

Wanderung von thermischer Anregungsenergie in organischen Flüssigkeiten

Von HEINZ BÄSSLER

Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1389—1397 [1964]; eingegangen am 18. August 1964)

The d. c. dark conductivity of organic solutions was measured. If the molecules of the solute have conjugated π -electrons and if the high temperature activation energy $E^{(G)}$ of their conductivity is smaller than that of the solvent ($E^{(W)}$), the observed conductivity is characterized by $E^{(G)}$ and is higher than one would expect according to a linear or logarithmic mixing law generally holding for the conductivities. Besides at concentrations higher than about 0,01 mole percent the intrinsic conductivity of the solvent is quenched. These effects can be explained assuming transfer of thermal excitation energy from the solvent to the solute, in analogy to the fluorescence of liquid organic scintillators. The process works if the activation entropy of the solute is higher than that of the solvent.

In einer früheren Arbeit¹ wurde unter anderem über Messungen der Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit flüssiger Kohlenwasserstoffe berichtet. Es hatte sich gezeigt, daß sich die Leitfähigkeit σ additiv aus zwei Termen mit verschiedenen Aktivierungsenergien zusammensetzt:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \sigma_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \sigma_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right). \quad (1)$$

Die Konstanten σ_{01} und E_1 haben für alle Kohlenwasserstoffe^{1a} die Werte $E_1 = 0,87$ eV, $\sigma_{01} = 3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. E_2 und σ_{02} sind materialabhängig. Bei höherer Temperatur überwiegt der erste Term, da er die höhere Aktivierungsenergie besitzt. In² wird E_2 als reine COULOMB-Energie gedeutet: $E_2 = e^2/2 \epsilon r$. Mit Hilfe dieser Annahme kann auch die experimentell gefundene „logarithmische Mischungsregel“ für Niedertemperaturleitfähigkeiten von Mischungen erklärt werden:

$$\sigma_{2M} = \sigma_{2A}^c \cdot \sigma_{2B}^{1-c}. \quad (2)$$

Die vorliegende Arbeit befaßt sich im Gegensatz dazu nur mit der Hochtemperaturleitfähigkeit organischer Flüssigkeiten.

1. Experimentelles

In¹ wurde festgestellt, daß σ_1 in erster Näherung nicht von der Reinheit der verwendeten Substanz abhängt. Es muß aber σ_1 in einem genügend großen Temperaturgebiet wesentlich größer als σ_2 sein, um beobachtet werden zu können. Durch ausreichende Reinigung kann σ_2 so weit erniedrigt werden, daß diese Bedingung

erfüllt ist. In Tab. 1 sind die verwendeten Substanzen samt Reinigungsverfahren zusammengestellt.

Substanz	Reinigung
Hexachlorbenzol	15 ... 20-malige Zonenreinigung
Anthracen	50-malige Zonenreinigung
Terphenyl	15-malige Zonenreinigung
Anthrachinon	15-malige Zonenreinigung
Decafluordiphenyl	40-malige Zonenreinigung
Pyren	2-mal chromatographiert
Acridin	Vakuumsublimation

Tab. 1.

Von Diphenylhexatrien (DPH), Perylen, Chloranil, β -Bromnaphthalin und Xanthen wurden reinste im Handel erhältliche Qualitäten ohne Nachreinigung verwendet.

Als Meßzelle diente ein evakuierbares Glasgefäß nach Abb. 1. Auf die eingeschmolzenen Wolframstäbe wurden vergoldete Messingstempel (ca. 30 μ Goldauflage) als Elektroden aufgesteckt. Die Elektrodenfläche

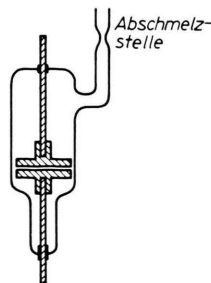


Abb. 1. Meßzelle.

^{1a} Neuere Messungen ergaben, daß dies nur für aromatische Kohlenwasserstoffe gilt.

¹ H. BÄSSLER, Phys. kondens. Materie **2**, 187 [1964].

² H. VOGEL u. H. BÄSSLER, Z. Naturforschg. **19 a**, 1070 [1964].



betrug etwa 3 cm^2 , der Abstand 1 mm , die angelegte Spannung 10 bis 100 Volt (bis zu einer Feldstärke von ca. 30 kV/cm ist die Strom–Feldstärkecharakteristik ohmisch). Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Zelle gelegt. Der Nullstrom bei leerem Gefäß lag um mindestens 2 Zehnerpotenzen unter dem Meßstrom.

2. Meßergebnisse

Wie bereits erwähnt, ist für reine, flüssige aromatische Kohlenwasserstoffe die „Hochtemperaturleitfähigkeit“ σ_1 unabhängig von der chemischen Konstitution. Für substituierte Kohlenwasserstoffe gilt dies nicht mehr. In Tab. 2 sind für einige Reinstoffe die aus der Formel $\sigma = \sigma_{01} \exp(-E_1/kT)$ zu berechnenden Konstanten σ_{01} und E_1 eingetragen. (In nachfolgenden Arbeiten^{3, 4} wird genauer auf die Bedeutung der Aktivierungsenergien E_1 eingegangen.)

Substanz	E [eV]	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Kohlenwasserstoffe z. B. Naphthalin	0,87	$3 \cdot 10^{-3}$
Hexachlorbenzol	1,25	20
Decafluordiphenyl	0,79	$3 \cdot 10^{-4}$
Anthrachinon	0,63	$4 \cdot 10^{-3}$
Fehlergrenzen	$\pm 0,02$	Faktor 2

Tab. 2.

Untersucht man eine Mischung von Hexachlorbenzol und Anthrachinon, so erhält man das in Abb. 2 dargestellte Ergebnis. Bereits bei einer Konzentration von 1,8 Mol-Proz. dominiert die Anthrachinon-Leitfähigkeit. Man kann aus der Kurvenschar die Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit von der relativen Anthrachinon-Konzentration c bestimmen und findet das Gesetz:

$$\sigma = (1 - c) \sigma_{\text{C}_6\text{Cl}_6} + c \sigma_{\text{Anthr.}} \quad (\text{s. Abb. 3}). \quad (3)$$

Für die Hochtemperaturleitfähigkeit erhält man also ein lineares Mischungsgesetz, im Gegensatz zu dem logarithmischen Mischungsgesetz bei der Nieder-temperaturleitfähigkeit. Außerdem ist bemerkenswert, daß die Aktivierungsenergie durch unpolare Lösungsmittel, die mit dem gelösten Stoff auch nicht assoziieren, nicht beeinflußt wird. Man kann dies so deuten, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Leitungsmechanismus die Ladungsträgererzeugung ist, und daß diese vom umgebenden Medium unabhängig ist.

³ H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Phys. Rev., Letters **13** [1964], im Druck.

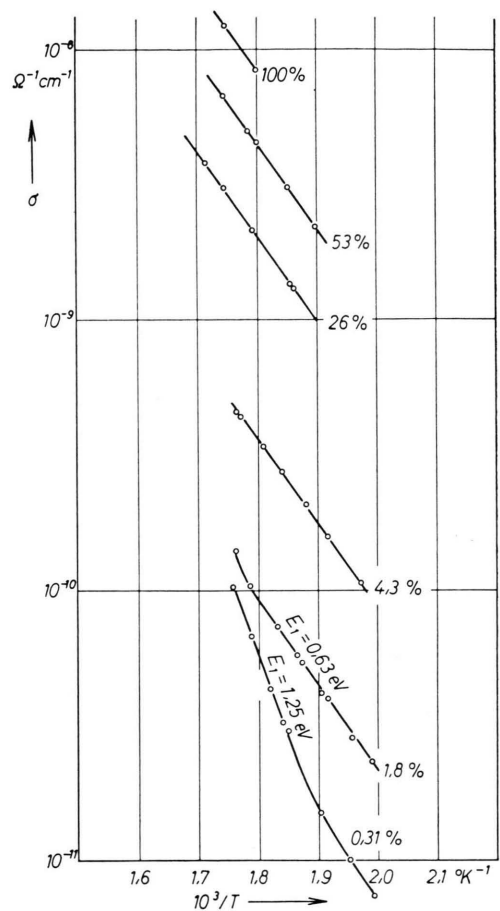


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ der Mischung Hexachlorbenzol–Anthrachinon. Parameter: Anthrachinon-Konzentration.

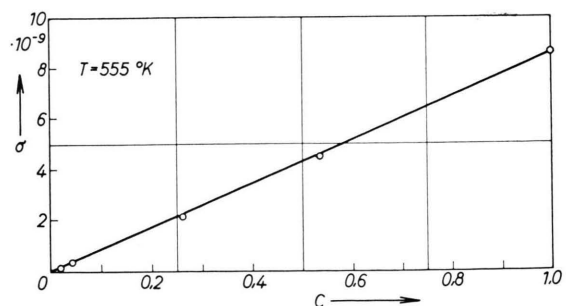


Abb. 3. Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ der Mischung C_6Cl_6 –Anthrachinon von der Anthrachinon-Konzentration c (aus Abb. 2 für $T = 555 \text{ °K}$ entnommen).

⁴ H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Z. Naturforsch. **20 a** [1965], im Druck.

Mischt man in analoger Weise Hexachlorbenzol mit Terphenyl, so erhält man das in Abb. 4 gezeigte Ergebnis. Man kann daraus folgende unmittelbare Schlüsse ziehen:

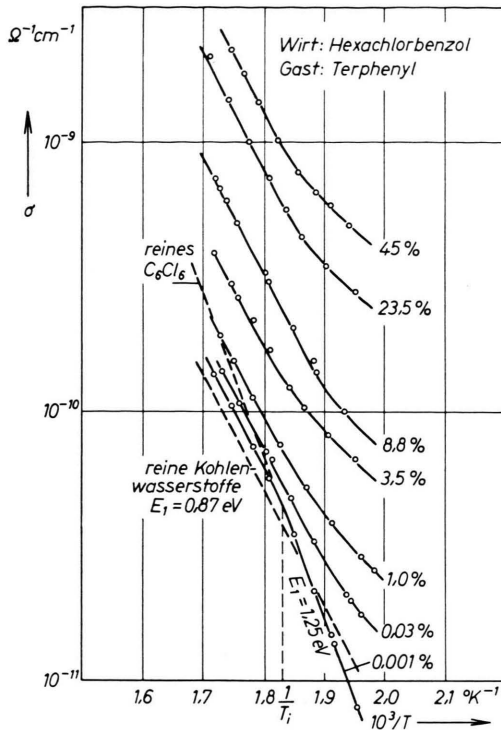


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Mischung C_6Cl_6 -Terphenyl. Parameter: Terphenyl-Konzentration.

a) Die Aktivierungsenergie der resultierenden Leitfähigkeit ist gleich derjenigen des reinen Terphenyls (bzw. der Kohlenwasserstoffe), nämlich $E_1 = 0,87$ eV.

b) In Abb. 4 ist die universale Gerade für die Hochtemperaturleitfähigkeit der reinen Kohlenwasserstoffe gestrichelt eingezeichnet. Man sieht, daß die resultierende Mischungsleitfähigkeit um ein Vielfaches über den Leitfähigkeiten der reinen Komponenten liegt, d. h. das lineare Mischungsgesetz der Gl. (3) gilt nicht mehr.

c) Die Leitfähigkeitskurve für 0,03 Mol-Proz. Terphenyl schneidet die Kurve für reines C_6Cl_6 bei einer bestimmten Temperatur T_s . Für $T > T_s$ wird also durch Zugabe von wenig Terphenyl die ursprüngliche Leitfähigkeit unterdrückt.

d) Bei sehr geringer Terphenylkonzentration (ca. 10^{-3} Mol-Proz.) mißt man oberhalb einer Temperatur T_i eine Leitfähigkeit mit der Terphenylaktivierungsenergie, bei $T = T_i$ erfolgt ein Knick, so daß

für $T < T_i$ die resultierende Kurve mit derjenigen des reinen Hexachlorbenzols identisch ist.

e) Qualitativ dasselbe Verhalten findet man bei den in Tab. 3 aufgeführten Mischungssystemen, nicht dagegen bei den in Tab. 4 genannten. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß im System Diphenyl-DPH keine Änderung von σ_1 zu beobachten ist. In der letzten Spalte von Tab. 3 sind die unter d) erläuterten Temperaturwerte T_i aufgeführt. Da T_i für die verschiedensten Gastmolekülsorten in derselben Wirtssubstanz konstant ist, muß man annehmen, daß diese „Inversionstemperatur“ charakteristisch für das Lösungsmittel ist. Für C_6Cl_6 ergibt sich $T_i = (547 \pm 5)^\circ K$, für Naphthalin $T_i = (465 \pm 10)^\circ K$.

Lösungsmittel (Wirt)	gelöster Stoff (Gast)	T_i °K
Hexachlorbenzol	Anthracen	550
Hexachlorbenzol	Terphenyl	547
Hexachlorbenzol	Pyren	
Hexachlorbenzol	Perylen	
Hexachlorbenzol	Diphenylhexatrien (DPH)	548
Hexachlorbenzol	Acridin	
Hexachlorbenzol	Chloranil (für $c \leq 0,01$)	545
Hexachlorbenzol	β -Bromnaphthalin	545
Naphthalin	β -Bromnaphthalin	
Naphthalin	Decafluordiphenyl	465
Diphenyl	Acridin	465

Tab. 3.

Wirt	Gast
Hexachlorbenzol	Anthrachinon
Hexachlorbenzol	Chloranil (für $c > 0,01$)
Hexachlorbenzol	Xanthen
Diphenyl	DPH, Dekalin

Tab. 4.

f) Um quantitative Vergleiche zwischen den einzelnen Mischungen ziehen zu können, ist es zweckmäßig, die Leitfähigkeit der Mischung (die mit σ_G bezeichnet werde, da sie durch die Aktivierungsenergie des Gastes gekennzeichnet ist) zu derjenigen des reinen Lösungsmittels (σ_W) in Beziehung zu setzen. Dabei müssen alle σ -Werte bei einer bestimmten Temperatur $T = \text{const}$ genommen werden. Wählt man $T = T_i$, so wird $\sigma_G/\sigma_W = 1$ für $c \rightarrow 0$, da T_i die Temperatur angibt, bei der für sehr kleine c -Werte σ_G und σ_W einander gleich sind. Nach dieser Normierung kann man σ_G/σ_W als Funktion der Konzentration auftragen. (Siehe Abb. 5 und 6, zu beachten ist die Verschiedenheit des Maßstabes.) Man sieht, daß für nicht zu große Konzentrationen gilt:

$$(\sigma_G/\sigma_W - 1) \sim c. \quad (4)$$

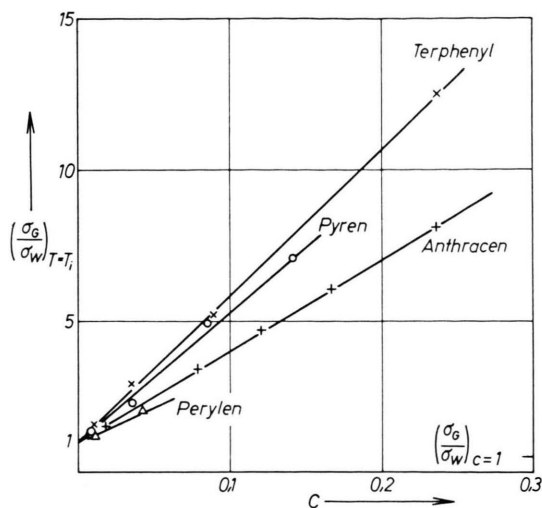


Abb. 5. Abhängigkeit von σ_G/σ_W von der relativen Gastkonzentration c .

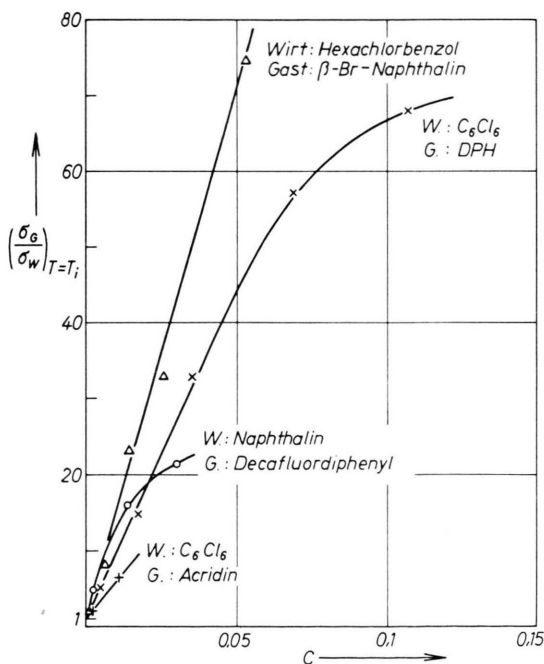


Abb. 6. Abhängigkeit von σ_G/σ_W von der relativen Gastkonzentration c .

Setzt man $\sigma_G = \sigma_{0G} \exp(-E_G/kT)$, so bedeutet (4), daß zwar E_G charakteristisch für die Gastsubstanz ist, daß aber σ_{0G} von der Wirtsleitfähigkeit abhängt: $\sigma_{0G} \sim \sigma_W(c+1)$, was beim linearen Mischungsgesetz

(3) nicht der Fall war. In Abb. 5 ist auch das Verhältnis der Reinstoff-Leitfähigkeiten markiert: $(\sigma_G/\sigma_W)_{c=1}$. Daraus ist ersichtlich, von welcher Größenordnung der Effekt der Leitfähigkeits-erhöhung in der Mischung ist. Würde man den linearen Teil der σ_G/σ_W -Kurve für das C_6Cl_6 -DPH-Gemisch auf 100% extrapolieren, so erhielte man einen Wert, der den für Kohlenwasserstoffe gültigen um nahezu 4 Zehnerpotenzen übersteigt. Bei größeren Konzentrationen biegen daher die σ_G/σ_W -Kurven um, so daß für $c=1$ der Wert der reinen Gastleitfähigkeit erreicht wird.

3. Diskussion

Zur Deutung des Effektes der Leitfähigkeits-erhöhung bieten sich mehrere Möglichkeiten an:

a) Es können prinzipiell die Beweglichkeit μ und die Ladungsträgerdichte n in einer Mischung höher sein als in den reinen Komponenten. Gegen eine Zunahme der Beweglichkeit spricht der Befund, daß die Funktion $\sigma_G/\sigma_W = f(c)$ wesentlich von der Konstitution des gelösten Stoffes abhängt. Die Beweglichkeit müßte aber spezifisch für das Lösungsmittel sein. Außerdem ist es unwahrscheinlich, daß in einer Mischung die Beweglichkeit höher ist, da der Ordnungsgrad gegenüber dem in einer reinen Flüssigkeit erniedrigt ist.

b) Eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration ist durch folgenden Prozeß denkbar: Man kann annehmen, daß die Ladungsträgererzeugung an das Vorhandensein eines angeregten Zustandes im Molekül geknüpft ist. Kann dieser Zustand durch Wechselwirkung mit gleichartigen Nachbarn deaktiviert werden, ohne zur Leitung beigetragen zu haben (*self-quenching*), so ist bei Konzentrationsverringern mit einer höheren Ladungsträgerkonzentration zu rechnen als in der reinen Flüssigkeit. Dieser Effekt dürfte aber nicht oder nur wenig vom Lösungsmittel abhängen, so daß bei der Lösung von DPH in Diphenyl eine ähnliche Erhöhung von σ eintreten müßte, wie bei der Mischung DPH- C_6Cl_6 , was aber nicht der Fall ist. Ein *self-quenching*-Prozeß kann also höchstens einen kleinen Beitrag zur Leitfähigkeitserhöhung liefern.

c) Es besteht eine auffallende Analogie der gefundenen Effekte mit Fluoreszenzmessungen an flüssigen Szintillatoren (siehe ⁵⁻⁸). Es soll hier kurz die

⁵ H. KALLMANN u. M. FURST, Phys. Rev. **79**, 857 [1950].

⁶ M. FURST u. H. KALLMANN, Phys. Rev. **85**, 816 [1952].

⁷ J. L. KROPP u. M. BURTON, J. Chem. Phys. **37**, 1742 [1962].

⁸ S. LIPSKY u. M. BURTON, J. Chem. Phys. **31**, 1221 [1959].

Phänomenologie erläutert werden. Regt man beispielsweise Toluol mit UV oder γ -Strahlung an, so beobachtet man eine geringe Fluoreszenz der Intensität I_0 und der Maximumsenergie E_0 . Löst man eine geringe Menge eines Szintillators (z. B. DPH), so verschwindet die für das Lösungsmittel charakteristische Bande (vgl. 2c). Dafür tritt eine für den Szintillator typische Bande (Maximumsenergie E_1) auf (vgl. 2a), deren Intensität I_1 wesentlich höher ist, als nach der geringen Konzentration zu erwarten wäre (vgl. 2b). Bei zu geringer Konzentration des Szintillators erlischt die Intensität I_1 (vgl. 2d). Für kleine Konzentrationen gilt das Gesetz $I_1/I \sim c$ (I = absorbierte Intensität der anregenden Strahlung). Für größere c -Werte tritt Umbiegen der $I_1/I = f(c)$ -Kurve auf (vgl. 2f). Diese Effekte werden durch Energieübertragung vom Wirt zum Gast erklärt, wobei bei höherer Konzentration strahlungslose Übergänge auftreten.

Da die Analogie zwischen den empirischen Befunden offensichtlich ist, kann man versuchen, sie auch auf die Deutung auszudehnen. Das bedeutet: Die Leitfähigkeitszunahme von Mischungen soll erklärt werden durch die Wanderung von thermischer Anregungsenergie von einer Mischungskomponente zur anderen. Es taucht hier allerdings eine prinzipielle Schwierigkeit auf: Bei den optischen Fluoreszenzmessungen wird Energie eingestrahlt, d. h. das System befindet sich energetisch nicht mehr im thermischen Gleichgewicht. In diesem Fall ist Energiewanderung ohne weiteres möglich. Bei der Messung der Gleichstrom-Dunkelleitfähigkeit dagegen liegt thermisches Gleichgewicht in der Besetzung der Energiezustände gemäß der BOLTZMANN-Verteilung $f = f_0 \exp\{-E/kT\}$ vor, d. h. im Mittel besitzen gerade Nf Moleküle (N = Moleküldichte) pro Volumeneinheit die Anregungsenergie E . Falls f_0 für alle Moleküle denselben Wert hat, ist die mittlere Aufenthaltzeit im angeregten Zustand für jedes Molekül gleich. Es besteht also kein Gradient der „Anregungsdichten“ innerhalb des Systems, so daß im zeitlichen Mittel keine Energie wandern kann. Bei Stromdurchgang ist diese Überlegung nicht mehr streng gültig, da geringfügige Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht auftreten.

Läßt man aber zu, daß f_0 für verschiedene Molekülsorten verschiedene Werte annimmt, so ergibt sich für zwei verschiedene Moleküle eine verschiedene Wahrscheinlichkeit dafür, daß sie sich im angeregten Zustand befinden. Die Annahme von variablen f_0 -

Werten wird experimentell durch den sogenannten Kompensationseffekt gestützt⁹. Dieser besagt folgendes: Ist eine Meßgröße durch die Beziehung

$$f = f_0 \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\}$$

gegeben, so ist f_0 keine Konstante, sondern mit der Aktivierungsenergie E (bzw. genauer der Aktivierungsenthalpie) durch die Relation $f_0 = a \exp\{E/B\}$ verknüpft, so daß gilt

$$f = a \exp\left\{\frac{E}{B} - \frac{E}{kT}\right\}. \quad (5)$$

Man kann die Konstante $B = kT_i$ setzen, wobei T_i Inversionstemperatur genannt wird. Für $T = T_i$ ist f unabhängig von der Temperatur, d. h. die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Energiezustand E ist unabhängig von E . Bildlich gesprochen bedeutet dies folgendes: Je größer E ist, desto seltener wird ein Elektron auf die Höhe E gehoben. Ist es jedoch einmal angeregt, so bleibt es um so lieber in diesem Zustand, je energiereicher er ist. Selbstverständlich kann dies nur in einem begrenzten E -Bereich gelten, da die Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty f dE = \int_0^\infty a \exp\left\{\frac{E}{kT_i} - \frac{E}{kT}\right\} dE = 1 \quad (6)$$

erhalten bleiben muß. f_0 ist also eine Wahrscheinlichkeit. Es kann ihr die Entropie zugeordnet werden

$$\Delta S = k \cdot \ln f_0 = k \ln a \exp\{E/kT_i\} = \frac{E}{T_i} + k \ln a. \quad (7)$$

Wird (7) in (5) eingesetzt, so erhält man

$$f = a \exp\left\{\frac{\Delta S - k \ln a}{k} - \frac{E}{kT}\right\} = \exp\left\{\frac{\Delta S}{k} - \frac{E}{kT}\right\}. \quad (8)$$

Der experimentelle Befund des Kompensationseffektes besagt nun, daß $\Delta S \sim E$ ist. Man kann dies verstehen, wenn man annimmt, daß die Entropie S eine Funktion der Energie E ist: $S = S(E)$. Entwickelt man S nach E , so erhält man in erster Näherung

$$S = S_0 + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_0 E, \quad (9)$$

also das gewünschte Ergebnis

$$\Delta S \sim E. \quad (10)$$

Daß für verschiedene Moleküle die Funktion $S = S(E)$ verschieden verläuft, ist verständlich. Es ist dies äquivalent mit verschiedenen Inversionstemperaturen T_i .

⁹ Siehe z. B. E. CREMER, *Advances in Catalysis and Related Subjects*, Academic Press, New York 1955, Bd. VII, S. 73.

Trägt man die aus den Leitfähigkeitswerten der Tab. 2 entnommenen Größen E_1 gegen $^{10}\log \sigma_{01}$ auf, so erhält man eine angenäherte Gerade (ausgezogene Gerade in Abb. 7). Man kann daraus eine mittlere Inversionstemperatur von etwa 500 °K entnehmen. Die in Tab. 3 erwähnten Knicktemperaturen T_i stim-

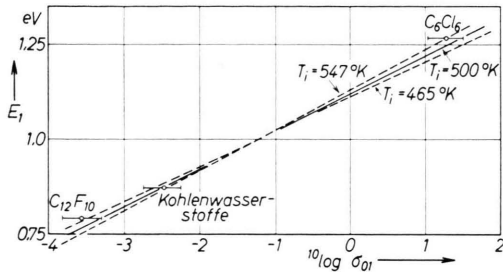


Abb. 7. Kompensationseffekt.

men größenordnungsmäßig mit dieser Temperatur überein, so daß die Annahme naheliegt, daß jene Temperaturen die exakten Inversionstemperaturen sind. Mit den Werten $T_i = 547$ °K für C_6Cl_6 und $T_i = 465$ °K für Naphthalin und Diphenyl kann man nach Gl. (7) die Entropiewerte ΔS unter Vernachlässigung der Konstanten $k \ln a$ berechnen und erhält

$$\text{für } C_6Cl_6: \quad \Delta S = 1,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{Grad}} = 37 \frac{\text{cal}}{\text{Mol}}.$$

für Naphthalin und Diphenyl:

$$\Delta S = 1,87 \cdot 10^{-3} \frac{\text{eV}}{\text{Grad}} = 43 \frac{\text{cal}}{\text{Mol}},$$

Es ist also der Anregungszustand der Energie $E = 0,87$ eV in den Kohlenwasserstoffen mit einer höheren Entropie verbunden als in C_6Cl_6 . Durch Übergang von Anregungsenergie von C_6Cl_6 zu einem Kohlenwasserstoff nimmt daher die Entropie des Systems zu. Somit ist nachgewiesen, daß die Wanderung von thermischer Anregungsenergie prinzipiell möglich ist.

Ein Kriterium für die Gültigkeit des Arguments ist folgendes: In einer Mischung zweier Substanzen gleicher Inversionstemperatur darf keine Energiewanderung auftreten. Da σ_1 für reine Kohlenwasserstoffe unabhängig von deren Konstitution ist, ist anzunehmen, daß diese das gleiche T_i besitzen (für Naphthalin und Diphenyl nachgewiesen). Mischungen von reinen Kohlenwasserstoffen dürfen daher keine erhöhte Leitfähigkeit ergeben. Dies wurde an den Systemen Diphenyl – DPH, Diphenyl – Dekalin und Benzol – Hexan nachgewiesen¹.

4. Modellvorstellung

Auf Grund der vorangegangenen Überlegungen kann man das in Abb. 8 skizzierte Termschema vorschlagen. Es bedeuten:

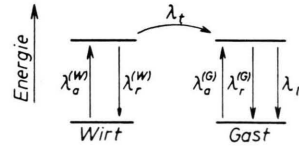


Abb. 8. Termschema zur Energieübertragung.

- λ_t = Energieübertragungswahrscheinlichkeit,
- λ_a = Anregungswahrscheinlichkeit
 $= \lambda_{0a} \exp \{ -E/kT \}$,
- λ_r = Rekombinationswahrscheinlichkeit,
- λ_l = Wahrscheinlichkeit des Übergangs, der Leitfähigkeit bewirkt,
- N = Moleküldichte (für beide Mischungskomponenten etwa gleich),
- c = relative Konzentration des Gastes,
- n = Besetzungsdichte im angeregten Zustand der Energie E ,
- $E^{(W)}$ = Aktivierungsenergie des Wirts,
- $E^{(G)}$ = Aktivierungsenergie des Gastes.

Im stationären Fall erhält man die beiden Gleichungen für die Besetzungsdichten:

$$\dot{n}^{(G)} = 0 = n^{(W)} \lambda_t + c N \lambda_a^{(G)} - n^{(G)} (\lambda_r^{(G)} + \lambda_l), \quad (11)$$

$$\dot{n}^{(W)} = 0 = (1 - c) N \lambda_a^{(W)} - n^{(W)} \lambda_t - n^{(W)} \lambda_r^{(W)}. \quad (12)$$

Daraus folgt

$$n^{(W)} = (1 - c) N \lambda_a^{(W)} / (\lambda_t + \lambda_r^{(W)}), \quad (13)$$

$$n^{(G)} = \frac{c N \lambda_a^{(G)} + (1 - c) N \lambda_a^{(W)} \lambda_t / (\lambda_t + \lambda_r^{(W)})}{\lambda_t + \lambda_r^{(G)}}$$

Setzt man

$$\lambda_a^{(W)} = \lambda_{0a} \exp \{ -E/kT \}$$

und $\lambda_a^{(G)} = \lambda_{0a} \exp \{ -E/kT \},$

so ergibt sich die Zahl der Leitfähigkeit verursachenden Übergänge (proportional σ_G) aus (13) zu

$$Z = \lambda_{0a}^{(W)} \lambda_l \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \frac{(\lambda_{0a}^{(G)} / \lambda_{0a}^{(W)}) c + (1 - c) \lambda_t / (\lambda_t + \lambda_r^{(W)})}{\lambda_l + \lambda_r^{(G)}} = p \cdot \sigma_G. \quad (14)$$

Mit den Ansätzen

$$\lambda_r^{(G)} = b + d c \quad (15)$$

(2. Term berücksichtigt Rekombination durch self-quenching), außerdem in Analogie zur optischen Energiewanderung

$$\lambda_t = [a - f(c)] c, \quad (16)$$

wobei der Term $f(c)$ für das Verschwinden der Energieübertragung bei sehr geringen Konzentrationen sorgt (im vorliegenden Fall stets vernachlässigbar), erhält man nach Einführung der Abkürzungen

$$Q = \lambda_r^{(W)} / a, \quad R = (\lambda_l + b) / d,$$

$$P = \frac{1}{\sigma_W} \lambda_{0a}^{(W)} \lambda_l \frac{1}{p d} \exp \left\{ -\frac{E}{k T} \right\}$$

das gesuchte Verhältnis der Leitfähigkeiten $(\sigma_G / \sigma_W)_{T=T_1}$

$$\left(\frac{\sigma_G}{\sigma_W} \right)_{T=T_1} = P \left[\frac{(\lambda_{0a}^{(G)} / \lambda_{0a}^{(W)}) c}{R + c} + \frac{(1-c) c}{(Q + c)(R + c)} \right]. \quad (17)$$

Der Term $\lambda_{0a}^{(G)} c / [\lambda_{0a}^{(W)} (R + c)]$ ist ein Maß für den Anteil an der resultierenden Leitfähigkeit σ_G , der durch Eigenanregung der Gastmoleküle zustande kommt. Er ist meistens klein gegenüber dem Energiewanderungsterm.

Eine Nachprüfung der Gl. (17) erfolgt durch Vergleich mit den experimentellen Kurven. Für die Mischungen C_6Cl_6 –DPH und Naphthalin–Decafluordiphenyl ist in den Abb. 9 und 10 der Vergleich der Meßwerte mit den theoretischen Kurven nach passender Wahl der Konstanten P , Q , R durchgeführt. Man sieht, daß man Gl. (17) an die Meßkurven anpassen kann. (Leider ist normalerweise der mittlere Konzentrationsbereich der Mischungen nicht auswertbar, da hier die Niedertemperaturleitfähigkeit die gesuchte Hochtemperaturleitfähigkeit überdeckt. Der Grund ist in Assoziatbildung zu suchen.) In Tab. 5

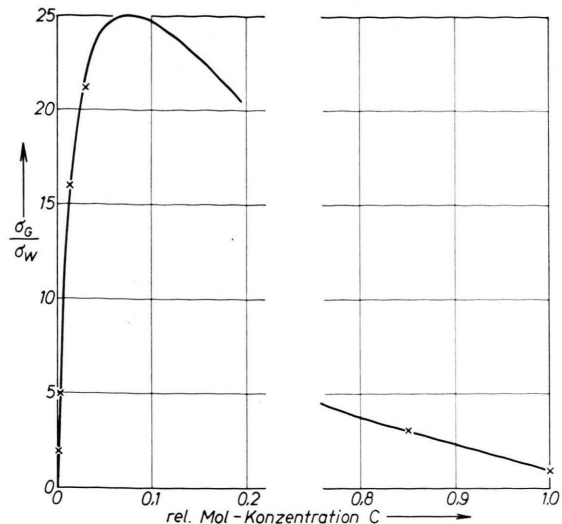


Abb. 10. Vergleich der angepaßten theoretischen Kurve $\sigma_G/\sigma_W(c)$ mit den Meßwerten für das System Naphthalin–Decafluordiphenyl. — theoretische Kurve; \times Meßpunkte.

sind einige charakteristische Werte für die Anpassungskonstanten P , Q , R zusammengestellt.

Wirt	Gast	P	Q	R
C_6Cl_6	DPH	380	0,15	2,0
C_6Cl_6	Anthracen	370	10,0	1,0
Naphthalin	Decafluordiphenyl	19	0,02	0,5

Tab. 5.

P ist dimensionslos, ebenso R und Q , falls c eine relative Konzentration angibt. Da $1/Q = a_r^{(W)} / \lambda_r$ gilt, ist $1/Q$ ein direktes Maß für die Wirksamkeit der Energieübertragung. (Hierbei ist zu bemerken, daß die konzentrationsunabhängige Konstante a die Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion der Energieübertragung bestimmt. Dies ist ein wesentliches Charakteristikum der Energiewanderung.) Es ist $a_{\text{Anthr.}} : a_{\text{DPH}} = 1 : 165$, d. h. im gleichen Lösungsmittel ($\lambda_r^{(W)} = \text{const}$) ist die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung zu einem DPH-Molekül 65-mal so groß wie zu einem Anthracenmolekül. Eine Erklärung dafür bietet die Molekülstruktur: DPH ist ein konjugiertes Molekül von nahezu 20 Å Länge. Es kann viel besser als „Antenne“ wirken als Anthracen. Offensichtlich ist ein möglichst ausgedehntes konjugiertes π -Elektronensystem im Gastmolekül für die Wirksamkeit als Energieakzeptor notwendig: Anthrachinon und Xanthen, deren π -Systeme im mittleren Ring unterbrochen sind, zeigen keine Energie-

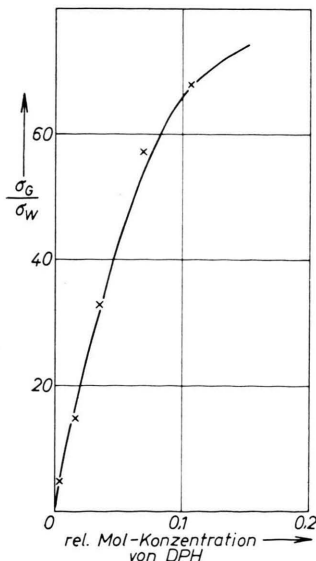


Abb. 9. Vergleich der angepaßten theoretischen Kurve $\sigma_G/\sigma_W(c)$ mit den Meßwerten für das System C_6Cl_6 –DPH. — theoretische Kurve; \times Meßpunkte.

wanderung. In der Reihe Terphenyl–Pyren–Anthracen–Perylen nimmt der $1/Q$ -Wert mit abnehmender Symmetrie im π -Elektronensystem ebenfalls ab (Perylen kann als zwei durch Einfachbindungen verknüpfte Naphthalinmoleküle aufgefaßt werden). – Die Konstanten $R = (\lambda_1 + b)/d$ sind spezifisch für das Gastmolekül. Gleiche R -Werte für die Kohlenwasserstoffe als Gastmoleküle sind also eine weitere Bestätigung dafür, daß der Leitungsmechanismus von ihrer Struktur unabhängig ist, wenn das Molekül Energie absorbiert hat. Die Konstante P ist von Wirt- und Gastmolekül, jedoch nicht von der Energieübertragung abhängig. Demzufolge ist sie für Mischungen von C_6Cl_6 mit Kohlenwasserstoffen konstant.

Es fällt auf, daß für Decafluordiphenyl und β -Bromnaphthalin die Energieübertragungswahrscheinlichkeit wesentlich höher ist, als für unsubstituierte Kohlenwasserstoffe (siehe Abb. 6). Der Grund hierfür ist nicht angebar, doch ist merkwürdig, daß gerade Fluor- und Bromderivate der Kohlenwasserstoffe bei optischer Fluoreszenz als starke Quencher wirken. Die quantitative Behandlung der optischen Energiewanderung führt auf eine zu (17) analoge Gleichung, nur ist der linke Term in der Klammer in diesem Fall vernachlässigbar. Die entsprechenden Q - und R -Werte sind aber jeweils um den Faktor 10^3 kleiner, d. h. die Energieübertragung ist 10^3 -mal so stark, ebenso der self-quenching-Prozeß im Gastmolekül. Die P -Werte sind nicht vergleichbar, da der Anregungsmechanismus ein anderer ist.

5. Wertung des Modells

Abschließend soll noch erläutert werden, welche experimentellen Befunde von dem vorgeschlagenen Modell erklärt werden können und welche nicht. Das Modell besagt, daß vom Energieniveau $E^{(G)}$ im Wirt Energie zum Gast überfließt und so Leitfähigkeit bewirkt. Das bedeutet, daß das Niveau $E^{(G)}$ im Wirt verarmt (siehe Abb. 11). Zur Wiederherstellung des Gleichgewichts sinkt die Besetzungsdichte der höheren Energiezustände im Wirtmolekül. Die Leitfähigkeit des Wirts, die an das Niveau $E^{(W)} > E^{(G)}$ gebunden ist, wird daher unterdrückt (vgl. 2 c). Die resultierende Leitfähigkeit besitzt die Aktivierungsenergie des Gastes (vgl. Abschnitt 2 a) und ist gegen-

über dem linearen Mischungsgesetz der Leitfähigkeiten gemäß Gl. (3) erhöht (vgl. 2 b). Die gefundene Konzentrationsabhängigkeit (vgl. 2 d) wird verifiziert.

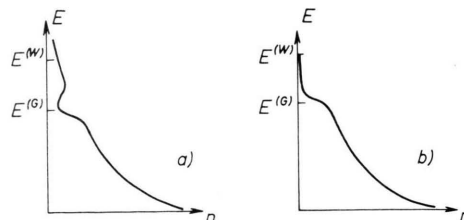


Abb. 11. Besetzungsdichten der Energieniveaus der Wirtsubstanz, a) instabil, b) stationärer Zustand.

Schwierigkeiten bereitet die Deutung des Effektes, daß $\lim_{c \rightarrow 0} (\sigma_G/\sigma_W) = 1$, daß also die Gastleitung nicht gegen 0 geht, wie es Gl. (17) für $c \rightarrow 0$ fordern würde¹⁰. Formal kann man das gewünschte Ergebnis erhalten, wenn man ansetzt:

$$\lambda_t = [a - f(c)] c + a', \quad (18)$$

wobei $a' \ll a$. In Gl. (17) bewirkt dies in der Klammer das Zusatzglied

$$\frac{1-c}{(a/a') c + 1 + \lambda_r^{(W)}} \cdot \frac{1}{R+c}.$$

Dann wird

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\sigma_G}{\sigma_W} = 1 = \frac{P}{R} \frac{1}{1 + \lambda_r^{(W)}}. \quad (19)$$

Daraus ergibt sich $\lambda_r^{(W)} = P/R - 1$, für C_6Cl_6 als Wirtsubstanz und Anthracen als Gast also $\lambda_r^{(W)} = 380 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist unwahrscheinlich niedrig. Er würde auf einen metastabilen Zustand hindeuten, der größenordnungsmäßig eine Lebensdauer von 10^{-4} s besitzen müßte. Außerdem würde der Ansatz (18) bedeuten, daß die Reaktionskonstante λ_t/c für die Energieübertragung bei kleinen Konzentrationen ein Maximum durchläuft (siehe Abb. 12), was ebenfalls unwahrscheinlich ist. Ansatz (18) wird daher vermutlich unbrauchbar sein. Das Modell kann also

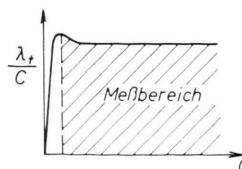


Abb. 12. Verlauf der Reaktionskonstanten für die Energieübertragung λ_t/c in Abhängigkeit von der Konzentration, bei Zugrundelegen von Gl. (18).

¹⁰ $c \rightarrow 0$ bedeutet hier eine Konzentration der Größenordnung $10^{-3} \text{ Mol-Proz.}$

den genannten Befund nicht erklären, ebensowenig wie die Tatsache, daß bei geringen Konzentrationen das Aufhören der Energiewanderung gerade bei einer für das Lösungsmittel charakteristischen Temperatur T_i erfolgt, von der mit einiger Berechtigung angenommen werden kann, daß sie mit der Inversionstemperatur identisch ist. Über die Natur der für

die Leitfähigkeit verantwortlichen angeregten Zustände kann das Modell ebenfalls keine Aussagen machen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. N. RIEHL, möchte ich für sein großes Interesse an der Arbeit sowie für die zahlreichen anregenden Diskussionen herzlich danken.

Berechnung der Entropie von Kettenmolekülen mit festem Fadenendenabstand und Diskussion des für Hochpolymere charakteristischen Schmelzbereichs

Von H. G. ZACHMANN

Laboratorium für Physik der Hochpolymeren am Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1397—1403 [1964]; eingegangen am 10. August 1964)

Verschiedene Überlegungen zeigen, daß das Schmelz- und Kristallisationsverhalten hochpolymerer Stoffe unter Umständen wesentlich von der Verspannung der Molekülkettenteile in den nicht-kristallinen Bereichen beeinflusst wird. Zur Berechnung dieses Einflusses benötigt man eine Gleichung für die Entropie von Kettenmolekülen, deren Anfangs- und Endpunkt jeweils an bestimmten Plätzen im Raum festgehalten werden. Die hierfür bisher verwendeten Beziehungen scheinen uns nicht richtig zu sein. Eine korrekte Gleichung wurde mit Hilfe der bekannten Beziehungen für die Entropie eines freien Moleküls und die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Fadenendenabstandes abgeleitet. Mit Hilfe dieser Gleichung konnte die Änderung der Schmelzentropie im Verlauf des Schmelzprozesses unter Zugrundelegung verschiedener Modelle des kristallinen Aufbaus berechnet werden. Es zeigt sich, daß die auftretenden Schmelzentropieänderungen ausreichen, um das häufig beobachtete Einsetzen des Schmelzens bei Temperaturen weit unterhalb des thermodynamischen Schmelzpunktes zu erklären.

I. Problemstellung

Kristallisierte hochpolymere Stoffe bestehen gewöhnlich aus einem Gefüge von kristallinen und nichtkristallinen Bereichen¹. Beim Erhitzen zeigen sie keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern einen breiten Schmelzbereich. Verschiedene Autoren²⁻⁶ haben versucht, diesen breiten Schmelzbereich auf die Verspannung der in den nichtkristallinen Bereichen liegenden Kettenstücke zurückzuführen.

Zur Erläuterung dieses Deutungsversuches betrachten wir eines der in Abb. 3 gezeigten Modelle für das kristallin-amorphe Gefüge. Die Temperatur, bei der die Kristalle mit den nichtkristallinen Bereichen im Gleichgewicht stehen, ist durch die Bedingung festgelegt, daß die Änderung der freien

Enthalpie beim Zurückweichen der Kristallfront um ein Stück von der Länge einer monomeren Ketteneinheit gleich Null wird. Aus dieser Bedingung folgt für die Gleichgewichtstemperatur T die Beziehung

$$T = \Delta H / \Delta S, \quad (1)$$

in der ΔH und ΔS die Enthalpie- bzw. Entropieänderung beim oben betrachteten elementaren Schmelzprozeß darstellen. Während ΔH annähernd konstant bleibt, kann sich ΔS während des Schmelzens erheblich ändern. In ΔS geht nämlich nicht nur die Entropieänderung der gerade von der Umwandlung betroffenen monomeren Einheit ein, sondern auch ein Beitrag, der vom restlichen nichtkristallinen Kettenstück herrührt; er ist durch die Änderung der Anzahl der möglichen Konformationen dieses Ketten-

¹ Vgl. z. B. H. G. ZACHMANN, Fortschr. Hochpolym.-Forsch. **3**, 581 [1964].

² T. ALFREY u. H. MARK, J. Phys. Chem. **46**, 112 [1942].

³ E. M. FRITH u. R. F. TUCKET, Trans. Faraday Soc. **40**, 251 [1944].

⁴ R. J. ROE, K. J. SMITH JR. u. W. KRIGBAUM, J. Chem. Phys. **35**, 1306 [1961].

⁵ L. H. TUNG u. S. BUCKSER, J. Phys. Chem. **62**, 1530 [1958].

⁶ E. W. FISCHER u. G. F. SCHMIDT, Angew. Chem. **74**, 551 [1962].