

2. Bei zwei verschiedenen Gästen im gleichen Wirt, nämlich Anthracen und Tetracen in Phenanthren, ergeben sich unterschiedliche Einfangquerschnitte für die Energieübertragung. – Wenn man annimmt, daß die Übertragung der Anregungsenergie von einem Wirt-Molekül auf ein Gast-Molekül durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung erfolgt, und zwar als letztes Glied im Wanderungsprozeß der Anregungsenergie durch den Kristall, dann sollten die Einfangquerschnitte durch die Absorptionskoeffizienten der Gast-Moleküle an der Stelle der 0.0-Bande des Wirtes gegeben sein, d. h. es sollte bei gleicher Gast-Konzentration gelten

$$\frac{Q_A}{Q_{P+X}} : \frac{Q_T}{Q_{P+X}} = \varepsilon_{A, 28590} : \varepsilon_{T, 28590} (\approx 6 : 1),$$

(dabei bedeuten die ε -Werte die Absorptionskoeffizienten von Anthracen bzw. Tetracen bei 28 590 cm^{-1}).

Vergleich der Abb. 9 und 11 ergibt zwar keine quantitative Übereinstimmung mit dem Erwartungswert 6, aber doch im Konzentrationsbereich zwischen ca. 10^{-3} und 10^{-6} ein um den Faktor 3 größeres Quantenverhältnis für Anthracen als für Tetracen bei gleicher Konzentration.

Eine eingehendere Diskussion oder Analyse der Meßwerte in Abb. 9 und 11 erscheint verfrüht. Die Verhältnisse sind zu unübersichtlich. Hier können nur Messungen mit noch wesentlich reinerem Phenanthren weiterhelfen. Es läßt sich noch nicht übersehen, wie weit die bisherigen Ergebnisse sich auch auf die Energieübertragung in wirklich reinem Phenanthren, d. h. in Phenanthren ganz ohne X, übertragen lassen.

Herrn Prof. H. PICK danken wir für sein förderndes Interesse. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Struktureinflüsse alkoholischer Lösungen auf die Phosphoreszenz

Von A. SCHMILLEN und A. TSCHAMPA

Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 19 a, 190—194 [1964]; eingegangen am 22. November 1963)

Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenz von Coronen, Chrysen und Trypaflavin in Äthanol zeigen, daß die Phosphoreszenz stark vom Lösungsmittelzustand abhängt und nur im glasig oder kristallin erstarrten Lösungsmittel auftritt. Unterkühlung, Beginn der Kristallbildung und Kristallwachstum sind an Hand der Phosphoreszenz zu verfolgen.

Bei Untersuchungen über die Triplettphosphoreszenz und Elektronenspinresonanzabsorption organischer Moleküle in Lösungen beobachtete von FOERSTER¹, daß die Triplett-Singulett Phosphoreszenz einer Reihe verschiedener in Heptan bzw. Isopropylalkohol gelöster Kohlenwasserstoffe bei Erhöhung der Temperatur von 77 °K an aufwärts an einem gut definierten, für das betreffende Lösungsmittel charakteristischen Temperaturpunkt verschwindet. Beim Heptan fällt diese Temperatur mit dem Schmelzpunkt (183 °K)² zusammen, beim Isopropylalkohol liegt sie bei 110 °K, also erheblich tiefer als der in der Literatur angegebene Wert für den Schmelzpunkt des Isopropylalkohols (183,5 °K)³. Das Verschwinden der Phosphoreszenz beruht offensichtlich auf einem Einfluß des molekularen Zustandes des

Lösungsmittels auf die Phosphoreszenz, da das Verhalten von der Art der gelösten Moleküle unabhängig ist.

Im folgenden teilen wir einige weitere Beobachtungen mit, die zeigen, daß die Phosphoreszenz der gelösten Moleküle und die Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle eng miteinander zusammenhängen, und daß aus der Phosphoreszenz Rückschlüsse auf die Struktur des Lösungsmittels gezogen werden können.

Experimentelle Anordnung

Die Lösung, deren Phosphoreszenzintensität und Abklingdauer gemessen werden sollte, befand sich in einer zylindrischen Vertiefung eines mit flüssigem N₂ gekühlten Cu-Blocks, die mit einer Quarzscheibe abgedeckt

¹ G. v. FOERSTER, Z. Naturforsch. 18 a, 620 [1963].

² E. LAX u. J. D'ANS, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1949.

³ J. TIMMERMANNS u. Y. DELCOURT, J. Chim. Phys. 31, 105 [1934].



war. Die Schichtdicke der Flüssigkeit betrug 2 mm. Das Ganze war vakuumdicht von einem äußeren Gefäß mit je einer Quarzscheibe für den Lichteintritt und -austritt umgeben. Die Anregung erfolgte mit der ungefilterten Strahlung einer Hg-Höchstdrucklampe (Osram HBO 100 W/1). Die Phosphoreszenzintensität wurde mit einem Photomultiplier und Oszillographen gemessen. Zur Trennung von Anregungs- und Phosphoreszenzvorgang wurden wie beim alten BEQUERELSchen Phosphoroskop zwei synchron rotierende Sektorschiben benutzt.

Die Lösungsmittel waren luftgesättigt und frei von merklicher Eigenphosphoreszenz bei 77 °K. Die Konzentration der zugesetzten phosphoreszierenden Moleküle wurde nicht in jedem Falle genau bestimmt, lag aber in der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-4} Molanteile.

Beobachtungsergebnisse

An vier Beispielen — unter weiteren untersuchten — sei das beobachtete Verhalten erläutert:

a) Coronen in Heptan (10^{-5} Mol/Mol)

Erwärmte man die zunächst auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlte Lösung mit einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa $2,5^{\circ}/\text{Minute}$, so erhält man für die Phosphoreszenzintensität und Abklingdauer in Abhängigkeit von der Temperatur den auf Abb. 1 zu sehenden Verlauf. Beide Größen bleiben bis in die Nähe des Schmelzpunktes fast konstant. Unmittelbar vor dem Schmelzpunkt erfolgt ein steiler Intensitätsabfall. Die Abklingzeit konnte in diesem Bereich nicht mehr sicher bestimmt werden.

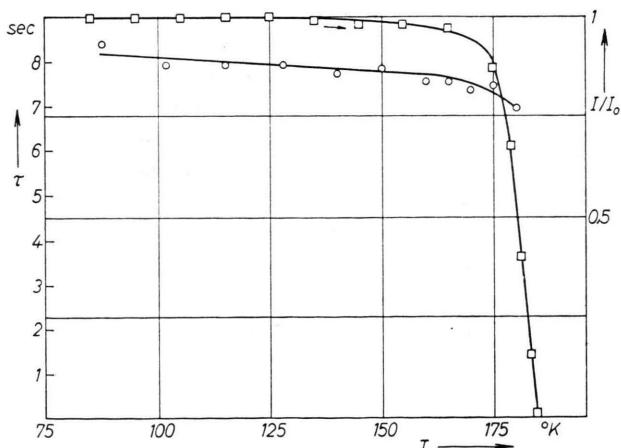


Abb. 1. Relative Phosphoreszenzintensität I/I_0 und Phosphoreszenzabklingzeit τ von Coronen in Heptan, $c=10^{-5}$ mol/mol. $\square-\square-\square-I/I_0$, $-o-o-o-\tau$ bei langsamer Erwärmung nach vorangehender Abkühlung von Zimmertemperatur auf 77°K .

Hinsichtlich der Abklingdauer besteht gegenüber der Messung von FOERSTERS¹ im gleichen System eine Diskrepanz, die noch einer weiteren Klärung bedarf. Übereinstimmung mit von FOERSTER besteht aber in der wesentlichen Feststellung, daß die Phosphoreszenz oberhalb des Heptanschmelzpunktes nicht mehr beobachtbar ist.

b) Coronen in wasserfreiem Äthanol (10^{-5} Mol/Mol)

Kühlt man eine Äthanollösung von Coronen von Zimmertemperatur auf 77°K ab, so erhält man für die Phosphoreszenzintensität beim Aufheizen den Verlauf nach Abb. 2 (1). Bei etwa 90°K sinkt die

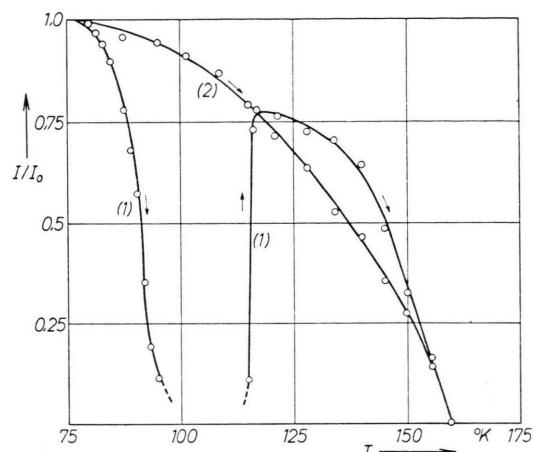


Abb. 2. Relative Phosphoreszenzintensität I/I_0 von Coronen in Äthanol, $c=10^{-5}$ mol/mol. Kurve (1): bei langsamer Erwärmung nach vorangehender Abkühlung von Zimmertemperatur auf 77°K . Kurve (2): Nach 1. Abkühlung auf 77°K , Erwärmung nur bis ins Gebiet $125-150^{\circ}\text{K}$ und 2. Abkühlung auf 77°K aufgenommen bei steigenden Temperaturen.

Intensität und ist bei 100°K völlig verschwunden. In einem höheren Temperaturbereich (Temperaturbereich II $115 < T < 158^{\circ}\text{K}$) tritt erneut eine Phosphoreszenz gleicher Farbe auf, die am oberen Ende dieses Bereiches, am Schmelzpunkt des Äthanols⁴ ($158,5^{\circ}\text{K}$) wieder verschwindet. Beim Abkühlen der Lösung von Zimmertemperatur aus ist keine Phosphoreszenz im Temperaturbereich II feststellbar, sie tritt aber unter 100°K in der gleichen Intensität wie beim Aufheizen auf.

Das Verhalten der Abklingzeit gibt Abb. 3 (1) wieder. Sie fällt ähnlich steil im Temperaturbereich um 90°K ab wie die Intensität, setzt aber beim Wiederauftauchen der Phosphoreszenz mit einem

⁴ R. R. DREISBACH u. R. A. MARTIN, Ind. Eng. Chem. 41, 2874 [1949].

relativ langen Wert wieder ein. Während die Werte für die Intensitäten und Abklingzeiten unterhalb 100 °K gut reproduzierbar sind, ergeben sich im Bereich II größere Streuungen.

Unterbricht man den Aufheizvorgang im Bereich II unterhalb des Schmelzpunktes und kühlt erneut auf 77 °K ab, so erhält man bei abermaligem Erwärmen für die Intensitäten und Abklingzeiten ein Verhalten gemäß den Kurven Abb. 2 (2) bzw. 3 (2), d. h., eine Phosphoreszenz fast konstanter Abklingdauer im ganzen Bereich von 77 °K bis zum Äthanolschmelzpunkt.

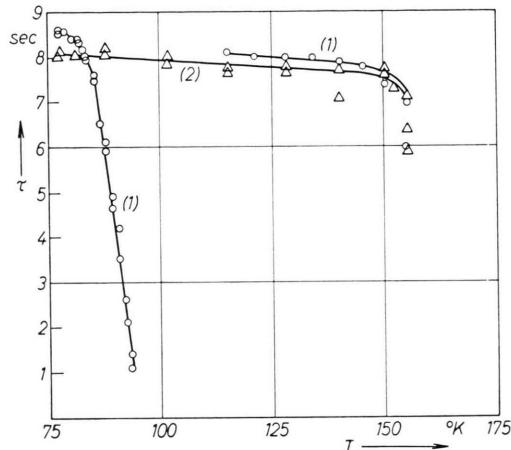


Abb. 3. Verlauf der Phosphoreszenzabklingdauer τ von Coronen in Äthanol, $c=10^{-5}$ mol/mol. Kurve (1): bei langsamer Erwärmung nach vorangehender Abkühlung von Zimmertemperatur auf 77 °K. Kurve (2): Nach 1. Abkühlung auf 77 °K, Erwärmung nur bis ins Gebiet 125–150 °K und 2. Abkühlung auf 77 °K aufgenommen bei steigenden Temperaturen.

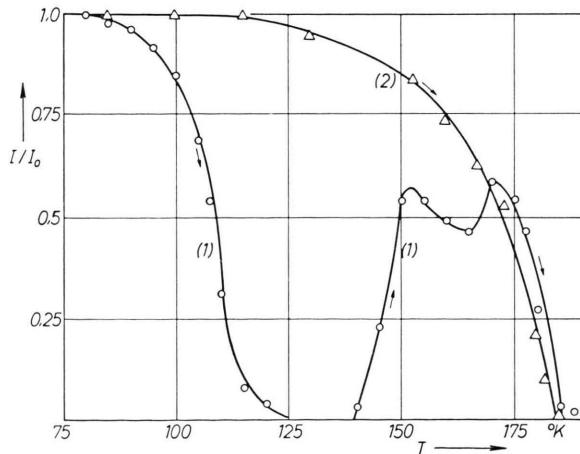


Abb. 4. Relative Phosphoreszenzintensität I/I_0 von Trypaflavin in Butanol. Kurve (1) und (2) entspricht Abb. 2(1) und (2).

c) Trypaflavin in Butanol

Ein völlig gleichartiges Verhalten ergibt sich auch mit dem gelb phosphoreszierenden Farbstoff Trypaflavin in Butanol (Abb. 4, 5); der Schmelzpunkt des Butanols liegt bei 183,5 °K.

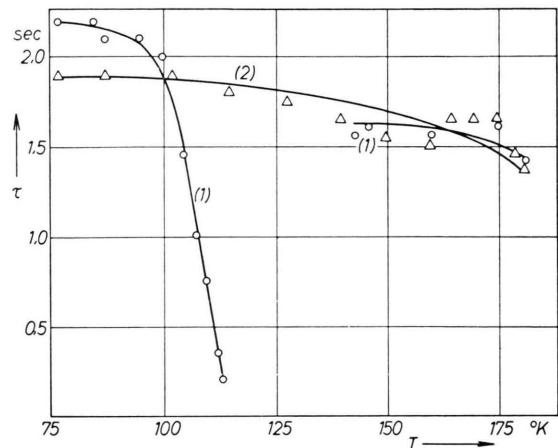


Abb. 5. Phosphoreszenzabklingdauer τ von Trypaflavin in Butanol. Kurve (1) und (2) entspricht Abb. 3 (1) und (2).

d) Chrysen in Äthanol/Heptan

Als letztes Beispiel sei Chrysen in einem Lösungsmittelgemisch aus Äthanol und Heptan in verschiedener Zusammensetzung angeführt. — Die Phosphoreszenz des Chrysens in reinem Äthanol Abb. 6 (1) zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie Coronen in Äthanol; nur ist die Intensität im Bereich II schwächer. In diesem Bereich ist, wie schon oben erwähnt, der Intensitätsverlauf weniger gut reproduzierbar. Die Beimischung von Heptan in größerer Menge führt zu Intensitäts-Temperaturkurven, die als Superposition der Phosphoreszenz von Chrysen in Heptan und Chrysen in Äthanol aufzufassen sind, wobei allerdings der Heptanzusatz die Phosphoreszenz im Gebiet II verstärkt.

Durchläuft man die Temperaturskala in umgekehrter Richtung von Zimmertemperatur zum flüssigen Stickstoff, so erhält man die Kurven der Abb. 7, in denen der charakteristische Höcker im Bereich II fehlt.

Diskussion

Das uns aus der Literatur nicht bekannte auffallende Verhalten der Phosphoreszenz organischer Leuchtstoffe in alkoholischen Lösungen findet un-

schwer seine Erklärung, wenn man sich die bekannte Erscheinung vor Augen hält, daß alkoholische Lösungen sich sehr leicht weit unter den Erstarrungspunkt unterkühlen lassen und schließlich glasig erstarren. Das Beispiel a) (Coronen in Heptan) und die anderen von v. FOERSTER untersuchten Heptanlösungen, bei denen eine Phosphoreszenz nur im kristallin erstarrten Heptan beobachtet wird, legen den Schluß nahe, daß die freie Beweglichkeit oder Drehbarkeit des Phosphoreszenzmoleküls im Lösungsmittel eine Phosphoreszenzlösung zur Folge hat.

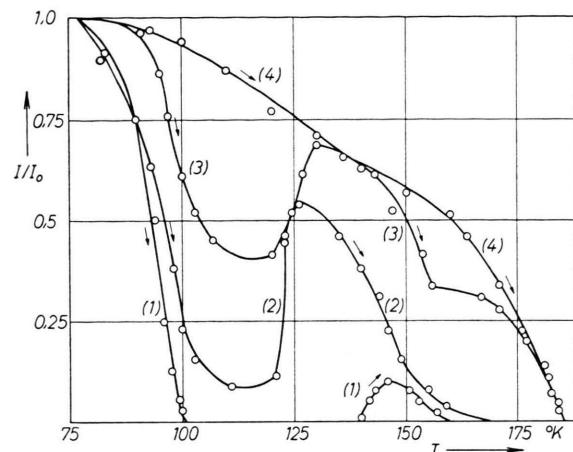


Abb. 6. Relative Phosphoreszenzintensität von Chrysen in einem Gemisch von x Heptan + $(1-x)$ Äthanol bei langsamem Abkühlen von Zimmertemperatur auf 77 °K
(1) $x=0$, (2) $x=0,5$, (3) $x=0,9$, (4) $x=1$.

Für die alkoholischen Lösungen ergibt sich dann die folgende Erklärung: Bei Abkühlen auf 77 °K tritt infolge Unterkühlung keine Kristallisation ein, und es wird auch keine Phosphoreszenz beobachtet bis die glasige Erstarrung unterhalb 100 °K eintritt. Beim Aufwärmen ergibt sich zunächst derselbe Verlauf in umgekehrter Richtung, beim Übergang vom glasig erstarrten in den zähflüssigen Zustand sinkt die Phosphoreszenzintensität rasch auf Null ab. Bei weiter ansteigender Temperatur beginnt das Kristallwachstum. Dabei werden die Phosphoreszenzmoleküle in den Mikrokristalliten oder an ihrer Oberfläche wieder arretiert und damit phosphoreszenzfähig. Diese neuen „kristallinen“ Phosphoreszenzzentren verschwinden am Schmelzpunkt. Die Kopplung der Phosphoreszenz mit dem Kristallwachstum im Temperaturbereich II kommt besonders in der

Feststellung zum Ausdruck, daß die Phosphoreszenzlebensdauer beim Einsetzen des Kristallwachstums mit dem größten Wert in diesem Bereich beginnt. Mit wachsender Zahl und Größe der Kristallkeime wächst die Phosphoreszenzintensität bei gleichbleibender Abklingzeit, d. h., es werden Zentren gleicher Art in wachsender Zahl gebildet.

Kehrt man innerhalb des Kristallisierungsgebiets zu tieferen Temperaturen um, so bleiben die gewachsenen Kristallite und damit auch ihre Phosphoreszenz erhalten und man erhält Kurven ähnlich denen in Abb. 2 (2) bzw. 3 (2). Im einzelnen hängt der Kurvenverlauf dann davon ab, an welcher Stelle die Umkehr vorgenommen wird.

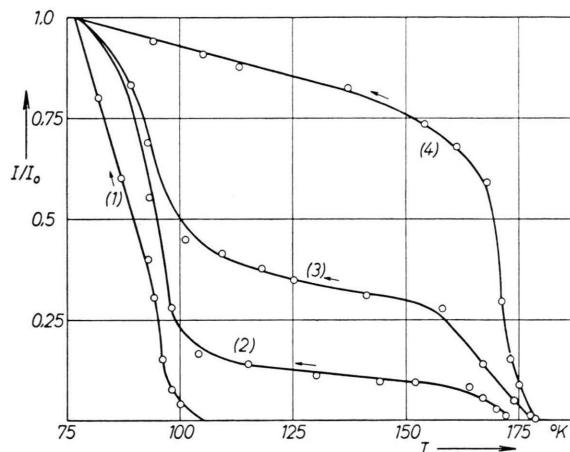


Abb. 7. Relative Phosphoreszenzintensität von Chrysen in einem Gemisch von x Heptan + $(1-x)$ Äthanol bei langsamem Abkühlen von Zimmertemperatur auf 77 °K.

Die rasche Änderung der Phosphoreszenzeigenschaften im Transformationsbereich (glasig – flüssig) bei etwa 100 °K ist eng verwandt mit der sprunghaften Änderung anderer physikalischer Größen in Alkoholen, z. B. der Dielektrizitätskonstanten in Äthylalkohol⁵ oder der spezifischen Wärme^{6, 7} in dem Temperaturbereich (siehe auch EUCKEN⁸).

Die obigen Vorstellungen lassen für das Gemisch Äthanol-Heptan auf Grund der Phosphoreszenz folgende Schlüsse zu. Beim Abkühlen des Gemisches kristallisiert zunächst Heptan aus (mit eingebauten oder adsorbierten Phosphoreszenzmolekülen). Aber selbst bei 90% Heptan gibt es daneben eine zunächst flüssige, bei tieferen Temperaturen glasig erstarrende

⁵ R. ABEGG u. W. SEITZ, Z. Phys. Chem. **29**, 244 [1899].

⁶ G. S. PARKS, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 338 [1925].

⁷ H. M. HUFFMANN, J. Phys. Chem. **31**, 1842 [1927].

⁸ A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, Akad. Verlagsges., Leipzig 1944, Bd. II, 2, S. 815 u. 895.

alkoholische Phase (siehe Abb. 6). Beim Aufheizen gibt diese Anlaß zum Phosphoreszenzabfall im Transformationsgebiet und zu einer erneuten Zunahme im Kristallisationsgebiet.

Die Frage, wodurch die Phosphoreszenzlösung hervorgerufen wird, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Offensichtlich hängt sie eng mit der freien Beweglichkeit oder Drehbarkeit der Phosphoreszenzmoleküle gegenüber ihrer Umgebung zusammen (siehe hierzu auch ⁹), da der Verlauf von Intensität und Abklingdauer nicht durch das jeweils gelöste Phosphoreszenzmolekül, sondern durch das Lösungsmittel bestimmt wird. Es kann also kein rein innermolekularer Löschprozeß sein. Ob die

Lösung durch Deformation des Phosphoreszenzmoleküls infolge der thermischen Bewegung der Umgebung, durch die freie Orientierbarkeit gegenüber der Umgebung oder durch die Möglichkeit der Diffusion zu irgendwelchen Löschenzentren in der Lösung verursacht wird, kann nur durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

Analoge Ergebnisse wurden auch in Lösungen von Isopropylalkohol gefunden, während bei Methanol die Phosphoreszenz auf rein kristalline Phase schließen läßt und im Propanol nur die glasige beobachtbar war.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Gießen durchgeführt und mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn Prof. HANLE danken wir für sein stetes förderndes Interesse.

⁹ G. PORTER u. M. R. WRIGHT, Disc. Faraday Soc. **27**, 18 [1959].

Ein Massenspektrograph zur Analyse von Spaltproduktstrahlen

Von HEINZ EWALD *, EWALD KONECNY **, HANS OPOWER ** und HELMUT RÖSLER

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. **19 a**, 194—200 [1964]; eingegangen am 28. September 1963)

Es wurde ein doppelfokussierender Massenspektrograph zur direkten Analyse von Spaltprodukten gebaut, welche annähernd mit ihren hohen kinetischen Anfangsenergien (50 bis 110 MeV) und hohen Ionenladungszahlen (etwa 18 bis 25) aus einer dünnen ²³⁵U-Schicht herauskommen. Diese Schicht befindet sich in einem evakuierten Strahlrohr im hohen Neutronenfluß in der Nähe des Kernes des Forschungsreaktors in Garching. Der Spektrograph ist an das äußere Ende dieses Strahlrohrs angesetzt und bildet mit diesem ein gemeinsames Vakuumsystem. Der gesamte Strahlengang hat eine Länge von etwa 17 m. Es werden schon bei einer Auflösung von etwa 150 gut getrennte M/e -Spektren der hochenergetischen Teilchen erhalten.

Die Spaltprodukte der durch thermische Neutronen induzierten Spaltung von ²³⁵U haben im Uranmetall eine Reichweite¹ von etwa 4 bis 7 μ . Eine ²³⁵U-Schicht, deren Dicke unter 1 μ liegt und welche am besten im Vakuum einem hohen Neutronenfluß ausgesetzt wird, stellt daher eine Quelle von Spaltprodukten dar, welche die Schicht in allen möglichen Richtungen und mit hohen kinetischen Energien verlassen. Diese Energien liegen für die meisten Teilchen nicht weit unter den Anfangsenergien von etwa 50 bis 110 MeV, die sie bei den Spaltprozessen er-

halten. Die Spaltprodukte treten mit sehr unvollkommenen Elektronenhüllen, d. h. als hochgeladene Ionen, aus der dünnen Schicht aus. Nach LASSEN² gibt es eine breite Häufigkeitsverteilung etwa im Bereich der Ionenladungszahlen $e = 18$ bis $e = 25$.

Solche Strahlen von geladenen Spaltprodukten können einer ionenoptischen Analyse unterworfen werden. So studierten B. L. COHEN, A. F. COHEN und COLEY³ die Ladungs- und Energieverteilung von ⁹⁷Zr-Teilchen mit Hilfe eines magnetischen Sektorfeldes und unter zusätzlicher Zuhilfenahme von

* Neue Anschrift: II. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität, 63 Gießen, Arndtstraße 2.

** Auszug aus Teilen der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertationen von EWALD KONECNY: Beiträge zum Bau eines Massenspektrographen (elektrostatischer Teil) zur Untersuchung von primären Spaltprodukten und Analyse der für thermische Spaltung von ²³⁵U gemessenen Spektren; HANS OPOWER: Massenspektrometrische Tren-

nung der energiereichen Teilchen der Spaltung von ²³⁵U mit thermischen Neutronen.

¹ J. NIDAY, UCRL-Rep. Nr. 5816. — Siehe auch E. K. HYDE, A review of nuclear fission, Part I, UCRL-Rep. Nr. 9036, 1960.

² N. O. LASSEN, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. Fys. Medd. **26**, Nr. 5 [1951].

³ B. L. COHEN, A. F. COHEN u. C. D. COLEY, Phys. Rev. **104**, 1046 [1956].