

# Einfluß des Polymerisationsgrades auf die Lumineszenzausbeute und die Energieleitung bei Kunststoffszintillatoren<sup>1</sup>

Von H. HEUSINGER

Aus dem Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule, München  
(Z. Naturforsch. 15 a, 1068—1072 [1960]; eingegangen am 25. Juli 1960)

Polystyrol und Polyvinylacetatproben mit Polymerisationsgraden von 100 bis 10 000 wurden mit Lösungen organischer Phosphore, wie *p*-Terphenyl oder 2,5-Diphenyloxazol, versetzt und die Lumineszenz der nach Abdampfen des Lösungsmittels entstandenen Folien durch  $\beta$ -Strahlung von  $\text{Sr}^{90}$  angeregt. Die Lumineszenzausbeute wurde in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad und der Phosphorkonzentration gemessen.

Polystyrolfolien ergeben bedeutend bessere Lichtausbeuten als Polyvinylacetatfolien. Weiterhin wird eine Zunahme der Lumineszenzausbeute mit zunehmendem Polymerisationsgrad beobachtet mit besonders steilem Anstieg bis zu der Phosphorkonzentration, bei der 1 Phosphormolekül auf 1 Polymermolekül trifft. Die experimentellen Ergebnisse werden gedeutet als eine Energieübertragung vorwiegend über die Polymerkette.

Die Kenntnis von Kunststoffszintillatoren, die sich durch ionisierende Strahlung zur Lichtaussendung anregen lassen, geht zurück auf eine Arbeit von SCHORR und TORNEY<sup>2</sup> vom Jahre 1950. Seither wurden in einer Reihe von experimentellen Arbeiten die günstigsten Bedingungen für die Darstellung solcher Kunststoffszintillatoren ermittelt. Der Vorgang der Anregung durch ionisierende Strahlung dagegen ist trotz zahlreicher Untersuchungen noch weitgehend ungeklärt.

Mit Sicherheit läßt sich sagen, daß der Kunststoff nicht als unbeteiligte Trägersubstanz der Phosphormoleküle aufzufassen ist, da die tatsächlich beobachtete Lichtausbeute weit größer ist als die Wahrscheinlichkeit der direkten Absorption der  $\beta$ -Teilchen durch die statistisch in geringer Konzentration verteilten Phosphormoleküle. Verschiedene Autoren wie KOSKI<sup>3</sup> und BIRKS<sup>4</sup> nehmen daher an, daß die Übertragung der Anregungsenergie vom Kunststoff auf die Phosphormoleküle durch Reabsorption der Kunststofflumineszenz erfolgt. SWANK und BUCK<sup>5</sup> konnten aber durch einen einfachen Versuch zeigen, daß auch diese Erklärung der Energieübertragung nicht genügt. Sie haben einen Polystyrolszintillator mit  $\alpha$ -Strahlen von  $\text{Pu}^{239}$  bestrahlt einerseits direkt, andererseits abgedeckt mit einer zur Absorption der  $\alpha$ -Strahlen genügend dicken Folie von reinem Polystyrol. Sie konnten an Hand der geringen Lichtintensitäten bei indirekter Bestrahlung zeigen, daß höchstens 20% der Anregungsenergie durch Reabsorption an den Phos-

phor übertragen wird. Es muß also die Möglichkeit eines strahlungsgenossenen Energieübergangs im Kunststoffszintillator vorhanden sein.

Auf den Gedanken, einen Zusammenhang zwischen der Konstitution des Kunststoffs und der Energieübertragung zu suchen, brachte uns die Beobachtung, daß die Lichtausbeute eines Kunststoffszintillators von der Polymerisationstemperatur und Polymerisationszeit abhängt, die ihrerseits die Kettenlänge und Verzweigung eines Kunststoffes bestimmen. Wir konzentrierten die Versuche vorerst auf den Einfluß des Polymerisationsgrades auf die Lichtausbeute von Kunststoffszintillatoren.

Zu den Untersuchungen standen Proben von Polystyrol und Polyvinylacetat mit den in Tab. 1 angegebenen Polymerisationsgraden zur Verfügung.

Polystyrol	130	500	2780	2880	5780
Polyvinylacetat	408	1290	3000	6660	9400

Tab. 1.

Als Phosphore wurden Anthracen, Terphenyl, Stilben und 2,5-Diphenyloxazol verwendet. Daraus wurden Folien hergestellt durch Lösen von 200 mg Kunststoff in einem Schälchen mit einer Bodenstärke von 0,08 mm Aluminium. Mit dem Lösungsmittel wurden gleichzeitig  $2 \cdot 10^{-6}$  Mol des Phosphors zugegeben. Die durch Verdampfen des Lösungsmittels entstehenden Folien wurden auf konstantes Gewicht an der Luft getrocknet. Sowohl die spröden, harten

<sup>1</sup> Vorgetragen auf der Bunsentagung am 26. 5. 1960.

<sup>2</sup> M. SCHORR u. F. TORNEY, Phys. Rev. **80**, 474 [1950].

<sup>3</sup> W. S. KOSKI, Phys. Rev. **82**, 230 [1951].

<sup>4</sup> J. B. BIRKS, Phys. Rev. **94**, 1567 [1954].

<sup>5</sup> R. K. SWANK u. W. L. BUCK, Phys. Rev. **91**, 927 [1953].



Polystyrolfolien als auch die dehnbaren Polyvinylacetatfolien enthalten noch etwa 15% des Lösungsmittels und haben eine Dicke von etwa 0,3 mm, deren Gleichmäßigkeit durch  $\beta$ -Strahlenabsorptionsmessungen überprüft wurde. Die so erhaltenen Folien wurden mit einer 1 mC-Sr<sup>90</sup>-Quelle bestrahlt (Abb. 1) und die Lichtintensität mit einem Multiplierr Dumont 6292, dessen Empfindlichkeit bei 3000 bis 6800 Å liegt, an Hand des erzeugten Photostromes gemessen. Die Lumineszenzausbeute der verschiedenen Polystyrol- und Polyvinylacetatszintilla-

toren in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad ist in Abb. 2 dargestellt.

Vergleicht man die gemessenen Lichtintensitäten, so fällt als erstes ins Auge, daß unter gleichen Bedingungen Polystyrol mit Phenylgruppen als Liganden der Polymerkette erheblich bessere Lichtausbeuten ergibt als Polyvinylacetat mit Acetylgruppen als Liganden.

Weiterhin kommt bei den Messungen zum Ausdruck, daß sowohl bei Polystyrol als auch bei Polyvinylacetat mit zunehmendem Polymerisationsgrad die Lichtausbeute zunimmt, mit besonders steilem Anstieg bei niederen Polymerisationsgraden.

Die kleine, aber doch charakteristische Differenz der Werte für die beiden Styrolproben mit fast gleichem Polymerisationsgrad von 2800, bei denen es sich im einen Fall um ein Blockpolymerisat, im anderen Fall um ein Suspensionspolymerisat handelt, machen auch einen Einfluß der Verzweigung wahrscheinlich. Das Blockpolymerisat mit in der Regel gegenüber dem Suspensionspolymerisat größerem Verzweigungsgrad zeigt eine geringere Lichtausbeute.

Zur Klärung der Tatsachen liegt es nahe, insbesondere im Hinblick auf den erwähnten Versuch von SWANK und BUCK<sup>5</sup> einen strahlunglosen Energieübergang anzunehmen.

Energieleitung in kristallinen Szintillatoren beruht auf Excitonewanderung, während sie in Lösungen von Phosphoren vorwiegend durch Stoß und den von FÖRSTER<sup>6</sup> untersuchten Resonanzaustausch stattfindet. Kunststoffszintillatoren stehen zwischen diesen Extremen. Sie haben weder den Ordnungszustand von kristallinen Festkörpern noch die Molekülbeweglichkeit von Flüssigkeiten. Im Kunststoffszintillator sind die Phosphormoleküle in statistischer Verteilung an die Polymerkette angelagert und weitgehend starr eingebaut. Um hier zu einem Verständnis zu kommen, gingen wir von der Annahme aus, daß sich die vom  $\beta$ -Teilchen auf das Polymermolekül abgegebene Energie über das gesamte Molekül verteilt. Diese Annahme wird durch die Tatsache gerechtfertigt, daß pro Vernetzung für Polystyrol 2000 eV verbraucht werden, während zur Spaltung einer C–C-Bindung etwa 3 eV notwendig sind. Bei Lokalisierung der pro Ionisation abgegebenen Energie von etwa 30 eV müßte also mindestens eine Bindung gespalten werden. Auch Untersuchungen von SCHEIBE<sup>7</sup>

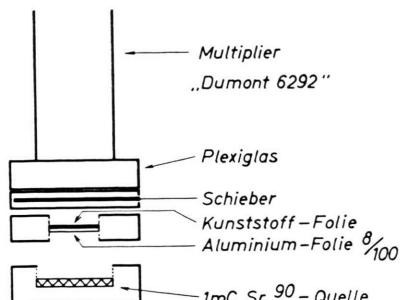


Abb. 1. Meßanordnung.

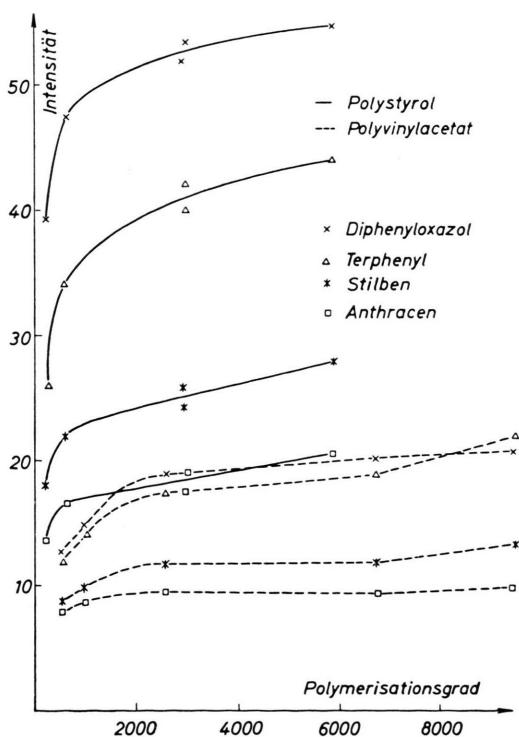


Abb. 2. Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute vom Polymerisationsgrad bei  $\beta$ -Anregung von Polystyrol- und Polyvinylacetatszintillatoren.

<sup>6</sup> TH. FÖRSTER, Ann. Phys., Lpz. 2, 55 [1947].

an Farbstoffaggregaten des Pseudoisocyanins und von ALEXANDER und CHARLESBY<sup>8</sup> an Paraffinen stützen diese Annahme.

Die Resistenz von Polystyrol gegenüber Bestrahlung dürfte eine Folge der besonders guten Energieleitung des Polystyrols mit aromatischen Liganden in der Seitenkette sein und gibt die Erklärung für die erheblich geringere Lichtausbeute von Polyvinylacetatszintillatoren. Sie hat ihren Ursprung in der für aromatische Systeme charakteristischen leichten Anregbarkeit des  $\pi$ -Elektronensystems bei gleichzeitig fester Bindung durch die  $\sigma$ -Elektronen. Auch die Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute vom Polymerisationsgrad lässt sich so verstehen. Die in der Kette aufgenommene Energie wird im reinen Kunststoff zum Großteil durch Wärmeschwingungen verbraucht und führt nur in seltenen Fällen zur Lokalisierung eines zur Kettensspaltung oder Vernetzung ausreichenden Betrages. Im Kunststoffsintillator tritt als weitere Möglichkeit die Abgabe der Energie an die adsorbierten Phosphormoleküle hinzu. Der Einfluß der Kettenlänge auf die Lumineszenzausbeute muß auf einer Energieschwelle zwischen den einzelnen Ketten beruhen.

Dies wird durch die Konzentrationsabhängigkeit besonders klar. Bei den verwendeten Phosphorkonzentrationen von  $2 \cdot 10^{-6}$  Mol/Folie ist bei einem mittleren Polymerisationsgrad von 1000 im Mittel ein Phosphormolekül an ein Kunststoffmolekül angelagert. Bei kleineren Polymerisationsgraden sind die Phosphormoleküle im Unterschub. Daraus erklärt sich der schnelle Anstieg der Lumineszenzausbeute bei niederen Polymerisationsgraden, da in diesem Fall ein größerer Teil der absorbierten Energie strahlungslos abgegeben wird wegen der fehlenden Möglichkeit, sie an ein der Polymerkette angelagertes Phosphormolekül zu übertragen. Bei höheren Polymerisationsgraden erfolgt ein weiterer, wenn auch langsamerer Anstieg. Dies dürfte daher röhren, daß diese Polymeren eine Molekulargewichtsverteilung besitzen und daß die in der Kette pro Ionisation aufgenommene  $\beta$ -Energie zur Anregung mehrerer angelagerter Phosphormoleküle ausreicht.

Verringert man die Phosphorkonzentration, so tritt nicht nur eine Abnahme der Intensität ein, sondern die Kurve verändert sich grundlegend. Die Er-

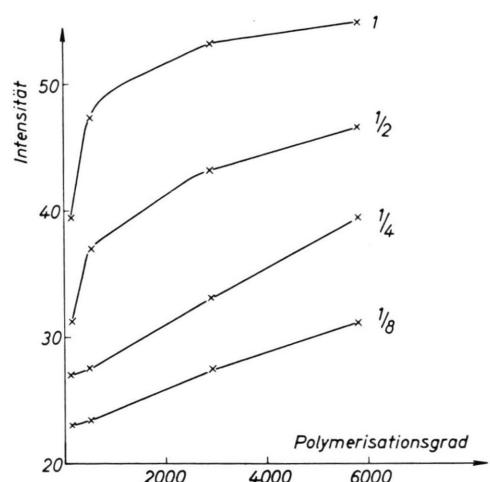


Abb. 3. Lumineszenzausbeute in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad für verschiedene Phosphorkonzentrationen (Polystyrol-Diphenyloxazol).

Konzentration (Mol/Folie)	Polymerisationsgrad			
	130	500	2880	5780
$2 \cdot 10^{-6}$ (1)	8,0	5,6	1,8	
$1 \cdot 10^{-6}$ (1/2)	5,9	6,2	3,1	
$0,5 \cdot 10^{-6}$ (1/4)	0,7	5,7	6,2	
$0,25 \cdot 10^{-6}$ (1/8)	0,3	4,1	4,0	

Tab. 2.

gebnisse sind in Abb. 3 und Tab. 2 für Diphenyloxazol dargestellt. Der Knick der Lumineszenzausbeute-Kurve verschiebt sich zu höheren Polymerisationsgraden. Die Kurve verläuft bei 1/8 der ursprünglichen Konzentration (weniger wie 1 Molekül Phosphor pro Polymermolekül für alle Polymerisationsgrade) fast linear. Der steile Anstieg erfolgt bis zu der Phosphorkonzentration, bei der ein Phosphormolekül an ein Polymermolekül angelagert ist. Diese Konzentrationsabhängigkeit stützt erneut die aufgezeigte Deutung.

Es wurde auch versucht, Polystyrolfolien bei tiefen Temperaturen zu messen. Beim Abkühlen treten aber Sprünge in den Folien auf, besonders bei den niedermolekularen, was den Vergleich unmöglich macht.

Wird der Kunststoffsintillator mit UV-Licht erregt \*, so erhält man auch hier ein Ansteigen der Fluoreszenzlichtausbeute mit zunehmendem Polyme-

<sup>7</sup> G. SCHEIBE, A. SCHÖNTAG u. F. KATHEDER, Naturwiss. **29**, 499 [1939].

<sup>8</sup> P. ALEXANDER u. A. CHARLESBY, Nature, Lond. **173**, 578 [1954].

\* Die Messungen wurden auf Anregung von Herrn Dr. ZIMMERMANN im Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München durchgeführt.

rationsgrad. Eingestrahlt wurde in die Benzolbande des Styrols bei  $250 \text{ m}\mu$  und die Intensität der Fluoreszenzbande ausgemessen. Die Meßergebnisse am Terphenyl als Phosphor sind in Abb. 4 dargestellt. Die Folien mit Polymerisationsgrad 130 sind so spröde, daß sie beim Abziehen der Aluminiumfolie springen. Sie konnten daher nicht gemessen werden.

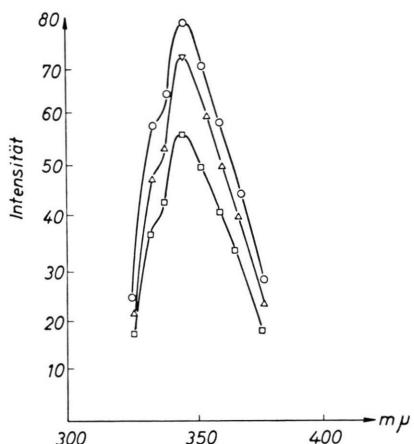


Abb. 4. Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute vom Polymerisationsgrad bei UV-Anregung (Polystyrol-Terphenyl). Polymerisationsgrad:  $\square$  500,  $\triangle$  2280,  $\circ$  5780.

Über den physikalischen Vorgang der Energieleitung lassen diese Untersuchungen keine definitiven Schlußfolgerungen zu. Das gleichartige Verhalten bei  $\beta$ -Anregung und UV-Anregung des Kunststoffszintillators spricht dafür, daß vornehmlich angeregte Zustände und nicht Radikale für die Energieübertragung maßgebend sind<sup>9</sup>. Die besonders hohe Lumineszenzausbeute bei Polystyrolszintillatoren ließe darauf schließen, daß hauptsächlich das  $\pi$ -Elektronensystem der aromatischen Kerne beteiligt ist. Andererseits unterscheiden sich aber die Absorptionspektren von Polystyrol und Äthylbenzol nicht wesentlich. Für die Energieleitung ist aber nur eine Kopplung der Oszillatoren und nicht unbedingt eine Änderung der Absorptionspektren notwendig<sup>10, 11</sup>. Die erwähnten Ergebnisse von ALEXANDER und CHARLESBY<sup>8</sup> bei Paraffinen und die grundsätzlich gleichartige, wenn auch gegenüber Polystyrol weniger ausgeprägte Energieleitung bei Polyvinylacetat dagegen machen auch eine Beteiligung der Haupt-

valenzkette wahrscheinlich. Weitere Untersuchungen sind nötig, um darüber Auskunft zu erlangen.

In das angedeutete Bild paßt auch der Einfluß des zur Folienbildung verwendeten Lösungsmittels, das je nach dem Lösungsmittel zu 12–15% in der trockenen Folie zurückbleibt. Die Auswahl der Lösungsmittel ist durch die Löslichkeitseigenschaften von Kunststoff und Phosphor begrenzt. Von den untersuchten Lösungsmitteln geben die aromatischen, wie Benzol, Toluol und Xylol, die besten Lichtausbeuten und die carbonylgruppenhaltigen, wie Aceton und Methyläthylketon, die schlechtesten, während Dioxan und Tetrahydrofuran dazwischen liegen (Tab. 3).

	Polystyrol	Polyvinylacetat
	Intensität (relative Einheiten)	
Aceton	—	0,7
Methyläthylketon	1,0	0,8
Dioxan	2,3	0,8
Tetrahydrofuran	2,2	0,8
Benzol	2,8	1,3
Toluol	2,9	1,4
Xylol	2,9	1,4

Tab. 3. Einfluß des Lösungsmittels auf die Lumineszenzausbeute ( $2 \cdot 10^{-6}$  Mol Diphenyloxazol pro Folie).

Die Lösungsmittelmoleküle werden einerseits Energie der ionisierenden Strahlung absorbieren und andererseits, da sie ebenfalls an die Polymerkette angelagert sind, mit den Phosphormolekülen in Konkurrenz treten. Die gegenüber carbonylgruppenhaltigen Lösungsmitteln bedeutend bessere Lichtausbeute bei Verwendung aromatischer Lösungsmittel wird auf die geringere Möglichkeit strahlungslosen Energieverlustes durch Wärmeschwingungen oder chemische Umwandlungen zurückzuführen sein.

Die Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen: Die vom Kunststoff absorbierte  $\beta$ -Energie wird, noch bevor eine Bindung an dieser Stelle bricht, über die Kunststoffkette verteilt. Die Energiewandlung geht vornehmlich über die Kette, während der Übergang zwischen den einzelnen Ketten erschwert ist. Ein Teil der absorbierten Energie wird von den an der Kette angelagerten Phosphormolekülen aufgenommen und als Fluoreszenzlicht abgegeben, während der Rest strahlungslos hauptsächlich durch Wärmeschwingungen verbraucht wird. Die Konkurrenz dieser beiden Reaktionen läßt die bessere

<sup>9</sup> Vgl. I. M. ROZMAN, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Fiz. **23**, 102 [1959].

<sup>10</sup> H. ZIMMERMANN u. G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **60**, 566 [1956].

<sup>11</sup> TH. FÖRSTER, Naturwissenschaften. **33**, 166 [1946].

Lumineszenzausbeute bei Polystyrol gegenüber Polyvinylacetatszintillatoren, die Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute vom Polymerisationsgrad und den Lösungsmitteleinfluß verstehen.

Energieübertragung spielt auch bei Bestrahlung von biologischen Systemen eine wichtige Rolle, wie z. B. SVEDBERG und BROHULT<sup>12</sup> an der Aufspaltung von Hämocyanin durch  $\alpha$ -Strahlen in Bruchstücke

<sup>12</sup> T. SVEDBERG u. S. BROHULT, Nature, Lond. 143, 938 [1939].

definierten Molgewichtes gezeigt haben. Kunststoffe mit ihrem einheitlichen Aufbau können gegebenenfalls als Modellsubstanzen zur Klärung dieser Vorgänge dienen.

Herrn Prof. BORN möchte ich danken für wertvolle Anregungen und die Unterstützung, die er der Arbeit zuteil werden ließ, sowie Herrn Dr. ZIMMERMANN für aufschlußreiche Diskussionen. Dem Bundesministerium für Atomenergie und Wasserwirtschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

## Die Bestimmung von absoluten Übergangsmomentrichtungen und von Dipolmomenten angeregter Moleküle aus Messungen des elektrischen Dichroismus. I. Theorie

Von W. LIPTAY und J. CZEKALLA

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. 15 a, 1072–1079 [1960]; eingegangen am 11. August 1960)

Es wird eine erweiterte klassisch-statistische Theorie des elektrischen Dichroismus für Dipolmoleküle entwickelt, die außer der partiellen Orientierung auch eine durch das Feld verursachte Bandenverschiebung berücksichtigt. Die Anwendung der Gleichungen gestattet es, in geeigneten Fällen neben der Absolutrichtung des Übergangsmoments auch das Dipolmoment des angeregten Zustands und seine Richtung zu bestimmen.

Der rasche Fortschritt in der quantenmechanischen Behandlung der Lichtabsorption auch komplizierterer organischer Moleküle macht neue experimentelle Methoden zur Unterstützung und Erweiterung theoretischer Aussagen notwendig. Die gegenseitige Zuordnung von berechneten und gemessenen Absorptionsbanden allein auf Grund ihrer Energie (Wellenzahl) und Intensität ( $f$ -Wert) ist unbefriedigend. Daher werden in zunehmendem Maße vor allem die Richtungen der Übergangsmomente als zusätzliches Zuordnungskriterium benutzt<sup>1</sup>. Die für verdünnte Lösungen gebräuchlichsten Methoden zur experimentellen Ermittlung dieser Richtungen sind Fluoreszenzpolarisation<sup>1</sup> und Dichroismus von gestreckten Folien<sup>2</sup>. Beide Methoden haben jedoch neben ihren Vorzügen auch Nachteile: Die Fluoreszenzpolarisation gibt die Richtung der Übergangsmomente *relativ* zum Übergangsmoment der langwelligsten Bande; eine Absolutfestlegung ist nur unter Zuhilfenahme theoretischer Überlegungen möglich. Darüber hinaus ist die Methode natürlich an die Fluoreszenzfähigkeit

der zu untersuchenden Substanz gebunden. — Die Interpretation des an Folien gemessenen Dichroismus setzt die Kenntnis der Orientierung der in die Folie eingebauten Substanzmoleküle bei der Streckung voraus: kettenförmige Moleküle orientieren sich im allgemeinen bevorzugt in Streckrichtung, bei scheiben- oder kugelförmigen Molekülen ist die Orientierungsrichtung jedoch nur schwierig vorherzusagen. Eine unabhängige Aussage über das Ausmaß der Orientierung in der gestreckten Folie ist nicht möglich, die Angabe der Momentrichtung kann daher nur qualitativ sein. Eine Kombination beider Methoden<sup>2</sup> führt hier, wenn sie möglich ist, am weitesten.

Als Ergänzung der genannten Verfahren bietet sich die Messung des Dichroismus von Lösungen im elektrischen Feld<sup>3</sup> an. Das Ausmaß der Orientierung ist durch das leicht zugängliche Dipolmoment und durch äußere experimentelle Parameter (Feldstärke, Temperatur) gegeben; der Bezugsvektor für die Absolutbestimmung der Übergangsmomentrichtungen

<sup>1</sup> Übersicht bei F. DÖRR u. M. HELD, Angew. Chem. 72, 287 [1960]; dort weitere Literatur. Vgl. auch Anm. <sup>9</sup>.

<sup>2</sup> Zum Beispiel R. ECKERT u. H. KUHN, Z. Elektrochem. 64, 356 [1960]; dort weitere Literatur.

<sup>3</sup> W. KUHN, H. DÜHRKOP u. H. MARTIN, Z. physik. Chem. B 45, 121 [1940].