

Über das Abklingen der Lumineszenz von $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{Tl}$ bei Erregung mit ultraviolettem Licht

VON HARTWIG BLUME, PETER BRAUER und KARL WESTERMANN

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforsch. 17 a, 662—666 [1962]; eingegangen am 21. Mai 1962)

Mißt man das Lumineszenzabklingen thalliumaktivierter Alkalihalogenide nach Erregung mit ultraviolettem Licht statt mit energiereichen Teilchen, so erhält man Aussagen über das Tl-Zentrum selbst. Deshalb wurde am $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{Tl}$ die Abklingzeit in Abhängigkeit von der Intensität des erregenden Lichts, der Tl-Konzentration, der Temperatur und bei Änderung der Struktur des Tl-Zentrums gemessen. Bei der Interpretation der Resultate bestehen keine Schwierigkeiten wie bei den mit Teilchen erregten Alkalihalogeniden. Die Temperaturabhängigkeit wird mit Hilfe der Modelle von BONANOMI und ROSSEL bzw. VITOL und PLYAVIN⁵ gedeutet. — Die Abklingzeiten wurden mit einem neuen Ultraschallfluorometer gemessen.

Die mit Tl aktivierten Alkalihalogenide gehören zu den bestuntersuchten Leuchtstoffen. Es scheint nicht bezweifelt zu werden, daß die vom Tl abhängigen Absorptionsbanden sowie die Lumineszenzbanden Übergängen zwischen Anregungs-Zuständen des Tl-Zentrums entsprechen¹. Daraus würde eine monomolekulare Reaktionskinetik mit allen Konsequenzen folgen, wie Unabhängigkeit der Abklingdauer von der Erregungsdichte und von der Aktivorkonzentration, Proportionalität von Erregungsintensität und Lumineszenzhelligkeit usw. Damit schien nun nicht übereinzustimmen, daß die Abklingzeiten der kurzdauernden Lumineszenz von der Erregungsdichte² und der Tl-Konzentration³ abhängen, wenn sie bei Erregung mit energiereicher Strahlung gemessen werden, was bis vor einigen Jahren ausschließlich geschah. — Nun ist aber der so erregte Szintillationsvorgang eine Folge verschiedener Teilprozesse, von denen der letzte die Anregung der Tl-Zentren selbst durch Energieüberträger (Elektronen und Löcher oder Exzitonen) und schließlich die Lumineszenz der Tl-Zentren darstellt.

Um die Veränderlichkeit der Abklingzeit bei Erregung mit Teilchen zu verstehen, muß man die einzelnen Teilprozesse getrennt voneinander untersuchen⁴. Für den letzten Teilprozeß gelingt das durch Erregung in der ultravioletten Eigenabsorption der Zentren. Wir konnten in zunächst einem Fall ($\text{NaJ} \cdot \text{Tl}$) zeigen, daß die Abklingzeit der Lumineszenz bei Anregung des Tl-Zentrums durch ultravio-

lettes Licht *nicht* von der Erregungsdichte abhängt. Zum Beispiel bleibt bei $\text{NaJ} \cdot \text{Tl}$ die Abklingzeit über einen Bereich der Erregungsintensität von 1 : 1000 konstant⁴. Die Unabhängigkeit der Abklingzeit von der Erregungsdichte innerhalb eines Bereichs von 1 : 30 bis 1 : 50 hatte schon früher PLYAVIN⁵ bei einigen mit Hg-ähnlichen Ionen aktivierten Alkalihalogeniden gefunden. Dies Verhalten des *direkt* in seiner Eigenabsorption angeregten Zentrums ist also in Übereinstimmung mit der üblichen Modellvorstellung¹, und wir glauben deshalb, daß das anomale Abklingen bei Erregung mit energiereicher Strahlung mit Übertragungsprozessen im Wirtskristall zusammenhängt⁴. — Wir haben nun die Abhängigkeit der Abklingzeit von der Intensität des erregenden Lichtes hier auch am $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{Tl}$ untersucht. Diese Substanz interessierte uns besonders wegen der bei diesem Leuchtstoff zu beobachtenden Enantiotropie (siehe das Folgende).

Tl-Zentren in verschiedenen Alkalihalogeniden des gleichen Kristalltyps unterscheiden sich, weil die Wirtsgitterionen chemisch verschieden sind; die Struktur der Zentren ist aber die gleiche. Ihre seit langem bekannten Spektren^{6,7} zeigen charakteristische Verschiedenheiten. $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{Tl}$ nun ermöglicht die Untersuchung eines Tl-Zentrums bei alleiniger Änderung der Struktur ohne Änderung der chemischen Natur der Bausteine des Zentrums⁸. Mischkristalle von NH_4Br und TlBr besitzen nämlich unterhalb eines Umwandlungspunktes, der, vom Tl-

¹ F. SEITZ, J. Chem. Phys. 6, 150 [1938]. — P. D. JOHNSON u. F. E. WILLIAMS, Phys. Rev. 117, 964 [1960].

² Zum Beispiel: R. S. STOREY, W. JACK u. A. WARD, Proc. Phys. Soc., Lond. 71, 1 [1958]; weitere Literatur bei der unter Anm. ⁴ zitierten Arbeit.

³ D. A. JONES u. A. WARD, Proc. Phys. Soc., Lond. 75, 931 [1960].

⁴ P. BRAUER, H. BLUME u. H. J. HUBER, Z. Naturforsch. 16 a, 213 [1961].

⁵ I. K. PLYAVIN, Optika i Spektr. 4, 266 [1958].

⁶ R. HILSCH, Phys. Z. 38, 1031 [1937].

⁷ W. v. MEYEREN, Z. Phys. 61, 321 [1930].

⁸ P. BRAUER, Z. Naturforsch. 15 a, 418 [1960].



Gehalt abhängig, zwischen 120 und 165 °C liegt, CsCl-Struktur, oberhalb dagegen NaCl-Struktur⁹. Da bei der Modifikationsänderung eine Hysterese auftritt, konnten die Spektren bei der gleichen Temperatur sowohl am CsCl-Typ wie auch am NaCl-Typ des gleichen Präparats gemessen werden. Wir fanden, daß die Wirkung einer solchen Strukturänderung des Tl-Zentrums auf die Spektren viel geringer ist als beispielsweise die bei einer Änderung der Anionenart (bei gleichem Kristalltyp). So sind die Absorptions- und Erregungsbanden der blauen Emission in den beiden Modifikationen fast gar nicht verschieden in ihrer Gestalt und nur wenig gegeneinander verschoben in ihrer Lage (z. B. 600 cm^{-1} für $\text{Tl}/\text{NH}_4 \leq 10^{-3}$). Wie es in dieser Hinsicht mit der Lumineszenzabklingzeit steht, ist eine weitere Frage, die wir in der vorliegenden Arbeit untersuchen.

Darüber hinaus untersuchten wir die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzabklingzeit. Die Ergebnisse werden in Zusammenhang mit den Modellvorstellungen diskutiert. — Messungen und Überlegungen dieser Art wurden erstmals kürzlich von VITOL und PLYAVIN¹⁰ angestellt.

Experimentelles

Die Lumineszenzabklingzeit der blauen Bande des $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{Tl}$ liegt bei $2 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$. Will man eine solche Abklingzeit mit einem Phasenfluorometer messen, so muß die Modulationsperiode des Lichts mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Phasenmessung von der gleichen Größenordnung wie die Abklingzeit sein. Ein zuerst gebautes Ultraschallfluorometer der herkömmlichen Art nach MAERCKS, HANLE und Mitarbeitern¹¹ war für diesen Bereich ungeeignet, da diese Fluorometer nur für Abklingzeiten zwischen etwa 10^{-8} und 10^{-10} sec verwendbar sind. Es gelang uns aber, auf einfache Weise durch eine Art Funktionsteilung das Prinzip des vorhandenen Lichtmodulators abzuändern und ein Ultraschallfluorometer für den benötigten Bereich zwischen 10^{-5} und einigen 10^{-8} sec zu entwickeln¹². Während der Lichtmodulator nach MAERCKS, HANLE und Mitarbeitern mit einer stehenden Ultraschallwelle arbeitet, verwenden wir eine laufende Ultraschallwelle (8 MHz), die mit einer niedrigeren Frequenz annähernd rechteckig moduliert ist. Diese Modulationsfrequenz wird zur Abklingzeit einigermaßen „passend“, d. h. entsprechend der Forderung $\omega \tau \approx 1$, gewählt; sie betrug 500 kHz bzw. 125 kHz. (Dabei wird ein hoher Modulationsgrad von nahezu 100% durch zusätzliche elektrische Dämpfung des Ultraschallquarzes erreicht.) Mit der Ultraschallfrequenz von 8 MHz (Gitterkonstante des Ultraschallgitters = 0,144 mm) entsteht auch bei kurzbreitweitem Optik und relativ großen Spaltbreiten ein gut trennbares Beugungsbild, dessen Intensität aber zunächst noch unmoduliert ist, da die Breite der vom Licht durchstrahlten Flüssigkeit (20 mm) groß ist gegen die Länge einer einzelnen Wellengruppe (1,152 mm) in der Flüssigkeit. Stellt man nun in den parallelen Strahlengang vor die Ultraschallzelle ein Strichgitter, dessen lichtdurchlässige und lichtundurchlässige Streifen die Breite einer solchen Wellengruppe haben, also eine Art „Lattenzaun“, so sind die Ordnungen des Beugungsbildes mit der Folgefrequenz 500 kHz dieser Wellengruppen intensitätsmoduliert. Aus dem Beugungsbild wird die nullte Ordnung ausgeblendet und mit ihr der Leuchtstoff angeregt. Der Modulationsgrad des Lichts beträgt 80 bis 90%. Abb. 1 zeigt in einer schematischen Darstellung das ganze Fluorometer.

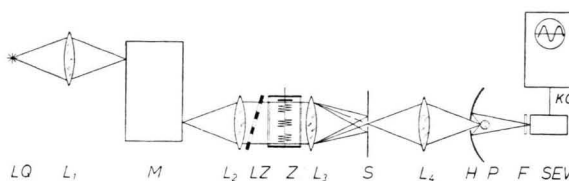


Abb. 1. Schematische Darstellung des Ultraschallfluorometers. LQ = Lichtquelle (Xenon-Hochdrucklampe XBO 501), M = Monochromator (C. Leiss, Berlin-Steglitz), L_1 , L_2 , L_3 , L_4 = Quarzlinsen (Heraeil I, Heraeus, Hanau), LZ = Lattenzaun, Z = Ultraschallzelle mit Heptanfüllung, S = Spalt, H = Hohlspiegel, F = Lichtfilter (WG 1, bzw. Interferenzfilter, Schott u. Gen., Mainz), P = Präparat, SEV = Sekundärelektronenvervielfacher, KO = Kathodenstrahloszillograph.

Der Phasenunterschied der Modulation zwischen anregendem Licht und Lumineszenz wurde auf einem vom Modulationssender extern getriggerten Kathodenstrahloszillographen (Tektronix 543) gemessen. Da wir keinen geeigneten UV-empfindlichen Sekundärelektronenvervielfacher besaßen, um die Modulationsphase des anregenden Lichts direkt aufnehmen zu können, wurde eine Relativmessung durchgeführt. Durch einen drehbaren Präparathalter wurde zunächst ein Quarzröhrchen mit einer 10^{-4} -mol. Fluoreszeinlösung in den Strahlengang an die Stelle P (Abb. 1) geschwenkt. Die Lumineszenz des Fluoreszeins klingt so rasch ab ($\tau = (4,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ ¹³), daß sie mit dem anregenden Licht beinahe in Phase ist (bei 500 kHz eilt sie um nur $0,82^\circ$ nach). Sodann wird das Fluoreszein durch das Meßpräparat ersetzt und dessen Modulationsphase mit der zuvor auf dem Oszillographen „markierten“ Phase des Fluoreszeins verglichen. Bei Berücksichtigung der Abklingzeit des Fluoreszeins erhält man den absoluten Wert der Abklingzeit des Meßpräparats.

⁹ P. BRAUER, Z. Naturforschg. **13a**, 405 [1958].

¹⁰ I. K. VITOL u. I. K. PLYAVIN, Optics and Spectr. **9**, 189 [1960].

¹¹ O. MAERCKS, Z. Phys. **109**, 685 [1938]. — W. HANLE, O. KOTTSCHAK u. A. SCHARMANN, Z. Naturforschg. **6a**, 202 [1951].

¹² H. BLUME, Z. Naturforschg. **15a**, 743 [1960].

¹³ A. BAILEY u. G. K. ROLLEFSON, J. Chem. Phys. **21**, 1315 [1953].

Zur Justierung des Fluorometers ist noch zu bemerken, daß das vom Spalt S (Abb. 1) ausgeblendete Licht eine durch das Modulationsprinzip bewirkte ortsabhängige Phasenstruktur besitzt und daß daher die beiden miteinander zu vergleichenden Präparate stets an die gleiche Stelle im Strahlengang gebracht werden müssen. Zur Prüfung auf gleiche „optische Geometrie“ wurden alle Messungen durch eine Vergleichsmessung mit zwei gleichen Fluoreszeinpräparaten eingeschlossen.

Die relative Meßgenauigkeit der Abklingzeiten beträgt etwa 6 bis 12% bei einer Phasenverschiebung von etwa 45° . Der Hauptanteil (ca. 85%) dieses Fehlers wird durch die Ungenauigkeit der Phasenablesung auf dem Kathodenstrahloszillographen hervorgerufen; der Fehlerrest besteht in einer Ungenauigkeit der Modulationsfrequenz.

Die $\text{NH}_4\text{Br}\cdot\text{Tl}$ -Präparate waren erstarrte Schmelzen⁸, die in Quarzglasröhrchen höchster Reinheit (Suprasil von Heraeus, Hanau) eingeschmolzen waren.

Die Lumineszenz des $\text{NH}_4\text{Br}\cdot\text{Tl}$ wurde stets monochromatisch im Erregungsmaximum angeregt.

Zur Änderung der Anregungsintensität wurden in den parallelen Strahlengang vor die Ultraschallzelle Glasfilter (Schott u. Gen., Mainz) gesetzt, durch deren Absorption die gewünschte Schwächung der Anregung erzielt wurde. Die Intensität des anregenden Lichtes wurde relativ über die Lumineszenzhelligkeit von Fluoreszein und Natriumsalicylat gemessen.

Ein Glasfilter (WG 1, Schott u. Gen., Mainz) hält von den Präparaten gestreutes anregendes Licht vom Sekundärelektronenervielfacher fern. Zur Trennung der blauen und der grünen Lumineszenzbande befanden sich Doppelbandinterferenzfilter (Schott u. Gen., Mainz) vor dem SEV.

Zur Abklingzeitmessung in den beiden Modifikationen wurden zwei gleiche Präparate (mit $\text{Tl}/\text{NH}_4 = 10^{-3}$) benutzt. Zunächst wurde das eine Präparat in einem elektrischen Ofen in die Hochtemperaturmodifikation gebracht, darauf wurde die Temperatur so weit gesenkt, daß sich auf Grund der Überschreitungerscheinung dieses Präparat noch sicher in der Hochtemperaturmodifikation befand, während das nun hineingesetzte zweite Präparat in der Tieftemperaturmodifikation blieb. Dies wurde spektroskopisch kontrolliert.

Für die Messungen bei tiefen Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur befand sich das Quarzröhrchen mit dem $\text{NH}_4\text{Br}\cdot\text{Tl}$ in einem Quarz-DEWAR-Gefäß, in das aus einem Vorratsgefäß mit flüssiger Luft durch eine elektrische Heizung Luft verdampft wurde. Bei dem letzten Meßpunkt tiefster Temperatur wurde das DEWAR-Gefäß selbst mit flüssigem Stickstoff gefüllt.

Meßergebnisse und Diskussion

1. Die Lumineszenzabklingzeit der blauen Bande von $\text{NH}_4\text{Br}\cdot\text{Tl}$ ($\text{Tl}/\text{NH}_4 = 10^{-3}$) ist, wie Abb. 2 zeigt, bei einer Änderung der Anregungsintensität um 1 : 112 auf 1,5% im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant, es ist $\tau = 2,19 \cdot 10^{-7}$ sec. Das entspricht

ganz dem erwarteten Verhalten bei Annahme eines direkt angeregten, nicht ionisierten Tl-Zentrums.

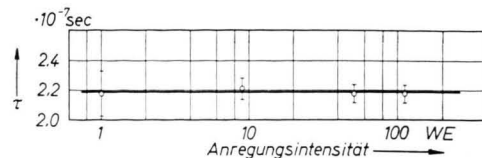


Abb. 2. Die Lumineszenzabklingzeit der blauen Bande von $\text{NH}_4\text{Br}\cdot\text{Tl}$ ($\text{Tl}/\text{NH}_4 = 10^{-3}$) in Abhängigkeit von der Intensität des anregenden ultravioletten Lichts bei Zimmertemperatur. Mittelwert $\bar{\tau} = 2,19 \cdot 10^{-7}$ sec.

2. Die Abklingzeiten der blauen und der grünen Lumineszenzbande des $\text{NH}_4\text{Br}\cdot\text{Tl}$ erweisen sich als unabhängig von der Tl-Konzentration. Wie Abb. 3 zeigt, streut die Abklingzeit der blauen Bande bei Änderung der Tl-Konzentration von $\text{Tl}/\text{NH}_4 = 10^{-5}$ bis 10^{-1} im Rahmen der Meßgenauigkeit um maximal $\pm 5,7\%$ und die der grünen bei Änderung der Tl-Konzentration von $\text{Tl}/\text{NH}_4 = 10^{-2}$ bis $2,5 \cdot 10^{-1}$ um maximal $\pm 10,4\%$. Als Mittelwert für die Abklingzeit der blauen Bande erhält man $\bar{\tau}_1 = 2,1 \cdot 10^{-7}$ sec und für die der grünen $\bar{\tau}_2 = 7,3 \cdot 10^{-7}$ sec. Auch die Abklingzeit läßt also keine gegenseitige Beeinflussung der Tl-Zentren erkennen, insbesondere gilt

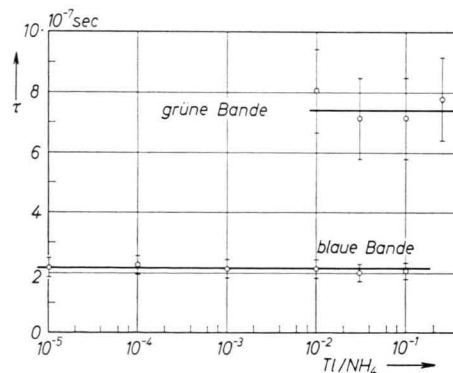


Abb. 3. Die Lumineszenzabklingzeit der blauen und der grünen Bande des $\text{NH}_4\text{Br}\cdot\text{Tl}$ in Abhängigkeit von der Tl-Konzentration bei Zimmertemperatur.

dies für die blaue Emissionsbande. Das Resultat entspricht wiederum der Vorstellung unabhängig voneinander arbeitender Zentren; bei der blauen Bande sind dies Zentren, die je ein Tl^+ enthalten⁸. Wir halten es aber für möglich, daß bei erhöhter Meßgenauigkeit bzw. Messung der Temperaturabhängigkeit im Bereich hoher Tl-Konzentrationen Abweichungen hiervon merklich werden.

3. Die Lumineszenzabklingzeit der blauen Bande des $\text{NH}_4\text{Br}\cdot\text{Tl}$ ($\text{Tl}/\text{NH}_4 = 10^{-3}$) ist bei ein und derselben Temperatur (im Überschreitungsbereich) in beiden Kristallmodifikationen im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Dies paßt gut zu der oben zitierten geringen Termänderung beim Übergang von der Tieftemperaturmodifikation zur Hochtemperaturmodifikation und der unveränderten Bandengestalt in beiden Kristallphasen.

4. Abb. 4 zeigt für ein Präparat mit $\text{Tl}/\text{NH}_4 = 10^{-3}$ die Lumineszenzabklingzeit in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen $+150$ und -196°C bei An-

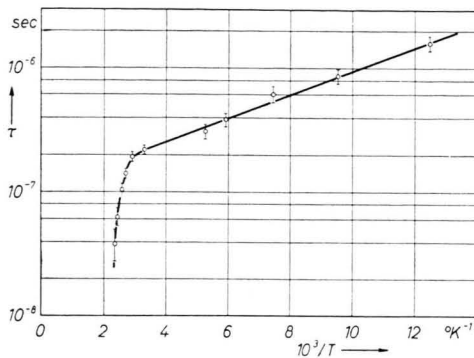


Abb. 4. Die Lumineszenzabklingzeit der blauen Bande des $\text{NH}_4\text{Br}\cdot\text{Tl}$ ($\text{Tl}/\text{NH}_4 = 10^{-3}$) in Abhängigkeit von der Temperatur.

regung mit ultravioletttem Licht. Es ist hier der Logarithmus der Abklingzeit über der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Unterhalb Zimmertemperatur folgt der Logarithmus der Abklingzeit der reziproken Temperatur linear – im Sinne einer Abnahme der Abklingzeit bei wachsender Temperatur. Oberhalb Zimmertemperatur erfolgt die Abnahme wesentlich rascher. Die beiden Äste des Temperaturverlaufs kann man mit Hilfe zweier verschiedener Energieschwellen E_1 und E_2 in folgender Weise deuten, wenn man noch drei Annahmen macht:

a) Bei tiefen Temperaturen wird die Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit allein dadurch hervorgerufen, daß der angeregte Zustand des Tl-Zentrums metastabil ist und daß seine Besetzungsdichte n nur durch Zufuhr thermischer Energie kT geändert werden kann.

b) Ist hierbei das Tl-Zentrum durch thermische Energiezufuhr aus dem metastabilen Zustand in einen angeregten Zustand gelangt, aus dem strahlende Übergänge erlaubt sind, so erfolgt von hier aus mit gegenüber allen anderen Übergangswahrschein-

lichkeiten großer Wahrscheinlichkeit der Sprung zum Grundzustand. Somit gilt:

$$\frac{dn}{dt} = -n p' \exp\{-E_1/(kT)\}$$

$$\text{mit} \quad \ln \tau = -\ln p' + E_1/(kT) \quad (1)$$

(p' = Wahrscheinlichkeit für den strahlungslosen isoenergetischen Übergang vom metastabilen Niveau zum Niveau, von dem aus strahlende Übergänge erlaubt sind, „Kreuzungspunkt“ der Potentialkurven).

c) Bei höheren Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur klingt die Lumineszenz infolge konkurrierender strahlungsloser Übergänge schneller ab, wobei die Wahrscheinlichkeit eines strahlungslosen Übergangs temperaturabhängig ist:

$$p'' \exp\{-E_2/(kT)\}.$$

Die Differentialgleichung für n heißt damit jetzt:

$$\frac{dn}{dt} = -n[p' \exp\{-E_1/(kT)\} + p'' \exp\{-E_2/(kT)\}]$$

$$\text{mit} \quad 1/\tau = p' \exp\{-E_1/(kT)\} + p'' \exp\{-E_2/(kT)\}. \quad (2)$$

Die Annahmen a) und b) scheinen deshalb vernünftig, weil man von anderen Tl-aktivierten Alkalihalogeniden weiß, daß die Lumineszenzausbeute unterhalb Zimmertemperatur nahezu konstant ist¹⁴. Ob auch beim $\text{NH}_4\text{Br}\cdot\text{Tl}$ in diesem Temperaturbereich noch keine strahlungslosen Übergänge erfolgen, soll in Kürze untersucht werden.

Die dargestellte Deutung entspricht dem Konfigurationskoordinatenmodell, wie es von BONANOMI und ROSSEL¹⁵ unter Benutzung von Arbeiten von SEITZ¹⁶, GURNEY und MOTT¹⁷, RANDALL und WILKINS¹⁸ weiterentwickelt und auf verwandte Systeme angewandt worden ist. BONANOMI und ROSSEL nehmen an, daß der metastabile Zustand über dem Zustand liegt, von dem aus strahlende Übergänge zum Grundzustand erlaubt sind. Mit Gl. (2) ist aber auch die umgekehrte Annahme verträglich. – Berechnen wir auf Grund der Meßergebnisse die einzelnen Parameter von τ , so ergibt sich für die Energieschwellen $E_1 = 0,017$ eV und $E_2 = 0,57$ eV und für die Wahrscheinlichkeiten $p' = 8,7 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ und $p'' = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$.

¹⁴ I. K. PLYAVIN', Optics and Spectr. **7**, 41 [1959]. — YA. YA. KIRS u. A. J. LAISSAAR, Trudy Inst. Fiz. i Astr., Akad. Nauk Eston. SSR **8**, 51 [1959]. — W. J. VAN SCIVER, Phys. Rev. **120**, 1193 [1960].

¹⁵ J. BONANOMI u. J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta **25**, 725 [1952].

¹⁶ F. SEITZ, Trans. Faraday Soc. **35**, 74 [1939].

¹⁷ R. W. GURNEY u. N. F. MOTT, Trans. Faraday Soc. **35**, 69 [1939].

¹⁸ I. T. RANDALL u. M. H. F. WILKINS, Proc. Roy. Soc., Lond. **184**, 366 [1945].

Während im Modell von BONANOMI und ROSSEL ein Zentrum, das durch Zufuhr thermischer Energie aus dem metastabilen Zustand befreit worden ist, spontan in den Grundzustand übergeht, wird im Modell von VIROL und PLYAVIN¹⁰ ein System mit zwei angeregten Zuständen angenommen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Es gibt hier folgende Übergangsmöglichkeiten: 1. strahlende Übergänge von den angeregten Niveaus zum Grundniveau mit den Übergangswahrscheinlichkeiten f_{21} und f_{31} , 2. thermische Übergänge zwischen den beiden im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Niveaus, wobei ε die Energiedifferenz zwischen den Minima der angeregten Niveaus sei, 3. strahlungslose Übergänge von beiden angeregten Niveaus zum Grundniveau mit der dabei thermisch zu überwindenden Energie U .

Eine reaktionskinetische Rechnung liefert

$$\tau = \frac{1 + \exp\{-\varepsilon/(kT)\}}{f_{21} + f_{31} \exp\{-\varepsilon/(kT)\} + (p_2 + p_3) \exp\{-(U + \varepsilon)/(kT)\}} \quad (3)$$

(p_2, p_3 = Schwingungsfrequenzen der angeregten Niveaus). Eine Gl. (1) entsprechende Gleichung

$$\ln \tau = -\ln f_{31} + \varepsilon/(kT)$$

erhält man aus Gl. (3), wenn man voraussetzt, daß $f_{21} \ll f_{31}$ ist und daß strahlungslose Übergänge zu vernachlässigen sind. Durch Anpassen von Gl. (3) an die Meßwerte ergibt sich: Die Übergangswahrscheinlichkeit $f_{21} \leq 1.5 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ ist klein gegen $f_{31} = 8.7 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$; leuchtende Übergänge erfolgen nur vom oberen der beiden angeregten Niveaus aus. Für die Energieparameter bekommt man $\varepsilon = 0.017 \text{ eV}$ und $U = 0.40 \text{ eV}$ und für die Wahrscheinlichkeiten $(p_2 + p_3) = 4 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$. Die berechneten Größen aus beiden Modellen sind durchaus sinnvoll, so daß eine Entscheidung hiernach für das eine oder andere Modell noch nicht getroffen werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir für wirksame Unterstützung danken.

Zwischenmolekulare Energieübergabe in fluoreszierenden Lösungen

Von I. KETSKEMÉTY

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged, Ungarn

(Z. Naturforsch. 17 a, 666–670 [1962]; eingegangen am 1. Juni 1962)

Es wird gezeigt, daß die auf einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruhenden Vorgänge der zwischenmolekularen Energieübergabe sich auch im Rahmen der klassischen Quantentheorie quantitativ, ja sogar sehr anschaulich diskutieren lassen. Bei einer derartigen Erklärung sind alle Akte der Energieübergabe als solche mit Strahlung anzusehen. Nach der üblichen quantenmechanischen Auffassung ist i. allg. zwischen Übergabeakten mit und solchen ohne Strahlung zu unterscheiden; es scheint aber, daß die in einer Umgebung von genügend kleinem Radius der einzelnen angeregten Moleküle erfolgenden Elementarprozesse einheitlich als Akte ohne Strahlung aufgefaßt werden können.

Es werden auch bezüglich der die Übergabeprozesse begleitenden Löschprozesse Folgerungen gezogen.

Es ist i. allg. üblich, die zwischenmolekularen, infolge elektromagnetischer Wechselwirkungen auftretenden Vorgänge der Energieübergabe, die hinsichtlich zahlreicher Fluoreszenzerscheinungen, besonders aber der Deutung der sensibilisierten Fluoreszenz¹ als sehr wichtig zu betrachten sind, in Energietransportvorgänge mit Strahlung und solche ohne Strahlung einzuteilen^{1, 2}. Obwohl diese Einteilung in der phänomenologischen Theorie der Fluoreszenz in mancher Hinsicht nützlich ist,

scheint es doch nicht unbedingt notwendig, zwischen den Elementarprozessen der beiden Übergangsvorgänge einen wesentlichen Unterschied anzunehmen. Diese Behauptung soll hier zuerst im Rahmen der klassischen Quantentheorie, dann quantenmechanisch unterstützt werden, wobei unsere Überlegungen in beiden Fällen auf fluoreszierende Lösungen beschränkt bleiben sollen. (Bekanntlich ergaben sich die meisten auf Energietransporterscheinungen bezüglichen Ergebnisse in Verbindung mit Untersuchungen über Fluoreszenz der Lösungen vor allem dank der Forschungsarbeit WAWIŁOWS und seiner Mitarbeiter, ferner JABLONSKIS, FÖRSTERS u. a.)

¹ TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951.

² S. I. WAWIŁOW, Die Mikrostruktur des Lichtes, Akademie-Verlag, Berlin 1954.