

Lumineszenz von γ -bestrahltem Silicagel bei Sorption von Gasen: „Radiosorptionslumineszenz“

J. G. RABE und K. BREITKREUTZ

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

(Z. Naturforsch. 25 a, 571–572 [1970]; eingegangen am 10. März 1970)

Luminescence has been observed on exposure of γ -irradiated silicagel to various gases and vapours. The emission spectrum has a maximum at 450 nm and is identical with the spectrum of radiothermoluminescence (RTL) under vacuum with a peak at 55 °C. After radiosorption luminescence (RSL) at 20 °C the thermoluminescence at 55 °C is decreased. The effect of RSL shows that sorbed gases can cause recombination of charges trapped in the gel.

Bei der Sorption von Gasen an γ -vorbestrahltem Silicagel oder Alumosilicaten sind Chemisorption^{1, 2}, Zersetzung^{3, 4}, H_2 – D_2 -Austausch^{2, 5} sowie Ladungsübergänge^{6–9} beobachtet worden. Optische Absorptions- und ESR-Messungen zeigten, daß diese Effekte teilweise durch strahlenenergetische elektronische Fehlstellen hervorgerufen werden. Bei den erwähnten Reaktionen verschwinden diese Fehlstellen ganz oder teilweise.

Radiothermolumineszenz (RTL): Silicagel (HR reinst von Merck, mittlere Korngröße 10–40 μ , spezifische Oberfläche ~ 450 m²/g; evakuiert bei 500–600 °C auf $\sim 10^{-5}$ Torr, Bestrahlungsdosis $1 \cdot 10^6$ r) luminesziert nach γ -Bestrahlung beim Erwärmen (RTL). Das Maximum der Glow-Kurve liegt bei 55 °C (Aufheizgeschwindigkeit 2,5 °C/min). Bei konstanter Temperatur nimmt die Lumineszenz nach einem Zeitgesetz zweiter Ordnung ab. Während der RTL geht die Intensität zweier optischer Absorptionsbanden, deren Maxima aus Reflexionsspektren zu 270 nm und 560 nm bestimmt wurde, zurück. Die Absorptionsbanden sind nach Abklingen der Lumineszenz verschwunden.

Radiosorptionslumineszenz (RSL): Die schon bei Raumtemperatur meßbare Lumineszenz (RTL) erhöht sich bei Gaszugabe sprunghaft auf eine bis zu mehreren Größenordnungen höhere Intensität, um dann in wenigen Sekunden auf einen kleineren als den ursprünglichen Wert abzufallen. Diese Erscheinung trat bei allen verwendeten Gasen (H_2 , O_2 , N_2 , N_2O , CH_4 , He) und Dämpfen (Wasser, Methanol, Diacetyl, Tetranitromethan, Dimethylanilin) auf, aber mit unterschiedlicher Intensität. Den kleinsten Effekt löste Helium aus.

Bereits mit einer sehr kleinen H_2 -Menge, einer Oberflächenbedeckung von 2 Promille entsprechend, wird die

RSL bei 20 °C voll ausgelöst. Der Thermolumineszenzpeak bei 55 °C und die optischen Absorptionsbanden bei 270 und 560 nm sind danach völlig gelöscht. Weitere H_2 -Zugabe ist ohne Effekt. Die bei der Sorption von Wasserstoff emittierte Lichtmenge ist kleiner als 10% der gelöschten Lichtmenge der RTL. Das Emissionsspektrum der RSL hat bei allen Gasen im untersuchten Bereich von 400–700 nm ein Maximum bei 450 nm. Es ist identisch mit dem RTL-Spektrum.

Löst man durch portionsweise Zugabe von Sauerstoff RSL aus, bis bei weiterer O_2 -Zugabe kein Effekt mehr auftritt, so wird beim Hinzufügen von Wasserstoff erneut RSL ausgelöst. Dies zeigt Abb. 1, in der die Lumi-

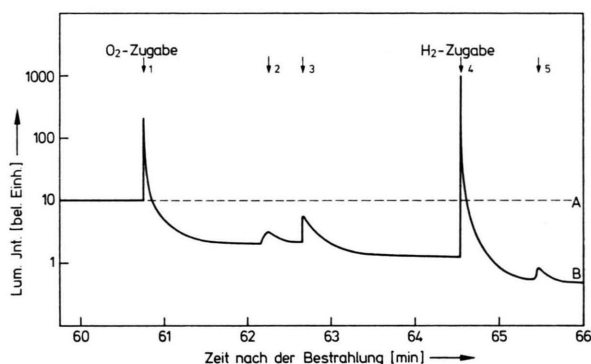


Abb. 1. Lumineszenzintensität von γ -bestrahltem Silicagel bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Zeit nach der Bestrahlung. Bestrahlungsdosis: $1 \cdot 10^6$ r ($5 \cdot 10^5$ r/h). Kurve A: Bestrahlte Probe ohne Gaseinwirkung. Kurve B: Bestrahlte Probe bei Gaseinwirkung. O_2 -Zugabe: Pfeil 1 und 2 je $5 \cdot 10^{18}$ Molekeln, Pfeil 3 $1,5 \cdot 10^{20}$ Molekeln pro g Gel. Erste Gaszugabe entspricht etwa 2 Promille Oberflächenbedeckung. H_2 -Zugabe: Pfeil 4 und 5 je $5 \cdot 10^{18}$ Molekeln pro g Gel.

nenzenintensität in logarithmischem Maßstab gegen die Zeit aufgetragen ist. Die gestrichelte Kurve zeigt die Lumineszenz einer bestrahlten Probe unter Vakuum. Die Peaks 1–3 geben die RSL bei portionsweiser Sorption von Sauerstoff wieder, die Peaks 4 und 5 traten bei nachträglicher H_2 -Zugabe auf. Nach Sauerstoffeinwirkung sind offenbar noch lumineszenzfähige Zentren vorhanden. Durch Sauerstoff wird auch im Gegensatz zu Wasserstoff der Thermolumineszenzpeak bei 55 °C nicht völlig gelöscht. Bei Sorption der anderen vorher erwähnten Gase bleibt der Thermolumineszenzpeak ebenfalls teilweise erhalten; Helium verändert die RTL praktisch nicht.

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. G. RABE, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie, D-1000 Berlin 39, Glienicker Straße 100.

¹ H. W. KOHN u. E. H. TAYLOR, Actes 2nd Congr. Intern. Catalyse, Paris 1960, Band II, S. 1461, Edit. Technip. Paris 1961.

² G. K. BORESKOW, V. B. KAZANSKII, YU. A. MISHCHENKO u. G. B. PARISKII, Dokl. Akad. Nauk SSSR 157, 384 [1964]; Intern. Chem. Eng. 5, 79 [1965].

³ J. G. RABE, B. RABE u. A. O. ALLEN, J. Phys. Chem. 70, 1098 [1966].

⁴ E. A. ROJO u. R. R. HENTZ, J. Phys. Chem. 70, 2919 [1966].

⁵ H. W. KOHN, J. Catalysis 2, 208 [1963].

⁶ P. K. WONG u. J. E. WILLARD, J. Phys. Chem. 72, 2633 [1968].

⁷ P. K. WONG u. J. E. WILLARD, J. Phys. Chem. 73, 2226 [1969].

⁸ R. R. HENTZ u. D. K. WICKENDEN, J. Phys. Chem. 73, 817 [1969].

⁹ P. K. WONG u. A. O. ALLEN, J. Phys. Chem., im Druck.



Radiothermolumineszenz wird auf die Rekombination von Elektronen mit Defektelektronen bei Haftstellenentleerung zurückgeführt. Der oben beschriebene Effekt der RSL zeigt, daß sorbierte Gase diese Rekombination auslösen können. Die so ausgelöste Rekombination

dürfte in Konkurrenz zu den in der Einleitung erwähnten Reaktionen zwischen elektronischen Fehlstellen und sorbierten Molekeln stehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Ultrarot-Intensitäten von Acetylenen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Y}^*$

V. HOFFMANN, G. STEHLIK und W. ZEIL

Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm,
Abt. Physikalische Chemie, Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **25 a**, 572–574 [1970]; eingegangen am 24. März 1970)

The absolute integrated infrared intensities of the $\text{C}\equiv\text{C}$ - and the $\text{C}-\text{H}$ -stretching vibrations of four acetylenes of the type $(\text{CH}_3)_3\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Y}$ ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}$ and $\text{Y}=\text{H}, \text{D}$) are reported. The obtained values are discussed with respect to the eigenvectors of the normal coordinates of these vibrations and with respect to coupling between these two vibrations and also between these and other vibrations of the type A_1 . An attempt is made to involve the experimental values in an assumed (p-d) π -interaction.

Einleitung

Es wurden die UR-Intensitäten der $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Y}$ - und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen von vier Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Y}$ (mit $\text{X}=\text{C}, \text{Si}$ und $\text{Y}=\text{H}, \text{D}$) gemessen. Die Intensitäten I_k stehen in Zusammenhang mit den Ableitungen des elektrischen Momentes eines Moleküls nach den Normalkoordinaten Q_k [Gl. (1)] bzw. nach den Symmetriekoordinaten S_t [Gl. (2)], die für die hier untersuchten Valenzschwingungen mit den inneren Koordinaten ($R_j = S_t$) identisch sind¹:

$$I_k = \int \varepsilon_k d\lambda_k = \frac{N\pi}{3c^2} \lambda_k^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)^2, \quad (1)$$

$$I_k = \frac{N\pi}{3c^2} \lambda_k^2 \sum_{t'} \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_t} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_{t'}} \right) \left(\frac{\partial S_t}{\partial Q_k} \right) \left(\frac{\partial S_{t'}}{\partial Q_k} \right) \\ = \frac{N\pi}{3c^2} \lambda_k^2 \sum_{t'} \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_t} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_{t'}} \right) L_{tk} L_{t'k}, \quad (2)$$

wobei λ_k die Wellenlänge bedeutet. Gleichung (2) ermöglicht drei Aussagen:

1. Auf Grund der Isotopen-Intensitätssummenregel [Gl. (3)] kann die Entkopplung von Schwingungen untersucht werden²,

$$\sum_k I_k = \frac{N\pi}{3c^2} \sum_{t'} \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_t} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_{t'}} \right) \sum_k L_{tk} \lambda_k^2 L_{t'k} = \\ = \frac{4\pi^3 N}{3c^2} \sum_{t'} (F^{-1})_{t't'} \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_t} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_{t'}} \right), \quad (3)$$

wobei $(F^{-1})_{t't'}$ ein Element der inversen Kraftkonstantenmatrix bedeutet.

2. Bei bekannten Differentialquotienten $(\partial \mu / \partial S_t)$ können die Eigenvektoren L_{tk} abgeschätzt werden. Die so erhaltenen L_{tk} -Werte können mit denjenigen Werten verglichen werden, die eine Normalkoordinatenanalyse³ auf Grund von Raman- und UR-Messungen liefert.

3. Wie in der Diskussion zu zeigen ist, können bei bekannten Eigenvektoren L_{tk} Aussagen über die Differentialquotienten $(\partial \mu / \partial S_t)$ gemacht werden, die im Falle „charakteristischer Intensitäten“⁴ – und um solche handelt es sich bei CH-Schwingungen – in Beziehung zu den elektronischen Verhältnissen der Moleküle stehen. Daher können vor allem die $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Intensitäten zur Diskussion einer möglichen (p-d) π -Wechselwirkung in diesen Molekülen herangezogen werden⁵.

Meßergebnisse

In Schichtdicken von 0,05 bis 5 cm wurden die verdünnten (10^{-1} bis 10^{-3} Mol/l) CCl_4 -Lösungen gemessen. Bei einer spektralen Spaltbreite von 1 cm^{-1} und Halbwertsbreiten von über 6 cm^{-1} wurde die „wahre Bandenform“ registriert⁶, d. h. die gemessene Extinktion unterscheidet sich von der wahren Extinktion um nicht mehr als 1%. Der relative Meßfehler des integralen Extinktionskoeffizienten beträgt ca. 5%, der absolute ca. 10%. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach Methode II in⁶.

Die Tab. 1 enthält die Wellenzahlen der Banden (ν_k), die maximalen Extinktionen (ε_k), die entsprechenden Intensitäten $I(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Y})$ und $I(\text{C}\equiv\text{C})$, deren Summe ($\sum I_k$) sowie die Differenzen der Isotopensummen ($\Delta \sum I_k$). Unsere Meßergebnisse stimmen nur teilweise mit denen anderer Autoren⁷ überein [I_k (aus 7) in Tab. 1], die nach verschiedenen Auswertungsmethoden (B, W und C, vgl. Ref. 7) gewonnen wurden. Aus un-

Sonderdruckanforderungen an Dr. V. HOFFMANN, Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm, Abt. für Physikalische Chemie, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstr. 16, Bau 35 II.

* Auszug aus der Diplomarbeit von G. STEHLIK. Vorgetragen auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Bad Nauheim, 1969.

¹ E. B. WILSON, J. C. DECUS u. D. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1955.

² B. L. CRAWFORD JR., J. Chem. Phys. **20**, 977 [1952].

³ W. HÜTTNER u. W. ZEIL, unveröffentlicht.

⁴ L. A. GRIBOV, Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules, Consultants Bureau, New York 1964.

⁵ A. A. V. EBSWORTH, Volatile Silicon Compounds, Pergamon Press, Oxford 1963. — W. ZEIL, H. PFÖRTNER, B. HAAS u. H. BUCHERT, Z. Elektrochem. (Ber. Bunsenges. Physik. Chem.) **67**, 476 [1963]. — H. BOCK u. H. SEIDEL, J. Organometal. Chem. **13**, 87 [1968].

⁶ D. A. RAMSAY, J. Am. Chem. Soc. **74**, 72 [1953].

⁷ E. A. GASTILOVICH, D. N. SHIGORIN u. N. V. KOMAROV, Opt. Spektroskopiya **19**, 354 [1965].