Thermokreuzes notwendigen größeren Ströme.

F. GLÄSER, *Zwei Meßverfahren zur Untersuchung von Fluoreszenzabklingvorgängen (S. 1030).*

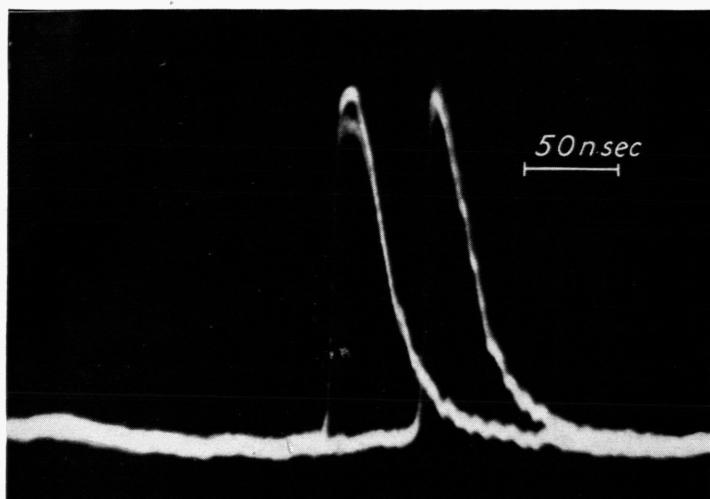


Abb. 2. Abklingen eines etwas zerstörten Anthracenkristalls.

S. HAUSSÜHL, *Zur Untersuchung von FOURIER-Koeffizienten aus dynamischen Elektronenbeugungseffekten an dünnen Einkristallen (S. 1036).*

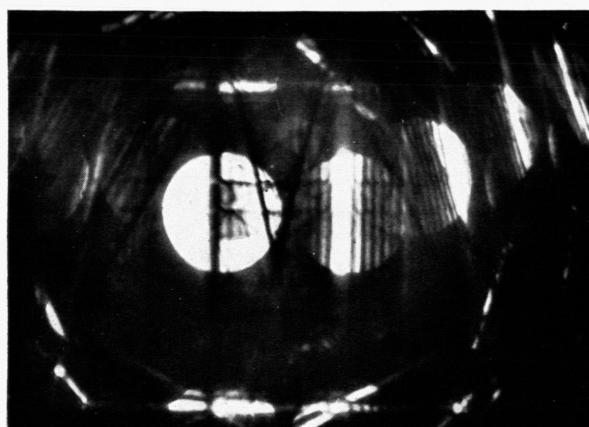


Abb. 1.

Aufnahme an  $\text{MoS}_2$ . Gemessen wurde in der unteren Hälfte des außerhalb des  $(\bar{1}120)$ -Bandes gelegenen Teiles der Reflexionscheibe. Strahlspannung ca. 47,8 kV. Dicke ca. 674 Å. Vergr. 1,5-mal.



Da der Selektionsteil eine frequenzabhängige Verstärkung besitzt, ist eine Eichung notwendig. Dazu wurde das frequenzunabhängige Rauschspektrum des Kathodenstroms des mit Gleichlicht belichteten PSEV verwendet. Diese Art der Eichung hat den Vorteil, daß dabei keinerlei Veränderungen an dem Aufbau gegenüber der Meßschaltung vorgenommen werden müssen. Die Eichung ist zwar nur bis auf einen konstanten Faktor ausführbar, jedoch ist dieser nicht von Interesse.

Der einfache Aufbau der Apparatur brachte eine große Betriebssicherheit und Konstanz mit sich. Die Ergebnisse entsprachen den Erwartungen. Allerdings gestattete die Verwendung eines nach anderen Gesichtspunkten konstruierten Rundfunkempfängers nicht, eine hohe Genauigkeit zu erreichen und die Messungen zu höheren Frequenzen auszudehnen. (Meßbereich etwa 7 nsec bis 100 nsec, Fehler etwa 10%).

### Meßergebnisse

Zur Anregung wurde benutzt: Ein Po -  $\alpha$ -Präparat in weniger als 1 cm Abstand vom Leuchtstoff sowie ein Ag<sup>110</sup>-Präparat zur  $\gamma$ -Anregung. Das Präparat war in ein Glasrohr eingeschmolzen, welches die  $\beta$ -Strahlen absorbierte. Tab. 1 gibt Meßergebnisse bei Messungen an chromatographisch gereinigtem Anthracen.

Form	Anregung	
	$\alpha$ τ in nsec	$\gamma$ τ in nsec
Kleinkristallin	18,3	16,3
Kristall 10×5×0,8 mm	23,3	22,2
Dünne Schicht aus Benzol	15,2	

Tab. 1. Messungen an Anthracen.

Die Abklingzeit für  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Anregung ist praktisch gleich, wie auch von KALLMANN und Mitarb.<sup>10</sup> gefunden wurde. Diese Messungen stützen daher die Erklärung der unterschiedlichen Energieausbeute bei  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Anregung, wie sie von WRIGHT<sup>2</sup> gegeben wurde und widersprechen der Deutung von BIRKS<sup>11</sup>.

Außer der Übereinstimmung von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Abklingzeit zeigen die Messungen auch noch die Abhängigkeit der Abklingzeit von der Kristallgröße, die wahrscheinlich auf das Auftreten von Sekundärfluoreszenz zurückzuführen ist.

Messungen an chromatographisch gereinigtem Chrysene ergaben  $\tau = 22$  nsec.

<sup>10</sup> L. BITTMANN, M. FURST u. H. KALLMANN, Phys. Rev. **87**, 83 [1952].

Tab. 2 zeigt die Ergebnisse von Messungen am System Anthracen - Tetracen.

Präparat	Filter			$\lambda = 4300 \text{ \AA}$ angeregt
	ohne	BG 12	OG 1	
		$\tau$ in nsec		$\tau$ in nsec
A rein	15,0	—	—	—
AT-7	16,4	—	—	—
AT-6	14,0	13,5	—	14,0
AT-5	16,7	11,8	16,1	15,5
AT-4	17,1	12,7	17,0	16,5
AT-3	19,7	—	19,7	17,6
AT-2	15,9	—	16,0	17,4

Tab. 2. Messungen am System Anthracen - Tetracen. AT-6 bedeutet  $10^{-6} \text{ Mol Tetracen je Mol Anthracen}$ .

Man erkennt, daß zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-5}$  das Schwergewicht der Emission vom Anthracen auf das Tetracen übergeht. Das stimmt mit Intensitätsmessungen von WRIGHT<sup>12</sup> überein.

Die Messungen bei hohen Tetracenkonzentrationen lassen näherungsweise den Schluß zu, daß der gemessene Meßwert die Abklingzeit der Tetracenemission ist. Dieser Wert entspricht den UV-Werten bei Direktanregung des Tetracens nach unveröffentlichten Messungen von SCHMILLEN und DÖLL.

### Diskussion

Vergleicht man die Methoden der Abklingzeitmessungen ohne Voraussetzungen über die Kurvenform, so ergibt sich folgendes Bild.

Die Abtastmethode ist gegenüber der direkten oszilloskopischen Methode prinzipiell empfindlicher, da zur Steuerung am WEHNELT-Zylinder weniger Spannung erforderlich ist als zur Ablenkung an den Platten. Ferner ist, infolge der Mittelwertbildung beim Abtastverfahren, das Signal-Störsignal-Verhältnis günstiger. Nachteilig ist beim Abtastverfahren die etwas größere Eingangskapazität des WEHNELT-Zylinders gegenüber den Plattenkapazitäten. Auch fallen die Laufzeiteffekte stärker ins Gewicht, so daß bei Frequenzen über etwa 250 MHz das direkte oszilloskopische Verfahren vorzuziehen ist. Bei letzterem ist auch eine Periodizität des Abklingens nicht erforderlich. Das Abklingspektrometer gestattet empfindliche Messungen bei

<sup>11</sup> J. B. BIRKS, Scintillation Counters, Pergamon Press, London 1953.

<sup>12</sup> G. T. WRIGHT, Proc. Phys. Soc., Lond. A **66**, 777 [1953].

statistischer Anregung, jedoch ist die Theorie dieses Verfahrens noch nicht so ausgebaut, daß abzusehen ist, welche Aussagen den Messungen bei komplizierteren Vorgängen zu entnehmen sind.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für ihr dauerndes förderndes Interesse an ihr bin ich meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. W. HANLE und

Herrn Privatdozent Dr. A. SCHMILLEN, zu größtem Dank verpflichtet.

Die Durchführung der Arbeit wurde durch finanzielle Beihilfen und Sachspenden der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemie; der Firmen Farbwerke Höchst, Frankfurt a. M.-Höchst; Pfeiffer, Wetzlar; Telefunken, Ulm, AEG, Berlin, und eine großherzige Stiftung der Hessischen Elektrizitätswerke ermöglicht.

## NOTIZEN

### Zur Messung von Fourier-Koeffizienten aus dynamischen Elektronenbeugungseffekten an dünnen Einkristallen

Von S. HAUSSÜHL

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Tübingen  
(Z. Naturforsch. 11 a, 1036—1037 [1956]; eingeg. am 27. Oktober 1956)

Bei der Durchstrahlung sehr dünner, planparalleler Einkristallblättchen mit einem konvergenten Elektronenbündel kann man bekanntlich das Verhalten der Interferenzfunktion der primären und der sekundären Elektronenwellen in einem größeren Winkelbereich besonders übersichtlich beobachten. Messungen an den hierbei auftretenden KOSSEL-MÖLLENSTEDTSchen Nebeninterferenzstreifen durch KOSSEL und MÖLLENSTEDT<sup>1,2</sup> an Glimmer sowie durch ACKERMANN<sup>3</sup> an Glimmer und Bleijodid ergaben Abweichungen von den Werten, die von der dynamischen Theorie des Zweistrahlfalles gefordert werden.

Zur Aufklärung dieser Abweichungen wurde nun untersucht, ob die von MACGILLAVRY<sup>4</sup> erstmals benutzte Näherungsformel der dynamischen Theorie des Zweistrahlfalles in Bereichen, die nur wenig von anderen Reflexen gestört sind, die Lage der Minima der Nebenstreifen richtig beschreibt. Diese Messungen wurden an dynamisch besonders starken Reflexen vorgenommen, da dort diese Effekte am deutlichsten in Erscheinung treten.

Für diesen Zweck wurde zunächst versucht, weitere besonders stark streuende Materialien für das vorliegende Verfahren des konvergenten Bündels zu präparieren. Es gelang, dünne brauchbare Einkristall-Lamellen von mehreren mm<sup>2</sup> Querschnitt durch Sublimation aus CdJ<sub>2</sub>, CdBr<sub>2</sub> und HgBr<sub>2</sub>, durch Abspalten aus natürlichem MoS<sub>2</sub> und künstlichem NaCrS<sub>2</sub> herzustellen. Für die Präzisionsmessungen erwiesen sich am besten geeignet MoS<sub>2</sub>, CdJ<sub>2</sub> und das früher schon untersuchte PbJ<sub>2</sub>, das man durch Eindunsten einer wässrigen Lösung mit Zusatz von Patentblau V nach PFISTER<sup>5</sup> oder

nach eigenen Versuchen auch mit Sulforhodamin G extra bzw. Brillantwollblau G extra in mehreren cm<sup>2</sup> großen Kristallblätttern herstellen kann.

Zunächst wurden Serien von Präparaten verschiedener Dicke von 350 Å bis 1800 Å bei Strahlspannungen von 35 bis 85 kV durchstrahlt, um einen Überblick über den Einfluß von Präparatdicke und Elektronenwellenlänge auf das gesamte Interferenzbild zu gewinnen. Es zeigte sich — wie man es auch aus der geometrischen Interferenztheorie erwarten muß — ein kontinuierlicher Übergang vom Beugungssphänomen des Strichgitters bzw. Kreuzgitters zum allmählichen Einsetzen der 3. LAUE-Bedingung mit zunehmender Kristalldicke. Bei einer Dicke von etwa 2000 Å bleibt schließlich nur noch das äußerst feingezeichnete System der KIKUCHI-Linien bestehen. Die bei einer Dicke von etwa 600 Å noch vollständigen Reflexscheiben versinken dagegen im allgemeinen Streuuntergrund.

Neben einer Reihe von Ausfallserscheinungen, die hier nicht näher beschrieben werden können, wurde an vielen Aufnahmen beobachtet, daß die BRAGG-Linien starker Reflexe auch außerhalb der direkten Reflexscheiben von Nebenstreifen begleitet werden. Das deutet darauf hin, daß die außerhalb der Reflexscheiben gelegene Streuintensität eine erhebliche cohärente Komponente bei diesen dünnen Kristallen besitzen muß.

Zur Prüfung der Näherungsformel des dynamischen Zweistrahlfalles wurden aus einigen hundert Aufnahmen besonders scharf gezeichnete ausgesucht, und die Nebenstreifen am dynamisch starken Reflexband (1120) in solchen Gebieten vermessen, die frei von starken Störreflexen sind. (Eine derartige Aufnahme an MoS<sub>2</sub> zeigt Abb. 1\*.) Die Messungen an den Minima dieser Streifen bei Präparatdicken von 350 bis 1000 Å und bei Strahlspannungen von 35 bis 85 kV ergaben nun, daß in nur schwach gestörten Bereichen der Zweistrahlfall der dynamischen Theorie sehr gut erfüllt ist. Die aus den Messungen mit Hilfe der genannten Näherungsformel ermittelten FOURIER-Koeffizienten stimmten untereinander innerhalb einer Fehlerbreite von weniger als 2% überein. Die zugehörigen Dicken ließen sich

<sup>1</sup> G. MÖLLENSTEDT, Ann. Phys., Lpz. 40 (5), 39 [1941].

<sup>2</sup> W. KOSSEL u. G. MÖLLENSTEDT, Ann. Phys., Lpz. 42 (5), 287 [1942].

<sup>3</sup> I. ACKERMANN, Ann. Phys., Lpz. 2 (6), 41 [1948].

<sup>4</sup> C. H. MACGILLAVRY, Physica 7 (Nr. 4), 329 [1940].

<sup>5</sup> H. PFISTER, Ann. Phys., Lpz. 11 (6), 240 [1953].

\* Abb. 1 auf Tafel S. 1034 a.