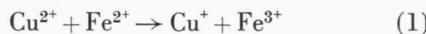
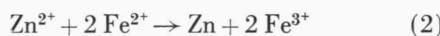


Eisens durch Reaktionen der Art



zu deuten, wobei auf Grund von Cu-Analysen abgeschätzt werden kann, daß ein etwa 20-facher Überschuß von Cu zum vollständigen Ablauf der Reaktion genügen würde. Zwar ist in wäßriger Lösung das Gleichgewicht dieser Reaktion praktisch ganz auf der linken Seite. Das braucht aber für die Reaktion im ZnS nicht ebenso zu sein. Es kommen aber weitere Komplikationen hinzu, die eine quantitative Prüfung der gemachten Annahme mindestens erschweren, wie z. B. Einwanderung von Cu^+ nach etwaiger Bildung von Cu_2S . Jedenfalls ist die Annahme von eng gekoppelten $\text{Fe}^{3+}\text{Cu}^+$ -Zentren im Widerspruch zu den Symmetrieeigenschaften der beobachteten Fe^{3+} -Linien.

Ferner wäre es möglich, daß der bei der etwaigen Entstehung von Cu_2S abgeschiedene Schwefeldampf eine Umladung der Art



hervorruft, wobei das Zn mit dem Schwefel wieder zu ZnS reagieren könnte. Eine zur Prüfung dieser Möglichkeit durchgeführte Temperung in Schwefeldampf allein (24 Stunden bei 800°C) ergab tat-

sächlich ein Fe^{3+} -ESR-Signal, aber keine vollständige Umwandlung (vgl. Tab. 1). Als Nebenergebnis wurde dabei übrigens gefunden, daß bei 1050°C -Temperung in Schwefeldampf die Kristalle dann zu etwa 60% hexagonale Anteile enthalten, was ebenfalls durch ESR nachgeprüft werden kann, da sich Fe in hexagonaler und kubischer Umgebung im ESR-Spektrum unterscheiden. Unabhängig von der Möglichkeit eines „chemischen“ Umladungsmodells kann eine hinreichende „physikalische“ Bedingung zur vollständigen Umwandlung $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ aufgestellt werden, nämlich die Produktion einer ausreichend großen Zahl von Akzeptoren. Dies wird insbesondere nahegelegt durch die Ergebnisse von AVEN⁸, der ein Akzeptorniveau in 1,2 eV Abstand vom Valenzband bei Cu-Dotierung fand.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Herrn Dr. EBERIUS (Laboratorium der AG für Zinkindustrie, Duisburg-Hamborn), der freundlicherweise einige Spektralanalysen für uns durchführte, sowie Herrn Dr. NITSCHE, RCA-Laboratorium, Zürich, und Herrn Dr. SAMELSON, General Telephone and Electronics Laboratories, Bayside, die uns Kristalle zur Verfügung stellten. Ganz besonders danken wir Herrn Dr. JÜRGEN SCHNEIDER für viele anregende Diskussionen.

Die Temperaturabhängigkeit der sensibilisierten Fluoreszenz in Naphthalin-Kristallen zwischen 2 und 100°K

Von A. PRÖPSTL und H. C. WOLF

Aus dem 2. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. **18 a**, 822–828 [1963]; eingegangen am 22. April 1963)

The relative quantum yields of the fluorescence of the host ($\bar{\nu}_0 = 31474 \text{ cm}^{-1}$), a shallow trap (X_1 , $\bar{\nu}_0 = 31444 \text{ cm}^{-1}$), and a guest (β -methyl-naphthalene, $\bar{\nu}_0 = 31059 \text{ cm}^{-1}$) have been measured from 2 to 100°K in naphthalene crystals as host. The temperature dependence can be described quantitatively by a hopping model for the exciton diffusion. The hopping time of the exciton ($t_H \approx 10^{-13} \text{ sec}$) is independent of the temperature. The freezing in of the β -methyl-naphthalene fluorescence at low temperatures is the result of the competition between the two traps (β -MN and X_1). In addition, the fluorescence spectrum of β -methyl-naphthalene as a guest in naphthalene has been measured and analyzed.

Übertragung elektronischer Anregungsenergie von einem Wirkkristall auf Fremdmoleküle (Gäste) führt zu sensibilisierter Gast-Fluoreszenz. Die vom Wirt absorbierte Energie wird in organischen Molekülen

kristallen mit hoher Ausbeute auf den gelösten Gast übertragen und von diesem emittiert.

Messungen der Fluoreszenz-Ausbeute von Gast und Wirt^{1, 2} und Messungen der Abklingdauern³

¹ z. B. E. J. BOWEN, E. MIKIEWICZ u. F. W. SMITH, Proc. Phys. Soc., Lond. A **62**, 26 [1949].

² z. B. H. C. WOLF, Z. Phys. **139**, 318 [1954].

³ z. B. A. SCHMILLEN, Z. Naturforsch. **16 a**, 5 [1961].



als Funktion der Gast-Konzentration sind die experimentellen Methoden, mit denen man den Mechanismus dieser Energieübertragung untersucht. Hierüber gibt es bereits eine Anzahl zusammenfassender Darstellungen⁴⁻⁹.

Für den Übertragungsmechanismus werden verschiedene Modelle diskutiert¹⁰⁻¹³. Endgültig beantwortet ist die Frage nach dem tatsächlich wirksamen Mechanismus in speziellen Kristallen wie Naphthalin oder Anthracen noch nicht.

1. Ziel der Arbeit

Ein Weg zur experimentellen Untersuchung der Energieleitung ist die Messung der Temperaturabhängigkeit der sensibilisierten Fluoreszenz. Es wurde beobachtet, daß der Temperaturverlauf des „Einfrierens“ der Energieübertragung in Naphthalin und Anthracen für den Wirt und nicht für den Gast charakteristisch ist¹⁴, und daß er unabhängig ist von der Gastkonzentration¹⁵. Hieraus konnte geschlossen werden, daß für das Einfrieren flache Fallen verantwortlich sein müssen. Flache Falte bedeutet, daß ihr energetischer Abstand vom unteren Rand des Energieleitungsbandes (Excitonenbandes) im Kristall nicht wesentlich größer ist als die thermische Energie kT .

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß diese flachen Fallen – wenigstens im Naphthalinkristall – zu Verunreinigungen gehören. Weiter wird gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Energieübertragung die Folge einer Konkurrenz verschiedener Fallen ist. In extrem gereinigten Naphthalinkristallen ist die Ausbeute der sensibilisierten Gastfluoreszenz (tiefe Fallen) unabhängig von der Temperatur¹⁶. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen in letzter Zeit auch andere Autoren^{17, 18}.

2. Meßmethodik

Die experimentelle Anordnung ist in der vorhergehenden Arbeit¹⁹ beschrieben. Es wurden die Fluores-

zenzspektren von Naphthalinkristallen verschiedener Reinheit als Funktion der Temperatur photographisch aufgenommen. Das Auflösungsvermögen reichte dabei zur Trennung der Linien- bzw. Bandenstruktur aus. Die relative Intensität der verschiedenen Spektren von Wirt, tiefer und flacher Falte wurden verglichen, indem die Intensitätsverhältnisse einzelner charakteristischer Linien über die Schwärzung der Photoplatte gemessen wurden. Es wurden hauptsächlich 3 Spektren bzw. Serien verglichen, die sich hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit und weiterer Reinigung verschieden verhielten:

Serie 1: Naphthalin, Wirt-Emission;

Serie 2: X_1 , Emission von flachen Fallen;

Serie 3: β -Methylnaphthalin, Emission von tiefen Fallen.

Die Zuordnung dieser Serien ist ausführlich in I begründet¹⁹.

3. Ergebnisse

Eine Übersicht über den Temperaturverlauf der Intensitäten der verschiedenen Serien geben bereits die Abb. 1 und 4 in I¹⁹. Der Temperaturverlauf je einer Linie aus den Serien 1 bis 3 ist auf der Registrierphotometerkurve, Abb. 1, zu verfolgen. Die Ergebnisse der Auswertung sind in den Abb. 2, 3 und 4 zusammengefaßt. Interessant ist hier besonders das Verhalten der Serien 1 und 2 (System Naphthalin/ X_1).

Bei fester X_1 -Konzentration – Abb. 2 – hat der gemessene Temperaturverlauf die allgemeine Form

$$\frac{I_{X_1}}{I_N} = \frac{a}{b + c \cdot \exp(-\Delta E/kT)} \quad (1)$$

(I = relative Quantenausbeute der Fluoreszenz, a , b , c = Parameter).

Unterhalb von ca. 5 °K ist das Verhältnis I_{X_1}/I_N unabhängig von der Temperatur, zwischen 5 und ca. 10 °K nimmt es ab mit einer Aktivierungsenergie ΔE von 26 bis 30 cm⁻¹. Für Temperaturen über ca. 10 °K wird die Kurve flacher. Sie läßt sich schließlich nicht weiter auswerten, weil I_{X_1} zu klein wird. Außerdem wird die Naphthalin-Bande so breit, daß eine saubere Trennung unmöglich wird.

⁴ J. FRANCK u. R. LIVINGSTON, Rev. Mod. Phys. **21**, 505 [1949].

⁵ A. S. DAVYDOV, Theory of Molecular Excitons, McGraw Hill, New York 1962.

⁶ D. S. MCCLURE, Solid State Physics **8**, 1 [1958].

⁷ H. C. WOLF, Solid State Physics **9**, 1 [1959].

⁸

⁹

¹⁰

¹¹

¹²

¹³

¹⁴

¹⁵

¹⁶

¹⁷

¹⁸

¹⁹

¹² z. B. D. L. DEXTER, J. Chem. Phys. **21**, 836 [1953].

¹³ V. M. AGRANOVICH, Optics and Spectroscopy **9**, 59 [1960].

¹⁴ K. GSCHWENDTNER u. H. C. WOLF, Naturwiss. **48**, 42 [1961].

¹⁵ P. AVAKIAN u. H. C. WOLF, Z. Phys. **165**, 439 [1961].

¹⁶ H. C. WOLF, Organic Crystal Symposium, Ottawa 1962.

¹⁷ L. E. LYONS, Organic Crystal Symposium, Ottawa 1962.

¹⁸ C. W. REED u. F. R. LIPSETT, J. Mol. Spectroscopy 1963, im Druck.

¹⁹ A. PRÖPSTL u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **18a**, 724 [1963].

im folgenden als I bezeichnet.

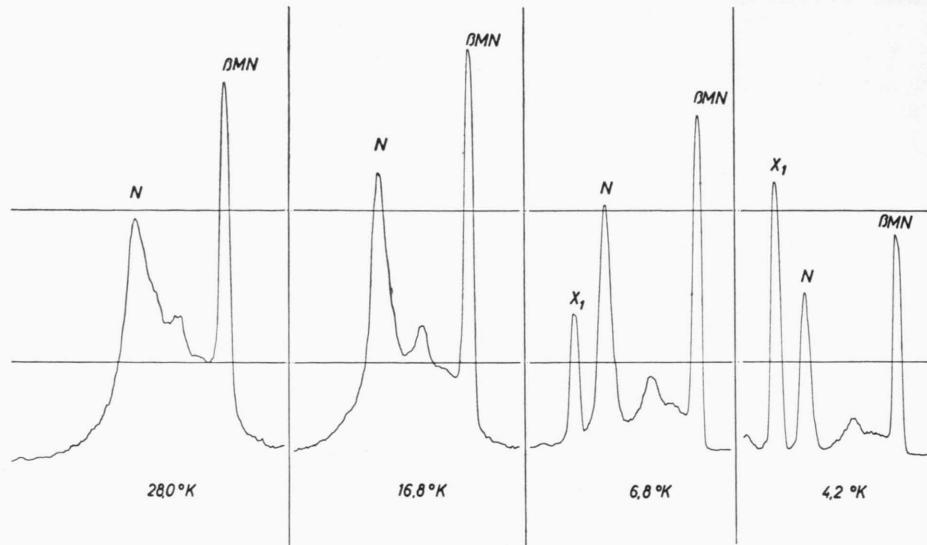


Abb. 1. Intensität der Fluoreszenzlinien $30\ 968\text{ cm}^{-1}$ (N), $30\ 939\text{ cm}^{-1}$ (X_1) und $31\ 059\text{ cm}^{-1}$ (βMN) eines Naphthalin-Einkristalls mit Zusatz von 0,1% βMN bei verschiedenen Temperaturen, Registrierphotometerkurven.

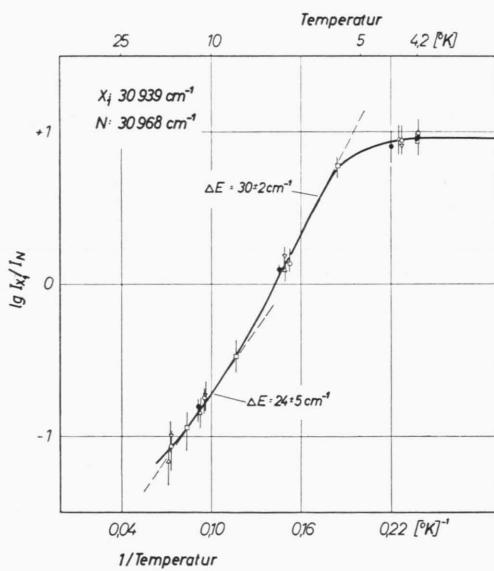


Abb. 2. Intensitätsverhältnis des Linienpaares $30\ 939$ und $30\ 968\text{ cm}^{-1}$ (X_1 und N) als Funktion der Temperatur in einem 10-mal zonen gereinigten Naphthalin-Kristall. Weitere Erklärung im Text. Zwischen 4 und 2 $^{\circ}\text{K}$ bleibt das Intensitätsverhältnis unverändert.

Die Meßkurven mit abnehmender X_1 -Konzentration (Abb. 3) sind im wesentlichen nur parallel verschoben. Dabei ist zu beachten, daß mit abnehmender X_1 -Konzentration die Fehlergrenzen stark anwachsen.

Die Meßwerte für das System Naphthalin + X_1 + β -Methylnaphthalin zeigt Abb. 4. Hier bleibt das

Verhältnis $I_{\beta\text{MN}}/I_N$ im wesentlichen konstant. Die Kurven I_{X_1}/I_N und damit auch $I_{X_1}/I_{\beta\text{MN}}$ haben den gleichen Verlauf wie oben.

Die beschriebenen Messungen beziehen sich auf „dicke“ Kristalle, die nach BRIDGMAN aus der

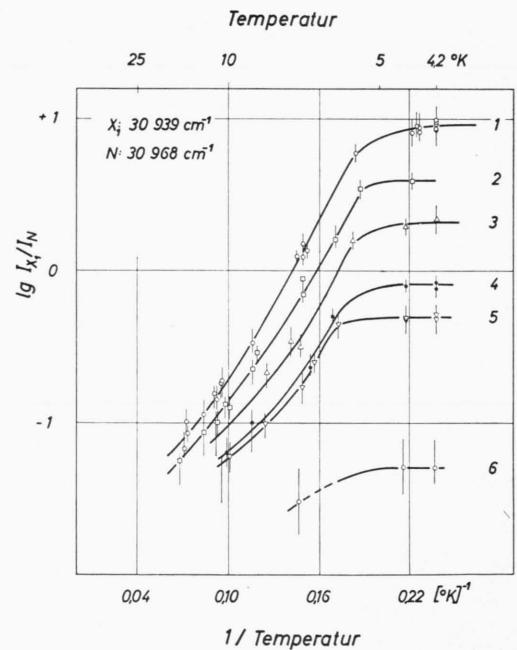


Abb. 3. Intensitätsverhältnis des Linienpaares $30\ 939$ und $30\ 968\text{ cm}^{-1}$ (X_1 und N) in Naphthalin-Kristallen mit unterschiedlicher X_1 -Konzentration. Kurve 6 entspricht einer ca. 200-mal kleineren X_1 -Konzentration als Kurve 1.

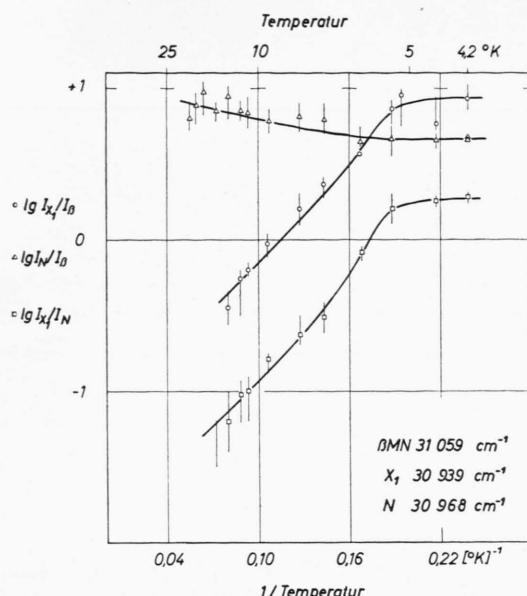


Abb. 4. Intensitätsverhältnisse im System Naphthalin + $X_1 + \beta\text{MN}$ als Funktion der Temperatur.

Schmelze gezogen waren. Züchtet man aus diesem Material auf einer Wasseroberfläche aus Hexan-Lösung dünne Kristalle⁷ (ca. 50 μ dick), dann beobachtet man nicht nur eine insgesamt intensivere Fluoreszenz, sondern auch ein geändertes Verhältnis der Intensitäten der verschiedenen Serien. Die βMN -Serie wird stärker (so ändert sich z. B. das Verhältnis $I_N/I_{\beta\text{MN}}$ von 100 : 3,6 auf 100 : 12). Ob das auf einer geänderten Konzentration von βMN oder auf einer Änderung der Ausbeute der Energieübertragung beruht, konnte noch nicht entschieden werden.

4. Qualitative Erklärung des Temperaturverlaufes

Der in Abb. 2 bis 4 dargestellte Temperaturverlauf der verschiedenen Serien lässt sich in folgender Weise verstehen:

1. Die Energie wandert im Kristall, bis sie entweder vom Naphthalin emittiert oder von einer Falle oder einem Gast eingefangen wird.
2. X_1 ist eine flache Falle für die laufende Energie. Bei tiefer Temperatur tritt sie in Konkurrenz zu βMN . Die X_1 -Emission geht auf Kosten von N und βMN .
3. Bei höherer Temperatur kann die Falle X_1 wieder thermisch entleert werden. Die Aktivierungsenergie ($28 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) stimmt gut überein mit dem spektroskopischen Wert für die Fallentiefe (siehe in I¹⁹).
4. Mit zunehmender Temperatur wird die notwendige Aktivierungsenergie kleiner und weniger gut definiert, weil die beteiligten Niveaus breiter werden (Abb. 1 und 7 in I).

5. In diesem Bild muß das Verhältnis $I_N/I_{\beta\text{MN}}$ konstant bleiben. Der leichte Anstieg bei Temperaturen über 10 $^{\circ}\text{K}$ (Abb. 4) bedeutet, daß der Einfangquerschnitt von βMN in diesem Temperaturbereich ebenfalls abzunehmen beginnt.

5. Versuch einer kinetischen Beschreibung der Energieübertragung durch Exciton-Diffusion (Hüpf-Modell)

Für die organischen Molekülkristalle lässt sich noch nicht entscheiden, welcher der möglichen Exciton-Mechanismen die Energieleitung am besten beschreibt. Das liegt daran, daß die bisherigen Messungen nicht ausführlich genug sind, und daß die Theorien noch zu viele unbestimmte Parameter enthalten.

Bisher hat sich das „Hüpf-Modell“ recht gut bewährt^{2, 16}. Dabei besteht die Energiewanderung in einem Hüpfen der Anregungsenergie von Molekül zu Molekül im Kristall mit einer zwar sehr kurzen, aber endlichen Hüpfzeit t_H .

Im Hüpfmodell sieht die Energieübertragung folgendermaßen aus (Abb. 5): Die vom Kristall absorbierte Lichtenergie wandert im tiefsten Excitonenzustand mit der Frequenz $1/t_H$ von Gitterplatz zu Gitterplatz, bis sie entweder ausgestrahlt oder auf eine Falle übertragen wird. Wenn die Fallentiefe $\Delta E \gg kT$ ist, ist der Rückweg in das Energieleitungsband nicht mehr möglich (tiefe Falle). Als flache Fallen werden Zustände mit einer Fallentiefe $\Delta E \leq kT$ bezeichnet.

Zur Vereinfachung seien im folgenden strahlungslose Rückprozesse aus dem Exciton- in den Grundzustand ausgeschlossen, d. h. es wird mit der Quantenausbeute 1 gerechnet.

Folgende Bezeichnungen werden verwendet:

N_W, N_G, N_X	Zahl der Wirt-, Gast-, X-Moleküle im cm^3 ,
τ_W, τ_G	Abklingdauer von Wirt- und Gast-Fluoreszenz,
t_H	Sprungzeit der Anregungsenergie zwischen zwei Gitterplätzen,
$\varepsilon_W, \varepsilon_G$	Einfangquerschnitt von Wirt und Gast für die wandernde Energie,
I_W, I_G, I_X	Intensität (relative Quantenausbeute) der Fluoreszenz.

Zur Berechnung der relativen Intensitäten von Wirt- und Gast-Fluoreszenz müssen die folgenden Prozesse miteinander verglichen werden (Abb. 5).

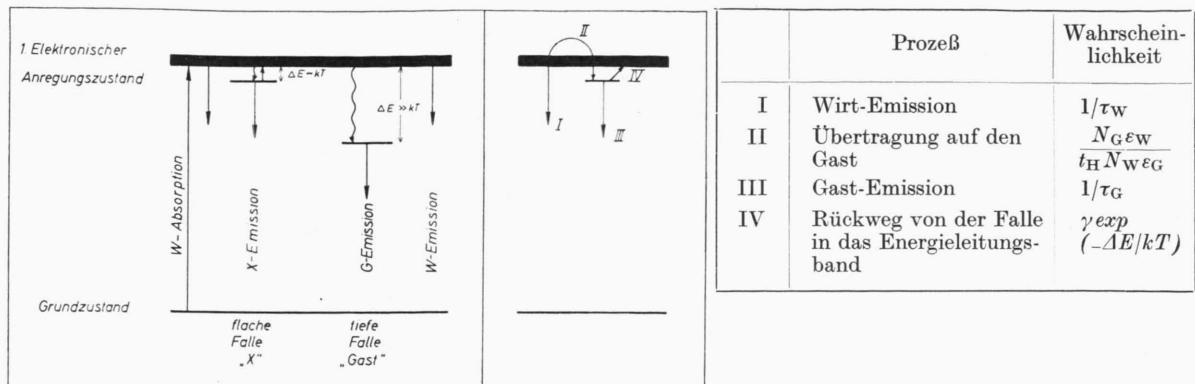


Abb. 5. Linkes Teilbild: Zur Erklärung der verschiedenen Prozesse (Absorption, Übertragung, Emission). Flache Fallen (X) und tiefe Fallen (G) unterscheiden sich in der Energiedifferenz ΔE des 1. elektronischen Anregungszustandes vom Energieleitungsband des Wirtes. Weitere Erklärung im Text. Rechtes Teilbild: Zur Erläuterung der verschiedenen miteinander konkurrierenden Prozesse. Erklärung im Text.

Mit diesem Modell erhält man für ein *binäres System* (allgemein $W+G$, hier in Abb. 2 $N+X_1$) folgenden Ausdruck für das Verhältnis der Quantenausbeuten der W- und G-Emission:

$$\frac{I_G}{I_W} = \frac{\tau_W (N_G/N_W) \cdot (\varepsilon_W/\varepsilon_G)}{\tau_G t_H (1/\tau_G + \gamma \exp\{-\Delta E/kT\})} \quad (2)$$

mit den beiden Grenzfällen

$$\left(\frac{I_G}{I_W}\right)_{\Delta E \gg kT} = \frac{\tau_W N_G \varepsilon_W}{t_H N_W \varepsilon_G}, \quad (3)$$

$$\left(\frac{I_G}{I_W}\right)_{\Delta E \ll kT} = \frac{\tau_W N_G \varepsilon_W}{t_H N_W \varepsilon_G} \cdot \frac{1}{1 + \tau_G \gamma}. \quad (4)$$

Vergleich mit dem Experiment (s. Abb. 2 und 3): Qualitativ stimmt Gl. (2) mit Gl. (1) überein. Eine quantitative Auswertung ergibt für die Meßkurve in Abb. 2 die folgenden Zahlenwerte:

$$\Delta E = 30 \text{ cm}^{-1}, \quad \frac{\tau_W N_G \varepsilon_W}{t_H N_W \varepsilon_G} = 9, \quad (2 \text{ a}, 3 \text{ a})$$

$$\frac{\tau_W N_G \varepsilon_W}{t_H N_W \varepsilon_G} \cdot \frac{1}{\gamma \tau_G} = 19 \cdot 10^{-4}, \quad \text{also} \quad \gamma \tau_G \cong 0,5 \cdot 10^4. \quad (4 \text{ a})$$

Eine weitergehende Auswertung ist nur in Form einer Abschätzung möglich, weil die Werte von N_G , N_W , t_H , τ_W und τ_G sämtlich nicht einzeln bekannt sind.

$$\text{Wir setzen: } t_H \cong h \cdot (\Delta E)^{-1}, \quad (5)$$

(ΔE = Wechselwirkungsenergie zwischen einem angeregten und einem benachbarten, nicht angeregten Molekül im Kristall.)

Der Zahlenwert von ΔE ist aus der Breite des Excitonenbandes und der Größe der DAVYDOV-Aufspaltung bekannt. Es gilt für Naphthalin $\Delta E \cong 100 \text{ cm}^{-1}$. Damit wird

$$t_H \cong 10^{-13} \text{ sec.} \quad (5 \text{ a})$$

Weiter setzen wir ein

$$\tau_W \cong 10^{-8} \text{ sec.} \quad (6)$$

Hier liegt noch kein ganz zuverlässiger Meßwert vor, vgl. dazu Anm. ²⁰.

Ferner wird für das System N/X_1 angenommen:

$$\tau_G = \tau_W \quad \text{und} \quad \varepsilon_G = \varepsilon_W. \quad (6 \text{ a})$$

Damit erhält man aus (3 a) die Konzentration der X_1 -Zentren für die Meßkurve in Abb. 3, Probe 1: (N_G/N_W) für $G=X_1 \cong 10^{-4}$,

und aus Gl. (3) folgt, daß die X_1 -Konzentration in Probe 6, Abb. 3, ca. 10^{-6} beträgt. Die Proben 2 bis 5 liegen dazwischen.

Aus (4 a) folgt weiter ein ungefährer Wert für γ :

$$\gamma \cong 0,5 \cdot 10^{12} (\text{sec}^{-1}).$$

Ein *ternäres System* (Wirt, flache Falle, tiefe Falle, hier N , X_1 und βMN) wird mit dem Hüpfmodell ebenfalls richtig beschrieben. Man findet in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis von Abb. 4 das Verhältnis

$$\frac{I_{\text{tiefe Falle}}}{I_{\text{Wirt}}} \text{ unabhängig von der Temperatur}$$

$$\text{und} \quad \frac{I_{\text{flache Falle}}}{I_{\text{Wirt}}} \text{ proportional} \quad \frac{I_{\text{flache Falle}}}{I_{\text{tiefe Falle}}}.$$

Für das Einfrieren der Energieübertragung auf eine tiefe Falle durch Konkurrenz einer flachen Falle ^{14, 15} ist schließlich noch wichtig der ebenfalls aus dem

²⁰ I. B. BERLMAN u. A. WEINREB, Molec. Phys. 5, 313 [1962].

βMN in Naphthalin, feste Lösung, Konz. ca. 10^{-3}				βMN -Einkristall			Serie 3 in reinstem Naphthalin ¹⁹	
Int.	cm ⁻¹	Zuordnung	Raman (s.Anm. ²³)	Int.	cm ⁻¹	Zuordnung	Int.	cm ⁻¹
s st	31060	0 - 0		st	30827	0 - 0	sch	31059
m st	31014	46		st	30764	63		
st	30769	291	285				s sch	30647
s st	30650	410	406				sch	30283
s st	30541	519	520	m st	30297	530		
s st	30288	772	771	sch	30064	763		
st	30106	954	952	sch	29838	989		
m st	30038	1022	1023				sch	29669
s st	29670	1390	1380	s st	29441	1386		
m st	29476	1584	1578					
st	29423	1637	1634					
m st	29378	291 + 1391						
m st	29262	410 + 1388						
s st	29154	519 + 1387		m st	28907	530 + 1390		
s st	28906	772 + 1382		s sch	28675	763 + 1385		
st	28720	954 + 1386		sch	28461	980 + 1386		
st	28632	1044 + 1384					s sch	28908
s st	28286	1390 + 1384		st	28042	2 · 1392		
sch	28103	1577 + 1380						
m st	28041	1637 + 1382						
sch	27996	291 + 1390 + 1381						
sch	27874	410 + 1390 + 1386						
s st	27770	519 + 1390 + 1381		sch	27539	530 + 2 · 1379		
m st	27517	772 + 1390 + 1381		sch	27062	993 + 2 · 1386		
				m st	26677	3 · 1383		
				s sch	26191	486 + 3 · 1383		
				s sch	25737	940 + 3 · 1383		

Intensitäten: sehr stark, stark, mittel stark, schwach.

Tab. 1. Fluoreszenzspektrum von β -Methylnaphthalin.

Hüpfmodell folgende Ausdruck für das *Einfrier-Verhältnis*:

$$\left(\frac{I_{\text{tiefe Falle}}}{I_W + I_{\text{flache Falle}}} \right)_{kT \gg \Delta E} \cong \frac{\tau_W}{t_H} \cdot \frac{N_{\text{flache Falle}}}{N_W} + 1 .$$

$$\left(\frac{I_{\text{tiefe Falle}}}{I_W + I_{\text{flache Falle}}} \right)_{kT \ll \Delta E} \quad (7)$$

(Zur Vereinfachung wurden hier die Einfangquerschnitte ε von Wirt, tiefer und flacher Falle als gleich angenommen.)

Das Einfrier-Verhältnis nach Gl. (7) ist also unabhängig von der Gast-Konzentration. Dieses Ergebnis des Hüpfmodells wurde am System Anthracen – Tetracen experimentell bestätigt^{15, 21}.

Aus Gl. (7) folgt, daß die Energieübertragung auf eine tiefe Falle dann „einfriert“, also durch Konkurrenz der flachen Falle bei hinreichend tiefer Temperatur stark reduziert wird, wenn das Produkt $(\tau_W/t_H) \cdot (N_{\text{flache Falle}}/N_W)$ hinreichend groß, d. h. mindestens von der Größenordnung 1 wird. Bei genügend kleiner Konzentration der flachen Fallen friert die Energieübertragung auf die tiefen Fallen

nicht mehr ein. Experimentell ist dieses Verhalten in den Abb. 1 und 4 in I nachgewiesen.

Die Meßwerte in Abb. 4 können nach Gl. (7) in folgender Weise ausgewertet werden: Das Einfrierverhältnis [Gl. (7)] für $I_{\beta\text{MN}}/(I_N + I_{X_1})$ hat für Abb. 4 den Wert 10. Man erhält also

$$1 + \frac{\tau_W}{t_H} \cdot \frac{N_{X_1}}{N_W} \cong 10 . \quad (7\text{ a})$$

Dieses Ergebnis stimmt quantitativ überein mit dem Ausdruck (3 a) und gibt damit unabhängig von Gl. (3) den gleichen Wert für die X_1 -Konzentration. Die βMN -Fluoreszenz wird unabhängig von der Temperatur, wenn die X_1 -Konzentration kleiner als 10^{-6} wird.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß das Hüpfmodell für die Exciton-Diffusion die experimentellen Ergebnisse qualitativ und quantitativ befriedigend erklärt. Natürlich ist es ein summarisches Modell, und man muß es weiter experimentell prüfen. Dazu sind unabhängige Messungen der Zeiten τ_W , τ_G und τ_{X_1} sowie der Konzentrationen von X_1 und βMN erforderlich.

²¹ K. BENZ, Diplomarbeit, Stuttgart 1963.

6. Anhang: Das Fluoreszenzspektrum von β -Methylnaphthalin in Naphthalin

β -Methylnaphthalin ist die für die Spektroskopie wichtigste Verunreinigung in Naphthalin. Es wird bis zu Konzentrationen von ca. 10^{-2} orientiert eingebaut, und es wirkt bei Temperaturen unterhalb 100°K als tiefe Falle und übernimmt den überwiegenden Teil der Gesamtfluoreszenz von Naphthalin-Kristallen, wenn seine Konzentration größer als 10^{-5} ist. Die Linien sind scharf und bleiben — im Gegensatz zu den Naphthalinlinien — auch bei steigender Temperatur scharf.

Das Fluoreszenzspektrum von βMN in N bei $4,2^{\circ}\text{K}$ zeigt Abb. 6 *. Zum Vergleich ist auch noch das Spektrum von N mit und ohne X_1 abgebildet, sowie das Spektrum eines βMN -Einkristalles. Letzteres ist bemerkenswerter Weise auch bei tiefster Temperatur noch ein breites Bandenspektrum ohne Linienstruktur. Allerdings ist der Reinheitsgrad des Kristalles nicht bekannt.

* Abb. 6 auf Tafel S. 828 a.

²² H. LUTHER, Z. Elektrochem. **52**, 210 [1948].

²³ V. T. ALEXANDRAN, Izv. Akad. Nauk SSSR **19**, 225 [1955].

Tab. 1 gibt in Spalte 1 die Lage der Fluoreszenzlinien von βMN in N bei einer Konzentration von ca. 0,1%, in Spalte 2 die Werte für die Maxima der ca. 200 cm^{-1} breiten Banden im βMN -Einkristall (gereinigt durch Chromatographie und Zonenschmelzen, 10 Zonen), in Spalte 3 die Linien der Serie 3 des reinsten Naphthalin-Einkristalls (Abb. 4 in I). Aus der Übereinstimmung mit Spalte 1 geht nochmals eindeutig hervor, daß die Serie 3 im reinsten Naphthalin tatsächlich zu βMN gehört.

Die zur Analyse verwendeten Molekülschwingungsfrequenzen stimmen mit den bekannten RAMAN-Frequenzen des βMN -Moleküls ²²⁻²⁴ gut überein. Die Polarisation der βMN -Linien ist ähnlich wie diejenige der Linien des Naphthalin-Spektrums, Serie 1.

Herrn Prof. H. PICK sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Die Untersuchungen erfolgten mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

²⁴ M. T. SHPAK u. E. F. SHEKA, Optics and Spectroscopy **9**, 29 [1960].

Dielektrische Untersuchungen zum Relaxationsverhalten verdünnter Lösungen im Mikrowellenbereich. 3. Mitteilung^{1,2}

Von JOACHIM HAASE und WERNER ZEIL

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe *

(Z. Naturforsch. **18 a**, 828–834 [1963]; eingegangen am 1. April 1963)

Die vorliegende Arbeit berichtet über Messungen der Dielektrizitätskonstanten und des dielektrischen Verlustes im Gebiet anomaler Dispersion an folgenden Systemen:

Fluoren in Schwefelkohlenstoff, 9-Bromphenanthren in Schwefelkohlenstoff,
 α -Chlornaphthalin in Schwefelkohlenstoff.

Die Untersuchungen wurden in einem Temperaturbereich von -30°C bis $+20^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

Die Messungen bestätigen nicht die DEBYESchen Vorstellungen; es wurde das Auftreten eines Relaxationszeitspektrums beobachtet, das bei experimentell leicht zugänglichen Temperaturen verschwindet. Das Relaxationszeitspektrum tritt bei allen gemessenen verdünnten Lösungen der angegebenen Dipolmoleküle in Schwefelkohlenstoff auf. Entgegen den in der Literatur beschriebenen Messungen an Systemen, die ein Relaxationszeitspektrum aufweisen, wurde beobachtet, daß das hier auftretende Spektrum mit steigender Temperatur zunimmt. Eine Auswertung der Messungen nach COLE-COLE und Interpretation der Ergebnisse im Sinne der EYRING-KAUZMANSchen Theorie zeigt, daß die bisherigen qualitativen Vorstellungen über den Orientierungsplatzwechsel sich auch auf Systeme mit einem Relaxationszeitspektrum anwenden lassen. Eine Auswertung nach den Ansätzen von FRÖHLICH liefert für Aktivierungsgrößen des Orientierungsplatzwechsels Grenzwerte, deren molekulophysikalischer Sinn diskutiert wird.

In einer früheren Arbeit¹ haben wir über dielektrische Untersuchungen an verdünnten Lösungen von 9-Bromphenanthren, 9-Nitroanthracen und Fluoren in CCl_4 , Benzol und n-Heptan, sowie Dekalin als Lösungsmittel berichtet. Die damals erhaltenen Ergebnisse und ihre molekulophysikalische

Interpretation sollten durch weitere Messungen an verdünnten Lösungen von Dipolmolekülen in unpolaren Lösungsmitteln gestützt werden. Es wurden daher Lösungen von 9-Bromphenanthren, α -Chlornaphthalin und Fluoren in Schwefelkohlenstoff untersucht. Schwefelkohlenstoff wurde aus den

* Laboratorium Prof. Dr. ZEIL, Hertzstr. 16, Westhochschule.

¹ 1. Mitteilung: W. ZEIL, H. FISCHER, W. METZGER, K. WAGNER u. J. HAASE, Z. Elektrochem. **63**, 1110 [1959].

² 2. Mitteilung: W. ZEIL, J. HAASE u. O. STIEFVATER, Z. Elektrochem. **65**, 616 [1961].