

Fluoreszenzmessungen an Anthracendampf

Von K. H. HÄRDTL und A. SCHARMANN

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen
(Z. Naturforsch. 12 a, 715—719 [1957]; eingegangen am 19. Juli 1957)

Die Anthracendampf-Fluoreszenz bei UV-Anregung wurde hinsichtlich Intensität, Lebensdauer, Polarisation und Spektrum untersucht.

Aus den Intensitätsmessungen ergeben sich Löschkonstanten von der Größenordnung 300 l/Mol cm.

Die mittlere Lebensdauer der Fluoreszenz wurde zu $(4,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$ sec bestimmt. Dieser Wert schließt sich gut an die Messungen an dünnen aufgedampften Anthracenschichten an. Die Anthracendampf-Fluoreszenz ist bei Anregung mit polarisiertem Licht nicht polarisiert ($p > 0,1$ Torr).

Für das Auftreten der von PRINGSHEIM¹⁴ gefundenen linienähnlichen Fluoreszenzbanden bei niedrigem Druck kann die Absorption in einem Nebenmaximum verantwortlich gemacht werden.

Seit vielen Jahren sind die Fluoreszenzeigenschaften des Anthracens Gegenstand intensiver Untersuchungen. Dabei zeigten sich charakteristische Veränderungen dieser Eigenschaften mit Variation der Kristallgröße bzw. Konzentration, die es nahelegten, diese Untersuchungen auch auf den Anthracendampf auszudehnen, weil hier die Verhältnisse wegen der im Gegensatz zu Kristall und Lösung viel geringeren Wechselwirkung der Moleküle übersichtlicher liegen.

Dampferzeugung

Der Anthracendampf wurde in einem Quarzgefäß erzeugt, das aus 2 Kammern bestand, die miteinander durch ein enges Quarzrohr verbunden waren. In die eine Kammer, den Vorratsraum, wurde soviel chromatographisch gereinigtes Anthracen gegeben, daß beim Erhitzen immer Bodensatz vorhanden war. Die zweite Kammer, der Meßraum, war ein Würfel aus amorphem Quarz von 2,5 cm Kantenlänge. Das Quarzgefäß wurde nach der Füllung mit Anthracen evakuiert und abgeschmolzen.

Mit Hilfe eines elektrisch beheizten Ofens konnte das Vorratsgefäß auf die Temperatur T^* erhitzt werden. Der zu T^* gehörende Dampfdruck des Anthracens ist durch die Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON gegeben, für die SEARS und HOPKE¹ für Anthracen experimentell die Konstanten bestimmten:

$$\log(p/p_0) = -5102/T^* + 12,002 \quad (p_0 = 1 \text{ Torr}).$$

Oberhalb des Schmelzpunktes bei 217 °C wurde diese Dampfdruck-Temperaturkurve mit Hilfe einiger tabellarisch bekannter Werte² erweitert.

Der Meßraum wurde durch einen Heißluftstrom auf eine Temperatur T gebracht, die immer größer war als die Temperatur T^* der Vorratskammer, um ein Abscheiden von festem Anthracen im Meßraum zu verhindern. Dadurch entstand ein Wärmestrom vom Meßraum zum Vorratsraum, der durch gute Wärmeisolation mit

Asbest und Wasserkühlung möglichst gering gehalten wurde. Bei einer Temperaturerhöhung von T um 100° stieg T^* bei konstantem Heizstrom um 3–5°, während eine Änderung von T^* auf T keinen Einfluß hatte. Die Temperaturen wurden mit Thermometern gemessen. Durch die Trennung des Meßsystems in einen Vorrats- und einen Meßraum wurde erreicht, daß man im Meßraum Temperatur (Molekülgeschwindigkeit) und Dampfdruck (Konzentration) unabhängig voneinander einstellen konnte.

Bei allen Messungen war der Druck so groß ($p > 0,03$ Torr), daß die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle klein war im Vergleich zu den Gefäßdimensionen. Im Meß- und im Vorratsraum stellt sich dann derselbe Druck ein (statisches Gleichgewicht). Die Dampfkonzentration beträgt $c = p/RT$. (Bei kleinen Drucken, wenn die freie Weglänge in die Größenordnung der Gefäßdimensionen kommt, geht das statische Gleichgewicht in ein dynamisches Gleichgewicht über. Hier gilt $c \sim \sqrt{T}$. Dies ist erst bei Konzentrationen kleiner als 10^{-7} Mol/l der Fall, für die vorliegenden Untersuchungen also uninteressant, weil bei diesen Konzentrationen die Fluoreszenzintensität nicht meßbar war.)

Intensität der Anthracendampf-Fluoreszenz

Die Meßanordnung zeigt Abb. 1. Angeregt wurde mit einer durch einen Eisenwasserstoffwiderstand stabilisierten Hg-Spektrallampe HQS 500. Die Messung der Fluoreszenzintensität des Anthracendampfes erfolgte frontal, um Reabsorption der zu messenden Fluoreszenz möglichst zu vermeiden. Mit Hilfe der Quarzplatte Q wird ein Teil des anregenden Lichtes auf den PSEV 1 gespiegelt. I_0 , der Photostrom des PSEV 1, wurde durch geringe Veränderungen der Spannung an der Lichtquelle konstant gehalten. Mit Spalt S wurde der einfallende Lichtstrom auf die gewünschte Größe gebracht. Außerdem

¹ G. SEARS u. E. HOPKE, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1632 [1949].

² LANDOLT-BÖRNSTEIN, I. Ergänzungsband, 739 [1927], Springer-Verlag.



hatte Q die Aufgabe, das Fluoreszenzlicht auf den PSEV 2 zu spiegeln, dessen Photostrom I als der Fluoreszenzintensität proportional angesehen werden kann. Als Filter dienten einmal ein Schottfilter UG 11 (F_1), das hauptsächlich die Linien 3650 und 3130 Å durchläßt, zum anderen als F_2 eine 1 cm dicke Schicht einer gesättigten, wäßrigen NaNO_2 -Lösung.

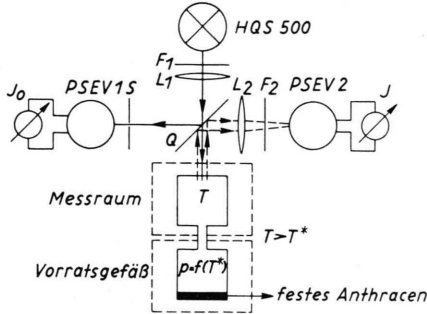


Abb. 1. Anordnung zur Messung der Fluoreszenzintensität.

Während jeder Meßreihe wurde T konstant gehalten und T^* in 2 Minuten um 1 Grad erhöht. Bei dieser Aufheizgeschwindigkeit konnte sich thermisches Gleichgewicht einstellen, die Meßwerte waren reproduzierbar.

Die Ergebnisse der Messungen zeigen Abb. 2 und 3. In Abb. 2 wurde für $T = 330^\circ\text{C}$ beim größten Ausschlag $I/I_0 = 100$ gesetzt und alle übrigen Meßwerte darauf normiert. Der Abstand der einzelnen Kurven wurde bei der Konzentration $100 \cdot 10^{-5}$ Mol/l dadurch festgelegt, daß man c konstant hielt und T änderte. Der damit erhaltene Wert diente zur Normierung der übrigen Kurven.

Die relative Fluoreszenzintensität genügt der Formel

Rel. Fluoreszenzintensität $I/I_0 = \frac{\text{Absorbierte Energie } A(1 - e^{-\epsilon cd}) \times \text{Fluoreszenz-}}{\text{ausbeute } 1/(1 + Kc)}$,
wobei $c = \text{Konzentration}$, $d = \text{Schichtdicke}$, $A = \text{Apparatekonstante}$, $K = \text{Löschkonstante}$ und ϵ der Extinktionskoeffizient ist.

Diese Formel wurde schon von STEVENS³ benutzt und hat sich auch bei unseren Messungen ausgezeichnet bewährt.

Für kleine Konzentrationen ($c \ll 1/\epsilon d$) folgt aus der obigen Gleichung in erster Näherung:

$$I/I_0 = A \epsilon c d.$$

³ B. STEVENS, Trans. Faraday Soc. 51, 610 [1955].

Diese Näherung wird durch die Meßkurven in Abb. 2 bis zu Konzentrationen von $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l gut bestätigt.

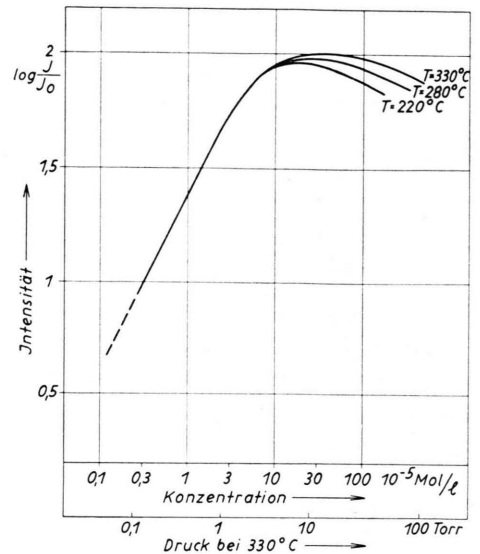


Abb. 2. Intensität der Anthracendampf-Fluoreszenz (Konzentrationen $< 10^{-3}$ Mol/l).

Für $K = 0$ (keine Löschung) müßten sich alle 3 Kurven decken und bei steigender Konzentration in die gleiche Horizontale einmünden, und zwar bei einer Konzentration, bei der alles Anregungslicht absorbiert wird. Für niedrigere Temperaturen T ist dies bei kleineren Drucken der Fall. Der Abfall bei höheren Konzentrationen ist durch Löschung hervorgerufen.

Für große Konzentrationen ($c \gg 1/\epsilon d$) vereinfacht sich die Gleichung zu

$$I_0/I = (K/A) c + 1/A.$$

Die Kurven sind also Geraden mit dem Anstieg K/A und dem Ordinatenabschnitt $1/A$. Die Messungen bestätigen dies für Konzentrationen größer als $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l (Abb. 3). Aus dem Anstieg und dem Ordinatenabschnitt einer Kurve können die zugehörigen Löschkonstanten K bestimmt werden:

$$\begin{aligned} T = 280^\circ\text{C}, & \quad K = 370 \pm 20 \text{ l/Mol cm}, \\ T = 310^\circ\text{C}, & \quad K = 300 \pm 20 \text{ l/Mol cm}, \\ T = 340^\circ\text{C}, & \quad K = 240 \pm 20 \text{ l/Mol cm}. \end{aligned}$$

STEVENS³ erhielt nach etwas anderer Rechnung $K = 1280$ l/Mol cm. Er trägt im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $20 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

$$(I_0/I) (1 - e^{-\epsilon cd}) = (K/A) c + 1/A$$

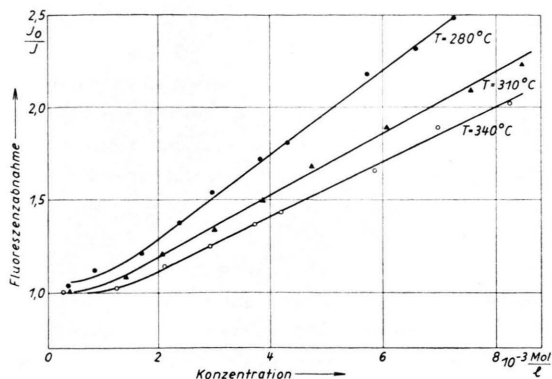


Abb. 3. Intensität der Anthracendampf-Fluoreszenz (Konzentrationen > 10⁻³ Mol/l).

auf und erhält damit auch Geraden, aus deren Verlauf man K berechnen kann. Bei den von ihm benutzten Konzentrationen ist $e^{-\epsilon cd}$ noch nicht klein gegen 1. Er muß also für jede Konzentration $e^{-\epsilon cd}$ berechnen. Dadurch geht bei STEVENS der in ϵ stekende Meßfehler mit in K ein. Während wir bei $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ für ϵ einen Wert von 6800 l/Mol cm erhielten, gibt STEVENS für ϵ bei dieser Wellenlänge einen Wert von 2350 l/Mol cm an.

Abklingzeit der Anthracendampf-Fluoreszenz

Schon früher war die Abklingzeit des angeregten Zustandes des Anthracenmoleküls gemessen worden⁴ ($p = 10 \text{ Torr}$, $T = 3 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$). Jetzt gestattete ein empfindlicheres Fluorometer mit elektrischer Phasemessung⁵, die Abklingzeit als Funktion der Konzentration (bzw. des Druckes) zu bestimmen. Die Anregung erfolgte mit den Hg-Linien 3650 Å und 3130 Å. Die Meßergebnisse zeigt Abb. 4. Für niedrige Konzentrationen ergab sich die Abklingzeit zu $(4,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} \text{ sec}$. Mit zunehmender Konzentration wird die Abklingzeit größer, was durch Sekundärfluoreszenz erklärt werden kann, um dann zwischen 1 und $10 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ ein Maximum zu erreichen und nach größeren Konzentrationen hin abzufallen.

In den letzten Jahren wurden von verschiedenen Seiten Messungen der Abklingzeit von Anthracen

	Abklingzeit (10 ⁻⁹ sec)	Autor (Anm.)
Einkristalle	17	6
	14 ± 2	7
	15 ± 2	4, 8
Grobkristallines Pulver	15 ± 2	9
	13 ± 2	10
Aufgedampfte Schichten Dicke ≥ 300	15	8
	100	
	30	
	≈ 2	
	5	
„Mikrokristalle“ Anthracen in Polystyrol (Konz. = 1 Gewichtsprozent Dicke = 5 mm ≈ 0,1 mm	3,5 ± 1	7
	13 ± 2	11
	8 ± 1	

Tab. 1. Abklingzeiten von Anthracen bei UV-Anregung.

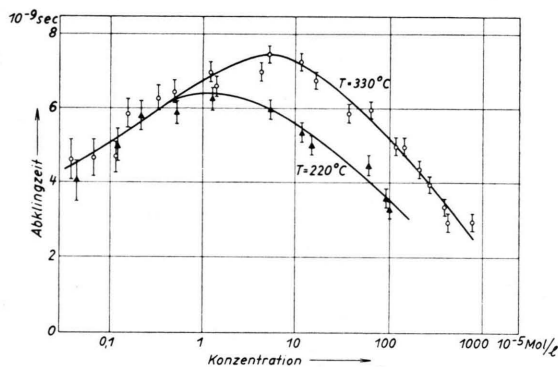


Abb. 4. Abklingzeit der Anthracendampf-Fluoreszenz.

im festen und flüssigen Aggregatzustand bei UV-Anregung veröffentlicht (Tab. 1). Deutlich ist der Gang der Abklingzeit mit der Kristallgröße zu sehen. Die hier gefundene „molekulare“ Lebensdauer des angeregten Anthracenmoleküls von $(4,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ schließt sich gut an die Abklingzeiten von aufgedampften Anthracenschichten an. Auch Polystyrolfolien, in die Anthracen eingelagert wurde, zeigen diesen „Dickeneffekt“¹¹. Die von BIRKS⁷ gemessenen Abklingzeiten liegen generell niedriger als die von anderen Autoren gemessenen.

⁴ A. SCHARMANN, Dissertation Gießen 1955.

⁵ A. SCHMILLEN, Z. Phys. **135**, 294 [1953].

⁶ S. H. LIEBSON, M. E. BISHOP u. J. O. ELLIOT, Phys. Rev. **80**, 907 [1950].

⁷ I. B. BIRKS u. W. A. LITTLE, Proc. Roy Soc., Lond. A **66**, 921 [1953].

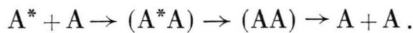
⁸ G. DÖLL, Diplomarbeit Gießen 1956.

⁹ W. HANLE, O. KOTSCHAK u. A. SCHARMANN, Z. Naturforsch. **6 a**, 202 [1951].

¹⁰ A. SCHMILLEN, L. SCHMILLEN u. F. RHODE, Z. Naturforsch. **8 a**, 213 [1953].

¹¹ A. SCHARMANN, Z. Naturforsch. **11 a**, 398 [1956].

Der Abfall der Kurven bei höheren Konzentrationen kann nur von einer (dynamischen) Löschung herrühren. Diese Löschung kann mit dem folgenden Mechanismus erklärt werden: Ein angeregtes Molekül A^* stößt mit einem nichtangeregten A zusammen und bildet ein fluoreszenzunfähiges Assoziat (A^*A). Dieses Assoziat verliert seine Anregungsenergie strahlungslos und zerfällt dann sofort, da sonst bei längerer Einstrahlung Änderungen der Fluoreszenzintensität und der Absorption auftreten müßten.



Aus der Temperaturabhängigkeit der Löschkonstanten ist es möglich, mit Hilfe der VAN'T HOFFSchen Gleichung die Assoziationsenergie zu berechnen. Sie beträgt $5 \text{ Kcal/Mol} = 0,2 \text{ eV/Molekül}$.

Aus Abb. 3 kann man ferner entnehmen, daß die Löschkonstanten bei niedriger Temperatur größer, die Löschung also stärker ist. Die Wahrscheinlichkeit der Assoziatbildung nimmt mit wachsender Temperatur ab.

Der Löschmechanismus wird sich bei so hohen Konzentrationen bemerkbar machen, bei denen die Zeit t zwischen zwei Zusammenstößen eines Anthracenmoleküls infolge der Wärmebewegung vergleichbar ist mit der natürlichen Lebensdauer des angeregten Zustands. Nach der kinetischen Gastheorie erhält man für die Stoßzeit:

$$t = \frac{\lambda}{\bar{v}} \frac{1}{4\pi \sqrt{2} r^2 N} \sqrt{\frac{M}{3RT}},$$

wobei N die Zahl der Moleküle/cm³, M das Molekulargewicht und r der Radius des Stoßquerschnittes ist. Da nach Abb. 2 Löschung bei $30 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ eintritt ($N = 1,8 \cdot 10^{17} \text{ Moleküle/cm}^3$), ergibt sich als Radius des Stoßquerschnittes $r = 5 \text{ \AA}$, wenn man für t die Abklingzeit einsetzt. Dieser Wert ist von derselben Größenordnung wie die Moleküldimensionen. Daraus sieht man, da eine Assoziatbildung nur dann möglich ist, wenn das angeregte Molekül in die engste Nähe eines anderen, nicht angeregten kommt, d. h. mit ihm zusammenstößt.

Polarisation der Anthracendampf-Fluoreszenz

Schon vor längerer Zeit sind Polarisationsmessungen der Anthracendampf-Fluoreszenz veröffentlicht worden¹². Darnach sollte der Polarisationsgrad für

Anthracendampf bei 0,1 Torr 20% betragen und bei steigendem Druck abfallen ($p = 1 \text{ Torr}$, $P = 4\%$). Im Gegensatz zu diesen Messungen konnte von uns über den ganzen Druckbereich von 0,1 bis 300 Torr keine Polarisation gemessen werden. Sollte bei der kleinsten noch meßbaren Intensität ($p = 0,1 \text{ Torr}$) Polarisation vorhanden sein, so ist sie kleiner als 3%.

Die oben angeführten Messungen scheinen uns deshalb nicht richtig, weil dabei das Fluoreszenzlicht photographisch, ohne Verwendung eines Filters zur Absorption des erregenden, polarisierten Lichtes zur Messung gelangte. Bei niedrigen Drucken (kleinen Fluoreszenzintensitäten) mußte entsprechend länger belichtet werden, und so verschob sich das Verhältnis Fluoreszenz zu Streulicht mit sinkendem Druck immer mehr zugunsten des polarisierten Streulichtes und täuschte so eine zunehmende Polarisation der Fluoreszenz vor.

Anthracendampf-Spektren

Schon KORTÜM und FINCKH berichteten über Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Anthracendampfes¹³. Es schien aber lohnenswert, noch einmal über diese Spektren zu referieren, da von PRINGSHEIM¹⁴ Beobachtungen über eine sonderbare Struktur der Fluoreszenz vorliegen. Bei Anregung des Anthracendampfes mit der Cd-Linie 3612 Å treten statt der bekannten diffusen Banden bei Drucken bis zu 1 Torr scharfe, linienähnliche Banden mit einem Abstand von ungefähr 80 cm^{-1} auf.

Abb. 5 zeigt das Absorptionsspektrum und das Fluoreszenzspektrum des Anthracendampfes. Das zu Absorptionsmessungen benötigte monochromatische

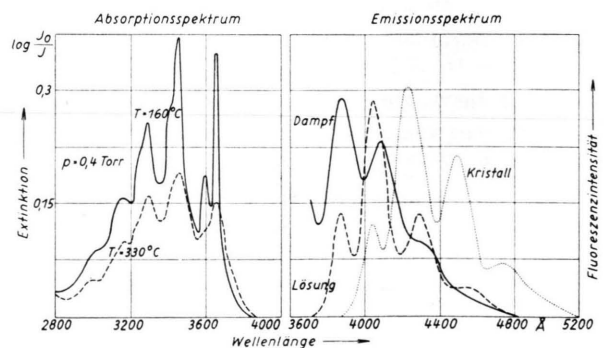


Abb. 5. Anthracendampf-Spektren.

¹² F. SUPPE, Z. Phys. 113, 281 [1939].

¹³ G. KORTÜM u. B. FINCKH, Z. phys. Chem. 52, 263 [1942].

¹⁴ P. PRINGSHEIM, Ann. Acad. Warsaw 5, 29 [1938].

Licht lieferte ein Quarz-Doppelmonochromator mit einer Wasserstofflampe der Firma Zeiß. Die Spaltbreiten am Monochromator waren so eingestellt, daß bei 3650 Å mit einer Halbwertsbreite von 5 Å gemessen wurde. Zur Messung des Fluoreszenzspektrums wurde der Dampf mit der Hg-Linie 3650 Å angeregt und das Spektrum mit einem Zeiß-Spektralphotometer aufgenommen. Dies gelang aber nur bei relativ großen Spaltbreiten des Monochromators (Halbwertsbreite 40 Å bei $\lambda = 4000$ Å) für Drucke größer als 0,5 Torr. Deutlich sind beim Absorptionsspektrum neben den Hauptabsorptionsmaxima Nebenmaxima zu erkennen, die nach kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Am deutlichsten ist das Nebenmaximum der längstwelligen Absorptionsbande ausgeprägt. Es liegt hier bei 3590 Å, während die Hauptbande ihr Maximum bei 3640 Å hat. Regt man nun mit der Hg-Linie 3650 Å an, d. h. in der Hauptabsorptionsbande, erhält man das in Abb. 5 gezeigte Fluoreszenzspektrum. Die kurzwelligste Bande konnte nicht registriert werden, weil hier die Anregungslinie die Fluoreszenz überdeckt. Die eingezeichneten Fluoreszenzspektren von festem Anthracen und einer Anthracen-Benzol-Lösung zeigen die bekannte Verschiebung nach längeren Wellen. Darnach wurde der Anthracendampf mit der Cd-Linie 3612 Å angeregt. Als Lichtquelle diente eine Cd-Spektral-

lampe der Firma Osram. Die Cd-Linie 3612 Å wurde von den übrigen durch Schott-Farbfilter getrennt (UG 2 + WG 9). Wegen der geringen Intensität wurde hier das Spektrum mit einem lichtstarken HUET-Spektrographen aufgenommen. Bei Drucken $p < 1$ Torr zeigten sich schwach die von PRINGSHEIM erwähnten linienähnlichen Banden. Die Absorption erfolgt hier nicht im Hauptmaximum, sondern im oben erwähnten Nebenmaximum. Diese Tatsache war anscheinend PRINGSHEIM und auch FÖRSTER¹⁵ nicht bekannt, da sie angeben, beide Linien würden im Bereich derselben Absorptionsbande liegen. Das Verschwinden dieser Aufspaltung bei höherer Temperatur und höherem Druck steht im Einklang mit der Tatsache, daß bei Drucken größer als 1 Torr das strukturierte Fluoreszenzspektrum verschwand.

Herrn Prof. Dr. W. HANLE sind wir für sein dauerndes Interesse und stete Förderung, Herrn Dr. A. SCHMILLEN für die Bereitstellung seines Fluorometers und für Diskussionen, zu denen auch Herr Prof. Dr. K. NEUMANN beitrug, sehr dankbar. Zu danken haben wir ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Firma Heraeus-Quarzschmelze/Hanau und der Landesgruppe Hessen des Verbandes Deutscher Elektrizitätswerke für großzügige Zuwendungen.

¹⁵ TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organ. Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951, S. 132.