

Szintillationseigenschaften von Anthracen- und Naphthalinkristallen beim Beschuß mit energiereichen α -Teilchen, Deuteronen und Elektronen bei tiefen Temperaturen*

Von WERNER F. KIENZLE

II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. **19 a**, 756—767 [1964]; eingegangen am 6. März 1964)

The scintillation response of anthracene crystals has been investigated with 7.0 MeV α particles within the temperature range $1.5^\circ\text{K} < T < 300^\circ\text{K}$ and with 46 MeV α particles and 24 MeV deuterons within the temperature range $11^\circ\text{K} < T < 300^\circ\text{K}$. With decreasing crystal temperature the scintillation light yield increases towards a temperature independent but still angularly dependent limiting value reached at about 4°K .

The angular dependence of the scintillation light yield shows a so far unknown sharp peak at particle impact directions nearly parallel to the (a, b) plane. The peak changes with crystal temperature and ionization density in a complicated manner and disappears below 10°K .

For 0.6 MeV β particles the scintillation light yield has been investigated within the temperature range $11^\circ\text{K} < T < 300^\circ\text{K}$. It increases with decreasing temperature less steeply than the α -light yield, i. e. the α/β yield ratio increases as the crystal temperature decreases. From this it is concluded that the quenching of excitations within an ionization column is a function of the crystal temperature. Similar results have been obtained with single crystals of naphthalene.

A possible relation between the scintillation anisotropy and the anisotropy of the lattice thermal conductivity has been examined.

Im Jahre 1959 fand HECKMANN¹ beim Beschuß eines Anthracen-Einkristalls mit α -Teilchen der Energie $E_\alpha = 5,3$ MeV, daß die Intensität der einzelnen von den α -Teilchen hervorgerufenen Szintillationslichtblitze stark von der Flugrichtung der α -Teilchen relativ zum Kristallgitter abhängt. Diese als „Szintillationsanisotropie“ bezeichnete Erscheinung wurde kurze Zeit später auch beim trans-Stilben (HECKMANN, HANSEN und FLAMMERSFELD² 1960) und schließlich an insgesamt 13 verschiedenen organischen Molekülkristallen beobachtet (KIENZLE und FLAMMERSFELD³ 1961). Es wurde daher angenommen, daß die Szintillationsanisotropie bei einkristallinen organischen Szintillatoren eine Erscheinung allgemeiner Natur ist. Sie fand sich am deutlichsten ausgeprägt beim Naphthalin, bei dem sich z. B. für 7 MeV- α -Teilchen bei Zimmertemperatur die beiden Extremwerte der Lichtausbeute um nahezu den Faktor 2 unterscheiden.

Es wurde vermutet, daß die Szintillationsanisotropie auf einer anisotropen Wanderung der Molekülanregungsenergie im Kristall beruht¹; die Energiewanderung sollte vom Schwingungszustand des Kri-

stallgitters und damit von der Kristalltemperatur abhängen. Daher befaßten sich HECKMANN, SANDER und FLAMMERSFELD 1961^{4,5} mit der Temperaturabhängigkeit der Szintillationsanisotropie. Sie wählten als Modellschubstanz wiederum Anthracen, da dessen Kristallstruktur und Szintillationseigenschaften am besten bekannt waren. Die Messungen erstreckten sich bis ins Temperaturgebiet des flüssigen Heliums und ergaben Resultate, die weitere Untersuchungen wünschenswert machten.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, genauer den Temperaturverlauf der Szintillationsanisotropie des Anthracens und Naphthalins sowie die Temperaturabhängigkeit der Lichtausbeute, besonders unterhalb 30°K und bei Anregung mit α -Teilchen, zu untersuchen.

1. Apparatur

a) Herstellung der Kristalle

Die Messungen wurden ausgeführt an Einkristallen der aromatischen Kohlenwasserstoffe Anthracen und Naphthalin. Es wurden zwei Gruppen von Kristallen

* D 7, Auszug.

¹ P. H. HECKMANN, Z. Phys. **157**, 139 [1959]; Naturwiss. **46**, 259 [1959].

² P. H. HECKMANN, H. HANSEN u. A. FLAMMERSFELD, Z. Phys. **162**, 84 [1961].

³ W. F. KIENZLE u. A. FLAMMERSFELD, Z. Phys. **165**, 1 [1961].

⁴ P. H. HECKMANN, W. SANDER u. A. FLAMMERSFELD, Z. Phys. **165**, 12 [1961].

⁵ P. H. HECKMANN, W. SANDER u. A. FLAMMERSFELD, Z. Phys. **169**, 17 [1962].



untersucht: 1. Dünne Kristallnadeln für Messungen mit α -Teilchen geringer Reichweite und 2. dicke Kristalle von mehreren Millimetern Durchmesser für Messungen mit Deuteronen und α -Teilchen hoher Energie.

1. Kristalle für Messungen mit ThB- α -Teilchen

Die maximale Reichweite der α -Teilchen des ThB mit einer Energie $E_\alpha = 8,8$ MeV beträgt in organischen Szintillationskristallen 50–60 μ ; es ist daher zweckmäßig für Messungen mit diesen α -Teilchen, die Kristalle nur etwa 100 μ dick zu wählen; sie besitzen dann einerseits noch eine für die Montage hinreichende mechanische Festigkeit und sind andererseits frei von Selbstabsorption. Außerdem war es bei Untersuchungen mit α -Teilchen von $E_\alpha = 4$ –8 MeV nötig, die Kristalle als Lichtquelle möglichst „punktförmig“ zu machen, da wegen des großen Abstandes zwischen Szintillationskammer und Photomultiplier das Licht nicht wie gewöhnlich über einen Plexiglaslichtleiter, sondern durch optische Abbildung mit Hilfe eines Parabolspiegels dem Photomultiplier zugeführt wurde.

Aus käuflichen 1 cm³-Würfeln von Anthracen⁶ und aus einem selbstgezüchteten Naphthalin-Kristall⁷ wurden mit Hilfe einer Kristallschneidemaschine 0,5 mm dicke rechteckige Platten von 5 mm Kantenlänge hergestellt, deren Ebenen entweder parallel zur kristallographischen (a, b)-Ebene oder parallel zur (a, c')-Ebene lagen; daraus wurden prismatische Stäbchen von 0,5 \times 0,5 mm² Querschnitt und 5 mm Länge geschnitten, deren Längsachsen mit den kristallographischen Hauptachsen a oder b oder c' zusammenfielen, d. h. ein aus 3 verschiedenen Stäbchen bestehender Satz umfaßte gerade die drei aufeinander senkrecht stehenden Hauptrichtungen der betreffenden Kristallart. Die Kristalle wurden zur Beseitigung eventueller Oberflächenschäden kurze Zeit in reinem Xylol gebadet und anschließend in einem evakuierten Glasgefäß in flüssiger Luft unter Lichtabschluß aufbewahrt. Alle Kristalle für Messungen mit α -Teilchen niedriger Energie wurden aus diesem Vorrat entnommen. Die kristallographische Orientierung aller untersuchten Kristalle geschah mit einem Polarisationsmikroskop.

2. Kristalle für Messungen mit Deuteronen und α -Teilchen hoher Energie

Deuteronen der Energie $E_d = 25$ MeV, wie sie das Göttinger Synchrozyklotron liefert, dringen in organische Kristalle etwa 3 mm tief ein⁸. Es wurden daher aus einem größeren Anthracen- bzw. Naphthalin-Kristall mit der Kristallsäge je ein prismatischer Einkristall von 4 \times 4 mm² Querschnitt und 6 mm Höhe derart geschnitten, daß die Längsachse parallel zur Kristallachse b lag; um diese Achse wurden die Kristalle später im Teilchenstrahl des Zyklotrons gedreht. Beide Kristalle wurden unmittelbar vor der zugehörigen Bestrahlung angefertigt, kurze Zeit in reinem Xylol gebadet und anschlie-

ßend am Kristallhalter im Kryostaten befestigt; um auch hier Einflüsse des Luftsauerstoffs auf die Szintillationseigenschaften auszuschalten, wurde die Szintillationskammer gleich nach der Montage des Kristalls evakuiert, mit 20 Torr Heliumgas gefüllt und im Laufe der Messung etwa eine Stunde später auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt.

b) Der Kryostat

Zur Untersuchung organischer Szintillationskristalle im Temperaturbereich des flüssigen Wasserstoffs und Heliums wurde ein Metallkryostat (Abb. 1) konstruiert, der es gestattete, die Kristalltemperatur kontinuierlich zwischen 300 °K und 1,5 °K zu variieren und die Kristalle im Teilchenstrahl eines radioaktiven Präparates oder eines Teilchenbeschleunigers um beliebige Winkel zu drehen, so daß die Szintillationslichtausbeute als Funktion der absoluten Temperatur und des Einschüßwinkels der Teilchen relativ zum Kristallgitter gemessen werden konnte.

Abb. 1 zeigt den inneren Aufbau des Kryostaten. Nicht mitgezeichnet wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit das äußere Vakuumgehäuse mitsamt den Pumpen und Manometern sowie die elektrische Kristalldreh- und Winkelanzeigevorrichtung. Der innere Kupfertank (B) dient zur Aufnahme von 350 cm H₂ oder He. Er wird umgeben von dem „rückgekoppelten“ Wärmeschild (C), den die aus (B) abstreichenden kalten Dämpfe kühlen. Der äußere Ringtank (A) befindet sich mitsamt den Wärmeschilden (A3) und (A4) auf der Temperatur der flüssigen Luft; dadurch wird der Innentank (B) gegen die Wärmestrahlung des äußeren Vakuumgehäuses abgeschirmt. Die Kupferteile des Kryostaten wurden vernickelt. Als Wärmeisolatoren dienen dünnwandige Edelstahlröhrchen, z. B. (A1) und (B1) und Pertinaxscheiben (A6) und (C5). Das Füllen des Innentanks (B) geschieht mit einem nicht gezeichneten Vakuummantelheber, der durch (B1) bis zum Boden von (B) reicht.

In der kupfernen Szintillationskammer (F) hängt an dem Kristallhalter (G) (Duralzylinder), der mit Hilfe des Röhrchens (E) von außen automatisch gedreht wird, der zu untersuchende Kristall (J); (G) bestand bei adiabatischen Entmagnetisierungen aus einer paramagnetischen „Pille“ aus Eisenammon-Einkristallen. Das zur Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung nötige Magnetfeld verlief zwischen den Polstücken (L) eines in Abb. 1 nicht gezeichneten großen Elektromagneten.

Ein α -Teilchen- oder Deuteronenstrahl trifft durch den Kanal (F3) nach dem Passieren eines nicht gezeichneten Al-Fensters auf den Kristall (J). Das Szintillationslicht wird von dem Al-Reflektor (F1) durch drei Kristallquarz-Fenster (F2), (C3) und (A5) auf den Photomultiplier (K) geworfen.

⁶ Firma Harshaw, USA.

⁷ Firma Schuchardt, München; Reinheit: „Für Szintillationszwecke“.

⁸ Herr Dr. W. Schött stellte freundlicherweise Energie-Reichweite-Kurven zur Verfügung, ebenso ein justiertes Strahlrohr am Zyklotron.

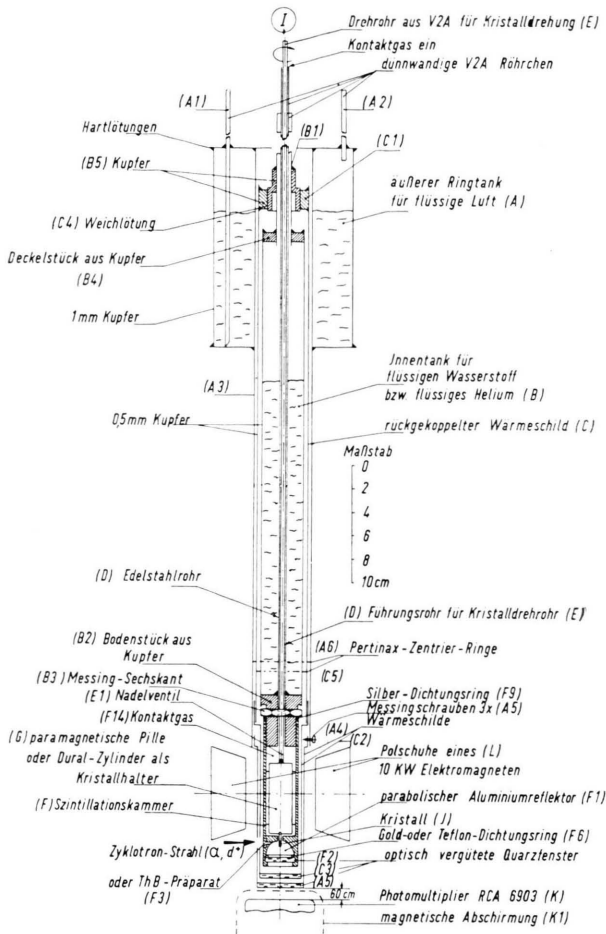


Abb. 1. Kryostat. Das äußere Vakuumgehäuse wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mitgezeichnet. Beschreibung siehe Text.

Ein Kohlewiderstand⁹ für die Temperaturmessung unter 80 °K ist in den unteren Teil der Szintillationskammer (F) neben dem Parabolspiegel (F1) eingelassen (nicht gezeichnet); er wird von demselben He-Kontaktgas (F14) umspült, das auch den Kristall (J) thermisch mit den Wänden der Szintillationskammer (F) verbindet.

Die Abweichung der von dem Kohlethermometer angezeigten Temperatur von derjenigen des Kristalls (J) beträgt weniger als 0,5°, wie in einem hier nicht näher beschriebenen Experiment festgestellt wurde. Ein nicht eingezeichnetes Thermoelement zur Messung der Temperaturen über 80 °K befindet sich im unteren Ende des Kristalldrehrohres (E).

Das Auswechseln der Kristalle erfordert ein völliges Zerlegen des Kryostaten und nimmt mitsamt dem Wiederaussetzen etwa eine Stunde in Anspruch. Die

Befestigung der Kristalle (J) an dem Kristallhalter (G) geschah mit einem speziellen Tieftemperaturklebstoff¹⁰. Die dünnen Kristalle bei Messungen mit α -Teilchen niedriger Energie saßen ein wenig unterhalb des Brennpunktes des Paraboloids (F1), so daß das Licht auf die Kathode des 60 cm entfernten Photomultipliers fokussiert wurde; bei Messungen am Zyklotron mit dicken Kristallen war wegen der Größe der Kristalle eine optische Abbildung nicht mehr möglich, aber andererseits auch nicht nötig, da erstens viel Licht zur Verfügung stand und da zweitens bei diesen Messungen der Abstand der Szintillationskammer vom Photomultiplier (K) kleiner gewählt wurde (8 cm).

Die Verdampfungsrate des Kryostaten betrug 3 cm³ H₂-Gas pro Sekunde oder 5 cm³ He-Gas pro Sekunde. Das Aufwärmen der Szintillationskammer (F) erfolgte von 4 °K bis 10 °K innerhalb etwa einer Stunde, von 20 °K bis 80 °K in 6–8 Stunden; um die Messungen nicht zu lange hinzuziehen, wurde zur Überwindung des H₂-Tripelpunktes und bei Temperaturen über 50 °K warmes He- oder H₂-Gas in den Innentank (B) eingelassen.

Adiabatische Entmagnetisierungen einer hier nicht näher beschriebenen einkristallinen Pille aus NH₄Fe(SO₄)₂ · 12 H₂O wurden von einer durch Abpumpen von He erreichten Anfangstemperatur von 1,5 °K und von einem Anfangsfeld von 10 Kilogaß nach den Angaben von KURTI und SIMON¹¹ ausgeführt. Eine Messung der Suszeptibilität der Pille zur Bestimmung der Endtemperatur bei abgeschaltetem Magnetfeld war wegen der nicht entfernbaren eisernen Polstücke leider nicht möglich. Es wird angenommen, daß die erreichte tiefste Kristalltemperatur jedenfalls unter 1 °K lag. Der genaue Wert der Endtemperatur ist jedoch insofern ohne große Bedeutung, als die Lichtausbeute und die Anisotropie der untersuchten Kristallproben schon bei 4 °K einen konstanten Grenzwert erreichten.

c) Elektronik

Die von einzelnen energiereichen Teilchen in einem Szintillator hervorgerufenen Lichtblitze wurden mit Hilfe eines Photomultipliers in elektrische Impulse verwandelt; die Elektronensammelzeit τ am Ausgang des Photomultipliers betrug $\tau = 5 \mu\text{sec}$ und war also groß gegen die Leuchtdauer der einzelnen Szintillationen, so daß praktisch alle Photoelektronen eines Lichtblitzes gesammelt wurden und daher die Höhe der einzelnen elektrischen Impulse proportional zur Photonenanzahl der einzelnen Lichtblitze war. Einzelne Teilchen einheitlicher Energie erzeugen elektrische Impulse, deren Höhe, gemessen z. B. in Volt, nach einer GAUSS-Verteilung statistisch um einen Mittelwert streut, der proportional zur mittleren Helligkeit der einzelnen Szintillationen ist, und der als *Lichtausbeute S* bezeichnet wird. Die so definierte Lichtausbeute *S* war in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur *T* und dem Einschußwinkel φ zu

⁹ Allen-Bradley, 130 Ohm, 1 Watt.

¹⁰ General Electric, GE-7031.

¹¹ N. KURTI u. F. SIMON, Proc. Phys. Soc., Lond. A **149**, 152 [1935].

untersuchen. Dazu wurden gleichzeitig zwei elektronische Apparaturen benutzt:

1. Apparatur I:

Das ganze Impulsspektrum einzelner Teilchen einheitlicher Energie wurde mit einem 256-Kanaldiskriminator aufgenommen und daraus die Lichtausbeute S bestimmt als die zum Häufigkeitsmaximum der GAUSS-Verteilung der Einzelimpulse gehörige mittlere Impulshöhe.

2. Apparatur II:

Die Höhe der einzelnen elektrischen Impulse wurde mit Hilfe einer bei BERKHAN¹² beschriebenen Apparatur elektronisch gemittelt und der Mittelwert = Lichtausbeute S automatisch aufgezeichnet.

Mit Apparatur II wurden besonders die Anisotropiekurven $S=S(\varphi)$ für feste Temperatur T aufgenommen, während mit Apparatur I besonders der Temperaturverlauf der Lichtausbeute $S=S(T)$ gemessen wurde. Zur Gewinnung genauer Temperaturabhängigkeiten der Lichtausbeute $S(T)$ wurde immer nach einer passenden Änderung ΔT der Kristalltemperatur T ein Teilchenszintillationsspektrum in Verbindung mit einem Elektronen-Eichspektrum mit Apparatur I aufgenommen; zur Gewinnung von Elektronen-Eichspektren diente eine Eichlichtquelle. Sie bestand aus einer über die Photokathode des Multipliers schwenkbaren ULBRICHTschen Halbkugel, in der ein Cs^{137} enthaltender Plastiksintillator hing. Die von den Konversionselektronen des Cs^{137} in Plastik erzeugten einzelnen Lichtblitze liefern am Multiplieraussgang wiederum ein Impulsspektrum von GAUSS-Form, dessen mittlere Impulshöhe als Eichlichtausbeute benutzt wurde.

Da durch, daß alle gemessenen Teilchen-Lichtausbeuten $S(T)$ auf die Elektronen-Eichlichtausbeute bezogen wurden, war es möglich, den zeitlichen Gang der Gesamtverstärkung, der etwa 2% pro Tag betrug, zu eliminieren.

Die Linearität der Verstärkung wurde in üblicher Weise mit γ -Präparaten verschiedener Energie überprüft. Zusätzlich wurde mit den Apparaturen I und II getrennt je eine gleiche Kurve $S(T)$ und eine Kurve $S(\varphi)$ gemessen und Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit gefunden. Diese betrug für α -Teilchen und Elektronen niedriger Energie $\Delta S = \pm 2\%$ und für α -Teilchen und Deuteronen hoher Energie $\Delta S = \pm 7\%$, da bei den Messungen am Zyklotron keine geeignete Eichlichtquelle zur Verfügung stand.

Die optische Isotropie der Szintillationskammer wurde mit einem Plastiksintillator überprüft.

Die Drehung der Kristalle im Teilchenstrahl geschah automatisch durch einen Synchronmotor, wobei die Winkelgeschwindigkeit der Kristalle 360° pro 15 Minuten betrug. Eine ständige Anzeige der augenblicklichen Winkelstellung der Kristalle zur Richtung des Teilchenstrahls lieferte ein Wechselstromdrehmelder, dessen Geber auf der Kristalldrehachse saß.

Bei Messungen am Zyklotron wurde die Apparatur wegen der Radioaktivität am Ort der Bestrahlung von einem Meßraum aus ferngesteuert; dabei wurden die Meßgeräte des Kryostaten mit einer Fernsehanlage überwacht.

2. Messungen mit α -Teilchen und Elektronen niedriger Energie

a) Lichtausbeute $S=S(T)$ von Anthracen

Die Szintillationslichtausbeute $S=S(T)$ von Anthracen beim Beschuß mit α -Teilchen der Energie $E_\alpha = 7,0$ MeV und mit Elektronen der Energie $E_\beta = 0,6$ MeV wurde in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur T im Bereich $300^\circ\text{K} > T > 12^\circ\text{K}$ untersucht; außerdem wurde im Bereich $12^\circ\text{K} > T > 1,5^\circ\text{K}$ die α -Lichtausbeute für $E_\alpha = 7,0$ MeV gemessen. Dabei geschah die Einstellung der Kristalltemperatur T mit dem oben beschriebenen Kryostaten und die Registrierung der in Abschnitt 1 c) definierten Lichtausbeute S mit der Apparatur I. Die α -Teilchen entstammten einem ThB-Präparat und die Elektronen einem Cs^{137} -Präparat.

Das Ergebnis der Messungen, die an mehreren verschiedenen Kristallen reproduziert wurden, zeigt Abb. 2. Für verschiedene Einschußrichtungen ergeben sich verschiedene Temperaturabhängigkeiten $S(T)$ der Lichtausbeute S . Die Kurven B, D und E wurden bei $T = 290^\circ\text{K}$ auf die Kurve C' normiert, damit ein Vergleich der relativen Änderung der Lichtausbeute S mit der Temperatur T zwischen den verschiedenen Kurven möglich ist. Am stärksten nimmt die Lichtausbeute S für die b-Richtung zu, für die S bei 300°K am kleinsten ist.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, steigt die α -Lichtausbeute des Anthracens (Kurven B, b' und C') unterhalb von etwa 120°K stärker mit fallender Temperatur an als die Elektronenlichtausbeute (Kurve E), d. h. das α/β -Lichtausbeuteverhältnis wächst mit sinkender Kristalltemperatur, und zwar am stärksten für die Kristallrichtung b, für die es an und für sich bei 300°K den kleinsten Wert hat. Wenn der niedrige Wert des α/β -Lichtausbeuteverhältnisses bei Zimmertemperatur (etwa 0,15 für Anthracen und c'-Richtung) durch eine Löschung der Anregungsenergie im Ionisationskanal der α -Teilchen bedingt ist, muß aus der Abweichung der Kurven B und C' von E in Abb. 2 geschlossen werden, daß die Löschvorgänge im Anregungskanal temperaturabhängig sind, und zwar in verschiedenem Maße, je nach der Lage der Ionisationsspur relativ zum Kristallgitter.

¹² E. BERKHAN, Dissertation, Göttingen 1963.

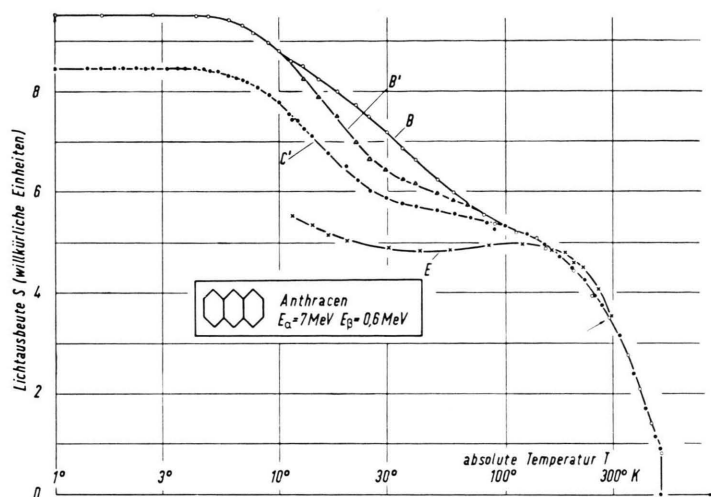


Abb. 2. Anthracen. Lichtausbeute $S(T)$ für α -Teilchen ($E_\alpha = 7,0$ MeV) und Elektronen ($E_\beta = 0,6$ MeV). Kurve B: α -Teilchen parallel zur b-Achse (Nebenmaximum). Kurve B': α -Teilchen parallel zur Richtung der tatsächlichen Minima der Lichtausbeute (S_{\min}). Kurve C': α -Teilchen parallel zur c'-Achse. Kurve E: Elektronen. Die Kurven B, B' und E wurden bei 290 °K auf die Kurve C' normiert.

Die in der Abb. 2 bei 1 °K eingezeichneten Meßpunkte entstammen adiabatischen Entmagnetisierungen. Wie ersichtlich, weichen die zugehörigen Lichtausbeuten $S(1^\circ\text{K})$ nicht von den schon bei etwa 4 °K erreichten Grenzwerten der Lichtausbeute S für tiefe Temperaturen ab; dadurch erübrigt sich, wie schon an anderer Stelle erwähnt, eine Diskussion der genauen Endtemperatur der adiabatischen Entmagnetisierungen.

Es ist bemerkenswert, daß die Szintillationsanisotropie des Anthracens auch bei den tiefsten hier erreichten Temperaturen nicht verschwindet.

b) Lichtausbeute $S = S(T)$ von Naphthalin

Die Lichtausbeute $S = S(T)$ von Naphthalin-Kristallen wurde unter denselben Bedingungen wie beim Anthracen (siehe vorigen Abschnitt) untersucht. Auch hier wächst die Lichtausbeute S mit fallender Temperatur an, und zwar stärker als beim Anthracen; die Zunahme beträgt beim Naphthalin $S(12^\circ\text{K})/S(300^\circ\text{K}) \approx 8$ für Einschußrichtung der α -Teilchen von $E_\alpha = 7,0$ MeV parallel c' . Bei 12 °K geht die α -Lichtausbeute des Naphthalins über ein Maximum und erreicht bei 4 °K einen konstanten Grenzwert. Auch beim Naphthalin nimmt die Lichtausbeute S mit fallender Temperatur T für verschiedene Kristallrichtungen in verschiedenem Maße zu, und zwar auch hier am stärksten für die Einschußrichtung, für die sie an und für sich bei Zimmertemperatur am kleinsten ist (parallel a-Achse). Auch die α/β -Lichtausbeuteverhältnisse des Naphthalins steigen mit fallender Kristalltemperatur T und ebenfalls wie beim Anthracen verschieden für verschie-

dene Achsenrichtungen, so daß auch hier auf eine Temperaturabhängigkeit des Löschmechanismus geschlossen werden muß. Auch beim Naphthalin bleibt bei den tiefsten hier erreichten Temperaturen die Lichtausbeute S von der Einschußrichtung φ der α -Teilchen abhängig (s. u.).

c) Das Minimum im Temperaturverlauf der Szintillationsanisotropie S_c/S_b des Anthracens

HECKMANN, SANDER und FLAMMERSFELD^{4,5} haben erstmals den Temperaturverlauf der Szintillationsanisotropie des Anthracens untersucht. Sie arbeiteten mit einer wesentlich einfacheren Anordnung und beschossen einen Anthracen-Kristall gleichzeitig mit zwei gleichen α -Strahlen der Energie $E_\alpha = 8,78$ MeV derart, daß der eine α -Strahl in Richtung der Kristallachse c' und der andere in Richtung der b-Achse auf den Kristall traf. Sie trugen über der absoluten Temperatur das Verhältnis S_c/S_b der Lichtausbeute S_c zur Lichtausbeute S_b auf; dabei ergab sich konstante Anisotropie $S_c/S_b = 1,35$ im Bereich von 2 °K bis 12 °K in Übereinstimmung mit den hier ausgeführten Messungen (siehe unten), dann mit steigender Temperatur ein Absinken und ab 26 °K ein Ansteigen der Anisotropie S_c/S_b bis zum bekannten Wert von etwa 1,5 bei Zimmertemperatur. Die Deutung des Minimums bei 26 °K war dadurch erschwert, daß die benutzte Versuchsanordnung^{4,5} nicht gestattete, vollständige Anisotropiekurven aufzunehmen. Deshalb wurde hier mit dem in Abschnitt 1 beschriebenen Kryostaten die Richtungsabhängigkeit der Lichtausbeute bei tiefen Temperaturen genau untersucht.

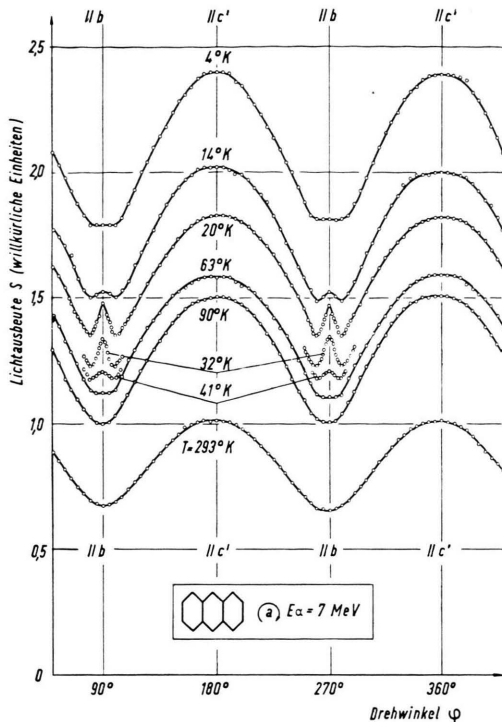


Abb. 3. Anthracen, Drehachse a. Szintillationslichtausbeute $S(T, \varphi)$ von Anthracen beim Beschuß mit α -Teilchen der Energie $E_\alpha = 7,0$ MeV. Ein Einkristall von $0,3 \times 0,3$ mm² Querschnitt und 3 mm Länge, geschnitten parallel zur a-Achse, wurde um diese Achse in einem α -Strahl fester Richtung gedreht. Der Einfallswinkel φ der α -Teilchen wurde von der Kristallrichtung c' aus gewählt.

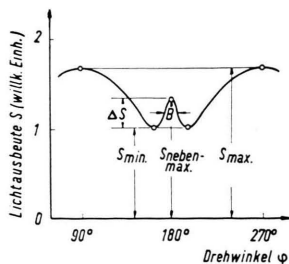


Abb. 4. Zur Beschreibung der relativen Höhe ΔH der Nebenmaxima:

$$\Delta H = \frac{S_{\text{Nebenmax}} - S_{\text{min}}}{S_{\text{min}}} = \frac{\Delta S}{S_{\text{min}}}$$

Ein Anthracen-Prisma von $0,3 \times 0,3$ mm² Querschnitt und 3 mm Länge, geschnitten parallel zur Kristallachse a, wurde um diese Achse in einem α -Strahl der Energie $E_\alpha = 7,0$ MeV gedreht und die Lichtausbeute S als Funktion des Drehwinkels φ und der Kristalltemperatur T gemessen. Abb. 3 zeigt das Ergebnis: In demselben Temperaturbereich, in dem das von HECKMANN und Mitarb. beobachtete Minimum auftritt, enthalten die Anisotropiekurven des Anthracens für Drehachse a ein Nebenmaximum in Richtung der b-Achse, dessen Winkelhalbertsbreite $B = \pm 7 - 8^\circ$ um die b-Achse beträgt (siehe Abb. 4). Das Nebenmaximum verschwindet sowohl für Kristalltemperaturen über 70°K als auch unter 10°K ; seine relative Höhe $\Delta H = (S_{\text{Nebenmax}} - S_{\text{min}})/S_{\text{min}}$ (Abb. 4) erreicht als Funktion der Temperatur T zwischen 20°K und 30°K ein Maximum (s. auch Abb. 10). Trägt man über der Temperatur T als die Szintillationsanisotropie das Verhältnis

$$S_{\text{max}}/S_{\text{Nebenmax}} = S_{c'}/S_b = \text{Kurve A'}$$

in Abb. 5 auf, so ergibt sich tatsächlich ein Minimum bei 26°K ; trägt man dagegen das Verhältnis

$$S_{\text{max}}/S_{\text{min}} = \text{Kurve A}$$

in Abb. 5 auf, so verläuft dieses monoton mit der Temperatur T . Das Nebenmaximum in den Anisotropiekurven des Anthracens liefert also eine zwangslose Erklärung des von HECKMANN und Mitarb.⁵ ge-

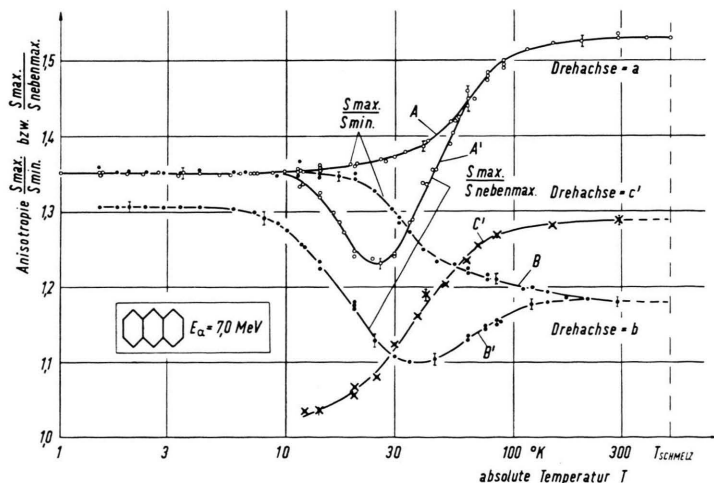


Abb. 5. Anthracen, Szintillationsanisotropie $SA(T)$ für α -Teilchen ($E_\alpha = 7$ MeV). Kurve A: $S_{\text{max}}/S_{\text{min}}$ für Drehachse=a. Kurve A': $S_{\text{max}}/S_{\text{Nebenmax}}$ für Drehachse=a. Kurve B: $S_{\text{max}}/S_{\text{min}}$ für Drehachse=b. Kurve B': $S_{\text{max}}/S_{\text{Nebenmax}}$ für Drehachse=b. Kurve C: $S_{\text{max}}/S_{\text{min}}$ für Drehachse=c'. Kurve C': $S_{\text{max}}/S_{\text{Nebenmax}}$ für Drehachse=c'.

Die untersuchten Kristalle besaßen $0,3 \times 0,3$ mm² Querschnitt und 3 mm Länge. Die Meßpunkte für Temperaturen über 300°K wurden entnommen aus HANSEN¹³.

¹³ H. HANSEN, Z. Phys. **174**, 231 [1963].

fundenen Minimums der Szintillationsanisotropie des Anthracens bei tiefen Temperaturen. Ungelöst ist jedoch noch die interessante Frage nach dem Zustandekommen der Nebenmaxima.

In Abb. 2 bedeuten die Kurven B und B' den Temperaturverlauf der Lichtausbeute

$$S_{\text{nebenmax}} = S_b = \text{Kurve B} \quad \text{und} \quad S_{\text{min}} = \text{Kurve B}'.$$

Auch bei Drehung eines Anthracen-Kristalls um die kristallographische b-Achse tritt bei tiefen Temperaturen für α -Teilchen der Energie $E_\alpha = 7$ MeV ein Nebenmaximum in der Nähe des Minimums der Lichtausbeute S , d. h. hier etwa in Richtung der a-Achse auf (Abb. 6). Diese Nebenmaxima sind stärker ausgeprägt und erstrecken sich über einen größeren Temperaturbereich als bei Drehung um a. Außerdem hängt die Winkellage der Nebenmaxima relativ zum Kristallgitter für Drehachse b von der Temperatur T ab. Der Temperaturverlauf der An-

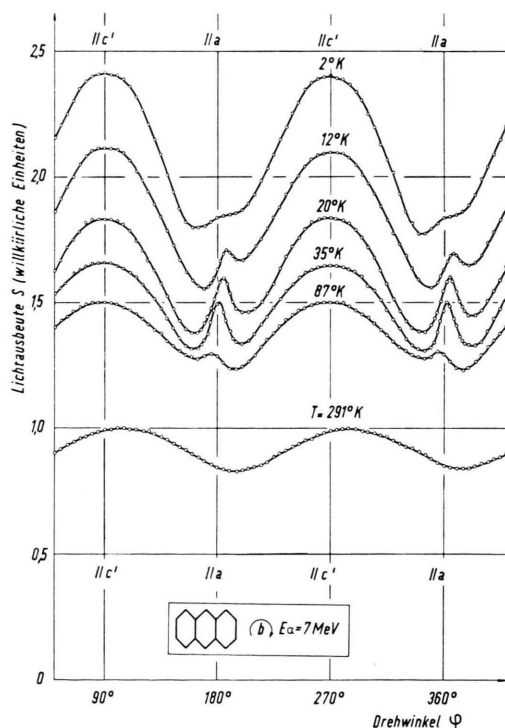


Abb. 6. Anthracen, Drehachse b. Szintillationslichtausbeute $S(T, \varphi)$ von Anthracen beim Beschuß mit α -Teilchen der Energie $E_\alpha = 7,0$ MeV. Ein Einkristall von $0,3 \times 0,3$ mm² Querschnitt und 3 mm Länge, geschnitten parallel zur Kristallachse b, wurde um diese Achse in einem α -Strahl fester Richtung gedreht. Der Einfallswinkel φ der α -Teilchen wurde von der Kristallrichtung a aus gewählt.

isotropie $S_{\text{max}}/S_{\text{min}} = \text{Kurve B}$ und $S_{\text{max}}/S_{\text{nebenmax}} = \text{Kurve B}'$ für Drehachse b ist in Abb. 5 wiedergegeben. S_{min} ist dabei die gemessene Minimallichtausbeute der Anisotropiekurven in Abb. 6; es ist hier zu beachten, daß weder S_{nebenmax} noch S_{min} mit S_a zusammenfallen. Auch in diesem Fall läuft die Anisotropie $S_{\text{max}}/S_{\text{nebenmax}} = \text{Kurve B}'$ als Funktion der Temperatur T durch ein Minimum, wogegen die entsprechende Kurve B für die Anisotropie $S_{\text{max}}/S_{\text{min}}$ einen monotonen Verlauf zeigt.

Es ist bemerkenswert, daß in Abb. 5 die beiden Kurven A und B unterhalb von etwa 12 °K ineinander einmünden; das bedeutet, daß beim Anthracen die Szintillationsanisotropie für c' als Drehachse und für $E_\alpha = 7$ MeV unter 12 °K verschwindet. Dies wurde in einer besonderen Messung direkt nachgeprüft. Ein Anthracen-Kristall von $0,4 \times 0,4$ mm² Querschnitt und 3 mm Länge, geschnitten parallel zur Kristallachse c' , wurde um diese Achse in einem α -Strahl der Energie $E_\alpha = 7$ MeV gedreht und die Lichtausbeute S als Funktion des Drehwinkels φ und der Kristalltemperatur T gemessen. Die aus dieser Messung gewonnene Anisotropie S_a/S_b ist als Kurve C' in Abb. 5 eingezeichnet. Es zeigt sich, daß für die Drehachse c' des Anthracens bei hinreichend tiefen Kristalltemperaturen tatsächlich nahezu Isotropie auftritt.

Für Drehachse c' zeigen die Anisotropiekurven keine Struktur von der Art der Nebenmaxima. Daraus folgt für die räumliche Szintillationsanisotropie des Anthracens (dreidimensionales Polardiagramm der Lichtausbeute wie z. B. in ³), daß die Nebenmaxima nicht nur in Richtung der a- und b-Achse auftreten, sondern in einer ganzen Einschubebene, die etwa mit der kristallographischen (a, b)-Ebene zusammenfällt. Diese Ebene der Nebenmaxima neigt sich aber, genau genommen, mit fallender Kristalltemperatur T um die Kristallachse b im Uhrzeigersinn, wobei zwischen dem Maß der Neigung und dem spezifischen Energieverlust der anregenden Teilchen ein Zusammenhang zu bestehen scheint, derart, daß die Änderung $\Delta\varphi$ der Neigung pro Temperaturänderung ΔT mit zunehmendem spezifischen Energieverlust wächst.

Die relative Höhe ΔH der Nebenmaxima des Anthracens ist in Abhängigkeit von der Temperatur T für α -Teilchen verschiedener Energie und für energiereiche Deuteronen in Abb. 10 (s. u.) zusammenfassend dargestellt.

d) Szintillationsanisotropie von Naphthalin
für $E_a = 7 \text{ MeV}$

Nach dem Auffinden des Nebenmaximums in den Anisotropiekurven des Anthracens wurde sogleich das in kristallographischer Hinsicht nahe verwandte Naphthalin auf diese Erscheinung hin untersucht. Dazu wurde ein dünner nadelförmiger Naphthalin-Einkristall, geschnitten parallel zur Kristallachse b , um diese Achse in einem α -Strahl der Energie $E_a = 7,0 \text{ MeV}$ gedreht und die Richtungsabhängigkeit der Lichtausbeute S für verschiedene Kristalltemperaturen T im Bereich zwischen 300°K und $1,5^\circ\text{K}$ gemessen. Abb. 7 zeigt das Ergebnis; zwar ist die α -Lichtausbeute S des Naphthalins sehr viel stärker temperaturabhängig als die α -Lichtausbeute des Anthracens, jedoch zeigen die Anisotropiekurven des Naphthalins für $E_a = 7 \text{ MeV}$ keine Nebenmaxima oder andere Unregelmäßigkeiten, wenn man von kleinen Einbuchtungen beiderseits der Maxima bei tiefen Temperaturen absieht. Für Kristallachse b als Drehachse waren die Anisotropiekurven nicht wesentlich von denen für Drehachse a verschieden.

Die Anisotropie S_c'/S_a des Naphthalins für $E_a = 7 \text{ MeV}$ geht mit fallender Kristalltemperatur T bei etwa 120°K über ein ausgeprägtes Maximum, bei dem S_c'/S_a einen Wert von 3,5 erreicht¹⁴, nimmt dann monoton ab und erreicht bei etwa 4°K einen konstanten Grenzwert von $S_c'/S_a = 1,53$.

Weitere Untersuchungen am Naphthalin mit energiereichen Deuteronen werden im folgenden Abschnitt beschrieben. Auch in den Anisotropiekurven des para-Terphenyl für Drehachse b waren zwischen 300°K und 11°K für $E_a = 7 \text{ MeV}$ keine Nebenmaxima zu finden, so daß nach den bisher gewonnenen Ergebnissen die Nebenmaxima eine spezielle Eigenschaft der Anthracen-Kristalle zu sein scheinen.

3. Untersuchungen mit α -Teilchen und Deuteronen hoher Energie

a) Messungen am Anthracen

Um eine bessere Kenntnis des Nebenmaximums in der Szintillationsanisotropie des Anthracens zu gewinnen, wurde ein Anthracen-Kristall von $4,5 \times 4,5 \text{ mm}^2$ Querschnitt und 5 mm Höhe mit α -Teilchen

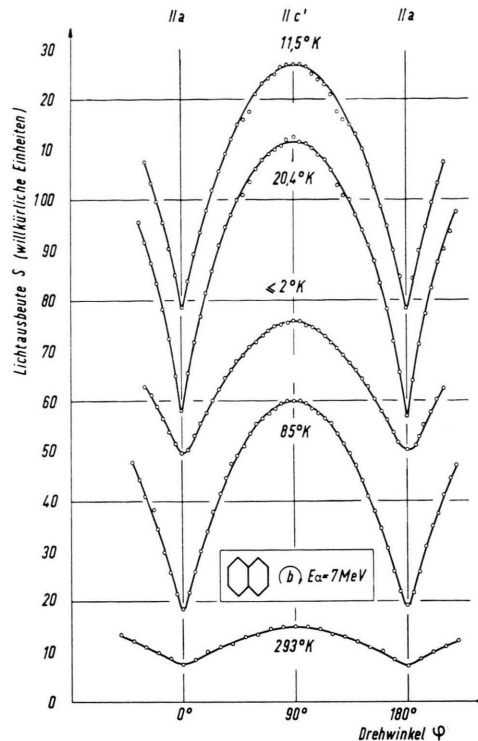


Abb. 7. Naphthalin, Drehachse b . Szintillationslichtausbeute $S(T, \varphi)$ von Naphthalin beim Beschuß mit α -Teilchen der Energie $E_a = 7,0 \text{ MeV}$. Ein Einkristall von $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ Querschnitt und 4 mm Länge, geschnitten parallel zur Kristallachse b , wurde um diese Achse in einem α -Strahl fester Richtung gedreht. Der Einfallswinkel φ der α -Teilchen wurde von der Kristallrichtung a aus gezählt. Wegen des Abfalls der Lichtausbeute S bei 8°K liegt die Anisotropiekurve für Heliumtemperatur tiefer als die Kurve für $11,5^\circ\text{K}$.

der Energie $E_a = 45,7 \text{ MeV}$ und mit Deuteronen der Energie $E_d = 24,5 \text{ MeV}$ aus dem Göttinger 180 cm-Synchrozyklotron¹⁵ bestrahlt und die Lichtausbeute S in Abhängigkeit vom Einfallswinkel φ der Teilchen relativ zum Kristallgitter und von der Kristalltemperatur T zwischen 300°K und 11°K gemessen. Die Längsachse des Kristalls fiel mit der kristallographischen b -Achse zusammen; um diese Achse wurde der Kristall im Teilchenstrahl mit Hilfe eines Synchronmotors gedreht, wobei die Lichtausbeute S als Funktion des Drehwinkels φ automatisch aufgezeichnet wurde. Die Feinjustierung des Kryostaten im Teilchenstrahl geschah durch Schwenken um eine vertikale und eine horizontale Achse mittels fern-

¹⁴ Dieser Wert gilt für Kristalle, die aus einer Schmelze gewonnen worden waren; für aus der Dampfphase kondensierte Kristalle war S_c'/S_a am Maximum der Anisotropie etwa gleich 3,0.

¹⁵ Herrn Privatdozent Dr. SCHMIDT-OTT möchte ich für die Überwachung des Zyklotrons bei einigen Nachtmessungen danken.

gesteuerter Servomotore. Während der Messung trafen pro Sekunde 200–300 Teilchen auf den Kristall; diese Strahlintensität gewährleistet ein sicheres Funktionieren der Registrierautomatik und verhindert mit Sicherheit eine Aufheizung des Kristalls.

Abb. 8 zeigt die mit dem oben beschriebenen Anthracen-Kristall gemessenen Anisotropiekurven für $E_\alpha = 45,7$ MeV. Wie ersichtlich, ist schon bei 300 °K ein Nebenmaximum vorhanden, das mit fallender

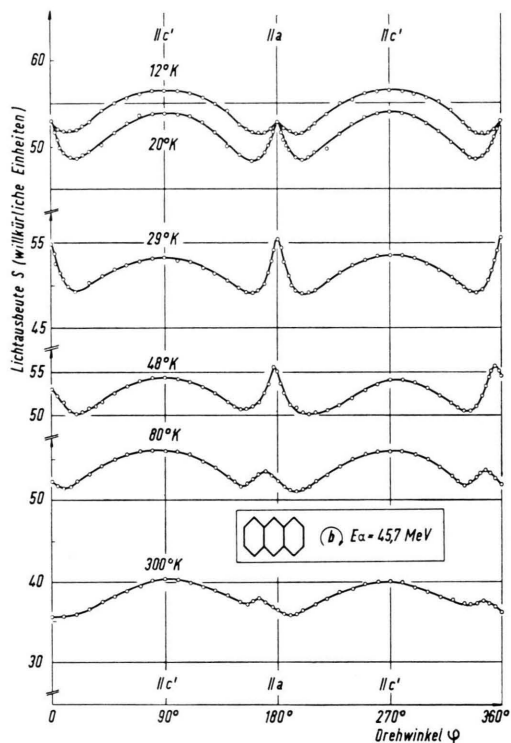


Abb. 8. Anthracen, Drehachse *b*. Szintillationslichtausbeute $S(T, \varphi)$ von Anthracen beim Beschuß mit α -Teilchen der Energie $E_\alpha = 45,7$ MeV. Ein Einkristall von 4×4 mm² Querschnitt und 6 mm Höhe, dessen Längsachse parallel zur Kristallachse *b* lag, wurde um diese Achse in einem α -Strahl fester Richtung gedreht. Der Einfallswinkel der α -Teilchen wurde von der Kristallrichtung *a* aus gezählt. Der Ordinatenmaßstab wurde mehrfach unterbrochen, da sich die Lichtausbeute *S* zwischen 80 °K und 20 °K nur geringfügig ändert.

Temperatur *T* auf die Richtung der *a*-Achse zuwandert und bei 20 °K mit der *a*-Richtung zusammenfällt. Die relative Höhe

$$\Delta H_\alpha(T) = (S_{\text{nebenmax}} - S_{\text{min}}) / S_{\text{min}}$$

des α -Nebenmaximums geht mit fallender Temperatur *T* bei etwa 30 °K über einen Maximalwert $\Delta H_\alpha(\text{max})$ und scheint bei hinreichend niedrigen Temperaturen *T* wieder zu verschwinden. Man möchte

annehmen, daß es sich bei den für hohe α -Energien beobachteten Nebenmaxima um dieselbe Erscheinung handelt wie bei den Nebenmaxima für α -Teilchen der Energie $E_\alpha = 7$ MeV.

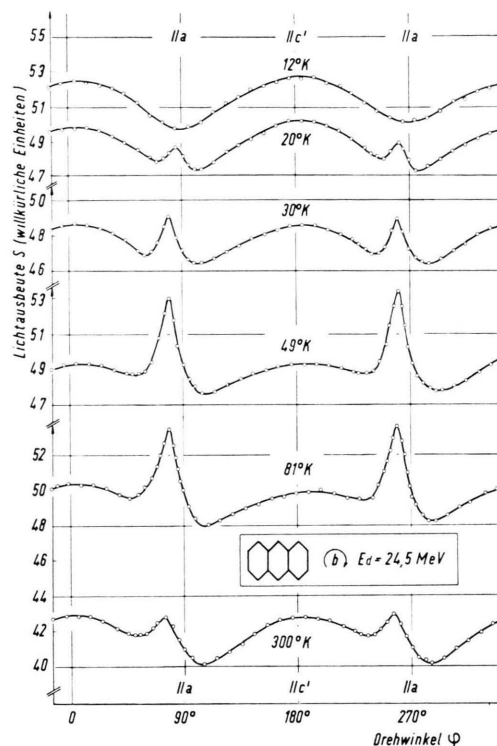


Abb. 9. Anthracen, Drehachse *b*. Szintillationslichtausbeute $S(T, \varphi)$ von Anthracen beim Beschuß mit Deuteronen der Energie $E_d = 24,5$ MeV. Ein Einkristall von 4×4 mm² Querschnitt und 6 mm Höhe, dessen Längsachse parallel zur Kristallachse *b* lag, wurde um diese Achse in einem Deuteronenstrahl fester Richtung gedreht und die Lichtausbeute *S* in Abhängigkeit vom Drehwinkel φ und von der Kristalltemperatur *T* aufgezeichnet. Der Einfallswinkel φ der Deuteronen wurde von der Kristallrichtung *c'* aus gezählt. Der Ordinatenmaßstab wurde mehrfach unterbrochen, da sich die Lichtausbeute *S* unterhalb 80 °K nur geringfügig ändert.

Beschießt man denselben Kristall mit Deuteronen der Energie $E_d = 24,5$ MeV, so ergeben sich die in Abb. 9 dargestellten Anisotropiekurven. Die „Nebenmaxima“ der Deuteronenkurven übertreffen die übrige Anisotropie an Amplitude erheblich und erreichen ihren Höchstwert $\Delta H_d(\text{max})$ schon bei einer relativ hohen Kristalltemperatur *T* von etwa 60 °K. Auch die Deuteronen-„Nebenmaxima“ wandern mit fallender Temperatur *T* in Richtung der *a*-Achse; sie erreichen die *a*-Richtung jedoch im Gegensatz zu den α -Nebenmaxima für $E_\alpha = 45,7$ MeV nicht; zum Vergleich sei daran erinnert, daß die Nebenmaxima für

$E_\alpha = 7$ MeV (Abb. 6) sogar über die a-Richtung hinwegwandern. Es scheint also ein Zusammenhang zwischen dem spezifischen Energieverlust der Teilchen und der Lage der zugehörigen Nebenmaxima im Kristallgitter zu bestehen. Bei 12 °K sind die Deuteronen-„Nebenmaxima“ schon wieder völlig verschwunden.

Eine zusammenfassende Darstellung der relativen Höhe $\Delta H = (S_{\text{Nebenmax}} - S_{\text{min}}) / S_{\text{min}}$, wobei S_{min} immer die gemessene Minimallichtausbeute links oder rechts vom Nebenmaximum ist, wird als Funktion $\Delta H(T)$ für α -Teilchen verschiedener Energie und für energiereiche Deuteronen in Abb. 10 wiedergegeben.

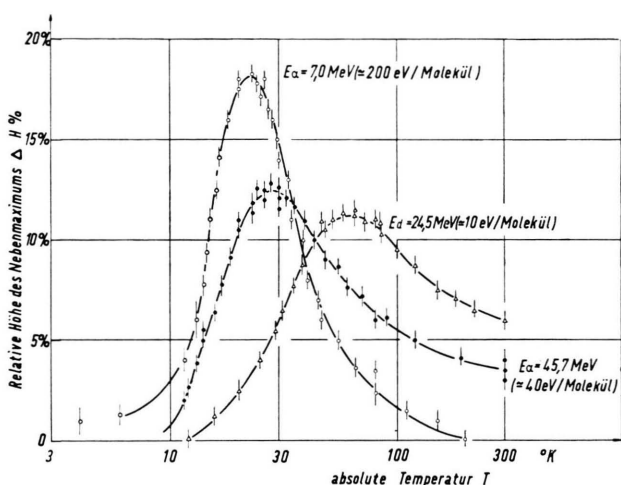


Abb. 10. Relative Höhe ΔH der Nebenmaxima des Anthracens in Abhängigkeit von der Teilchenart und von der Temperatur T . Kurve —○—○—: Beschuß mit α -Teilchen ($E_\alpha = 7,0$ MeV). Kurve - - - - -: Beschuß mit α -Teilchen ($E_\alpha = 45,7$ MeV). Kurve —△—△—: Beschuß mit Deuteronen ($E_d = 24,5$ MeV). Die in Klammern angegebenen Werte für den spezifischen Energieverlust pro Molekül stellen den Quotienten aus Gesamtenergie und Reichweite der betreffenden Teilchen dar.

b) Messungen am Naphthalin

Es wurde untersucht, ob beim Beschuß von Naphthalin-Kristallen mit Deuteronen der Energie $E_d = 24,5$ MeV bei tiefen Temperaturen ein Nebenmaximum in der Szintillationsanisotropie auftritt. Ein Naphthalin-Einkristall von 4×4 mm² Querschnitt und 6 mm Höhe, dessen Längsachse mit der Kristallachse b zusammenfiel, wurde um diese Achse im Deuteronenstrahl gedreht und die Lichtausbeute S als Funktion des Drehwinkels φ und der Kristalltemperatur T im Bereich 300 °K bis 12 °K gemessen. Abb. 11 zeigt das Ergebnis. Die Lichtausbeute S

steigt mit fallender Temperatur T etwas weniger stark an als für α -Teilchen von $E_\alpha = 7$ MeV; bei 12 °K enthält die Anisotropiekurve für $E_d = 24,5$ MeV ein schwach ausgeprägtes Nebenmaximum. Eine Fortsetzung der Untersuchung des Deuteronennebenmaximums des Naphthalins bis zum Temperaturbereich des flüssigen Heliums ist geplant.

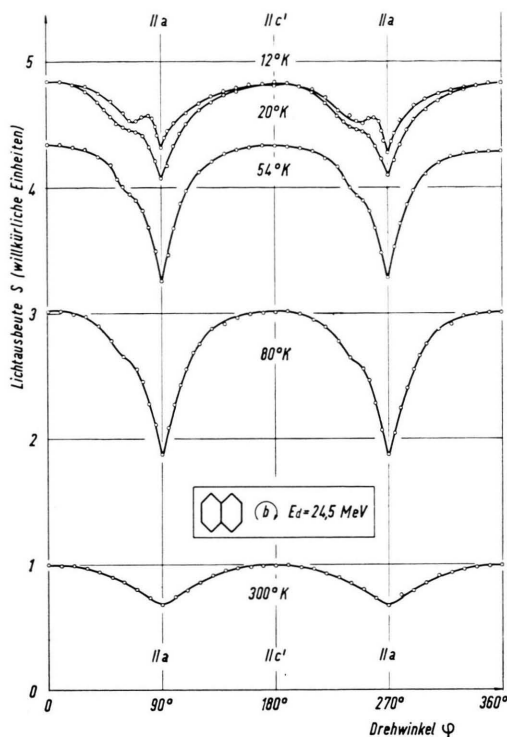


Abb. 11. Naphthalin, Drehachse b. Szintillationslichtausbeute $S(T, \varphi)$ von Naphthalin beim Beschuß mit Deuteronen der Energie $E_d = 24,5$ MeV. Ein Einkristall von 4×4 mm² Querschnitt und 6 mm Länge, dessen Längsachse parallel zur Kristallrichtung b lag, wurde um diese Längsachse in einem Deuteronenstrahl fester Richtung gedreht und die Lichtausbeute S in Abhängigkeit vom Drehwinkel φ und von der Kristalltemperatur T aufgezeichnet. Der Einfallswinkel φ der Deuteronen wurde von der Kristallrichtung c' aus gezählt.

Es sei schließlich erwähnt, daß Messungen am p-Terphenyl mit Deuteronen von $E_d = 24,5$ MeV im Temperaturbereich zwischen 300 °K und 11 °K keine Andeutung eines Nebenmaximums in den Anisotropiekurven für Drehachse b ergaben.

4. Diskussion der Meßergebnisse

a) Szintillationsanisotropie ohne Nebenmaximum

HECKMANN¹ unternahm den Versuch, die Szintillationsanisotropie des Anthracens auf eine anisotrope

Diffusion der Molekülanregungsenergie im Kristallgitter zurückzuführen. Er konnte am Anthracen gemessene Anisotropiekurven unter Zuhilfenahme von drei angepaßten Konstanten rechnerisch wiedergeben.

Hier soll ein möglicher Zusammenhang zwischen der anisotropen Wärmeleitfähigkeit organischer Molekulkristalle und der Szintillationsanisotropie diskutiert werden.

Zuerst wies WRIGHT¹⁶ darauf hin, daß die geringe spezifische Lichtausbeute dS/dx organischer Szintillatoren für Teilchen mit hohem spezifischem Energieverlust dE/dx , wie z. B. α -Teilchen von einigen MeV Energie in Anthracen, auf der geringen Wärmeleitfähigkeit organischer Kristalle beruhen könnte, derart, daß die angeregten Moleküle im Ionisationskanal eine Zeitlang hohen Temperaturen (siehe z. B. „thermal spike“ bei SEITZ und KOEHLER¹⁷) und damit einer „Wärmelöschung“ ausgesetzt wären. GALANIN¹⁸ hat diese Vorstellung weiter ausgearbeitet. Wenn der Wärmelöschung eine wirkliche Bedeutung für Löschvorgänge im Anregungskanal zukommt, ist der Gedanke naheliegend, die Richtungsabhängigkeit der Lichtausbeute (= Richtungsabhängigkeit der Löschung) mit der Richtungsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit in Verbindung zu bringen; dies soll in dem folgenden versucht werden.

1. Nahezu die gesamte Energie dicht ionisierender Teilchen wird in Gitterwärme konvertiert; weniger als 1% der Teilchenenergie kommt als Szintillationslicht wieder zum Vorschein. Es sei angenommen, daß während einer Zeit τ nach dem Durchgang des Teilchens ein zur Teilchenbahn koaxialer zylindrischer Bereich von einigen Gitterkonstanten Durchmesser zum Schmelzen¹⁹ gebracht wird.

2. Schmelzen organischer Szintillatoren fluoreszieren praktisch nicht, d. h. die Zeitkonstante τ_0 für Desaktivierung eines Moleküls in einer Schmelze ist wesentlich kleiner als die Zeitkonstante für Lichtabstrahlung. Abschätzungen liefern für τ_0 etwa $\tau_0 = 10^{-10}$ Sekunden; dieselbe Größenordnung erhält man für die Lebensdauer τ eines heißen Anregungskanals z. B. in Naphthalin oder Anthracen.

3. Kristalle, wie Anthracen oder Naphthalin, besitzen parallel zu den monoklinen Basisflächen (a, b-

Ebene) eine größere Wärmeleitfähigkeit als senkrecht dazu, d. h. eine linienhafte heiße Zone, z. B. eine durch ein α -Teilchen erzeugte, lange zylindrische Schmelze, kühlt schneller ab, wenn sie senkrecht zur Basisfläche liegt, als wenn sie parallel dazu verläuft; die Lebensdauer τ hängt also von der Einschlußrichtung φ des anregenden Teilchens ab: $\tau = \tau(\varphi)$.

4. Es sei weiter angenommen, daß alle angeregten Moleküle im Innern der Schmelze liegen.

5. Der zeitliche Abfall der Zahl N der angeregten Moleküle erfolge nach einem Exponentialgesetz (monomolekulare Reaktion): $N \sim \exp\{-\tau(\varphi)/\tau_0\}$.

6. Die gemessene differentielle Lichtausbeute dS/dx sei proportional der Zahl N der nach der Zeit τ , d. h. nach dem Abklingen der Erwärmung übriggebliebenen, nicht gelöschten angeregten Moleküle.

Eine rechnerische Durchführung der beschriebenen Vorgänge liefert für die Richtungsabhängigkeit der Szintillationslichtausbeute folgenden Ausdruck:

$$\frac{dS}{dx} = \frac{A(dE/dx)}{\exp\{B'(dE/dx)/(1+C\cos^2\varphi)^{1/2}\}} \quad (a)$$

Darin bedeuten:

dE/dx : spezifischer Energieverlust;

φ : Einschlußwinkel, gezählt vom Maximum einer Anisotropiekurve aus;

A : die Konstante A der bekannten BIRKSSchen Formel²⁰ für $dS/dx(dE/dx)$;

$B'/(1+C\cos^2\varphi)^{1/2}$: Konstante kB der BIRKSSchen Formel²⁰;

B' : eine temperaturabhängige Konstante;

$C+1$ = Verhältnis der maximalen zur minimalen Wärmeleitfähigkeit in der Einschlußebene.

Vergleich des Ausdrucks (a) mit den Experimenten:

1. Der Ausdruck (a) gibt die gemessenen Anisotropiekurven (ohne Nebenmaxima!) richtig wieder, wenn die Konstanten A , B' und C angepaßt werden.

2. (a) liefert für kleine dE/dx die BIRKSSche Formel (Entwicklung 1. Ordnung); für große dE/dx gibt (a) jedoch außerdem den Abfall von dS/dx mit wachsendem dE/dx ²¹ richtig wieder, was die BIRKSSche Formel²⁰ nicht leistet.

¹⁶ G. T. WRIGHT, Proc. Phys. Soc., Lond. B **68**, 929 [1955].

¹⁷ F. SEITZ u. J. S. KOEHLER, Solid State Phys. **2**, 307 [1956].

¹⁸ M. D. GALANIN, Opt. i Spektroskopiya **4**, 758 [1958].

¹⁹ Die Bezeichnung „Schmelze“ ist in diesem Zusammenhang möglicherweise unzulässig, da die sterische Behinderung der Moleküle ein wirkliches Schmelzen des Anregungs-

kanals verhindern könnte; man hätte dann statt dessen einen „überhitzten Kristall“.

²⁰ Siehe z. B. J. B. BIRKS, Scintillation Counters, Pergamon Press, London 1953, S. 93.

²¹ W. SCHÖTT, Dissertation, Göttingen 1963.

b) Die Nebenmaxima

Der Temperaturverlauf der Höhe ΔH der Nebenmaxima des Anthracens ist in Abb. 10 zusammenfassend dargestellt.

Auffallend ist die Ähnlichkeit dieser Kurven mit dem Temperaturverlauf der Gitterwärmeleitfähigkeit dielektrischer Kristalle. Im Zusammenhang damit könnte auch die Tatsache gesehen werden, daß die Temperaturabhängigkeit der Höhe ΔH und der Winkelabweichung $\Delta\varphi$ der Nebenmaxima von der a-Achse um so stärker ausgeprägt ist, je größer der spezifische Energieverlust der anregenden Teilchen ist, d. h. je höher der Anregungskanal aufgeheizt wird. Der bemerkenswert scharfe Einsatz der Nebenmaxima bei etwa 10°K mit steigender Kristalltemperatur deutet darauf hin, daß die quantenhafte Anregung von Gitterschwingungen bei ihrem Zustandekommen eine wesentliche Rolle spielt; dazu würde auch passen, daß die Richtung, unter der die Nebenmaxima relativ zum Kristallgitter auftreten, näherungsweise mit einer gittermechanisch sehr aus-

geprägten Vorzugsrichtung (a, b-Ebene) zusammenfällt, und nicht etwa mit einer kristalloptischen Vorzugsrichtung. Schwer verständlich sind jedoch 1. der schmale Winkelbereich B der Nebenmaxima von nur $B = 15^\circ$, sowie 2. die Verschiedenheit der Temperaturen T_{max} , bei denen die Kurven der Abb. 10 ihre Maxima erreichen. Es erhebt sich die Frage, ob die Nebenmaxima auf einer weiter verringerten Lösung oder auf einer zusätzlichen Lichterzeugung nach einem bis jetzt nicht bekannten Mechanismus beruhen. Dazu wäre es von Interesse, einen eventuellen Einfluß der Gitterfehlordnung auf die Eigenschaften der Nebenmaxima zu kennen.

Herrn Professor Dr. A. FLAMMERSFELD danke ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für zahlreiche wertvolle Ratschläge. Herrn Professor Dr. R. HILSCH (I. Physikalisches Institut der Universität Göttingen) bin ich für die Überlassung des flüssigen Heliums und Wasserstoffs, Herrn Privatdozent Dr. W. SANDER für ständige Unterstützung in Fragen der Tieftemperaturtechnik sehr zu Dank verpflichtet. Der Akademie der Wissenschaften in Göttingen sei für finanzielle Unterstützung Dank gesagt.

Zur kinetischen Analyse komplizierterer photochemischer Reaktionen

VON HEINZ MAUSER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **19 a**, 767—770 [1964]; eingegangen am 19. März 1964)

Herrn Professor Dr. G. KORTÜM zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Prinzip einer Methode zur kinetischen Analyse photochemischer Reaktionen wird dargestellt. Zur Auswertung müssen weder aus den Meßdaten Differentialquotienten gebildet werden, noch ist es notwendig, die kinetischen Differentialgleichungen explizit zu lösen. Dennoch kann die Methode auch auf komplizierte Reaktionen (Folgereaktionen, Parallelreaktionen usw.) angewandt werden.

1. Problemstellung

Man mißt den zeitlichen Ablauf photochemischer Reaktionen, um zu entscheiden, ob eine Reaktion nach einem bestimmten Mechanismus ablaufen kann oder nicht. Für die möglichen Mechanismen erhält man dann gleichzeitig Relationen zwischen kinetischen Konstanten. In der neueren Literatur wurden für einige spezielle Reaktionstypen Methoden zur Auswertung der Meßergebnisse angegeben^{1, 2}. Die folgenden Überlegungen sollen zeigen, wie kompli-

ziertere Reaktionen untersucht werden können. Es wird angenommen:

a) Daß die Photoreaktion in einer Küvette mit parallelen Fenstern abläuft und daß das parallele und monochromatische Erregerlicht senkrecht auf das Eintrittsfenster fällt.

b) Daß die Konzentrationen der Ausgangs- und Endprodukte und der langlebenden Zwischenprodukte wie auch die Transmission der Lösung bei der Wellenlänge des erregenden Lichtes als Funktionen der Zeit bekannt sind.

¹ G. ZIMMERMAN, LUE-YUNG, CHOW u. UN-JIM PAIK, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3528 [1958].

² O. KLING, E. NIKOLAISKI u. H. L. SCHLÄFER, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **67**, 883 [1963].