

d. h. beim Brennen der Substanz unter anderen Entladungsbedingungen, auch nicht das Diphenyl- bzw. Anthracen beobachtet werden.

Jedenfalls haben die bisherigen Experimente ein Parallelgehen zwischen dem Auftreten des „W-Spektrums“ und dem erhaltenen Diphenyl- und Anthracen ergeben, d. h., wir hätten in dem spektroskopischen Befund des „W-Spektrums“ ein Kriterium für die Bildung der beiden hier diskutierten Biradikale.

Da bisher das „W-Spektrum“ nur mit der geringen Dispersion des mittleren HILGER-Quarzspektrographen aufgenommen wurde, soll noch versucht werden, ob bei großer Dispersion eine Struktur zu erkennen ist. Es ist zu erwarten, daß die Spektren von \dot{C}_6H_4 und $\dot{C}_6H_4 \cdot \dot{C}H_2$ sehr ähnlich liegen, wie auch ein Vergleich der Emissionsspektren von Benzol und Toluol selbst zeigt.

Früher⁴ wurde bereits darauf hingewiesen, daß das als „W-Spektrum“ bezeichnete Kontinuum nicht bei allen dort aufgeführten Substanzen genau die gleiche Lage hat.

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden in der Entladungsröhre, wie sie bereits früher beschrieben wurde^{1, 6}, durchge-

führt. Dabei hat sich herausgestellt, daß der Nachweis der neu gebildeten Moleküle, der durch Absorption während der Entladung erfolgte, erheblich verbessert werden konnte. Dies geschah dadurch, daß man die Substanzen, die sich an den Wänden niederschlugen, anreicherte, indem man die Entladung unter den gewünschten Bedingungen $\frac{1}{2}$ –1 Stunde brannte. Nach der Entladung wurden ~ 300 mm Hg He eingefüllt und dann die Röhre langsam aufgeheizt. Der He-Zusatz bewirkte, daß die aus den Wänden abdampfende Substanz nicht sofort in die Kühlfallen diffundierte. Auf diese Weise konnten auch geringe Mengen neuer Substanzen sicher durch Absorption nachgewiesen werden.

Bei höheren Stromstärken wurden die Wände der Entladungsröhre so heiß, daß Substanzen wie Diphenyl bereits während der Entladung von den Wänden abdampften. Um dies zu verhindern, wurde der Mittelteil der Röhre während der Entladung durch einen speziellen Kühlmantel, der von Wasser durchflossen wurde, auf Zimmertemperatur gehalten. Auf diese Weise war es z. B. möglich, bei Benzol und Diphenyl Diphenyl- und bei Toluol Anthracen zu beobachten, indem man nach Beendigung der Entladung die Wasserkühlung entfernte und, wie bereits beschrieben, die Röhre erhitze.

Bei der Durchführung eines Teils der Experimente hat uns Herr Dipl.-Phys. G. ARNOLD in dankenswerter Weise unterstützt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Apparaten für diese Untersuchungen gedankt.

⁶ H. SCHÜLER, Spectrochim. Acta 4, 85 [1950]. — H. SCHÜLER u. M. STOCKBURGER, Z. Naturforschg. 14 a, 229 [1959].

Ein neues Phasenfluorometer

Von H. G. KLOSS und G. WENDEL

Aus der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Physikalisch-Technisches Institut

(Z. Naturforschg. 16 a, 61–66 [1961]; eingegangen am 6. Oktober 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Hanle zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wird ein Phasenfluorometer für Elektronenstrahlanregung beschrieben. Die Einführung eines neuen Verfahrens zur Messung der Phasendifferenz zwischen Anregung und Emission gestattet in Verbindung mit einer hohen Modulationsfrequenz Abklingzeiten im Bereich $5 \cdot 10^{-10}$ bis $2 \cdot 10^{-8}$ s mit einer Genauigkeit von besser als 10% auch an sehr schwach leuchtenden Substanzen zu messen. Weiterhin werden die Abklingzeit der Luft zu $(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$ s bestimmt und Messungen über die Veränderung der Abklingzeit einiger organischer Leuchtstoffe bei Elektronenbeschuß mitgeteilt.

Zur direkten Messung von Abklingzeiten τ unter 10^{-8} s, wie sie bei organischen Leuchtstoffen und bei Gasen auftreten, werden Fluorometer verwendet. Ihr Meßprinzip besteht darin, den zu untersuchenden Leuchtstoff mit rasch wechselnder Intensität anzuregen und den zeitlichen Verlauf des von ihm emittierten Lumineszenzlichtes $A(t)$ mit dem zeit-

lichen Verlauf der Anregung $E(t)$ zu vergleichen.

Nach theoretischen Überlegungen von TUMERMAN¹ besteht unter der Voraussetzung eines einfach-exponentiellen Abklingverlaufs ein bestimmter Zusammenhang zwischen dem Amplitudenspektrum und

¹ L. A. TUMERMAN, J. exp. theor. Phys. 11, 515 [1941].



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 digitalized 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.

der Phasenverschiebung der Anregung $E(t)$ und der Lumineszenz $A(t)$. Für den Betrag und die Phase der FOURIER-Komponenten von Anregung und Lumineszenz gilt

$$A_m = \frac{E_m}{\sqrt{1 + (m\omega\tau)^2}} \quad (1) \quad \text{tg } \varphi_m = m\omega\tau. \quad (2)$$

Geschieht die Anregung rein sinusförmig bzw. benutzt man nur die Grundswingungen von Anregung und Emission zum Vergleich, vereinfachen sich (1) und (2) zu

$$A = \frac{E}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \quad (3) \quad \text{und} \quad \text{tg } \varphi = \omega\tau. \quad (4)$$

Durch die Beziehung (4) ist die Messung der Abklingzeit auf die Bestimmung der Phasendifferenz zwischen Anregungs- und Emissionsverlauf zurückgeführt; doch sind die auf diese Weise gemessenen Abklingzeiten nur soweit gesichert, wie die Voraussetzung eines exponentiellen Abklingverlaufs erfüllt ist. Das gilt unmittelbar nur für einen spontanen, monomolekularen und einstufigen Emissionsvorgang und stellt damit eine Idealisierung der wirklich vorliegenden Verhältnisse dar. Zur Prüfung dieser Voraussetzung stehen zwei Kriterien zur Verfügung:

1. Für alle m , ω und τ muß stets $0 \leq \varphi_m < 90^\circ$ sein.
2. Das nach Gl. (4) aus dem gemessenen φ errechnete τ ist genau dann von der benutzten Modulationsfrequenz ω unabhängig, wenn der Abklingverlauf exponentiell ist.

Meßmethoden

Die Anregung mit periodisch veränderlicher Intensität kann sowohl mit Licht als auch mit Elektronenstrahlen erfolgen. Modulation und Phasenwinkelmessung lassen sich auf verschiedene Weise durchführen.

Reine Ultraschallfluorometer wurden von MAERCKS² und von TUMERMAN und SZYMANOWSKI³ angegeben. Eine Anregung mit Elektronen wurde von HANLE, KOTSCHAK und SCHARMANN⁴ sowie von ROHDE⁵ durchgeführt. Ein Vorschlag von HANLE⁶ sieht vor, das Licht eines durch Elektronen zur UV-Emission gebrachten Leuchtstoffs zur Anregung zu verwenden. — TUMERMAN¹ hatte bereits 1941 den Vorschlag gemacht, die Phasendifferenz elek-

trisch zu bestimmen und so die Schwierigkeiten der Ultraschallmethoden zu umgehen, die vor allem in der Justierung des Schallfeldes und der sauberen Trennung von Anregungs- und Fluoreszenzlicht bestehen. GALANIN⁷ und LIEBSON, BISHOP und ELLIOT⁸ führten als erste in ihren Fluorometern den elektrischen Phasenvergleich durch. Die Phasenmessung wurde mit einem Lichtweg variabler Länge bzw. einer Verzögerungsleitung (delay line) und einer Oszillographenröhre durchgeführt. Das Fluorometer von KNAU⁹ verwendete eine Verzögerungsleitung und einen phasenabhängigen Gleichrichter.

SCHMILLEN¹⁰ verbesserte die elektrische Phasenmessung durch Transposition der Phasendifferenz ins Niederfrequenzgebiet durch Mischung mit einem mechanisch erzeugten Hilfssignal, dessen Frequenz um ca. 50 Hz gegen die Modulationsfrequenz verschoben ist. Diese Transposition erleichtert den Übergang zu einer anderen Modulationsfrequenz und bringt die Vorteile mit sich, daß Verstärkung und Phasenwinkelmessung im Niederfrequenzgebiet leichter durchzuführen sind und die wirksame Bandbreite der Apparatur herabgesetzt wird, so daß Störfrequenzen weitgehend ausgeschaltet werden.

BORISOW und TUMERMAN¹¹ führen die Überlagerung direkt im Multiplier durch, wobei sie die mechanische Erzeugung der Überlagerungsfrequenz beibehalten. Dazu wird das Überlagerungssignal an eine der Dynoden gelegt, so daß den Multiplier bereits das transponierte Niederfrequenzsignal verläßt. Dies setzt die Störanfälligkeit besonders gegenüber der Einstreuung vom Modulationssender wesentlich herab und gestattet eine beträchtliche Erhöhung des Multiplier-Arbeitswiderstandes. Daraus resultiert ein erheblicher Gewinn an Empfindlichkeit des Fluorometers, womit auch schwächer leuchtende Substanzen einer Abklingzeitmessung zugänglich gemacht werden.

Nach TUMERMAN¹² kann eine weitere Verbesserung der Apparatur dadurch erreicht werden, daß die Überlagerungsfrequenz nicht mechanisch, sondern durch einen zweiten, unabhängigen Sender erzeugt wird. Die gleichzeitige Heraufsetzung der Niederfrequenz auf etwa 30 kHz gestattet, den Verstärkungsgrad der Signalamplitude automatisch anzupassen. Diese automatische Verstärkungsregelung ist bei niedrigen Frequenzen wegen der zu großen Zeitkonstanten der Siebglieder und bei hohen Frequenzen wegen der veränderlichen Gitterkathodenkapazität der Regelröhren nur schwer durchzuführen. Der entscheidende Vorteil der automatischen Regelung liegt in der Möglichkeit, große Unterschiede der Fluoreszenzintensität schnell zu erfassen und den Einfluß von Schwankungen der Fluoreszenzintensität auf die Phasenwinkelmessung zu verringern.

² O. MAERCKS, Z. Phys. **109**, 598, 685 [1938].

³ L. A. TUMERMAN u. W. SZYMANOWSKI, C. R. Acad. Sci. URSS **15**, 323 [1937].

⁴ W. HANLE, O. KOTSCHAK u. A. SCHARMANN, Z. Naturforschg. **6a**, 202 [1951].

⁵ F. ROHDE, Z. Naturforschg. **8a**, 156 [1953].

⁶ W. HANLE, Z. Naturforschg. **9a**, 370 [1954].

⁷ M. D. GALANIN, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **73**, 925 [1950].

⁸ S. H. LIEBSON, M. E. BISHOP u. J. O. ELLIOT, Phys. Rev. **80**, 907 [1950].

⁹ H. KNAU, Z. Naturforschg. **12a**, 881 [1957].

¹⁰ A. SCHMILLEN, Z. Phys. **135**, 294 [1953].

¹¹ A. J. BORISOW u. L. A. TUMERMAN, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, phys. Ser. **23**, 97 [1959].

¹² Persönliche Mitteilung.

Experimentelle Anordnung

Wir haben nun versucht, auf Grund der oben beschriebenen Vorteile der einzelnen Fluorometerkonstruktionen ein neues Fluorometer zu bauen, welches hinsichtlich der Empfindlichkeit und Störanfälligkeit ein gewisses Optimum erreicht. Abb. 1 zeigt das Blockschaltbild der Anordnung.

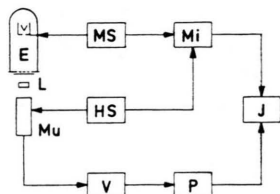


Abb. 1. Blockschaltbild des Fluorometers. E Elektronenstrahlrohr, L Leuchtstoff, Mu Multiplier, V Verstärker, P Phasenschieber, J Phasenindikator, MS Modulationssender, HS Überlagerungssender, Mi Mischstufe.

Die Anregung des Leuchtstoffs geschieht durch Elektronen. Das Strahlerzeugungssystem enthält eine Wolframdrahtkathode und arbeitet mit einer Nachbeschleunigungsspannung von 60 kV. Die Anode des Strahlrohres liegt auf Erdpotential und trägt ein LENARD-Fenster von etwa 1 cm² Fläche, durch das ein Elektronenstrom bis maximal 10⁻⁵ A in Luft von Atmosphärendruck austritt. Zur Messung genügen jedoch im allgemeinen Strahlströme von 10⁻⁸ bis 10⁻⁶ A. Das Fenster wird durch eine ca. 7 μ starke Aluminiumfolie gebildet, die von einem Bronzenetz getragen wird. Die Anregung des Leuchtstoffes außerhalb des Strahlrohres ermöglicht eine rasche Auswechselung verschiedener Substanzen und die Durchführung von Messungen an Lösungen und Substanzen mit hohem Dampfdruck sowie an Gasen. Innerhalb des Strahlrohres wird durch laufendes Abpumpen ein Vakuum von <10⁻⁴ Torr aufrechterhalten. Die Modulation des Elektronenstrahls geschieht durch eine Hochfrequenzspannung am WEHNELT-Zylinder des Strahlsystems, die von einem quarzgesteuerten Modulationssender erzeugt wird. Die Modulationsfrequenz beträgt 33 MHz.

Infolge der beträchtlichen Absorption im Fenster (~80%) verlassen das Strahlrohr neben Elektronen auch RÖNTGEN-Strahlen. Der Wirkungsgrad für die Umwandlung von Elektronenenergie in RÖNTGEN-Strahlenergie ist gegeben durch ¹³

$$\eta \approx 10^{-9} U Z, \quad (5)$$

U Beschleunigungsspannung in V, Z Kernladungszahl des Targetmaterials. Das ergibt bei $U = 6 \cdot 10^4$ V für das im wesentlichen aus Aluminium, Kupfer und Zinn bestehende Fenster in grober Abschätzung

$$\eta \approx 2 \cdot 10^{-3},$$

also einen sehr kleinen Wert. Da außerdem im Leuchtstoff die Elektronen weitaus stärker absorbiert werden als RÖNTGEN-Strahlen, geschieht in unmittelbarer Fensternähe die Anregung fast ausschließlich durch Elektronen.

Der Einfluß der störenden Luftlumineszenz auf die Messung wird durch Abdeckung des Leuchtstoffs durch eine unmittelbar auf ihm liegende Aluminiumfolie ausgeschaltet.

Das Fluoreszenzlicht fällt durch eine durchsichtige, nicht fluoreszierende Unterlage, die den Leuchtstoff trägt, auf die Kathode eines Multipliers. Es ruft dort einen ihm proportionalen, hochfrequent modulierten Photostrom hervor, der bis zur vierten Dynode linear verstärkt wird. An der fünften Dynode liegt das Überlagerungssignal, das bei geeigneter Vorspannung infolge der Verstärkungsmodulation zwischen den Dynoden 4 und 6 zu einer Mischung mit dem Fluoreszenzsignal führt. Dieser Vorgang ist völlig analog der multiplikativen Mischung in einer gewöhnlichen Mehrgitterröhre. Das entstehende niederfrequente Signal mit der Differenzfrequenz wird von den folgenden Stufen des Multipliers weiter verstärkt und am Arbeitswiderstand abgenommen.

Das Überlagerungssignal wird von einem zweiten quarzgesteuerten Sender mit 5 kHz Frequenzabstand erzeugt. Bei der Frequenz von 5 kHz spielen Schalt- und Röhrenkapazitäten noch keine Rolle und Widerstände können noch als OHMSche Widerstände angesehen werden. Darüber hinaus stellt diese Differenzfrequenz einen günstigen Kompromiß zwischen der Bandbreite des Verstärkers und der Frequenzkonstanz der Sender dar und ermöglicht eine genügend rasche Verstärkungsregelung.

Die Zwischenfrequenz wird in einem dreistufigen selektiven automatisch geregelten RC-Verstärker nachverstärkt und über zwei geeichte RC-Phasenbrücken dem Phasendiskriminator zugeführt. Der Nullabgleich geschieht mit Hilfe der Phasenschieber und ist weitgehend unabhängig von den Amplituden der Signale sowie von Störungen mit anderen Fre-

¹³ S. FLÜGGE, Handbuch d. Physik, Bd. 30, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957.

quenzen (Rauschen), wodurch die Anzeige sehr stabil wird. Phasendifferenzen von $0,2^\circ$ werden noch deutlich angezeigt.

Leistungsfähigkeit der Apparatur

Die Unkenntnis der Phase des anregenden Elektronenstroms und der schaltungstechnisch bedingten Phasenverschiebungen in den Verstärkern erlaubt keine absoluten Phasenmessungen. Jede Messung muß deshalb an zwei Substanzen, und zwar am Leuchtstoff und an einer Bezugssubstanz, vorgenommen werden, und liefert lediglich die Differenz $\varphi_1 - \varphi_0$ der Phasenverschiebungen beider Substanzen. Unvermeidliche Temperatureffekte führen zu langsam „driftenden“ Änderungen der Phasenanzeige. Deshalb werden die Ablesungen für beide Substanzen mehrmals rasch hintereinander ausgeführt und der „Driftfehler“ durch geeignete Mittelwertbildung eliminiert.

An die Bezugssubstanz sind recht hohe Anforderungen zu stellen. Neben ausreichender Fluoreszenzhelligkeit und bequemer Handhabung muß ihre Abklingzeit möglichst kurz und vor allem konstant sein, da von dieser Konstanz die Genauigkeit der Messung wesentlich abhängt. Organische Leuchtstoffe werden bei Elektronenbeschuß im allgemeinen zerstört und scheiden daher als Bezugssubstanz zunächst aus. Sehr gut geeignet ist dagegen Luft von Atmosphärendruck, die im Grenzgebiet von sichtbarem und ultraviolettem Licht recht stark fluoresziert. Luftströmungen transportieren immer wieder neue Gasmoleküle in den Elektronenstrahl, wodurch eine konstante Abklingzeit gewährleistet ist.

Die automatische Regelung des Verstärkers gestattet, bei geeigneter Anregungsintensität Phasenwinkel von Leuchtstoffen zu messen, deren Helligkeit (bezogen auf die spektrale Empfindlichkeitsverteilung des Multipliers) die der Luftfluoreszenz bis zu drei Zehnerpotenzen unter- oder überschreitet. Geringe Helligkeitsschwankungen des Leuchtstoffs beeinflussen den Meßvorgang nicht.

Die Genauigkeit der Phasenwinkelmessungen wird begrenzt durch die Genauigkeit der Phasenschieber-eichung, durch den Einfluß von Störungen mit der Meßfrequenz (Lumineszenzlicht fremder Substanzen, Einstreuungen vom Modulationssender), durch die Abhängigkeit der Phasendrehungen im Verstärker von der Frequenz und Amplitude des Signals, durch den Driftfehler sowie durch den statistischen Fehler

bei der Ablesung. Eine genaue Analyse dieser Fehlerquellen ergab für den mittleren Fehler der Phasenwinkel-messungen den Wert $\Delta\varphi = \pm (1,5\% + 0,3^\circ)$.

Wegen der Nichtlinearität der Beziehung (4) ist aus der gemessenen Phasenwindeldifferenz $\varphi_1 - \varphi_0$ nicht einmal die Differenz der Abklingzeiten $\tau_1 - \tau_0$ zwischen Leuchtstoff und Bezugssubstanz zu entnehmen. Um die Abklingzeit eines Leuchtstoffs zu ermitteln, muß deshalb seine absolute Phasenverschiebung bekannt sein, was die Kenntnis der absoluten Phasenverschiebung der Bezugssubstanz voraussetzt. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ist die Bestimmung der absoluten Phasenverschiebung der Luft als Bezugssubstanz mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5^\circ$ durchgeführt worden. Daraus ergibt sich für die Meßwerte der absoluten Phasenverschiebung ein mittlerer Fehler von

$$\Delta\varphi = \pm (1,5\% + 0,6^\circ).$$

Der mittlere Fehler $\Delta\tau$ der Abklingzeit ergibt sich aus dem mittleren Fehler $\Delta\varphi$ des absoluten Phasenwinkels nach (4) zu

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{1 + (\omega\tau)^2}{\omega\tau} \Delta\varphi. \quad (6)$$

Den Verlauf der Funktion (6) für den oben angegebenen Wert von $\Delta\varphi$ zeigt Abb. 2. Aus dieser Darstellung entnimmt man, daß die höchste Genauigkeit der Abklingzeitmessungen bei einem $\omega\tau$ von etwas kleiner als 1 erreicht wird. Gibt man einen festen Wert für $\Delta\tau/\tau$ vor, so erhält man als Lösung der quadratischen Gl. (6) die Grenzen $\omega\tau_A$ und $\omega\tau_B$ des Meßbereichs des Fluorometers, innerhalb dessen der Meßfehler $\Delta\tau/\tau$ kleiner als der vorgegebene feste Wert bleibt. So ist z. B. bei der Modulationsfrequenz $\omega = 2,07 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$ ($f = 33 \text{ MHz}$) die Meßgenauig-

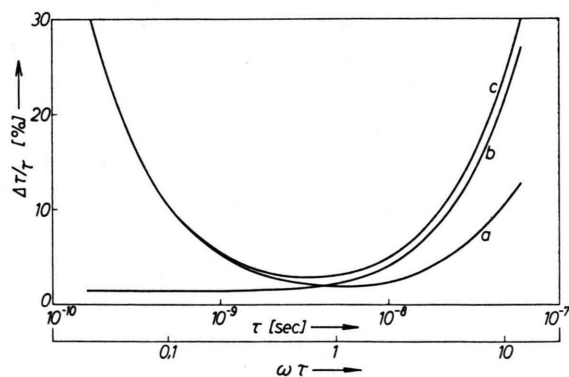


Abb. 2. Mittlerer relativer Fehler der Abklingzeit; a) bei $\Delta\varphi = 0,6^\circ$, b) bei $\Delta\varphi/\varphi = 1,5\%$, c) Summenkurve von a) und b).

keit besser als 10% im Bereich zwischen $5 \cdot 10^{-10}$ und $2 \cdot 10^{-8}$ sec; zwischen 10^{-9} und 10^{-8} sec ist sie besser als 5%. Der Anzeigeempfindlichkeit von $0,2^\circ$ entspricht eine kleinste erkennbare Zeitdifferenz von

$$\Delta\tau < 2 \cdot 10^{-11} \text{ s.}$$

Zur Prüfung der Anzeigeempfindlichkeit wurde der Lichtweg Leuchtstoff – Multiplier um 2 cm geändert. Dieser Lichtwegdifferenz entspricht eine Zeitdifferenz von $6,7 \cdot 10^{-11}$ s, gemessen wurden $7,5 \cdot 10^{-11}$ s.

Nullpunktbestimmung

Da ein von Elektronen anregbarer Leuchtstoff mit einer Abklingzeit $\tau \leq 10^{-11}$ s, die im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich Null gesetzt werden kann, bisher nicht bekannt ist, muß die Bestimmung des absoluten Phasenwinkels der Bezugssubstanz indirekt erfolgen. Nach einem Vorschlag von HANLE und JANSEN¹⁴ kann man dazu die Fluoreszenzlöschung benutzen. Von ihnen wurde die Eigenlöschung der Luft und die Fremdlöschung der Anthracenlumineszenz durch Nitrobenzol verwendet. Sowohl die Löschung der Luft als auch die der Anthracenlöschung führten zu dem gleichen Nullpunkt. Es ergab sich, daß die Abklingzeit der Luft bei Atmosphärendruck unter die Nachweisgrenze ihrer Apparatur sank. Seitdem wird in Elektronenstrahlfluorometern die Abklingzeit der Luft als Nullpunkt benutzt.

Auch wir verwendeten zur Nullpunktbestimmung die Luftfluoreszenz. Für den Mechanismus der dynamischen Löschung, der allein die Verringerung der Abklingzeit bewirkt, kann man ansetzen¹⁵

$$\tau(p) = \frac{\tau_0}{1 + p/p'}, \quad (7)$$

τ_0 Abklingzeit des ungestörten Moleküls, p' Halbwertsdruck. Für große $p \gg p'$ gilt näherungsweise

$$\tau(p) \sim 1/p,$$

d. h. für $p \rightarrow \infty$ geht τ linear mit $1/p$ gegen Null. Trägt man die gegen Luft von Atmosphärendruck gemessenen relativen Phasenwinkel φ_{rel} in Abhängigkeit von $1/p$ auf (Abb. 3) und extrapoliert auf $1/p = 0$, so erhält man den zur Abklingzeit $\tau = 0$ gehörenden relativen Phasenwinkel. Mit umgekehrtem Vorzeichen ist das der absolute Phasenwinkel der Bezugssubstanz Luft.

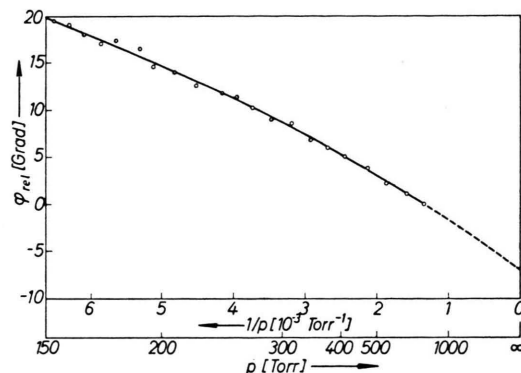


Abb. 3. Löschung der Luftfluoreszenz.

Eine gleichartige Kontrollmessung wurde mit einer Lösung von 10^{-3} Mol/l Anthracen in Benzol durchgeführt, die durch Zusatz von Nitrobenzol gelöscht wurde. Die hierbei gemessenen relativen Phasenwinkel als Funktion von $1/K$ (K = Nitrobenzolkonzentration) sind auf Abb. 4 dargestellt.

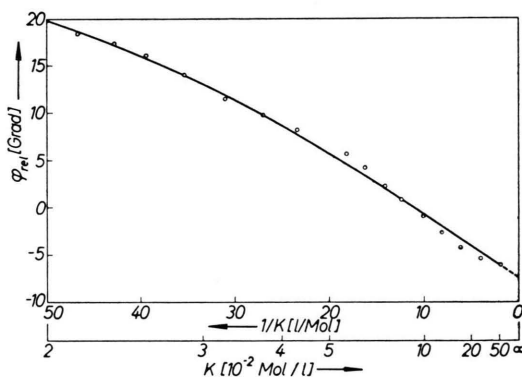


Abb. 4. Löschung der Anthracenfluoreszenz.

Beide an so verschiedenen Systemen gewonnenen Werte für den absoluten Phasenwinkel der Luft stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein und ergeben

$$\varphi_0 = (7,2 \pm 0,5)^\circ.$$

Daraus ergibt sich die absolute Abklingzeit der Luft bei Zimmertemperatur, 760 Torr und 70% relativer Feuchte bei Anregung durch 60-kV-Elektronen zu

$$\tau_0 = (6,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} \text{ s.}$$

Man darf deshalb besonders bei kleinen Abklingzeiten den Wert der Luftfluoreszenz nicht ohne Bedenken als Fluorometer-Nullpunkt verwenden.

¹⁴ W. HANLE u. H. G. JANSEN, Z. Naturforschg. **9** a, 791 [1954].

¹⁵ K. SCHMIDT, Z. Naturforschg. **11** a, 1023 [1956].

Messungen

An einigen organischen Leuchtstoffen wurden Messungen der Abklingzeit durchgeführt (Tab. 1). Die Abweichungen dieser Daten von den bisher veröffentlichten (vgl. z. B. Anm. 4, 5) müssen auf Unterschiede in der Reinheit der Substanzen zurückgeführt werden. Bei der Bestrahlung organischer Leuchtstoffe mit Elektronen treten, wie schon früher festgestellt wurde^{5, 16}, auch Veränderungen der Abklingzeit auf. Die hohe Empfindlichkeit des Fluorometers erlaubte Messungen mit sehr geringer Anregungsintensität, um vor allem bei leicht zerstörbaren Stoffen (Anthracen) den Beginn der Zerstörung zu erfassen und die Abklingzeit der unbestrahlten Substanz durch Extrapolation auf den Beginn der Bestrahlung zu ermitteln. Die Meßwerte sind in Abb. 5 dargestellt und in Tab. 1 zusammengefaßt.

Substanz	Farbe	Fluoreszenzfarbe	Abklingzeit in 10^{-9} sec	
			vor Bestrahlung	nach Bestrahlung mit 10^{15} Elektronen/cm ²
Anthracen 1	farblos	blauviolett	20	2,2
Anthracen 2	blaßgelb	hellblau	14	2,7
Anthracen 3	hellgelb	bläulichgrün	4,2	4,5
Phenanthren	farblos	violett	8,4	8,0
Stilben	farblos	blauviolett	2,3	1,7
Naphthacen	goldbraun	gelbgrün	7,0	4,4

Tab. 1.

Hierzu muß festgestellt werden, daß sich die drei Anthracenproben nicht gleichartig verhalten, und zwar sind die von vornherein stärker verunreinigten Leuchtstoffe gegen die Zerstörung weniger anfällig als die reineren Proben. Wir müssen daher

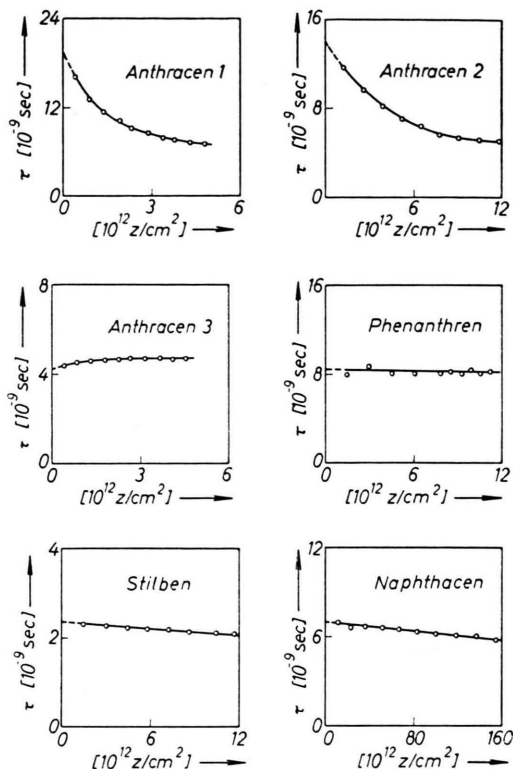


Abb. 5. Zerstörung organischer Leuchtstoffe bei Elektronenbeschuss.

annehmen, daß die durch Elektronenbeschuss bewirkte Abnahme der Abklingzeit auf eine Erhöhung der Konzentration der Löschmoleküle zurückzuführen ist. Ist die Substanz bereits mit einer größenordnungsmäßig vergleichbaren Zahl von Löschmolekülen verunreinigt, so dürfte ein Elektronenbeschuss kaum eine Veränderung bewirken.

Herrn Prof. Dr. R. ROMPE und Herrn Dr. K. RADEMACHER danken wir für ihr förderndes Interesse.

¹⁶ A. SCHARMANN, Z. Naturforschg. 11 a, 398 [1956].