

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 b 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 °C entstehen läßt. Dieses muß daher dem sorbierten Wasser zugeschrieben werden, während bei 115 °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 °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

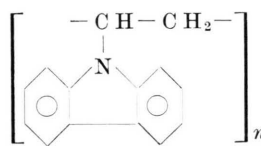
F. SCHNEIDER

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 Emissionsspektren 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

$\bar{M}_n = 1744$ . Die Messungen



wurden in glasig erstarrten Lösungen in 2-Methyltetrahydrofuran bei 77 °K durchgeführt. In der Abbildung sind die Spektren\* von PVCa und N-Methylcarbazol als monomerer Vergleichs-

substanz gegenübergestellt. Die Lösungsmittelkontraktion ist nicht berücksichtigt worden. Die Extinktions-

koeffizienten beim PVCa sind auf ein Mol  $\pi$ -Systeme bezogen. Der Vergleich der Emissions- und Absorptionsspektren 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, Biofizika **11**, 174 [1966].

\* Die Absorptionsspektren wurden mit einem Cary 14-Spektrophotometer 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].



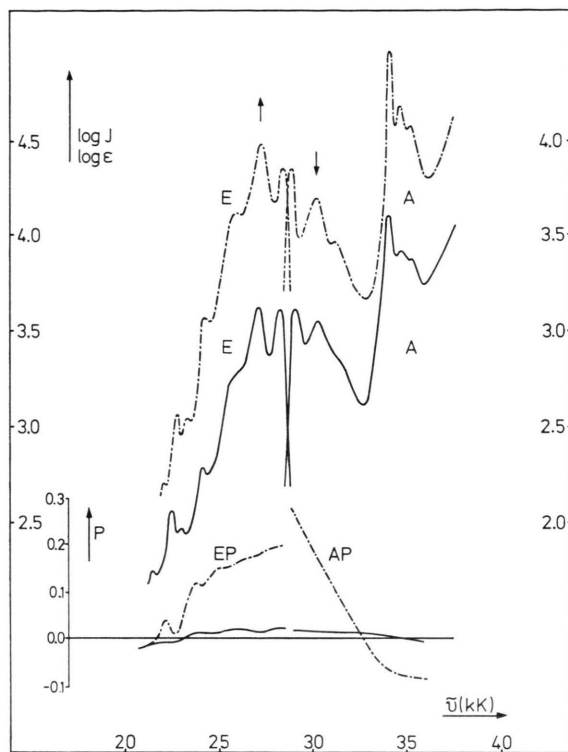


Abb. 1. Elektronenspektren, 77 °K. — Poly-N-vinylcarbazol (linker Ordinatenmaßstab). - - - N-Methylcarbazol (rechter Ordinatenmaßstab). A: Absorptionsspektrum, E: Emissionsspektrum, EP: Emissions-Polarisationsgradspektrum (Anregung: ↓), AP: Absorptions-Polarisationsgradspektrum (Beobachtung: ↑). Für die Fluoreszenz- und Polarisationsgradspektren betrug die Konzentration  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Polymeren nach KONEV et al.<sup>2</sup> gemäß der Beziehung  $\eta = (P_0 - P)/P_0$ . Für das PVCa erhält man bei 28 kK  $\eta = 90 \pm 20\%$ .

Mit der von FÖRSTER<sup>1</sup> angegebenen Formel wurde der Abstand von zwei  $\pi$ -Systemen berechnet, bei dem die Fluoreszenz und die Energiewanderung mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen. Wegen der geringen Überlappung des Fluoreszenz- mit dem Absorptionsspektrum erhält man den relativ kleinen Wert von etwa 15 Å, der aber den mittleren Abstand von zwei benachbarten  $\pi$ -Systemen im PVCa um mehr als das Doppelte übertrifft. Die Geschwindigkeit der Energiewanderung ist umgekehrt proportional der 6. Potenz des Abstandes. Man kann also annehmen, daß bei Anregung eines  $\pi$ -Systems die Fluoreszenz mit gleicher Wahrscheinlichkeit aus jedem der 9,0  $\pi$ -Systeme, die durchschnittlich in einem Molekül enthalten sind, erfolgen kann.  $\eta$  wird daher 8/9 (89%) in Übereinstimmung mit obigem Wert.

Poly-N-vinylcarbazol wurde freundlicherweise von Herrn Dr. J. SPRINGER \*\* zur Verfügung gestellt. Die Darstellung, Fraktionierung und Molekulargewichtsbestimmung ist bei GINGOLD<sup>4</sup> beschrieben. 2-Methyltetrahydrofuran wurde von der Fluka A.G. bezogen und nach einer Vorschrift von KREIDLER<sup>5</sup> gereinigt.

\*\* Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin.

<sup>4</sup> Z. W. GINGOLD, Diplomarbeit, Berlin.

<sup>5</sup> E. KREIDLER, Dissertation, Stuttgart.

<sup>6</sup> F. AURICH, Spectr. Act. **22**, 1073 [1966].