

$B_{4\nu}$ , as was also found by SCHANDA<sup>16</sup>. Since the asymmetry, shown up by the frequency  $\nu$ , is present also in intrinsic emission, that is, with electrodes isolated from the crystal, one must conclude that it does depend not only on the difference between electrodes but also on the asymmetry of the crystal itself.

The experimental method used here appears to be unambiguous in that:

- I) it provides a clear definition of the secondary peak,

<sup>15</sup> H. E. GÜMLICH, R. MOSER, and E. NEUMANN, Phys. Status Solidi 7, K 163 [1964].

- II) it enables the spectral analysis of the harmonic components,

- III) it suggests a different interpretation of the enhancement effect, in which the flux of injected electrons increases while the effect of the traps on the secondary peak does not vary,

- IV) it points out the true temperature-dependence of the secondary peak.

We wish to thank Prof. I. BROSER and Dr. H.-E. GÜMLICH for a very stimulating exchange of ideas and Prof. G. BONFIGLIOLI for providing us with the ZnS(Cu) single crystal.

<sup>16</sup> J. SCHANDA, Personal Communication.

## Über den Einfluß der Temperatur auf den Anisotropiegrad des Fluoreszenzlichtes fester Lösungen

A. KAWSKI, P. CZYŻ und B. CIEŚLAK

Physikalisches Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk \*

(Z. Naturforsch. 22 a, 1507—1511 [1967]; eingegangen am 30. Mai 1967)

Die Untersuchungen des Anisotropiegrades (Polarisationsgrades) des Fluoreszenzlichtes von 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien [TPB], 4,4'-Diphenylstilben [DPS] und 2-(1-naphthyl)-5-phenyloxazol [ $\alpha$ -NPO] in Polymethylmethakrylat [PMAM] bei verschiedenen Temperaturen (von ca. 293 °K bis ca. 80 °K) wurden mit Hilfe einer sehr empfindlichen photoelektrischen Apparatur durchgeführt. Es wurde beobachtet, daß der Emissionsanisotropiegrad mit Erniedrigung der Temperatur anfangs steil abfällt und ab 263 °K ungefähr einen konstanten Wert erreicht. Das Verhalten des Emissionsanisotropiegrades von festen Fluoreszenzlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur wurde mit Hilfe des inneren Depolarisationsmechanismus (einer Überlagerung von zwei Absorptionsbanden mit senkrecht zueinander orientierten Oszillatoren) erklärt und durch Messung der Absorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen bestätigt.

Es liegen bisher nur wenige Messungen über den Einfluß der Temperatur auf den Anisotropiegrad (Polarisationsgrad) des Fluoreszenzlichtes fester Lösungen vor. Die meisten Untersuchungen über die Abhängigkeit des Grundanisotropiegrades der Fluoreszenz von der Temperatur wurden bei nur zwei verschiedenen Temperaturen und mit Hilfe der visuellen Methode durchgeführt<sup>1-3</sup>. GRZYWACZ<sup>3</sup> hat auf Grund seiner Messungen festgestellt, daß der Grundanisotropiegrad der Fluoreszenz von Anthracen in Plexiglas mit Erniedrigung der Temperatur etwas wächst. Dagegen ergaben die Untersuchungen von CAHEN<sup>1</sup> eine ausgeprägte Abhängigkeit der

Temperatur der Lösung, z. B. ist für Fluorescein in alkoholischer Lösung  $r = 0,26$  bei  $-80$  °C und  $r = 0,238$  bei  $-140$  °C. Unsere letzten Untersuchungen<sup>4</sup>, die mit Hilfe einer sehr empfindlichen photoelektrischen Apparatur durchgeführt wurden, ergaben eine komplizierte Abhängigkeit des Anisotropiegrades von der Temperatur.

Es werden hier folgende Definitionen verwendet: Der Anisotropiegrad (Emissionsanisotropie) bei Anregung mit linear polarisiertem Licht wird nach JABLONSKI<sup>5</sup> definiert als

$$r = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + 2I_{\perp}} = \frac{2P}{3 - P}, \quad (1)$$

\* Katedra Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk, Polska.

<sup>1</sup> J. CAHEN, J. Chim. Phys. 30, 420 [1933].

<sup>2</sup> A. JABLONSKI, Acta Phys. Polon. 7, 15 [1938].

<sup>3</sup> J. GRZYWACZ, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. 6, 705 [1958].

<sup>4</sup> A. KAWSKI, P. CZYŻ u. J. KUKIELSKI, Acta Phys. Polon 31, 825 [1967].

<sup>5</sup> A. JABLONSKI, Acta Phys. Polon. 16, 471 [1957].



wobei  $I_{\parallel}$  bzw.  $I_{\perp}$  die Intensität des Fluoreszenzlichtes parallel bzw. senkrecht zum elektrischen Vektor des Erregerlichtes und  $P$  der Polarisationsgrad ist.

Wenn das absorbierende Übergangsmoment mit dem emittierenden Oszillator im Molekül den Winkel  $\alpha$  einschließt, so wird nach PERRIN<sup>6</sup> und JABLONSKI<sup>7, 8</sup> der Grundanisotropiegrad

$$r_0 = \frac{2}{3} \cos^2 \alpha - \frac{1}{3} \quad (2)$$

Für parallele Oszillatoren (Übergangsmomente) wird  $r_0 = 0,4$ , für zueinander senkrechte  $r_0 = -0,2$ . Die bisherigen Versuche haben ergeben, daß der Anisotropiegrad vom Wert  $r_0 = 0,4$  abweicht, so daß die gemessenen Werte immer etwas kleiner sind.

Die Abweichung des experimentellen vom theoretischen Grundanisotropiegrad kann nach JABLONSKI<sup>9, 10</sup> durch die Torsionsschwingungen der Lumineszenzmoleküle in fester Lösung verursacht sein. In Übereinstimmung mit der JABLONSKISCHEN Theorie<sup>9, 10</sup> ist die Grundanisotropie schwach von der Temperatur abhängig. Es wird in dieser Arbeit gezeigt, daß eine solche Feinabhängigkeit des Grundanisotropiegrades von der Temperatur durch sogenannte innere Depolarisationsmechanismen überlagert werden kann.

## 1. Experimentelles

Als Lösungsmittel wurde Polymethylmethakrylat [PMAM] gewählt, und als Aktivator folgende Scintillationssubstanzen der Firma Nuclear Enterprises G.B. Ltd. Sighthill, Edinburgh 11, Scotland: 1,1,4,4-Tetra-phenylbutadien [TPB], 4,4'-Diphenylstilben [DPS], 2-(1-naphthyl)-5-phenyloxazol [ $\alpha$ -NPO]. Die Zubereitung der festen PMAM-Luminophore erfolgte in ähnlicher Weise wie früher beschrieben<sup>11</sup>.

Der Anisotropiegrad des Fluoreszenzlichtes wurde mit Hilfe einer sehr empfindlichen photoelektrischen Meßeinrichtung mit einem kompensierenden Glasplattensatz gemessen. Die Entwicklung der Meßeinrichtung des Anisotropiegrades sowie der Tieftemperatur-Meßzelle wurde kürzlich beschrieben<sup>4</sup>. Als Temperiermittel für tiefe Temperaturen bis zu 80 °K diente flüssiger Stickstoff. Die Zelle erlaubt Messungen bei jeder beliebigen Zwischentemperatur. Die Temperatur des auf ca. 80 °K abgekühlten Luminophors wurde dadurch allmählich erhöht, daß der verdampfte flüssige Stickstoff nicht ersetzt wurde. Der Luminophor erwärmte sich so durchschnittlich mit einer Geschwindigkeit von 1 Grad pro Minute.

Die Absorptionsspektren wurden mit Hilfe einer spektrophotometrischen, aus einem Zeiss-Monochromator und Photoelektronenvervielfacher M12FQS35 mit stabilisiertem Hochspannungsspeiser bestehenden Anordnung, gemessen.

## 2. Meßergebnisse und Diskussion

Es wurden solche Fluoreszenzverbindungen untersucht, für welche der Anisotropiegrad (Polarisationsgrad) unabhängig von der Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes, und die Intensitätsverteilung des Fluoreszenzspektrums unabhängig von der Erregungswellenlänge ist<sup>12</sup>. Bei den hier untersuchten Verbindungen in PMAM wird keine Phosphoreszenz beobachtet. Die Abb. 1–3 zeigen den Verlauf des Anisotropiegrades mit der Temperatur für TPB, DPS und  $\alpha$ -NPO in PMAM. Wie oben schon erwähnt, wird die Temperatur der auf 80 °K abgekühlten Luminophore allmählich durch Verdampfen des flüssigen Stickstoffs erhöht. Dabei beobachtet man, daß der Anisotropiegrad mit zunehmender Temperatur eine Zeitlang konstant bleibt und von der Temperatur 263 °K ab gegen einen maximalen Wert wächst. Die Messungen wurden bei konstanter Erregungswellenlänge 365 m $\mu$  und bei zwei verschiedenen Beobachtungswellenlängen durchgeführt. Man sieht, daß der Anisotropiegrad bei Zimmertemperatur etwas größer als bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ist (Tab. 1). Daß der Anisotropiegrad den Grenzwert  $r_0 = 0,4$  nicht erreicht, kann nach DÖRR und HELD<sup>13</sup> durch eine Überlagerung von senkrecht zueinander orientierten Absorptionsbanden verursacht sein.

Wenn  $\varepsilon_1$  der Absorptionskoeffizient der positiven Absorptionsbande A, und  $\varepsilon_2$  der der negativen Absorptionsbande B ist, und wenn in Übereinstimmung mit WAWILOV<sup>14</sup> die Quantenausbeute unabhängig von der Erregungswellenlänge ist, erhält man bei Anregung mit linear polarisiertem Licht folgenden Ausdruck für den beobachteten Anisotropiegrad<sup>4</sup>

$$r = (\varepsilon_1 r_A + \varepsilon_2 r_B) / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2), \quad (3)$$

wobei  $r_A$  und  $r_B$  die Anisotropiegrade der Banden A und B sind und

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (4)$$

<sup>6</sup> F. PERRIN, Ann. Physique **12**, 169 [1929].

<sup>7</sup> A. JABLONSKI, Z. Phys. **96**, 236 [1935].

<sup>8</sup> A. JABLONSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **8**, 259 [1960].

<sup>9</sup> A. JABLONSKI, Acta Phys. Polon. **10**, 193 [1950].

<sup>10</sup> A. JABLONSKI, Nuovo Cimento **2**, 995 [1955].

<sup>11</sup> A. KAWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **6**, 533 [1958].

<sup>12</sup> A. KAWSKI u. H. WARDZINSKI, Z. Naturforsch. **20 a**, 1354 [1965].

<sup>13</sup> F. DÖRR u. M. HELD, Angew. Chem. **72**, 287 [1960].

<sup>14</sup> S. I. WAWILOV, Z. Phys. **42**, 311 [1927].

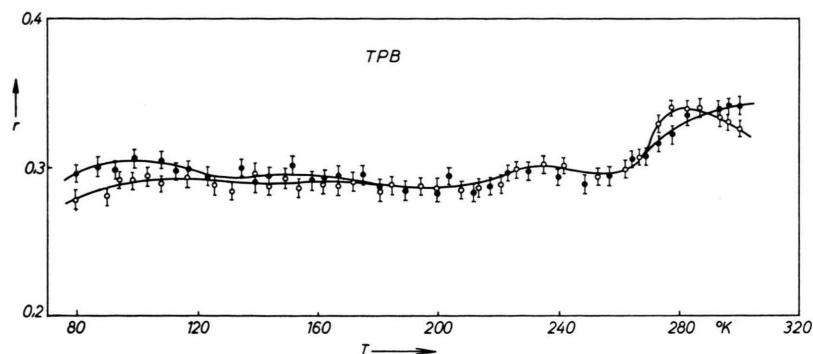


Abb. 1. Die Abhängigkeit des Anisotropiegrades des Fluoreszenzlichtes von TPB in PMAM von der Temperatur. Erregungswellenlänge: 365 mμ, Beobachtungswellenlängen: ○ 430 mμ, ● 446 mμ.

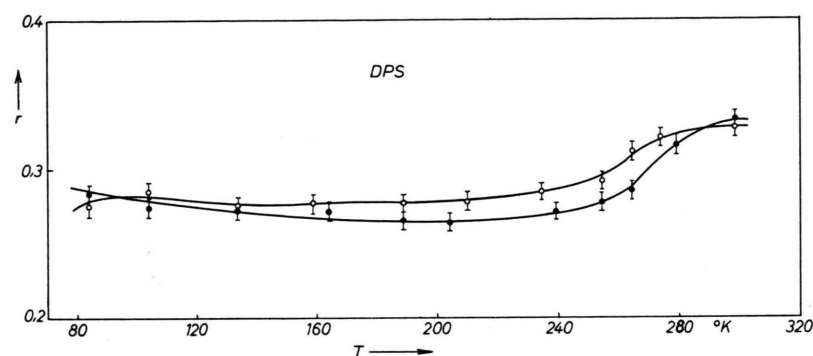


Abb. 2. Die Abhängigkeit des Anisotropiegrades des Fluoreszenzlichtes von DPS in PMAM von der Temperatur. Erregungswellenlänge: 365 mμ, Beobachtungswellenlängen: ● 414 mμ, ○ 430 mμ.

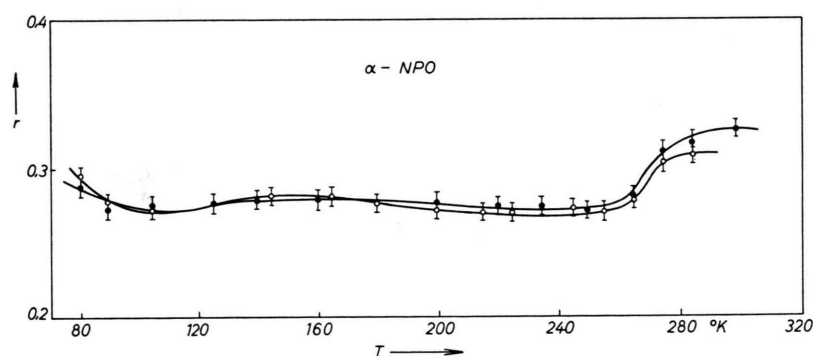


Abb. 3. Die Abhängigkeit des Anisotropiegrades des Fluoreszenzlichtes von α-NPO in PMAM von der Temperatur. Erregungswellenlänge: 365 mμ, Beobachtungswellenlängen: ● 414 mμ, ○ 430 mμ.

der gemessene Absorptionskoeffizient der Summe der Banden ist. Für  $r_A = \frac{2}{5}$  und  $r_B = -\frac{1}{5}$  erhält man aus den Gln. (3) und (4)

$$r = \frac{2}{5} - \frac{3}{5} (\varepsilon_2/\varepsilon) \quad (5)$$

Wenn sich also bei der Erregerwellenlänge  $\lambda$  zwei verschiedene Absorptionsübergänge mit den Absorptionen  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  überlagern, deren Oszillatoren den Winkel  $\alpha = \pi/2$  mit dem Emissionsoszillator einschließen, so wird der beobachtete Anisotropiegrad kleiner als 0,4 sein.

Der Einfluß der Temperatur kann die Größe  $\varepsilon_2/\varepsilon$  beeinflussen und somit den beobachteten Anisotro-

piegrad verändern. Es wurden auch die Absorptionsspektren bei drei verschiedenen Temperaturen, und zwar bei 293 °K, 263 °K und 80 °K aufgenommen. Aus den in Abb. 4–6 wiedergegebenen Spektren folgt, daß die gemessene Gesamtaborption der Banden sich verschieden verändert. Die Pfeile in den Abb. 4–6 markieren die Erregungswellenlänge  $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ .

Auf Grund der Gln. (5) und (4) kann man die Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon_1$  (der positiv polarisierten Bande A) und  $\varepsilon_2$  (der negativ polarisierten Bande B) berechnen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Man sieht z. B., daß für DPS der

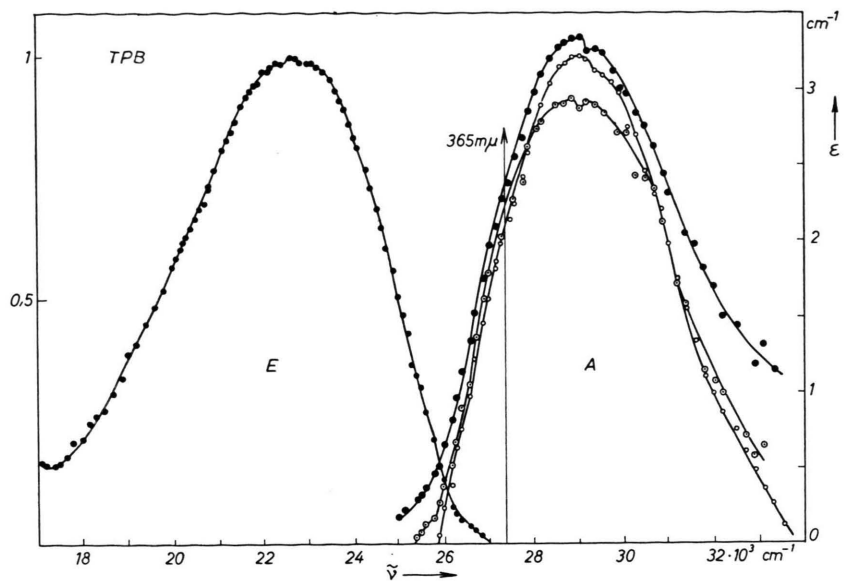


Abb. 4. Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von TPB in PMAM. Die Fluoreszenzspektren in den Abb. 4–6 wurden bei Zimmertemperatur aufgenommen, die Absorptionsspektren bei  $T=80^\circ\text{K}$  (●)  $263^\circ\text{K}$  (○) und  $293^\circ\text{K}$  (○).

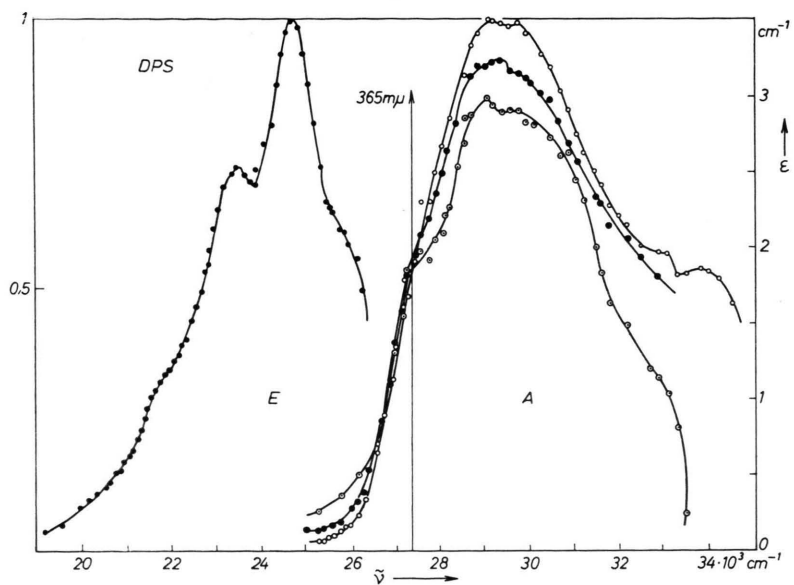


Abb. 5. Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von DPS in PMAM.

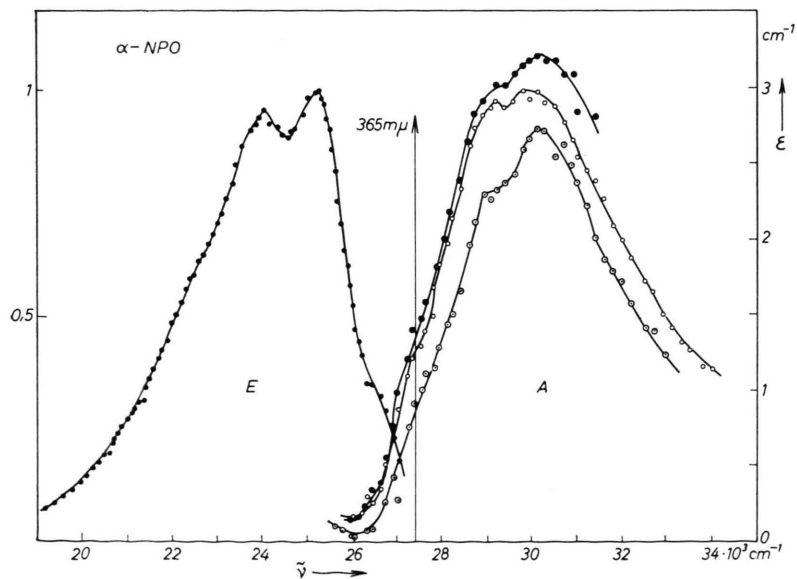


Abb. 6. Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von  $\alpha$ -NPO in PMAM.

Substanz	$T$ °K	Anisotropiegrad $r$ bei Beobachtungswellenlänge $\lambda_B$			Absorptionskoeffizienten in $\text{cm}^{-1}$			Konzentration $\text{g/cm}^3$ *
		446 $\text{m}\mu$	430 $\text{m}\mu$	414 $\text{m}\mu$	$\epsilon$	$\epsilon_1$ ( $\lambda_{\text{Err}} = 365 \text{ m}\mu$ )	$\epsilon_2$	
TPB	293	0,338	0,332	—	2,10	1,862	0,238	$10^{-5}$
	263	0,298	0,298	—	2,35	1,957	0,393	
	80	0,297	0,280	—	2,20	1,762	0,438	
DPS	293	—	0,328	0,328	1,84	1,619	0,221	$7,1 \cdot 10^{-6}$
	263	—	0,305	0,286	1,86	1,565	0,295	
	80	—	0,275	0,285	1,90	1,506	0,394	
$\alpha$ -NPO	293	—	0,310	0,324	1,24	1,054	0,186	$10^{-5}$
	263	—	0,276	0,280	1,42	1,079	0,341	
	80	—	0,295	0,288	0,93	0,767	0,163	

\* Die Konzentrationen sind wegen der Volumenkontraktion mit 1,36 zu multiplizieren

Tab 1.

gemessene Gesamtabsorptionskoeffizient  $\epsilon$  bei der Wellenlänge  $\lambda = 365 \text{ m}\mu$  bei den verschiedenen Temperaturen konstant ist, dagegen  $\epsilon_2$  mit Erniedrigung der Temperatur deutlich wächst. Das bedeutet, daß die negativ polarisierte Bande B bei Erniedrigung

der Temperatur intensiver wird, dagegen der Absorptionskoeffizient der positiv polarisierten Bande A sich kaum ändert. Zu ähnlichen Folgerungen kommt man auch für TPB in PMAM.

## Schwingungsspektren von Derivaten des Pentaerythrins

### 2. Mitteilung: Schwingungsspektren der Mono-, Di- und Trihalogenderivate des Pentaerythrins

G. GEISELER und L. RATZ

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1511—1516 [1967]; eingegangen am 12. Juni 1967)

The vibration behaviour of the mono-, di- and trisubstituted pentaerythritol halides has been studied in the range between 4000 and  $400 \text{ cm}^{-1}$ . By comparison with the spectra of pentaerythritol and the pentaerythritol tetrahalides it was possible to assign a great deal of the normal vibrations.

In der vorangegangenen Mitteilung<sup>1</sup> wurde über das Schwingungsverhalten der Pentaerythrittetrahalogenide berichtet. Mit Hilfe einer Normalkoordinatenbehandlung gelang es, den größten Teil der Infrarotbanden und RAMAN-Linien zu deuten. Zum Unterschied von den hochsymmetrischen Tetrahalogeniden sind die Schwingungsspektren der partiell substituierten Pentaerythritthalogenverbindungen wesentlich komplizierter. Außerdem kommt hinzu, daß bei diesen Derivaten mehrere Rotationsisomere auftreten können, deren Struktur nicht zuletzt durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken bestimmt wird.

LUMBROSO und LAURANSAN<sup>2</sup> schlossen an Hand der Dipolmomente und der Infrarotabsorption im Bereich der CCl-Valenzschwingungen, daß sowohl das Dichlorid als auch das Trichlorid im wesentlichen als Gemisch zweier Rotationsisomere zu betrachten sind. Trotz dieser zusätzlich auftretenden Schwierigkeiten sollte durch die vorliegende Untersuchung die Übertragbarkeit der bei den Pentaerythrittetrahalogeniden gewonnenen spektroskopischen Erkenntnisse auf die partiell halogenierten Pentaerythritverbindungen geklärt und dadurch die Deutung ihrer Infrarotspektren versucht werden.

<sup>1</sup> G. GEISELER u. L. RATZ, Z. Naturforsch. **21 a**, 1889 [1966].

<sup>2</sup> H. LUMBROSO u. D. LAURANSAN, Bull. Soc. Chim. France, Mém. **1959**, 513.