

## Abklingzeitmessungen an Pseudoisocyanindiäthylchlorid mit einem Phasenfluorometer mit 200 MHz-Lichtmodulation

ERNST MICHELbacher

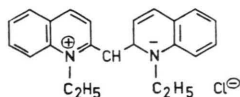
I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **24 a**, 790—796 [1969]; eingegangen am 7. Februar 1969)

*Decay time measurements on Pseudo-Isocyanine by a phase-fluorometer of 200 Mc modulation frequency*

The decay time of pseudo-isocyanine (2,2 nsec at room temperature) has been measured by a phase fluorometer of 200 Mc modulation frequency and its temperature dependence with respect to self absorption has been investigated. This allows to calculate the molecular decay time (1,7 nsec) and the number of molecules, which form the fluorescent polymer of the dye. Moreover the decay times of some p-oligophenylenes and the quenching effect of nitrobenzene on POPOP (1,82 nsec) have been measured.

Eine Reihe von Farbstoffen der Cyaningruppe — darunter auch das im folgenden untersuchte Pseudoisocyanindiäthylchlorid — zeigen, wie SCHEIBE<sup>1</sup> und JELLEY<sup>2</sup> unabhängig voneinander entdeckten,



ausgeprägte Änderungen im Absorptionsspektrum bei Erhöhung der Konzentration in wässrigen Lösungen. Oberhalb einer von der Temperatur abhängigen Grenzkonzentration tritt in Verbindung mit einer starken Viskositätserhöhung eine neue ungewöhnlich scharfe Absorptionsbande bei 573 nm auf. An der gleichen Stelle erscheint eine ähnlich scharfe gelbe Fluoreszenzbande. Ihr Maximum ( $\sim 573$  nm) ist je nach Konzentration der Lösung und Geometrie der Versuchsanordnung gegenüber dem Maximum der Absorptionsbande schwach zu größeren Wellenlängen hin verschoben. An die gelbe Bande schließt sich eine schwächere und breitere rote Bande an. Die beobachteten Erscheinungen werden mit einer reversiblen Polymerisation der Farbstoffmoleküle in Verbindung gebracht. Für das Pseudoisocyanindiäthylchlorid liegt bei 20 °C die kritische Konzentration etwa bei  $0,5 \cdot 10^{-2}$  Mol/Liter.

Auf Grund von Polarisationsuntersuchungen an strömungsgerichteten Farbstoffpolymeren wurde

geschlossen, daß die scharfe in Absorption und Emission auftretende Polymerenbande einem Elektronenübergang zuzuordnen sei, dessen Übergangsmoment in Längsrichtung der geldrollenartig assoziierten Farbstoffmoleküle liege und an dem alle Moleküle des assoziierten Komplexes beteiligt seien<sup>3</sup>. Im Zusammenhang mit der kollektiven Anregung wurde verschiedentlich die Meinung vertreten, daß die Fluoreszenz des Pseudoisocyanins eine extrem kurze Abklingdauer habe ( $\sim 10^{-12}$  sec). Eine zusammenfassende Darstellung dieser Vorstellungen findet sich in einem Beitrag von SCHEIBE im Tagungsbericht des 2. Internationalen Farbensymposiums<sup>4</sup>. Frühere Versuche, die Abklingzeit des Pseudodisocyanins zu messen, wiesen auf eine Abklingzeit  $< 10^{-9}$  sec hin<sup>5, 6</sup>.

Die vorliegende Arbeit verfolgte das Ziel, das Abklingverhalten des Pseudoisocyanins nochmals näher zu untersuchen. Den Erwartungen auf sehr kurze Abklingzeiten entsprechend, wurde ein Phasenfluorometer mit sehr hoher Modulationsfrequenz (200 MHz) aufgebaut, dessen günstigster Meßbereich im Gebiet  $5 \cdot 10^{-9}$  bis  $5 \cdot 10^{-11}$  sec lag. Außer dem Ergebnis, daß die Fluoreszenzabklingzeit der erwähnten Emissionsbande entgegen den Erwartungen einen durchaus normalen Wert (etwa 2 nsec) aufweist, ergaben sich dabei einige neue Gesichtspunkte bezüglich der Pseudoisocyanin-fluoreszenz.

<sup>1</sup> G. SCHEIBE, *Angew. Chemie* **50**, 212 [1937].

<sup>2</sup> E. E. JELLEY, *Nature* **138**, 1009 [1936].

<sup>3</sup> G. SCHEIBE u. L. KANDLER, *Naturwiss.* **26**, 412 [1938].

<sup>4</sup> G. SCHEIBE, in *Optische Anregung organischer Systeme*, 2. Internationales Farbsymposium, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 109.

<sup>5</sup> W. KIRCHHOFF, *Z. Phys.* **116**, 115 [1940].

<sup>6</sup> A. SCHARMANN, *Z. Naturforsch.* **11 a**, 398 [1956].



**I. Aufbau des Phasenfluorometers**

Die Versuchsanordnung ist schematisch in Abb. 1 wieder- gegeben. In Anlehnung an eine von BERGSTRAND<sup>7</sup> ange- gebene Methode erfolgte die Lichtmodulation durch einen quadratischen Schwingquarz (Dicke 7 mm, Kantenlänge 20 × 20 mm, Planparallelität 0,05 μ), der in der 241. Ober- welle im Hohlraumresonator eines 100 MHz-Oszillators an- geregt wurde. — Der quadratische Schwingquarz erwies sich als wesentlich günstiger als ein nach BERGSTRAND zu- nächst benutzter zylindrischer Quarz. — Das modulierte Licht der Hg-Höchstdrucklampe HBO 100/W2 fällt, wie bei anderen Phasenfluorometern beschrieben, auf zwei geo- metrisch genau gegeneinander austauschbare Quarzküvet- ten, die eine MgO-Streufäche bzw. die zu untersuchende Fluoreszenzlösung enthalten. Die Phasendifferenz φ zwischen dem gestreuten bzw. dem von der fluoreszierenden Lösung emittierten Licht wird elektronisch gemessen und liefert nach der bekannten Beziehung  $\text{tg } \varphi = \omega \tau$  aus φ und ω die Abklingzeit τ. Anregungslicht und Fluoreszenz- licht werden dabei durch ein Filter F<sub>1</sub> voneinander ab- getrennt. Zur Vermeidung von Phasenfehlern ist es er- forderlich, die vom gestreuten Licht bzw. vom Fluoreszenz- licht an der Multiplikatorkathode ausgelösten Photoströme auf gleiche Höhe zu bringen; dies geschieht durch ein Grau- filter F<sub>2</sub> und (zur Feineinstellung) durch eine Irisblende B<sub>3</sub> im Strahlengang des Streulichtes. Die elektronische Phasen- messung wurde nach Transposition des ursprünglichen Photomultiplier signals (mit der Frequenz 200 MHz) in zwei Stufen auf die Frequenz von 1 kHz mit einem kommer- ziellen Phasemesser vorgenommen.

Die untere zeitliche Auflösung des Gerätes ist in erster Linie durch die Phasenschwankungen zwischen dem Steuer- sender und dem in Resonanz schwingenden Ultraschall- quarz bestimmt. Nach längerer Anlaufzeit waren diese Schwankungen im Mittel kleiner als 0,3°; das entspricht

einer Abklingzeitschwankung von 1 · 10<sup>-11</sup> sec. Bei der Messung schwacher Fluoreszenzintensitäten vermindern die durch den Schroteffekt der ausgelösten Photoelektronen hervorgerufenen Phasenschwankungen die Meßgenauigkeit.

**II. Prüfung der Apparatur**

Zur Überprüfung der Phasenmessung des hoch- auflösenden Phasenfluorometers wurde zunächst die Phasenverschiebung bei Veränderung des Licht- weges zwischen dem Modulator (Ultraschallquarz) und dem Empfänger gemessen. Das modulierte Licht wurde hierzu über einen verschiebbaren Doppelspiegel um 180° umgelenkt und in den orts- festen Multiplier geleitet. Die bei Verschiebung des Doppelspiegels bzw. bei Verlängerung des Lichtweges um jeweils 5 cm gemessene Phasen- änderung ist in Abb. 2 aufgetragen. Die ausgezogene Kurve stellt die mit einem Wert von  $c = 2,97 \cdot 10^5$  km/sec entsprechend der Formel

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{c \cdot T} \cdot \Delta L \quad (T = \text{Modulationsperiode})$$

zu erwartende Phasenverschiebung dar. Die aus- gezeichnete Übereinstimmung spricht für eine korrekte Phasenmessung im Rahmen der angege- benen Genauigkeit.

Eine zweite Prüfung wurde vorgenommen, indem die Abnahme der Abklingzeit der sehr kurzlebigen Fluoreszenz von 1,4-Di-(2,5-phenyloxazolyl)-benzol (POPOP) in Lösungen von Cyclohexan durch Zusatz

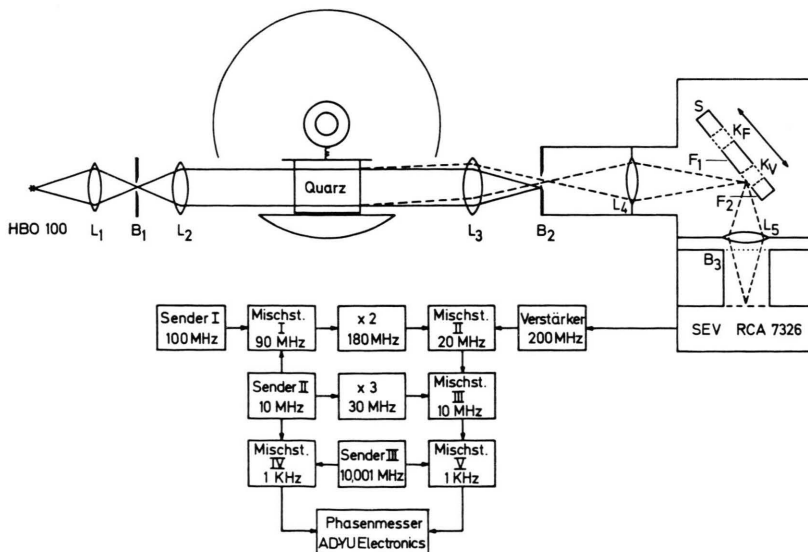


Abb. 1. Blockschnittbild der Meßanordnung.

<sup>7</sup> E. BERGSTRAND, Arkiv Fysik 8 (45), 457 [1954].

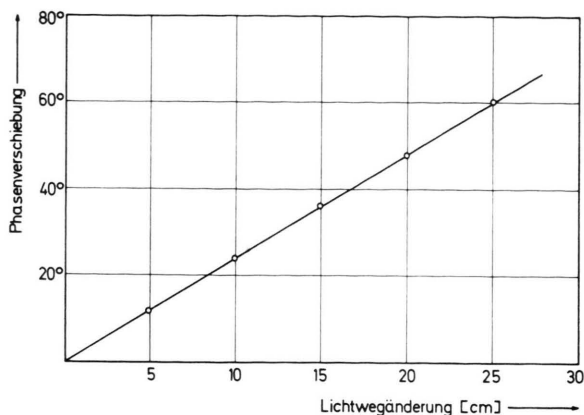


Abb. 2. Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der Lichtwegänderung.

von Nitrobenzol gemessen wurde. Im allgemeinen erwartet man bei der Fluoreszenzlösung von Lösungen eine Abnahme der Abklingzeit gemäß der Stern-Volmer-Gleichung

$$\tau/\tau_0 = 1/(1 + k \cdot c_L)$$

$\tau_0$  bezeichnet in dieser Formel die Abklingzeit der Lösung ohne Löschsubstanz,  $c_L$  die Konzentration des Löschmittels in der Lösung. In Übereinstimmung mit Angaben von BERLMAN<sup>8</sup> erhielten wir für  $\tau_0$  den Wert  $\tau_0 = 1,82$  nsec. Die in Abb. 3 wiedergegebene reziproke Abklingzeit  $1/\tau$  zeigt die erwartete Linearität — mit Ausnahme des Wertes bei der höchsten Konzentration. Die aus der Neigung zu entnehmende Löschkonstante  $k$  beträgt  $k = 27$  Liter/Mol. Der abweichende Wert bei sehr hohen Konzentrationen  $c_L$ , d.h. sehr kleinen Fluoreszenzintensitäten, ist wahrscheinlich auf eine Mitbeteiligung von Streulicht zurückzuführen.

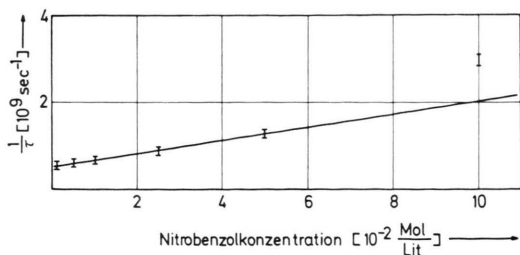


Abb. 3. Löschkurve einer Lösung von POPOP in Cyclohexan (0,01 g/Liter) Löschsubstanz Nitrobenzol.

<sup>8</sup> B. BERLMAN, Handbook of Fluorescence Spectra of Atomic Molecules, Academic Press, New York/London 1965.

Es wurden bei dieser Gelegenheit die Abklingzeiten einiger weiterer Substanzen aus der Gruppe der p-oligophenylene, die sich durch eine relativ kurzlebige Fluoreszenz auszeichnen, bestimmt<sup>9</sup>. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten (Abb. 4). Die mit einem Stern versehenen Angaben sind früheren Messungen von SCHMILLEN u. Mitarb. mit einem 10,7 MHz-Phasenfluorometer entnommen.

Strukturformel / CH <sub>3</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\tau$ [nsec]
	1,3* 1,36 ± 0,04
	0,9* 0,87 ± 0,03
	1,39 ± 0,04
	1,2 ° 1,29 ± 0,04
	1,16 ± 0,04
	0,76 ± 0,03
	0,79 ± 0,03
RO——RO R: Hexahydrofarnesyl	1,32 ± 0,04
Butyl O——O Butyl	6,2 ± 0,8

Abb. 4. Abklingzeiten einiger substituierter p-Oligophenylene in Toluol (5 g/Liter). \* frühere Messungen von SCHMILLEN (unveröffentlicht), ○ Messungen von M. FÜRST, A. GREENBERG, H. P. KALLMANN u. H. O. WIRTH, Rev. Sci. Instr. **33**, 1131 [1962].

### III. Die Messungen am Pseudoisocyanin-diäthylchlorid

Bei den Fluoreszenzuntersuchungen am Pseudoisocyanin wurde zunächst festgestellt, daß die Bandenform und das Intensitätsverhältnis der schmalen gelben Bande zur breiteren roten Bande von der Wellenlänge des Anregungslichtes abhängen. Die gelben Bande erscheint bei Beobach-

<sup>9</sup> Diese Substanzen stellte uns Herr Dr. O. WIRTH, z.Z. Deutsche Advance Produktion GmbH, Marienberg, zur Verfügung. — Vgl. O. WIRTH, Chemiker-Zeitung — Chemische Apparatur **89**, 517 [1965].

tung der Fluoreszenz von der Einstrahlseite her um so stärker, je größer der Absorptionskoeffizient des Anregungslichtes ist (Abb. 5). Erhöht man bei fester Anregungswellenlänge die Konzentration des Farbstoffes, so nimmt die Intensität der gelben Bande im Vergleich zur roten ab, und das Maximum verschiebt sich zu größeren Wellenlängen. Diese spektralen Änderungen der Fluoreszenz können als Wirkung der Selbstabsorption verstanden werden. Der Einfluß der Selbstabsorption tritt besonders deutlich hervor in der Schichtdickenabhängigkeit der Fluoreszenz (Abb. 6). Während sich die Fluoreszenzspektren einer 0,01 mm dicken Farbstofflösung in Durchsicht und Aufsicht kaum unterscheiden, ist die Bandenform bei großer Schichtdicke stark verändert, und bei Beobachtung in Durchsicht ist der kurzwellige Teil des Fluoreszenzlichtes vollständig absorbiert. Dagegen wird das im Gebiet des langwelligen Spektrums ausgestrahlte Licht kaum noch reabsorbiert. Aus diesem Grund wurden alle Spektren bei 615 nm, dem Maximum der roten Bande, normiert.

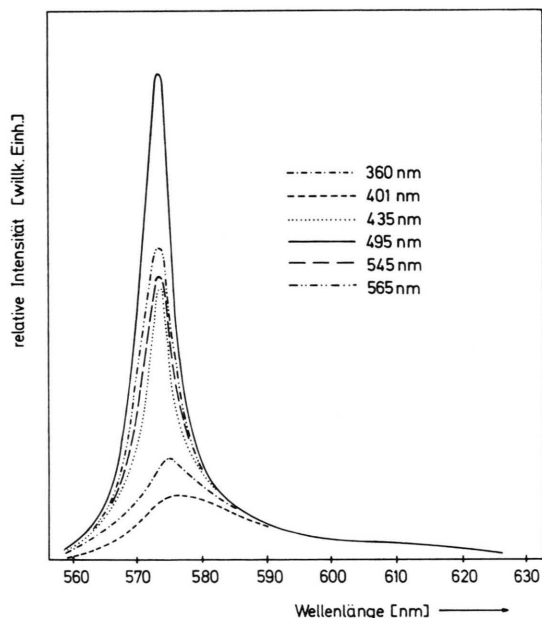


Abb. 5. Fluoreszenzspektren von Pseudoisocyanindiäthylchlorid in wässriger Lösung ( $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/Liter) in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Anregungslichtes, normiert bei 615 nm (in Aufsicht gemessen).

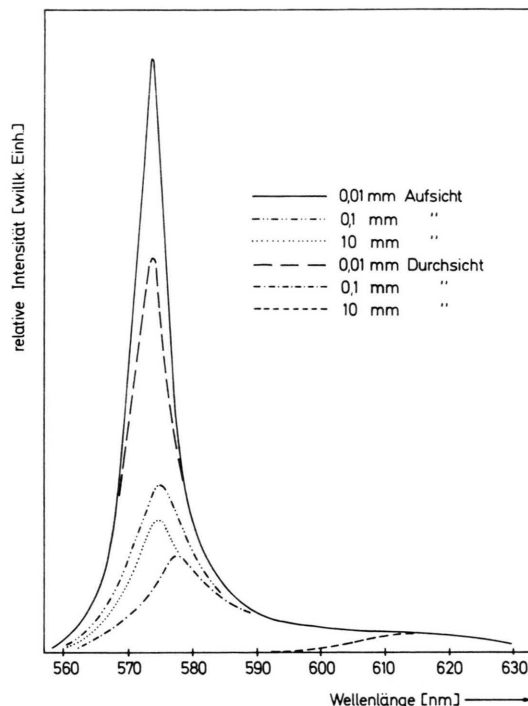


Abb. 6. Schichtdickenabhängigkeit der Fluoreszenzspektren von Pseudoisocyanindiäthylchlorid in wässriger Lösung ( $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/Liter) bei UV-Anregung (360 nm), normiert bei 615 nm.

Abklingzeit und Quantenausbeute werden durch die Selbstabsorption derart beeinflusst, daß mit zunehmender Selbstabsorption die effektive Abklingzeit verlängert und die effektive Quantenausbeute verringert wird. BIRKS<sup>10</sup>, BIRKS und LITTLE<sup>11</sup> sowie KILIN und ROZMAN<sup>12</sup> geben für diese Abhängigkeit folgenden Zusammenhang an:

$$q = q_0(1 - A)/(1 - Aq_0), \quad (1)$$

$(q =$  Quantenausbeute für  $A \neq 0$ ,  $q_0 =$  Quantenausbeute für  $A = 0)$

und

$$\tau = \tau_0/(1 - Aq_0), \quad (2)$$

$(\tau =$  Abklingzeit für  $A \neq 0$ ,  $\tau_0 =$  Abklingzeit für  $A = 0)$ .

Der Selbstabsorptionskoeffizient  $A$  gibt die Wahrscheinlichkeit des Photoneneinfangs durch Selbstabsorption an. Dieser kann aus den Fluoreszenzspektren bei gleicher geometr. Anordnung gewon-

<sup>10</sup> J. B. BIRKS, The Theorie and Practice of Scintillation Counting, Pergamon Press, New York 1964, S. 60.

<sup>11</sup> J. B. BIRKS u. W. A. LITTLE, Proc. Phys. Soc. London A **66**, 921 [1953].

<sup>12</sup> S. F. KILIN u. I. M. ROZMAN, Opt. i Spektroskopiya **6**, 40 (1959).

nen werden, auf Grund der Beziehung

$$A = 1 - \left( \int I(\nu) d\nu \right) / \left( \int I_0(\nu) d\nu \right)$$

wobei

$I_0(\bar{\nu})$  die Intensität für  $A = 0$  und  $I(\bar{\nu})$  die Intensität für  $A \neq 0$  bedeuten<sup>10,12</sup>.

$\int I_0(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$  wurde aus der Schichtdickenabhängigkeit von  $\int I(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$  durch Extrapolation auf  $d = 0$  gewonnen (Abb. 7).

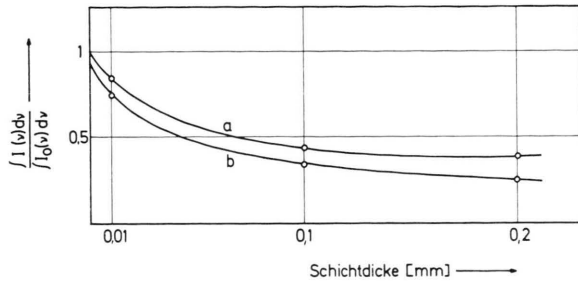


Abb. 7.  $(\int I(\nu) d\nu) / (\int I_0(\nu) d\nu)$  als Funktion der Schichtdicke einer wäßrigen Pseudoisocyanindiäthylchloridlösung bei Aufsicht (a) und Durchsicht (b).

Ein unerwartetes Ergebnis lieferten die Fluoreszenzabklingzeitmessungen. Für die Abklingzeit ergab sich bei Zimmertemperatur der Wert  $\tau = 2,2$  nsec, nicht wie erwartet ein viel kleinerer Wert. In der Abb. 8 ist die Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit, und in Abb. 9 sind die zugehörigen Spektren gezeigt. Während die Abklingzeit nur wenig zunimmt, steigt die Fluoreszenzintensität mit sinkender Temperatur  $\vartheta$  im Bereich  $1 < \vartheta < 22^\circ\text{C}$  um den Faktor 10 an. Diese bemerkenswerte Dis-

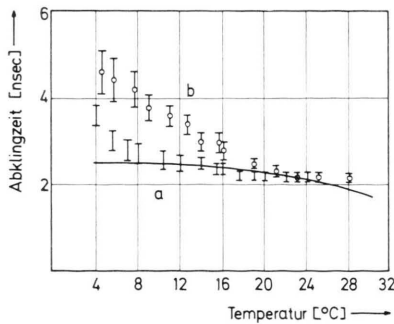


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit von Pseudoisocyanindiäthylchlorid in wäßriger Lösung bei UV-Anregung (360 nm). (a):  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/Liter, (b):  $2 \cdot 10^{-2}$  Mol/Liter. Die ausgezogene Kurve gibt den nach Gl. (2) berechneten Verlauf wieder.

<sup>13</sup> G. SCHEIBE, Privatmitteilung.

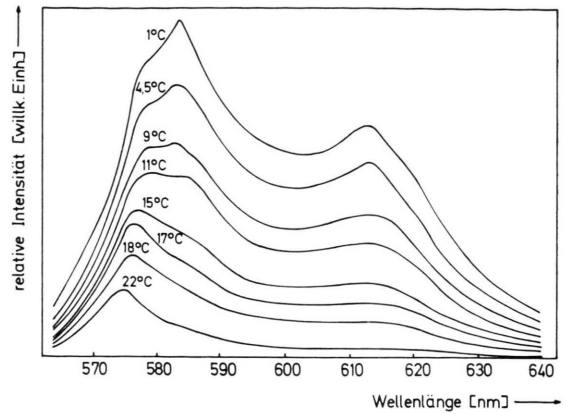


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzspektren von Pseudoisocyanindiäthylchlorid in wäßriger Lösung ( $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/Liter) bei UV-Anregung (360 nm).

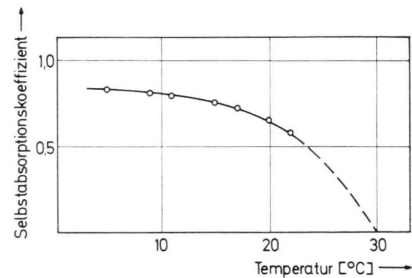


Abb. 10. Der aus den Spektren berechnete Selbstabsorptionskoeffizient  $A$  als Funktion der Temperatur. Die polymere Form des Farbstoffs zerfällt etwa bei  $30^\circ\text{C}$ , also  $A \sim 0$ .

krepanz in der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität und Abklingzeit erlaubt einen Rückschluß auf den Polymerisationsprozeß. Geht man davon aus, daß jedes assoziierte Aggregat als Fluoreszenzeinheit fungiert, dann muß die starke Zunahme der Fluoreszenzintensität bei fast konstanter Abklingzeit als Zunahme der Anzahl der fluoreszierenden Aggregate interpretiert werden und nicht als Vergrößerung der Einzelaggregate mit abnehmender Temperatur. Bestimmt man aus den Spektren den Selbstabsorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 10) und berechnet  $\tau$  nach Gl. (2), dann ergibt sich der in Abb. 8 gezeigte Verlauf, der den mit abnehmender Temperatur zunehmenden Einfluß der Selbstabsorption auf die effektive Abklingzeit beschreibt. Geht man von einem Wert  $q = 0,2$  aus<sup>13</sup>, dann erhält man mit Gl. (1) für die molekulare Quantenausbeute  $q_0 = 0,38$ . Die ungestörte Abklingzeit ergibt sich dann zu 1,7 nsec.

Ein Versuch, die Abklingzeit zu bestimmen, wenn man direkt in die Absorptionsbande des polymeren Farbstoffs einstrahlt, ergab einen kleineren Wert, der aber noch immer in derselben Größenordnung liegt. Da eine Trennung von Anregungs- und Fluoreszenzlicht in diesem Fall nicht mehr möglich ist, ist mit einem zu kleinen Phasenwinkel zu rechnen.

Die Löschung der Fluoreszenzintensität durch Zusatz von Brenzkatechin zu der wäßrigen Lösung wurde früher von SCHEIBE<sup>14</sup> u. Mitarb. untersucht. Die Löschkurve zeigt einen ungewöhnlichen Verlauf. Je nach Konzentration des Farbstoffs tritt eine Fluoreszenzlöschung schon bei Brenzkatechinkonzentrationen von 10<sup>-7</sup> bis 10<sup>-5</sup> Mol/Liter auf. Doch handelt es sich nur um eine partielle Löschung von etwa 20%, die sich nach höheren Konzentrationen hin nicht fortsetzt. Die von uns untersuchte Abklingzeit bei Zusatz von Brenzkatechin (Abb. 11) zeigt einen ähnlichen Verlauf mit der Brenzkatechinkonzentration. Ob die Erklärung darin zu suchen ist, daß nur ein Teil der fluoreszierenden Aggregate einer Löschung unterliegt, muß weiteren Messungen vorbehalten bleiben.

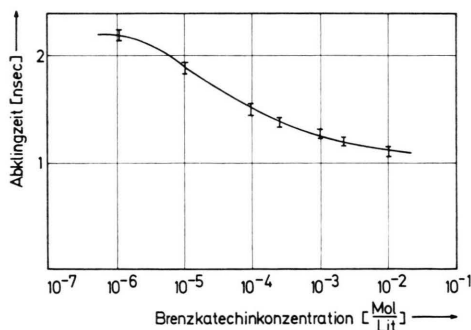


Abb. 11. Löschkurve einer wäßrigen Lösung von Pseudoisocyanindiäthylchlorid (1 · 10<sup>-2</sup> Mol/Liter). Löschesubstanz Brenzkatechin.

Nach FÖRSTER<sup>15</sup> kann die Abklingzeit aus dem Absorptionsspektrum berechnet werden.

$$\frac{1}{\tau_0} = 2,88 \cdot 10^{-9} \frac{n^2}{q_0} \bar{\nu}_{\max}^* \int_{\bar{\nu}_{\min}}^{\bar{\nu}_{\max}} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \text{ sec}^{-1}.$$

Darin bedeuten:

- $n$  = Brechungsindex des Lösungsmittels,
- $\bar{\nu}_{\max}^*$  = Wellenzahl des Absorptionsmaximums,
- $q_0$  = Quantenausbeute,
- $\epsilon(\bar{\nu})$  = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient.

Die von SCHEIBE durchgeführten Absorptionsmessungen am Pseudoisocyanin liefern nicht unmittelbar den wahren Extinktionskoeffizienten für die Monomeren- bzw. Polymerenabsorption, da die Konzentrationen der beiden nicht bekannt sind. Geht man jedoch davon aus, daß die scharfe Absorptions- und Emissionsbande bei 573 nm einem einheitlichen Assoziat aus  $x$  Einzelmolekülen zuzuschreiben ist, die breite Bande bei 520 nm ausschließlich den monomeren Molekülen zugehört — und die Spektren legen eine solche Annahme nahe —, dann teilt sich die gelöste Substanz in die molaren Konzentrationen von monomer und polymer gelöstem Anteil auf nach der Gleichung

$$c_g = c_m + x c_p,$$

wobei

- $c_g$  die eingewogene Konzentration,
- $c_m$  die Konzentration der monomer gelösten Substanz,
- $c_p$  die Konzentration der polymer gelösten Substanz und  $x$  der Polymerisationsgrad bedeuten.

Für die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{pg}$  und  $\epsilon_{mg}$ , die in der Polymerenbande bzw. der monomeren Bande bei der eingewogenen Konzentration  $c_g$  gemessen werden, und für die wahren Extinktionskoeffizienten der monomer bzw. polymer gelösten Moleküle  $\epsilon_m$  und  $\epsilon_p$  gilt dann

$$\begin{aligned} \epsilon_p &= \epsilon_{pg} \cdot c_g / c_p, \\ \epsilon_m &= \epsilon_{mg} \cdot c_g / c_m. \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\epsilon_p = \epsilon_{pg} \frac{x}{1 - c_m/c_g}.$$

Geht man mit diesem Wert für  $\epsilon_p$  in die Formel für  $\tau_0$  ein, so erhält man für  $x$  die Gleichung

$$x = \frac{q_0 \cdot 10^9 \cdot (1 - c_m/c_g)}{2,88 \cdot n^2 \tau_0 \bar{\nu}_{\max}^2 \int \epsilon_{pg}(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}.$$

Mit den von SCHEIBE gemessenen Extinktionskoeffizienten und den in dieser Arbeit erhaltenen Werten für  $\tau_0$  und  $q_0$  ergibt sich ein Wert für  $x$  in der Nähe von 4.

Selbst wenn keine einheitliche Assoziation zu einem Viereraggregat vorliegen sollte, kann die

<sup>14</sup> G. SCHEIBE, A. SCHÖNTAG u. F. KATHEDER, Naturwiss. **27**, 499 [1939].

<sup>15</sup> TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951, S. 258.

obige Abschätzung kaum anders interpretiert werden, als daß es sich bei der Assoziation der Pseudoisocyanindiäthylchloridionen, die die besprochenen Fluoreszenzphänomene verursachen, um relativ niedermolekulare Einheiten handeln muß. Das steht im Einklang mit der weiter vorne diskutierten starken Zunahme der Fluoreszenzintensität mit abnehmender Temperatur bei konstanter Abklingzeit.

Vorliegende Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Universität Gießen durchgeführt. Herrn Prof. Dr. W. HANLE danke ich für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. A. SCHMILLEN für die Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bewilligung von Sachmitteln und Herrn Prof. Dr. G. SCHEIBE, der den Fortgang der Arbeit mit großem Interesse verfolgte, für die Herstellung der Substanz und wichtige Diskussionsbeiträge.

## Über die Abnahme von Elektronenzentren in $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -bestrahltem polykristallinem NaCl bei Adsorption von Gasen

J. G. RABE und G. JOPPIEN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforsch. **24 a**, 796–802 [1969]; eingegangen am 7. Februar 1969)

Ionizing radiation generates color centers in sodium chloride. On adsorption of gases on preirradiated salt the concentration of electron centers decreases. Adsorbed azoethane partly decomposes forming nitrogen. About one to five electron centers disappear per nitrogen molecule formed depending on experimental conditions (temperature, amount of azoethane adsorbed and pretreatment of the salt). Electron centers disappear and nitrogen is formed with identical rates following first order kinetics. It is suggested that adsorbed molecules interacting with the surface cause electrons or holes to escape from their traps and eventually to recombine.

Durch ionisierende Strahlen werden in zahlreichen anorganischen Feststoffen Farbzentren erzeugt<sup>1</sup>. Die Farbe kann durch Adsorption gasförmiger Molekeln teilweise ausgebleicht werden. An Stoffen mit großer spezifischer Oberfläche (Silicagel,  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren) ist ein Ausbleichen der Farbe unmittelbar beobachtet worden<sup>2–5</sup>. Auch durch ESR-Messungen lassen sich Strahleneffekte in Feststoffen erfassen und der Einfluß adsorbierter Molekeln auf Resonanzsignale untersuchen<sup>6–10</sup>. Mit dem Ausbleichen der Farbe oder der Schwächung von ESR-Signalen ist häufig Chemisorption oder gar Zerfall der einwirkenden Molekeln verbunden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Abnahme der Konzentration von Elektronenzentren in bestrahltem polykristallinem NaCl unter der Einwirkung

verschiedener adsorbierter Gase und Dämpfe verfolgt. In NaCl werden vorwiegend F-Zentren (Anionenleerstellen mit je einem eingefangenen Elektron) und Defektelektronenzentren gebildet. Die quantitative Bestimmung von F-Zentren erfolgte nach der früher beschriebenen chemischen Methode, bei der durch Auflösen des Salzes in einer angesäuerten wäßrigen Lösung von Alkohol pro Elektron eine Molekel  $\text{H}_2$  entwickelt wird<sup>11</sup>. Die Zentrenbildung unter Bestrahlung ist von Kristalldefekten abhängig, die ihrerseits durch die Vorbehandlung des Salzes bestimmt sind. Über den Einfluß der Vorbehandlung von NaCl (Dotieren mit Ca-Ionen, thermische Behandlung, Zerkleinerung durch Mahlen, Lagern des gemahlten Salzes) auf die Zentrenbildung wurde schon berichtet<sup>12</sup>. Der

<sup>1</sup> J. H. SCHULMAN u. W. D. COMPTON, Color Centers in Solids, Macmillan Co., New York 1963.

<sup>2</sup> H. W. KOHN, Nature **184**, 630 [1959]; J. Chem. Educ. **42**, 356 [1965].

<sup>3</sup> R. R. HENTZ, J. Phys. Chem. **68**, 2889 [1964]. — R. R. HENTZ, L. M. PERKEY u. R. H. WILLIAMS, J. Phys. Chem. **70**, 731 [1966]. — E. A. ROJO u. R. R. HENTZ, J. Phys. Chem. **70**, 2919 [1966].

<sup>4</sup> J. G. RABE, B. RABE u. A. O. ALLEN, J. Phys. Chem. **70**, 1098 [1966].

<sup>5</sup> G. F. SHIPMAN, J. Phys. Chem. **70**, 1120 [1966].

<sup>6</sup> H. W. KOHN u. E. H. TAYLOR, Actes deuxieme Congr. Intern. Catalyse, Paris 1961.

<sup>7</sup> V. B. KAZANSKII, G. B. PARISSKII u. V. V. VOEVODSKII, Discussions Faraday Soc. **31**, 203 [1961].

<sup>8</sup> G. K. BORESKOV, V. B. KAZANSKII, YU. A. MISHCHENKO u. G. B. PARISSKII, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **157**, 384 [1964], engl. Übers. Intern. Chem. Eng. **5**, 79 [1965].

<sup>9</sup> J. H. LUNSFORD, J. Phys. Chem. **68**, 2312 [1964]. — J. H. LUNSFORD u. J. P. JAYNE, J. Phys. Chem. **69**, 2182 [1965].

<sup>10</sup> R. L. NELSON, A. J. TENCH u. B. J. HARMSWORTH, Trans. Faraday Soc. **63**, 1427 [1967]. — R. L. NELSON u. A. J. TENCH, Trans. Faraday Soc. **63**, 3039 [1967].

<sup>11</sup> J. G. RABE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71**, 108 [1967].