

Sandwich-Komplexe sind die gemessenen Kopplungskonstanten einiger Vanadinverbindungen in Tab. 1 zusammengestellt:

Vanadin-Verbindung	Kopplungskonstante $\langle a \rangle$ (Gauß)	Literatur
VO <sup>++</sup> -Ion	118	4
Oxidationsprodukt von V(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	75	2
V(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	63	8
K <sub>4</sub> V(CN) <sub>6</sub>	60	8
V(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	27	2

Tab. 1.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Vanadin-Kern ist demnach beim Hexacyanokomplex dem Dibenzol-vanadin am ähnlichsten, während sie beim Dicyclopenta-dienyl-vanadin wesentlich kleiner ist. Sie sollte daher bei letzterem außen in den Ringen entsprechend größer sein und zu einer auflösbareren Protonen-Hyperfeinstruktur führen.

Für die HFS-Kopplungskonstante  $\langle a \rangle_P$  zwischen dem ungepaarten Elektron und den Ringprotonen

<sup>8</sup> J. M. BAKER u. B. BLEANEY, Proc. Phys. Soc., Lond. A **65**, 952 [1952].

des Dibenzol-vanadins ergibt sich  $\langle a \rangle_P = 4,0 \pm 0,1$  Gauß. Der entsprechende Wert für Dibenzol-chromium-jodid ist 3,25 Gauß<sup>1c</sup>; daraus erhält man für das Verhältnis  $\langle a \rangle_{P(\text{Cr})}/\langle a \rangle_{P(V)} = 0,81$ . Umgekehrt ist bei der Chrom-Verbindung die Kopplung mit dem Zentralatom enger, das Verhältnis der Kopplungskonstanten beträgt bei Berücksichtigung der verschiedenen magnetischen Momente

$$\left( \frac{\langle a \rangle \cdot I}{\mu_I} \right)_V : \left( \frac{\langle a \rangle \cdot I}{\mu_I} \right)_{\text{Cr}} = 0,80;$$

es stimmt gut mit dem umgekehrten Verhältnis bei den Protonen überein. Das ungepaarte Elektron befindet sich also beim Dibenzol-chromium-Ion mehr in der Nähe des Zentralatoms, während es beim Dibenzol-vanadin eine etwas größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den beiden Benzolringen besitzt. Dieses Ergebnis ist verständlich, wenn man bedenkt, daß es sich um zwei isoelektronische Verbindungen handelt, die sich nur durch die beim Dibenzol-chromium-Ion um eine Einheit höhere positive Kernladung unterscheiden.

Herrn Dr. J. POWLES danke ich für eine Diskussion der Ergebnisse, Herrn A. ÜBERLE für seine Hilfe bei der Durchführung der Messungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

## Fluoreszenzabklingdauer von einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen bei $\alpha$ -Strahlanregung

Von A. SCHMILLEN UND K. KRAMER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen  
(Z. Naturforsch. **16 a**, 1192–1199 [1961]; eingegangen am 5. August 1961)

Aus dem FOURIER-Spektrum von Szintillationslichtblitzen in  $\alpha$ -bestrahlten kristallinen Pulvern aromatischer Kohlenwasserstoffe werden Aussagen über die Abklingzeiten (zum Teil auch über Anklingzeiten) gewonnen. Die reinen Kristallpulver zeigen alle ein nicht einfach exponentielles Abklingen der Lumineszenzblitze. Dagegen findet man für die Lumineszenz der Fremdmoleküle, die in die gleichen Wirtsgitter eingebaut wurden, ein fast einfaches exponentielles Abklingen. Die gemessenen Werte für die Abklingzeiten sind in zwei Tabellen zusammengestellt. Konsequenzen, die sich daraus für den Anregungsmechanismus ergeben, werden kurz diskutiert.

Nicht nur unter dem Gesichtspunkt der Anwendung in der Szintillometrie, sondern auch für die Aufklärung der physikalischen Vorgänge bei der Lumineszenzanregung ist die Untersuchung organischer Leuchtstoffe auf ihr Abklingverhalten von großem Interesse. Wir berichten im folgenden über das Abklingen von Szintillationsblitzen, die von  $\alpha$ -Teilchen in fluoreszierenden festen Kohlenwasserstoffen ausgelöst werden. Der Intensitätsverlauf der Licht-

blitze wurde durch Aufnahme des FOURIER-Spektrums festgestellt, ein Verfahren, das seinerzeit von GLÄSER<sup>1</sup> angegeben und versucht wurde. Zwar gibt das FOURIER-Spektrum keine volle, eindeutige Information über den zeitlichen Intensitätsverlauf, es läßt aber erkennen, ob derselbe einem einfachen exponentiellen Abfall folgt oder nicht; in letzterem Falle

<sup>1</sup> F. GLÄSER, Z. Naturforsch. **11 a**, 1030 [1956].



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 digitized 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.

kann man mit einem Ansatz von drei oder mehr exponentiell abklingenden Komponenten das gemessene FOURIER-Spektrum darzustellen versuchen und erhält dann deren Zeitkonstanten und relative Intensitäten. Allerdings bleibt die physikalische Realität dieser Komponenten eine offene Frage.

### Die Meßanordnung

Wie in Abb. 1 schematisch dargestellt, wurde das jeweils zu untersuchende Präparat mit einem Po- $\alpha$ -Strahler einer Aktivität von 0,1 mC angeregt. Bei der benutzten Geometrie gab das einen Teilchenstrom von etwa

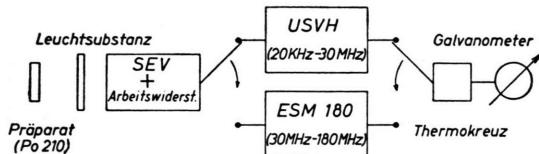


Abb. 1. Meßeinrichtung.

$10^{-5} - 10^{-6}$  Teilchen/sec auf das Präparat. Das Lumineszenzlicht fiel direkt oder durch passende optische Filter auf die Photokathode eines Multipliers (Fernseh GmbH. FS 9 A oder RCA 6810 A). In einem speziellen Fall (beim Anthracen) wurde eine Zerlegung der Lumineszenzstrahlung mit Interferenzfiltern in drei, den Hauptemissionsmaxima des Anthracens entsprechende Spektralgebiete vorgenommen, um das Verhalten der drei Banden getrennt zu messen. Aus Intensitätsgründen wurde dazu ein möglichst großer Raumwinkelbereich der vom Leuchtstoff emittierten Strahlung erfaßt. Das geschah mit der in Abb. 2 wiedergegebenen

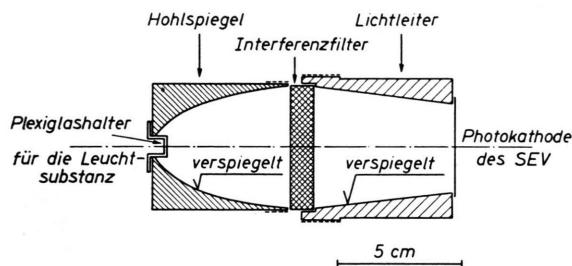


Abb. 2. Optische Anordnung zur selektiven Messung einzelner Anthracenbanden.

rotationssymmetrischen Anordnung, bei der der Leuchtstoff in Nähe des Brennpunktes eines parabolähnlichen Hohlspiegels angebracht war. Diese Anordnung gewährleistete bei großem Raumwinkel eine genügend kleine Divergenz der Strahlen durch die Interferenzfilter (Schott-Depal 434 nm, 452 nm, 481 nm). Abb. 3 vermittelt einen Eindruck von der erreichten Trennung der Anthracenbanden.

Der Multiplierausgang war über einen Arbeitswiderstand von  $50\Omega$  an das selektive Röhrenvoltmeter



Abb. 3. Anthracenemissionsspektrum bei UV-Anregung. Intensität I in relativen Einheiten. Kurve I ohne Filter, II mit DEPAL 434 nm, III mit DEPAL 452 nm, IV mit DEPAL 481 nm.

(Rohde u. Schwarz USVH), das die Signalintensität in einem kleinen Frequenzbereich, der kontinuierlich über die Frequenzskala von 20 kHz – 30 MHz verschoben werden konnte, verstärkte und die Ausgangsleistung über ein Thermokreuz und Galvanometer zur Anzeige brachte, angekoppelt. Zur Ausdehnung der Messung über 30 MHz hinaus wurde in Ermangelung eines besseren Gerätes ein Überwachungsempfänger (Rhode u. Schwarz ESM 180) verwandt, der den Nachteil eines sehr veränderlichen Verstärkungsfaktors hatte und die Meßgenauigkeit in diesem Bereich stark beeinträchtigte.

### Die Meßgenauigkeit

Die beschriebene Anordnung zeigt am Ausgangsinstrument die mittlere Leistung der FOURIER-Komponente  $A^2(\omega)$  der statistischen Eingangsstromimpulse in einem engen Frequenzintervall multipliziert mit dem Verstärkungsfaktor  $V(\omega)$  des Röhrenvoltmeters oder des Überwachungsempfängers bei der jeweiligen Frequenz  $\omega$  an. Die Messung des Quadrats der FOURIER-Transformierten im ganzen Frequenzbereich von 20 kHz bis 180 MHz setzt die Kenntnis des relativen Verstärkungsfaktors der gesamten Meßanordnung in Abhängigkeit von der Frequenz voraus.

Um alle Faktoren der gesamten fertigen Schaltung zu erfassen, wurde die Frequenzzeichnung mit Hilfe der Stromimpulse bei schwacher Belichtung von der Photokathode ausgehender Elektronen aufgenommen. Dabei geht man von der Annahme aus, daß der im Dynodensystem verstärkte Stromimpuls einzelner Elektronen eine GAUSS Sche Stromverteilung

$I = I_0 e^{-(k t)^2}$  besitzt.  $1/k$  ist dabei die Anstiegszeit des Multipliers, die etwa 1,5 nsec beträgt. Die FOURIER-Transformierte dieser Impulse wird also als bekannt angesehen. (Im Frequenzbereich 0 bis 60 MHz weicht sie nur um 4% von der Horizontalen ab.) Aus dem Vergleich des am Thermokreuz gemessenen Frequenzgangs der Leistung und dem bekannten Quadrat der FOURIER-Transformierten ist die Eichkurve bestimmbar. Der Eichfaktor  $F$ , mit dem das gemessene Ausgangssignal multipliziert werden muß, um die wahre Intensität zu erhalten, ist in Abb. 4 wiedergegeben. Das Bild zeigt deutlich die verschiedene Qualität der beiden Geräte und die dadurch bedingte geringere Genauigkeit oberhalb 30 MHz. Die Höhe der Ausgangsamplitude konnte über drei Zehnerpotenzen hinweg gemessen werden.

Vom jeweiligen Meßwert ist noch ein additiv eingehendes, frequenzunabhängiges Rauschen abzuziehen, das von den statistischen Schwankungen des Multipliers und von einer dem Signal anhaftenden Rauschkomponente herröhrt. Die Rauschkomponente hängt von der Quantenausbeute der zu messenden Präparate ab und vermindert die Meßgenauigkeit. Sie wird im Bereich der höchsten Frequenzen, in dem der Beitrag des FOURIER-Spektrums der abklingenden Impulse fast verschwindet, ermittelt. Die Rauschhöhe beträgt je nach Präparat (0,5–40)% des größten Amplitudenquadrates bei tiefsten Frequenzen. Besonders ungünstig wirkt sich der Rauschanteil auf die Ermittlung der Anstiegszeiten aus dem Verlauf des FOURIER-Spektrums bei den höchsten Frequenzen aus.

### Die Auswertung

Für eine Substanz mit rein exponentiellem Abfall der Lumineszenz nach Durchgang eines  $\alpha$ -Teilchens, deren Intensität sich also darstellen läßt durch die Funktion

$$\begin{aligned} I(t) &= 0 && \text{für } t < 0, \\ I(t) &= I_0 e^{-\alpha t} && \text{für } t > 0, \end{aligned}$$

ergibt sich für das Quadrat der FOURIER-Transformierten  $G^2(\omega^2)$  in Abhängigkeit von  $\omega^2$

$$\begin{aligned} G^2(\omega^2) &= I_0^2 / [2 \pi (\omega^2 + \alpha^2)] \\ \text{bzw. } 1/G^2(\omega^2) &= (\omega^2 + \alpha^2) (2 \pi / I_0^2), \end{aligned}$$

d. h. eine gerade Linie, aus deren Neigung und Achsenabschnitt die Abklingzeit  $\tau = 1/\alpha$  zu erhalten ist. Ist außerdem eine Anklingzeit vorhanden, so ist

die Intensität durch

$$\begin{aligned} I(t) &= 0 && \text{für } t < 0, \\ I(t) &= I_0 (e^{-\alpha t} - e^{-\beta t}) && \text{für } t > 0 \end{aligned}$$

zu beschreiben.

Für  $G^2(\omega^2)$  erhält man dann den Ausdruck

$$\frac{1}{G^2(\omega^2)} = \frac{2 \pi}{I_0^2} \frac{(\omega^2 + \beta^2)(\omega^2 + \alpha^2)}{(\beta - \alpha)^2}.$$

Hier sind  $\alpha$  und  $\beta$  die charakteristischen Abkling- bzw. Anklingkonstanten. Diese Funktion läßt sich in dem meistens erfüllten Fall  $\alpha^2 \ll \beta^2$  im Frequenzbereich  $\omega^2 \leq \alpha^2$  mit geringen Vernachlässigungen schreiben:

$$1/G^2(\omega^2) = C(\omega^2 + \alpha^2).$$

Bei tiefen Frequenzen ergibt sich also wieder eine gerade Linie, die den Wert  $\alpha$  liefert. Trägt man alsdann

$$1/[G^2(\omega^2) \omega^2 (1 + \alpha^2/\omega^2)] = C'(\omega^2 + \beta^2)$$

auf, so ergibt sich eine Gerade im Gebiet hoher Frequenzen, die  $\beta$  liefert.

Sind im Szintillationsblitz zwei oder mehrere deutlich verschiedene Abklingkomponenten vorhanden, so ist auch dann eine vollständige Analyse mit allerdings erheblichem Rechenaufwand möglich. Eine solche volle Analyse wurde nur am Beispiel des Anthracens ausgeführt. In allen anderen untersuchten Fällen begnügen wir uns mit der Angabe der kürzesten Abklingzeit (und eventuell der Anklingzeit).

### Die Meßergebnisse

In dieser Weise wurden von uns eine Reihe reiner kristalliner Pulver und einige Pulver, denen fluoreszierende Fremdmoleküle zugesetzt waren, bei Zimmertemperatur untersucht. Die Fremdmoleküle waren der Schmelze des Grundmaterials in bekannter Konzentration zugesetzt und beim Erstarren von demselben mehr oder weniger gut inkorporiert. Die reinen Präparate und auch die als Wirtsgitter benutzten Substanzen waren zuvor durch sorgfältige, fluoreszenzspektroskopisch überprüfte Reinigungsoperationen (teilweise Chromatographie, teils Zonenschmelzen oder beides nacheinander) von allen längerwellig fluoreszierenden Beimengungen gereinigt worden.

Als typisches Beispiel für die erhaltenen Meßkurven an reinen Präparaten geben wir die Abb. 5 a, b, c, d wieder. Die Meßpunkte für  $1/G^2(\omega^2)$  lassen

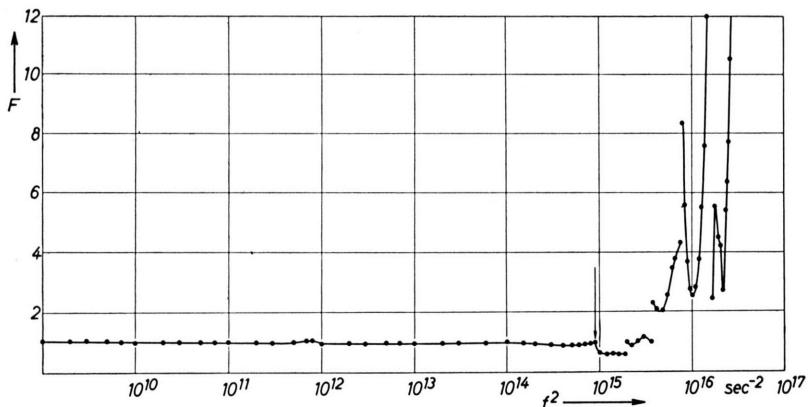


Abb. 4. Eichfaktor  $F$  (in relativen Einheiten) der gesamten Meßapparatur.  
 $(10^7 - 9 \cdot 10^{14}) \text{ sec}^{-2}$  Frequenzgebiet des USVH,  $(9 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}) \text{ sec}^{-2}$   
Frequenzgebiet des ESM 180, unterteilt in 5 Bereiche.

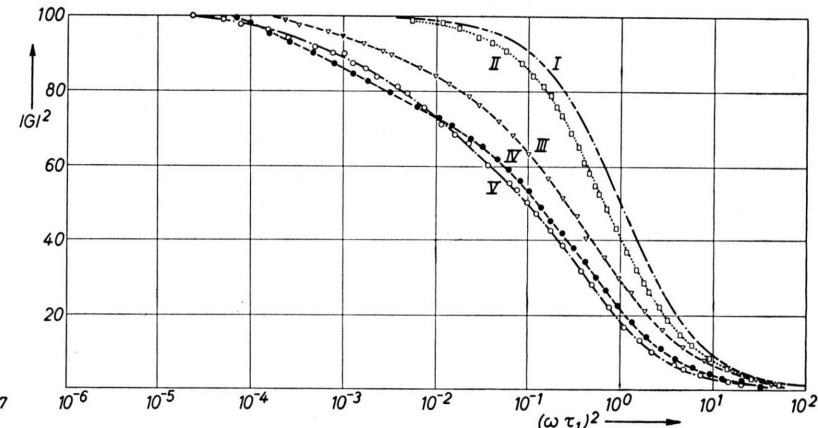


Abb. 6. Quadrat der FOURIER-Amplitude in relativen Einheiten als Funktion von  $\log(\omega \tau)^2$ .  $\tau$  ist dabei die kürzeste Abklingzeit, die sich aus dem Verlauf im oberen Frequenzbereich ergibt. Kurve I: für exponentielle Zeitfunktion errechnet, II: Fluoren, III Pyren, IV Chrysene, V Naphthalin.

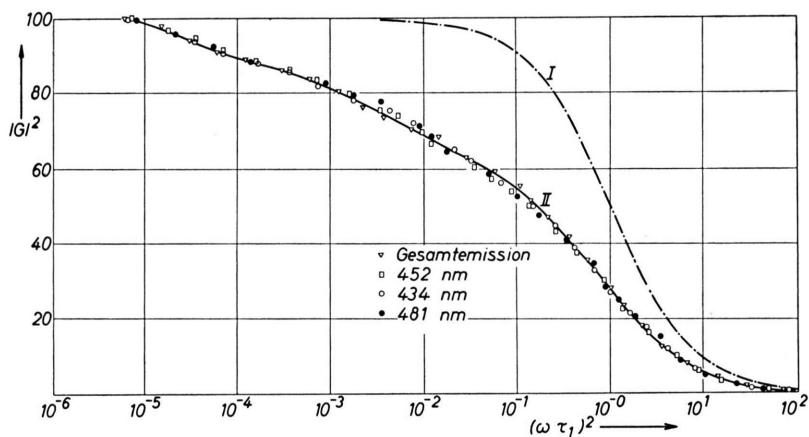


Abb. 7. Quadrat der FOURIER-Amplitude (in relativen Einheiten) von Anthracen (Kurve II) getrennt für die 3 Hauptbanden. Kurve I wie in Abb. 6.

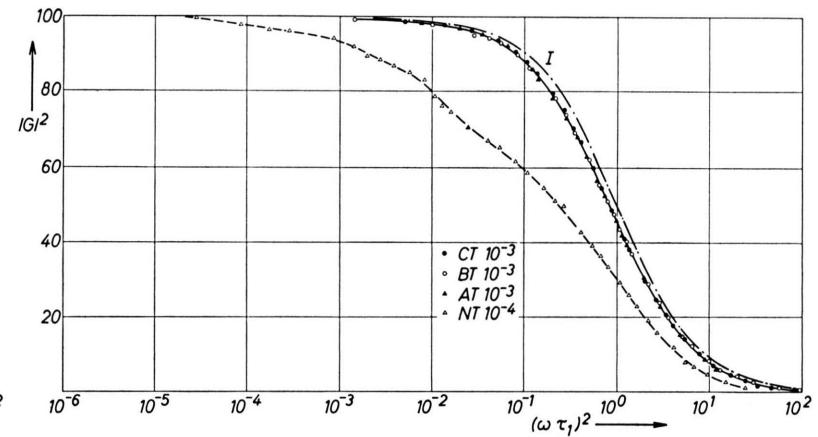


Abb. 8. Quadrat der FOURIER-Amplitude (in relativen Einheiten) der Tetracene-Emission verschiedener Wirtsgitter mit Tetracen T als Fremdmolekül. Wirtsgitter: C Chrysene, B Brasan, A Anthracen, N Naphthalin. Kurve I wie in Abb. 6.

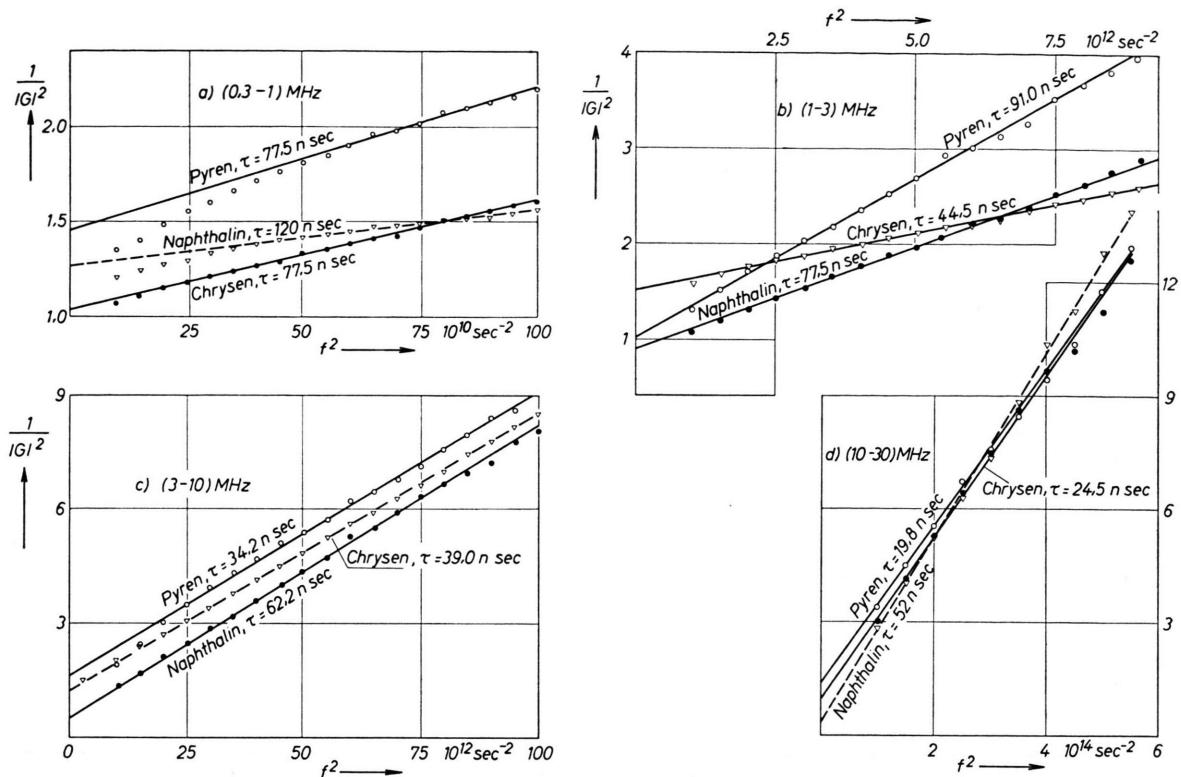


Abb. 5 a, b, c, d. Diagramme des reziproken FOURIER-Amplitudenquadrats in relativen Einheiten über vier Frequenzbereiche. Neigung und Achsenabschnitt der Gerade führen auf die in jedem Frequenzbereich angegebenen Werte von  $\tau$ .

sich in den verschiedenen Frequenzbereichen über ein großes Intervall mehr oder weniger gut durch Geraden wiedergeben, deren charakteristische Daten, Neigung und Achsenabstand aber in den verschiedenen Bereichen ganz unterschiedliche Werte haben können. Es liegt daher kein einfacher exponentielles Abklingen vor. Die beigeschriebenen Abklingzeiten entsprechen den Werten, die man aus den Daten der Geraden in dem betreffenden Frequenzbereich errechnen würde.

Die Abb. 6 zeigt das Quadrat der FOURIER-Amplitude  $G^2$  (in Prozent des Wertes bei tiefsten Frequenzen) aufgetragen über  $\log(\omega \tau)^2$ ; dabei ist für  $\tau$  jeweils die kürzeste Abklingzeit, die sich aus dem Geradenabschnitt bei hohen Frequenzen ergibt, eingesetzt. Zum Vergleich ist die entsprechende Kurve für einfache exponentielles Abklingen gestrichelt eingezeichnet. In dieser Darstellung wird die Abweichung vom einfache exponentiellen Abklingen unmittelbar sichtbar.

Für Anthracen wurde eine vollständige Analyse der gemessenen FOURIER-Amplitudenquadrate mit

einem Ansatz

$$I(t) = I_0(a_1 e^{-\alpha_1 t} + a_2 e^{-\alpha_2 t} + a_3 e^{-\alpha_3 t}),$$

der von der Annahme dreier exponentieller Abklingkomponenten ausgeht, durchgerechnet. Das Ergebnis lautet

$$\begin{aligned} a_1 &= 1; & a_2 &= 0,027; & a_3 &= 0,0011; \\ \tau_1 &= 18,8; & \tau_2 &= 160; & \tau_3 &= 2100 \text{ nsec}. \end{aligned}$$

Für die Gesamtenergie  $E$  der 3 Komponenten ergibt sich daraus das Verhältnis

$$E_1 : E_2 : E_3 = 1 : 0,23 : 0,12.$$

Zum Vergleich seien Messungen von HARRISON<sup>2</sup> mitgeteilt, die bei RÖNTGEN-Strahlanregung ermittelt wurden. HARRISON gibt neben der stärksten kurzen Komponente drei längere Komponenten mit  $\tau = 110 \mu\text{sec}$ ,  $\tau = 3 \mu\text{sec}$  und  $\tau = 0,120 \mu\text{sec}$  und mit einem relativen Energieanteil von 4,5%, 3,5% bzw. 15% der Gesamtmission.

Am Anthracen wurden ferner auf dem oben beschriebenen Wege mit Hilfe von Interferenzfiltern

<sup>2</sup> F. B. HARRISON, Nucl. 12(3), 24 [1954].

die Lumineszenz der drei Hauptemissionsbanden getrennt untersucht. Die Meßpunkte fallen, wie aus Abb. 7 ersichtlich, entlang der ganzen Frequenzskala innerhalb der Meßgenauigkeit zusammen. Daraus darf man schließen, daß die Lumineszenz aller drei Banden in der gleichen Weise abklingt und umgekehrt, daß die verschiedenen Abklingkomponenten die gleiche spektrale Emissionsverteilung besitzen müssen.

Während fast alle untersuchten reinen Substanzen beträchtliche Abweichungen vom einfach exponentiellen Abklingen ergeben, erhält man für die Fluoreszenz der Fremdmoleküle in vielen Fällen ein einfaches exponentielles Abklingen. Die Abb. 8 zeigt dafür drei Beispiele und eine Ausnahme. Die Meßpunkte für die Emission der Tetracenmoleküle fallen beim Einbau des Tetracen in Chrysene, Brasane und Anthracen fast exakt mit der Kurve für exponentielles Abklingen zusammen. Eine drastische Abweichung ergibt sich beim Tetracen in Naphthalin. Nach Angaben in der Literatur und nach eigenen Untersuchungen sind Chrysene-Tetracen, Brasane-Tetracen und Anthracen-Tetracen bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen noch Mischkristallsysteme, Naphthalin-Tetracen dagegen eine eutektische Mischung. Bezeichnend ist, daß auch die Naphthalinemission, wenn das Naphthalin ins Durogitter eingebaut ist, einen exakt exponentiellen Abklingverlauf ergibt. Von diesem System ist ebenfalls bekannt, daß es sich um ein Mischkristallsystem handelt<sup>3</sup>.

Bei einigen binären Fluoreszenzsystemen wurden die Abklingzeiten beider Komponenten (durch Filterung getrennt) gemessen, in einigen Fällen auch die Anklingzeiten ermittelt.

Eine Überraschung waren für uns die auffallend langen Abkling- und Anklingwerte für das System Fluoren-Pyren. Aus früheren Untersuchungen am gleichen System bei UV-Anregung<sup>4</sup> ist bekannt, daß das Pyren zwei spektral verschiedene Fluoreszenzkomponenten besitzt, die bei UV-Anregung auch verschiedene Abklingzeiten haben ( $\tau \approx 8$  nsec,  $\tau \approx 89$  nsec). Jedoch ist die zweite langlebige Komponente nur bei Konzentrationen oberhalb  $10^{-2}$  Pyren in Fluoren zu erwarten. Die jetzigen Messungen bei  $\alpha$ -Strahlanregung stimmen damit gar nicht überein.

Die folgenden Tabellen (1 u. 2) bringen eine Zusammenstellung der erhaltenen Abklingzeiten und – soweit sie erfaßt sind – auch der Anklingzeiten.

Wir beschränken uns dabei in den Fällen, in denen offensichtlich kein einfaches exponentielles Abklingen vorliegt, auf die Angabe der kürzesten Abklingzeit, da die weitere Analyse der Messungen noch aussteht. In der letzten Spalte ist unter  $R$  das mittlere Rauschamplitudenquadrat in Prozenten der maximalen FOURIER-Amplitudenquadrate bei den tiefsten Frequenzen angegeben. Es gibt einen gewissen Anhaltspunkt für die Genauigkeit der Messungen.

Substanz	Abklingzeit nsec	Anklingzeit nsec	Bemerkungen	$R$ %
Anthracen	18,8	—	nicht exponentiell	0,5
Brasan	9,6	1,6	nicht exponentiell	1,5
Chrysene	24,5	1,3	nicht exponentiell	2,6
Naphthalin	52,0	—	nicht exponentiell	3,4
Pyren	19,8	1,3	nicht exponentiell	1,5
Fluoren	37,8	4,6	nicht exponentiell	2,4
Fluoranthen	23,8	—	nicht exponentiell	2,4

Tab. 1. Reine Substanzen.

## Diskussion

Die hier untersuchten reinen polykristallinen Pulver zeigen alle ein nicht einfaches exponentielles Abklingen der Szintillationen. Diese Feststellung steht im Einklang mit den ersten Beobachtungen dieser Art von MEYER und MAIER<sup>5</sup> am Anthracen und Stilben. Nach den obigen Messungen scheint aber in den binären Systemen die Fluoreszenz der eingebauten Fremdmoleküle rein exponentiell abzuklingen, obwohl das betreffende Wirtsgitter mehrere spektral identische, aber in der Abklingzeit verschiedene Fluoreszenzkomponenten besitzt. Eine Nachprüfung dieser Beobachtung an weiteren Systemen scheint uns wegen ihrer Bedeutung für den Anregungsmechanismus wichtig zu sein.

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen verschiedener Autoren bei UV-Anregung darf es als gesichert betrachtet werden, daß bei Anregung des Grundgitters die Anregungsenergie weitgehend an die eingebauten Fremdmoleküle übertragen wird. Wir haben früher eigene Messungen dieser Art<sup>6</sup> mit

<sup>3</sup> D. S. McClure, J. Chem. Phys. **22**, 1608 [1954].

<sup>4</sup> A. SCHMILLEN, Z. Naturforsch. **16a**, 5 [1961].

<sup>5</sup> K. P. MEYER u. A. MAIER, Helv. Phys. Acta **26**, 411 [1953].

<sup>6</sup> A. SCHMILLEN, Z. Phys. **150**, 123 [1958].

Substanz A in B	Molverh. A : B	Abkling- zeiten nsec	Ankling- zeiten nsec	Bemerkungen	R %
A Tetracen	0	9,6	1,6	kein einfache exponentielles Abklingen	1,4
B Brasan	$10^{-6}$	9,7	2,0		6
Brasanfluoreszenz	$3 \cdot 10^{-5}$	9,0	1,5		8
	$10^{-4}$	8,7	—		15
	$10^{-3}$	7,8	—		38
A Tetracen	$3 \cdot 10^{-5}$	18,0	—	fast exakt exponentielles Abklingen	23
B Brasan	$10^{-4}$	16,1	—		6
Tetracenfluoreszenz	$10^{-3}$	19,1	1,2		5
	$3 \cdot 10^{-3}$	14,7	—		7
	$10^{-2}$	14,5	—		13
	$3 \cdot 10^{-2}$	12,0	—		28
A Pyren	0	37,8	—	weicht nicht sehr stark vom exponentiellen Verlauf ab	2
B Fluoren	$10^{-6}$	37,2	—		5
Fluorenfluoreszenz	$10^{-5}$	37,0	—		6
	$10^{-4}$	36,0	—		11
A Pyren	$10^{-5}$	119	12	Abklingen fast einfach exponentiell	4
B Fluoren	$10^{-4}$	119	24		3
Pyrenfluoreszenz	$10^{-3}$	113	22		2
	$10^{-2}$	116	9		3
	$10^{-1}$	112	9	-kurzwelliger und -langwelliger Teil	8
	$10^{-1}$	141	40		8
A Tetracen	$10^{-4}$	26,4	7,4	nicht exponentiell	3
B Naphthalin				Eutektikum	
Tetracenemission					
A Tetracen	$10^{-3}$	18,7	—	exponentiell Mischkristall	3
B Anthracen					
Tetracenemission					
A Tetracen	$10^{-3}$	18,3	2,0	exponentiell Mischkristall	3
B Chrysene					
Tetracenemission					
A Chrysene	$10^{-3}$	51,3	—	nicht exponentiell	3
B Diphenyl					
Chryseneemission				Eutektikum	

Tab. 2. Binäre Systeme.

der Vorstellung interpretiert, die dem in Abb. 9 dargestellten Übergangsschema entspricht: Anregung mit genügend kurzwelligem UV-Licht führt zu einem Übergang (a) des Kristalls in den Excitonenzustand  $n_e$ , von dem aus die Energie als Excitonenemission (b) ausgestrahlt, oder über c-d vom Fremdmolekül emittiert wird.

Wollte man die langlebigeren Grundgitteremissionen bei  $\alpha$ -Teilchenanregung auf verzögerte Energieübergänge oberhalb des Excitonenniveaus zurückführen, so müßten solche langlebigen Anteile auch in der Fremdmolekülfluoreszenz auftreten. Das ist aber nicht der Fall. Die vorliegenden Messungen sprechen vielmehr für eine weitgehende energetische Entkopplung der langlebigen Grundsatzemission von der Fremdmolekulanregung. Wie beides — Energieübertragung vom Wirtsgitter auf die Fremdmole-

küle einerseits und teilweise oder vollständige Entkopplung von Wirtsfluoreszenz und Fremdmolekülfluoreszenz für die langlebigen Komponenten andererseits — miteinander zu vereinbaren ist, bleibt ein weiterhin zu untersuchendes Problem. Wenn wir ein mögliches Übergangsschema hier vorschlagen, so nur als Grundlage für weiterhin anzustellende Experimente und nicht als endgültige Erklärung.

Es ist mehrfach in der Literatur diskutiert worden, ob die Wirtsfluoreszenz eine Excitonenfluoreszenz oder die Fluoreszenz fehlgeordneter oder an Defektstellen sitzender Gittermoleküle ist. Die Emissionsspektren geben — zumindest bei Zimmertemperatur — darüber keine Entscheidung. In einer Arbeit von AGRANOVICH<sup>7</sup> wird eine Vorstellung un-

<sup>7</sup> V. M. AGRANOVICH, Usp. Fiz. Nauk **71**, 141 [1960]; Sovj. Phys. USPEKHI **3**, 427 [1960].

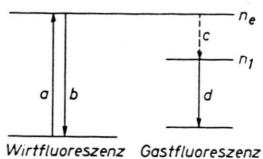


Abb. 9. Übergangsschema bei der Fluoreszenz nach früheren Vorstellungen.

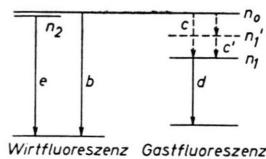


Abb. 10. Übergangsschema bei der Fluoreszenz als Arbeitgrundlage für weitere Experimente.

terbreitet, nach der beides nebeneinander auftreten kann, indem die an sich wegen des falschen Impulses des Excitons unmögliche Excitonenemission durch fehlgeordnete Gittermoleküle, die selbst als Fänger der Excitonenergie fungieren und emittieren, möglich gemacht wird. Macht man sich diese Vorstellung zu eigen, so könnte man das Übergangsschema Abb. 9 wie folgt ergänzen (Abb. 10): Neben der Fluoreszenz aus dem Excitonenband gibt es eine damit spektral praktisch zusammenfallende Fluoreszenz fehlgeordneter Gittermoleküle (Übergang e), die ihre Energie vom Excitonenzustand erhält, während eine Rückübertragung der einmal eingefangenen Energie auszuschließen ist. Unter dieser Defektstellenfluoreszenz sind auch die langlebigen Komponenten zu suchen. Dieses Modell vereinigt in sich Energieübertragung (auch bei Anregung mit UV) und mehr oder weniger starke Entkopplung von Wirts- und Gastfluoreszenz, je nach der Beteiligung der Excitonenemision b bei der Emission.

Es gibt eine Reihe von Experimenten, die man anstellen kann, um die physikalische Realität einer solchen Vorstellung zu prüfen oder zu widerlegen. Eine Erörterung derselben muß hier der Kürze halber unterbleiben.

In den beiden untersuchten Konzentrationsreihen der binären Systeme Tetracen in Brasan und Pyren in Fluoren wird in Übereinstimmung mit Messungen bei UV-Anregung nur eine geringe Abnahme der kürzesten Abklingzeit mit wachsender Fremdmolekülkonzentration festgestellt. Nach obigem Mo-

dell wäre daraus auf eine nur schwache Beteiligung der Excitonenemission (b) in Brasan und Fluoren zu schließen.

Die auffallend langen An- und Abklingzeiten der Pyrenfluoreszenz in Fluoren lassen sich nur verstehen mit der Annahme eines weiteren Zwischenstufen aus  $n_1'$ . Denn nach den Messungen mit UV-Anregung<sup>4</sup> ist dem Übergang d von  $n_1$  aus eine Abklingzeit von nur 8 nsec zuzuschreiben. Wegen der guten Energieübertragung muß für den Übergang (c) vom Excitonenband  $n_e$  zum Fremdmolekül ebenfalls eine sehr kurze Zeitkonstante angenommen werden. Die beobachtete lange Abklingzeit kann nur erklärt werden mit einer zusätzlichen langsamen Übergangsstufe (c') im Energieübergang c. Die beobachtete Pyrenabklingzeit wird dann durch den Übergang c' bestimmt, während die Zeitkonstante von 8 nsec für die letzte Emissionsstufe als Anklingzeit gemessen würde, was mit den tatsächlichen Beobachtungen (9–20) nsec leidlich übereinstimmt. Bei der höchsten Konzentration ( $10^{-1}$ ) macht sich die Anwesenheit der zweiten langwelligeren Pyrenfluoreszenzkomponente in einer deutlichen Verlängerung beider charakteristischen Zeiten bemerkbar.

Wieweit die vorgeschlagenen Vorstellungen über den Emissionsmechanismus der Realität entsprechen, können nur weitere Experimente entscheiden. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Suche nach längeren Abklingkomponenten bei UV-Anregung. Ferner ist eine genauere Messung der Anklingzeiten sehr wichtig.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Gießen im Rahmen eines Forschungsauftrages der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt. Herrn Prof. Dr. HANLE danken wir für seine fördernde Anteilnahme und für die Bereitstellung von Institutsmitteln, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Wir danken ferner Herrn Dipl.-Phys. F. HAHNE für seine Mithilfe bei der Reinigung und Präparation der von der Deutschen Gesellschaft für Teerverwertung überlassenen Ausgangsstoffen.