

## Beeinflussung der thermisch stimulierten Elektronennachemission von BaSO<sub>4</sub> durch sorbierte Fremdstoffe

W. KRIEGSEIS und A. SCHARMANN

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen  
(Z. Naturforsch. 24a, 862—863 [1969]; eingegangen am 26. März 1969)

Bei der thermisch stimulierten Elektronennachemission (Exoelektronenemission) von BaSO<sub>4</sub>-Pulver treten nach Anregung mit  $3 \cdot 10^{15}$  2,5 keV-Elektronen in der Glow-Kurve zwei Maxima um 115 °C und um 160 °C auf. Wird die Probe vor der Anregung im Hochvakuum auf 300 °C aufgeheizt und dann wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt, verschwindet bei der anschließenden Messung das Maximum bei 160 °C, das bei 115 °C ist wesentlich ausgeprägter als vorher (Abb. 1).

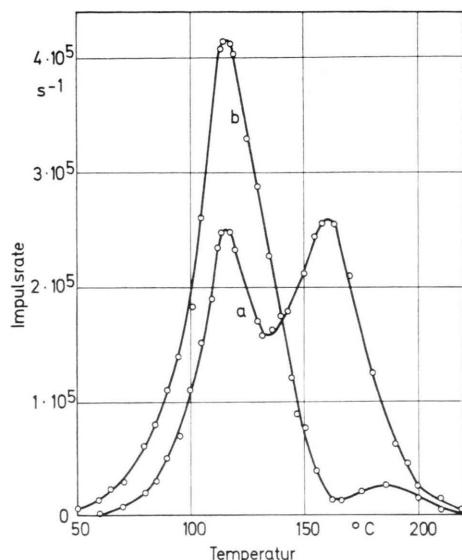


Abb. 1. Thermoemission von BaSO<sub>4</sub> nach Anregung mit  $3 \cdot 10^{15}$  2,5 keV-Elektronen. a) ohne thermische Probenvorbehandlung; b) mit thermischer Probenvorbehandlung.

Da BaSO<sub>4</sub>-Pulver größere Mengen sorbierten Wassers enthält, das beim Aufheizen bis 300 °C weitgehend entweicht<sup>1</sup>, gab diese Beobachtung den Anlaß zu einer näheren Untersuchung des Einflusses von sorbierten Fremdstoffen auf die thermisch stimulierte Elektronennachemission von BaSO<sub>4</sub>.

Die Messungen erfolgten im Hochvakuum. Zum Nachweis der emittierten Elektronen diente ein 17-stufiger SEV. Die am Arbeitswiderstand erzeugten Spannungs-impulse wurden nachverstärkt und einem Zähler zugeführt. Die Probe lag auf Erdpotential, die erste Dynode des SEV auf +200 V. Zwischen beiden befand sich ein Gitter mit der Spannung von -1,5 V, das eine bessere Auflösung der einzelnen Glow-Maxima erlaubte.

<sup>1</sup> GMELIN, Handbuch für Anorg. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

Das BaSO<sub>4</sub>-Pulver wurde mit Methanol auf dünnes Cu-Blech aufsedimentiert. Damit die Proben möglichst frei von sorbierten Fremdstoffen waren, unterzogen wir sie vor den Messungen grundsätzlich der oben erwähnten thermischen Vorbehandlung im Hochvakuum. Danach erfolgte jeweils für 3 Minuten in der Meßapparatur die Einwirkung von Fremdgasen, und zwar einmal vor und in einem weiteren Versuch nach der Elektro-

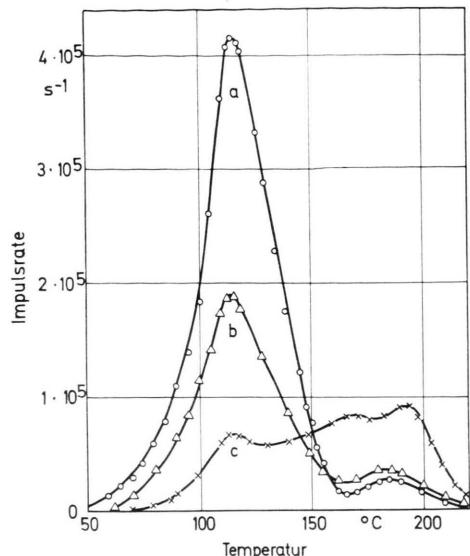


Abb. 2. Thermoemission nach Anregung mit  $3 \cdot 10^{15}$  2,5 keV-Elektronen. a) Vergleichskurve b von Abb. 1; b) vor Anregung für 3 min Einwirkung von O<sub>2</sub> bei Druck von 760 Torr; c) Einwirkung von O<sub>2</sub> nach Anregung.

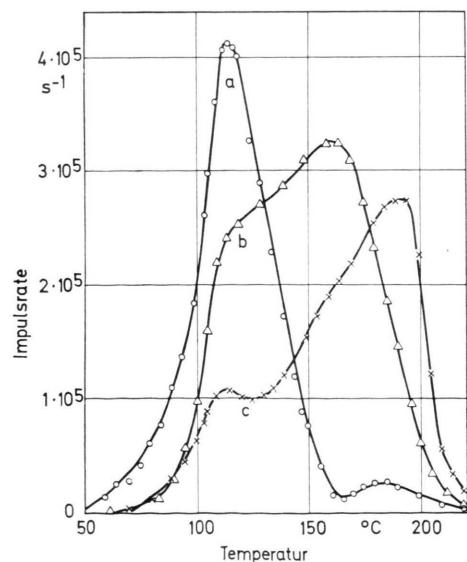


Abb. 3. Thermoemission nach Anregung mit  $3 \cdot 10^{15}$  2,5 keV-Elektronen. a) Vergleichskurve b von Abb. 1; b) vor Anregung für 3 min Einwirkung von H<sub>2</sub>O-Dampf bei Druck von 17 Torr; c) Einwirkung von H<sub>2</sub>O-Dampf nach Anregung.



nen-Anregung. Die Elektronenkanone war in der Apparatur eingebaut, so daß die Proben nach der thermischen Vorbehandlung nicht mehr mit Luft in Berührung kamen.

Untersucht wurde der Einfluß von  $N_2$  und  $O_2$  bei einem Druck von 760 Torr und von Wasserdampf beim Druck von 17 Torr. Stickstoff rief keine Änderung der in Abb. 1 dargestellten Vergleichskurve hervor. Die Glow-Kurven bei Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf jeweils vor und nach der Anregung zeigen die Abb. 2 und 3. Aus diesen Meßergebnissen ist zu ersehen, daß die Berührung der Proben mit Sauerstoff vor der Anregung keinen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Glow-Kurve hat, im Gegensatz zu Wasser, welches unter den gleichen Bedingungen das bereits in Abb. 1 gezeichnete Maximum bei  $160^\circ C$  entstehen läßt. Dieses muß daher dem sorbierten Wasser zugeschrieben werden, während bei  $115^\circ C$  ein substanzspezifisches Maximum des Bariumsulfats zu liegen scheint.

Interessant ist, daß sowohl  $O_2$  als auch  $H_2O$  bei Einwirkung *nach* der Anregung noch ein drittes zusätzliches Maximum um  $190^\circ C$  hervorrufen. Diese Erscheinung läßt sich erklären durch die Tatsache einer adsorptionsbedingten Beeinflussung der Elektronenverteilung an der Oberfläche von Festkörpern. Es ist bekannt, daß durch Adsorptionsschichten Oberflächenhaftstellen erzeugt werden. GRAY<sup>2</sup> nimmt an, daß diese Elektronen aus Volumenhaftstellen aufnehmen können. Das zusätzliche Maximum kommt somit auf folgende Weise zustande: Durch den Anregungsprozeß werden in der Probe Haftstellen besetzt. Die anschließende Gaseinwirkung läßt zusätzliche „Adsorptions-Haftstellen“ entstehen, die mit Elektronen aus den ursprünglichen Haftstellen aufgefüllt werden. Es findet also eine Elektronenumbesetzung statt.

Ablenkversuche der emittierten Teilchen im Magnetfeld stellten sicher, daß bei den beschriebenen Messungen tatsächlich Elektronen und nicht etwa negativ geladene Ionen, z. B. von Wasser, registriert wurden.

<sup>2</sup> T. J. GRAY, *The Defect Solid State*, Intersci. Publ., Inc., New York 1957.

## Energiewanderung in Poly-N-vinylcarbazol

F. SCHNEIDER

Iwan N. Stranski-Institut der Technischen Universität Berlin  
(Z. Naturforsch. **24 a**, 863–864 [1969]; eingegangen am 13. April 1969)

Nach der Theorie von FÖRSTER<sup>1</sup> über die Energiewanderung sollte auch bei Polymeren, die optisch anregbare  $\pi$ -Systeme enthalten, eine Energiewanderung zwischen diesen Systemen erfolgen. Die Energiewanderung kann durch die Änderung des Polarisationsgrades der Emission nachgewiesen werden, während die Änderung der Absorptions- und Emissionspektren nicht charakteristisch ist. Mit dieser Methode wurde von KONEV et al.<sup>2</sup> die Wanderung der Anregungsenergie des Tryptophans in Proteinen untersucht. Demgegenüber kann bei den synthetischen Polymeren durch die geringere Entfernung der  $\pi$ -Systeme innerhalb eines Moleküls die Zahl der Schritte der Energiewanderung vergrößert werden. Durch eine günstige Wahl des  $\pi$ -Systems wird die Deutung der Spektren erleichtert.

Die untersuchte Verbindung ist das Poly-N-vinylcarbazol (PVCA) mit einem mittleren Molekulargewicht

$M_n = 1744$ . Die Messungen wurden in glasig erstarrten Lösungen in 2-Methyltetrahydrofuran bei  $77^\circ K$  durchgeführt. In der Abbildung sind die Spektren\* von PVCA und N-Methylcarbazol als monomerer Vergleichsstanz gegenübergestellt. Die Lösungsmittelkontraktion ist nicht berücksichtigt worden. Die Extinktions-

koeffizienten beim PVCA sind auf ein Mol  $\pi$ -Systeme bezogen. Der Vergleich der Emissions- und Absorptionspektren der beiden Substanzen zeigt, daß keine wesentlichen Änderungen der  $\pi$ -Elektronenstruktur beim Übergang von N-Methylcarbazol zum PVCA erfolgen. Die Spektren sollen hier nicht ausführlich diskutiert werden, da das Carbazol bereits von SCHÜTT und ZIMMERMANN<sup>3</sup> eingehend untersucht worden ist.

Die Anregung für das Emissions-Polarisationsgradspektrum erfolgte in der  $^1L_a$ -Bande, um beim N-Methylcarbazol einen möglichst hohen Polarisationsgrad zu erreichen. Auf der langwelligen Flanke sind die Phosphoreszenzmaxima als Minima zu erkennen. Das Absorptions-Polarisationsgradspektrum zeigt, daß die Übergangsmomente der beiden langwelligsten Banden ( $^1L_a$  und  $^1L_b$ ) zueinander senkrecht liegen. Das Polarisationsgradspektrum des PVCA zeigt dagegen eine sehr geringe Polarisation der Emission. Diese Depolarisation kann durch eine Energiewanderung erklärt werden, die eine statistische Orientierungsverteilung der emittierenden  $\pi$ -Systeme entstehen läßt. Die Wahrscheinlichkeit  $\eta$ , eine Fluoreszenz aus einem nicht direkt angeregten  $\pi$ -System zu beobachten, ergibt sich aus den Polarisationsgraden  $P_0$  und  $P$  des Monomeren und des

<sup>1</sup> T. FÖRSTER, Ann. Phys. **2**, 55 [1948].

<sup>2</sup> S. V. KONEV, V. P. BOBROVICH u. S. G. KOMBROVSKII, Biophysika **11**, 174 [1966].

\* Die Absorptionspektren wurden mit einem Cary 14-Spektralphotometer gemessen. Die Fluoreszenz- und Polarisationsgradspektren wurden mit einem von AURICH<sup>6</sup> beschriebenen Spektrometer gemessen. Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung des Fluoreszenzspektrometers wurde nicht berücksichtigt.

<sup>3</sup> H. U. SCHÜTT u. H. ZIMMERMANN, Ber. Buns. phys. Chem. **67**, 54 [1963].