

die Biegesteifigkeit der Polymer-Ketten verursachte „Trägheit“ eines Teiles der akustischen Phononen nicht nur auf die Wärmekapazität, sondern auch auf den Mechanismus des Energietransportes (z. B. auf die Wärmeleitung) und des Impulstransportes (z. B. auf die Zähigkeit bzw. die mechanische Energie-dissipation) auswirkt. Sofern nur die Biegesteifigkeit der Ketten die Stärke der zwischenmolekularen Bindungen übertrifft, sollte das sowohl für organische Polymere (wie z. B. Polyäthylen oder auch bio-physikalische Systeme, wie die Fermentproteine) als auch für anorganische Polymere (wie Selen, Tellur oder roter Phosphor) gelten.

Ähnliche Effekte kann man in Kristallen mit Schicht-Gittern (z. B. in Graphit, Gallium oder schwarzem Phosphor) erwarten, wenn die Biegesteifigkeit der Schichten wesentlich größer ist als die Wechselwirkungs Kräfte zwischen den Schichten. In „dreidimensionalen Polymeren“ (wie Diamant und Quarz) sollten dagegen keine „trägen“ Phononen existent sein, da hier der Steifigkeit der Valenzwinkel in allen drei Raumrichtungen starke hauptvalente Bindungen gegenüberstehen. Dem entspricht, daß z. B. nach Messungen von GIORDMAINE²¹ in Diamant die hochfrequenten t-Phononen eine extrem hohe Lebensdauer besitzen.

²¹ Unveröffentlicht; zitiert nach einer Mitteilung von K. DRANSFELD.

Fluoreszenzuntersuchungen an anthracendotierten Einkristallen von Phenanthren, Fluoren, 2,3-Dimethylnaphthalin und p-Terphenyl

R. LEGLER

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

The fluorescence of single crystals of phenanthrene, fluorene, 2,3 dimethylnaphthalene and p-terphenyl, doped with anthracene

(Z. Naturforsch. 26 a, 988—997 [1971]; eingegangen am 12. März 1971)

Some results of comparable spectroscopic and decay time measurements on the above mentioned crystals are given. At 35 °K the spectra show a very sharp structure in the anthracene fluorescence with the exception of 2,3 dimethylnaphthalene which has broad anthracene bands. Especially interesting is the spectrum of anthracene in p-terphenyl. On the one hand, it is similar to the other sharp anthracene spectra with a 0-0 transition at 25877 and 25934 cm⁻¹, both super imposed with the most important molecular vibrations at 390, 624, 1163, 1258 and 14000 cm⁻¹. On the other hand, it has an additional 0-0 transition at 25714 cm⁻¹ with a different character. The decay time measurement gives some information about the thermal quenching of the anthracene fluorescence. We find activation energies for quenching $E=0,097$ and $0,06$ eV and frequency factors $s=(3,6\pm 1,2)\cdot 10^9$ and $(7,4\pm 1)\cdot 10^8$ sec⁻¹ for anthracene in 2,3 dimethylnaphthalene and p-terphenyl, respectively.

Die Fluoreszenz von Anthracen in den Wirtgittern Phenanthren, Fluoren, 2,3-Dimethylnaphthalin und p-Terphenyl weist im Gebiet tieferer Temperaturen charakteristische spektroskopische Unterschiede auf. Im folgenden sind einige Resultate von spektroskopischen Untersuchungen und Abklingzeitmessungen im Temperaturbereich $35 < T < 300$ °K zusammengestellt. Bemerkenswert ist dabei vor allem das Auftreten einer besonderen Anthracenemission im p-Terphenyl mit einem relativ stark nach längeren Wellen verschobenen 0—0-Übergang bei 25 714 cm⁻¹. Die Emission der hierfür verantwortlichen

Zentren ist, zum Unterschied von der Emission anderer Zentren im p-Terphenyl oder der Anthracenzentren in den übrigen Wirtgittern, gekennzeichnet durch die Überlagerung einer relativ niedrigen (Gitterschwingungs- oder Rotations-) Frequenz von 17 cm⁻¹ und deren Vielfachen.

Die Abklingzeitmessungen liefern Aussagen über die thermische Lösung der Anthracenfluoreszenz in 2,3-Dimethylnaphthalin und p-Terphenyl.

1. Hinweis zur experimentellen Methodik

Die untersuchten Einkristalle wurden im eigenen Laboratorium aus der Schmelze gezüchtet. In Scheiben mit der Dicke von etwa 0,2 mm (mit Begren-

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. LEGLER, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Leihgesternder Weg 108.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

zungsflächen parallel zur *ab*-Ebene) wurden sie mit Wasserglas auf einen Probenträger aus Kupfer aufgekittet (Abb. 1). Letzterer wurde in einem Wasserstoffkryostaten (Air Products AC-2-110) durch Joule-Thomson-Effekt abgekühlt.

Die Anregung der Lumineszenzspektren wurde mit dem Licht des Wellenlängenbereichs 366 nm oder 313 nm einer Hg-Höchstdrucklampe vorgenommen. Als Spektrograph diente ein 0,75 m Czerny-Turner-Gitterspektrograph mit photoelektrischer Registrierung. Das benutzte Auflösungsvermögen betrug etwa 0,8 Å.

Die Abklingzeiten wurden mit einem 10,7 MHz-Phasenfluorometer gemessen. Die Lichtmodulation erfolgte dabei durch einen KD*P-Kristall; das ergab eine wesentlich bessere Phasenkonstanz als mit der früher benutzten Ultraschallwelle.

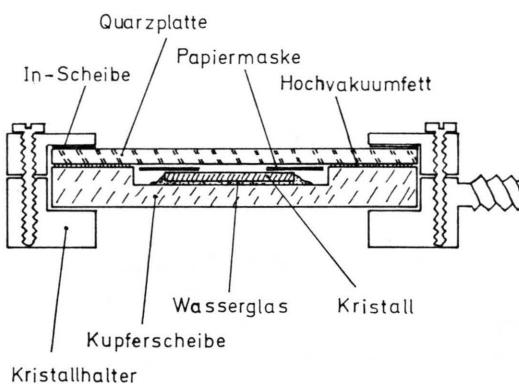
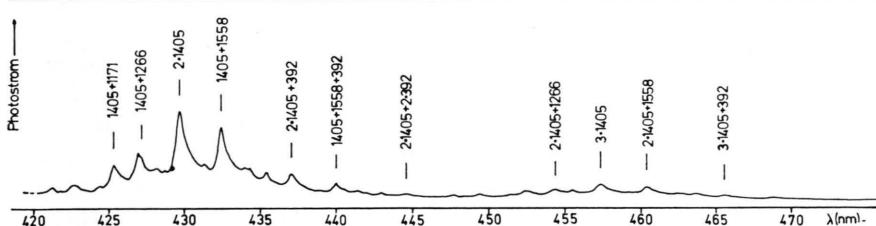


Abb. 1. Präparatehalter.

Abb. 2 b.



* Auszug aus D 26.

¹ M. BRIGODIOT u. J. M. LEBAS, C. R. Acad. Sci. Paris **268**, 51 [1969].

2. Meßergebnisse und Diskussion

a) Phenanthren/Anthracen

Die Fluoreszenz von Anthracen in Phenanthren bei 35 °K, angeregt mit Licht der Wellenlänge 365 nm ist gekennzeichnet durch einen schwingungsfreien Übergang (0–0 bei $26\ 086\text{ cm}^{-1}$) und die markantesten überlagerten Molekülschwingungen 392, 1171, 1266, 1405 und 1558 cm^{-1} . Die Abb. 2 zeigt ein solches Spektrum eines Kristalls mit einer Anthracenkonzentration entsprechend einem Molverhältnis C_A von $0,5 \cdot 10^{-5}$, mit Angabe der Analyse der wichtigsten Linien. Die genannten Wellenzahlen entsprechen denen bekannter Raman-Schwingungen vom Symmetriertyp A_g ^{1,2}. Eine detaillierte Angabe sämtlicher gemessener Linien gibt Tab. 1.

b) Fluoren/Anthracen

Eine sehr ähnliche Struktur zeigt auch die Fluoreszenz von Anthracen im Fluoren ($C_A = 0,8 \cdot 10^{-4}$, Anregung mit 365 nm) (Abb. 3). Dem schwingungsfreien Übergang bei $25\ 975\text{ cm}^{-1}$ sind die gleichen Molekülschwingungen wie oben als stärkste Linien überlagert. Das gleiche Spektrum ist bereits von BREE und KATAGIRI³ angegeben, doch zeigen jene

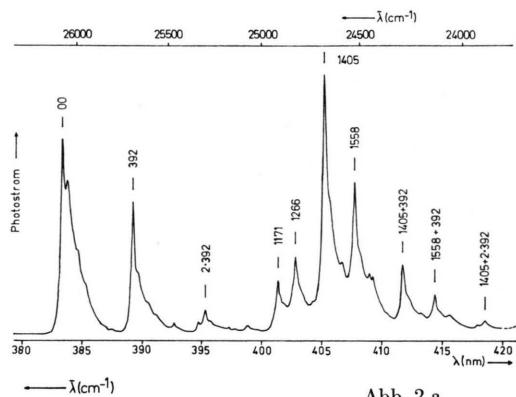


Abb. 2 a.

Abb. 2.
Phenanthren/Anthracen.
Fluoreszenzspektrum des
Anthracens.
 $C_A = 0,5 \cdot 10^{-5}$; $T = 34\text{ °K}$;
 $\lambda_{exc} = 366\text{ nm}$.

² N. ABASBEGOVIC u. N. VUKOTIC, J. Chem. Phys. **41**, 2575 [1964].

³ A. V. BREE u. S. KATAGIRI, J. Mol. Spectr. **17**, 24 [1965].

Tab. 1. Anthracen in Phenanthren. $C_A = 0,5 \cdot 10^{-5}$; $T = 35^\circ\text{K}$;
 $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$. sst=sehr stark, st=stark, m=mittel,
sw=schwach, ssw=sehr schwach.
Fluoreszenzspektrum des Anthracen

<i>I</i>	$\lambda(\text{\AA})$	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Diff. zu 26 086 cm^{-1}	Analyse
I				
sst	3833,5	26 086	0	0-0
m	3837,5	26 059	27	27
sw	3846	26 001	85	85
sst	3869,5	25 843	243	246
ssw	3874,5	25 810	276	276
sst	3892	25 694	392	392
sw	3897	25 661	425	392 + 33
sw	3906	25 602	484	484
ssw	3912,5	25 559	527	527
sw	3926,5	25 468	620	620
sw	3947	25 336	750	750
m	3953	25 297	789	2 · 392
ssw	3958	25 265	821	2 · 392 + 33
sw	3973	25 170	916	916
ssw	3978	25 138	948	943
sw	3988,5	25 072	1014	1014
st	4013,5	24 916	1170	1171
ssw	4016	24 900	1186	1186
ssw	4019	24 882	1204	1204
st	4028	24 826	1260	1266
ssw	4042,5	24 737	1349	1352
II				
sst	4051,5	24 682	1404	1405
ssw	4057	24 649	1437	1405 + 33
sw	4067	24 588	1498	1498
sst	4077	24 528	1558	1558
ssw	4082,5	24 495	1591	1558 + 33
sw	4089,5	24 453	1633	1635
sw	4092,5	24 435	1651	1405 + 246
st	4117,4	24 287	1799	1405 + 392
ssw	4123,5	24 251	1835	1405 + 392 + 33
sw	4132,5	24 198	1888	1405 + 484
m	4144	24 131	1955	1558 + 392
sw	4156,5	24 059	2027	1405 + 620
sw	4178,5	23 932	2154	1405 + 750
sw	4185	23 895	2191	1404 + 2 · 392
sw	4212,5	23 739	2347	1405 + 943
sw	4226,5	23 660	2426	1405 + 1014
ssw	4243,5	23 565	2521	2 · 1266
m	4253,5	23 510	2576	1405 + 1171
m	4269,5	23 422	2664	
ssw	4271,5	23 411	2675	1405 + 1266
sw	4282,5	23 251	2735	1405 + 1330
ssw	4287	23 326	2760	1405 + 1352

Aufnahmen einen wesentlich stärkeren kontinuierlichen Untergrund. Dort findet sich auch eine genaue Analyse. Zum Vergleich sind in Tab. 2 die von mir ausgemessenen Linien zusammengestellt.

Bei Anregung mit 313 nm über das Wirtgitter wurde die Temperaturabhängigkeit von Wirt- und Gastfluoreszenz gemessen (Abb. 4). Aus der prak-

Tab. 1.

<i>I</i>	$\lambda(\text{\AA})$	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Diff. zu 26 086 cm^{-1}	Analyse
III				
st	4296,5	23 275	2811	2 · 1405
ssw	4313,5	23 183	2903	1405 + 1498
st	4324,5	23 124	2962	1405 + 1558
sw	4339,5	23 044	3042	1635 + 1405
ssw	4342,5	23 028	3058	2 · 1405 + 246
sw	4354	22 967	3119	2 · 1558
m	4370	22 883	3203	2 · 1405 + 392
sw	4400	22 727	3359	1405 + 1558 + 392
ssw	4413,5	22 658	3428	2 · 1405 + 620
ssw	4429,5	22 576	3510	2 · 1558 + 392
ssw	4445,5	22 495	3591	2 · 1405 + 2 · 392
ssw	4477	22 336	3750	2 · 1405 + 943
sw	4494	22 252	3834	2 · 1405 + 1014
sw	4524	22 104	3982	2 · 1405 + 1171
sw	4543,5	22 009	4077	2 · 1405 + 1266
sw	4554,5	21 956	4130	2 · 1405 + 1330
IV				
m	4572,5	21 870	4216	3 · 1405
sw	4603,5	21 723	34363	2 · 1405 + 1558
ssw	4624	21 626	4460	3 · 1405 + 246
ssw	4635,5	21 573	4513	
ssw	4654,5	21 485	4601	3 · 1405 + 392
ssw	4687	21 336	4750	3 · 1405 + 527

tisch konstanten Intensität der Wirtfluoreszenzen kann auf eine temperaturunabhängige Energieübertragung zum Anthracen geschlossen werden. Die Abnahme der Anthracenfluoreszenz zu höheren Temperaturen dürfte auf einer an den folgenden Beispielen ebenfalls beobachteten und näher untersuchten thermischen Löschung beruhen.

c) 2,3-Dimethylnaphthalin/Anthracen

Von diesem System lassen sich leicht große, völlig klare und fehlerlos aussehende einkristalline Platten gewinnen. Um so überraschender ist es, daß hier die Anthracenfluoreszenz bei 35°K noch keine erkennbare Feinstruktur zeigt.

In einer Arbeit von WOLF⁴ wird als 0-0-Übergang der 2,3-Dimethylnaphthalinfluoreszenz die Wellenzahl $30\ 425 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Das hier nicht wiedergegebene Spektrum zeigt noch starke Maxima bei höheren Wellenzahlen, und der 0-0-Übergang dürfte der Wellenzahl $30\ 883 \text{ cm}^{-1}$ zuzuordnen sein. Die Struktur der 2,3-Dimethylnaphthalinflu-

⁴ H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **10a**, 270 [1955].

reszenz geht mit wachsender Temperatur verloren. Bei 293°K bleibt als Hauptmaximum die Wellenzahl 29 104 cm⁻¹. Die kurzweligen Banden werden durch Selbstabsorption fast völlig unterdrückt.

Die Anthracenfluoreszenz in diesem Kristall besteht aus 6 breiten Banden mit Halbwertsbreiten von $40 - 90 \text{ \AA}$. Sie sind in Tab. 3 zusammengestellt. Der 0-0-Übergang tritt im Spektrum nicht auf, er ist aber nach Vergleich mit den vorangehenden Spektren an die Stelle $25\,810 \text{ cm}^{-1}$ zu legen.

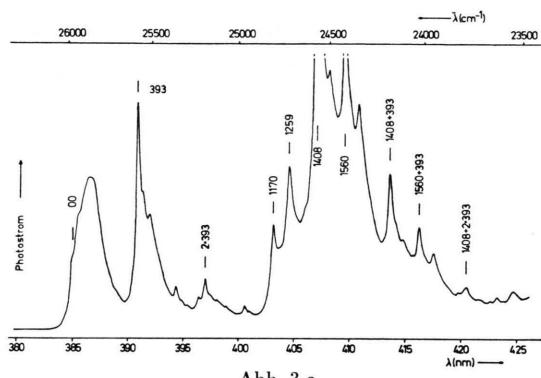


Abb. 3 a.

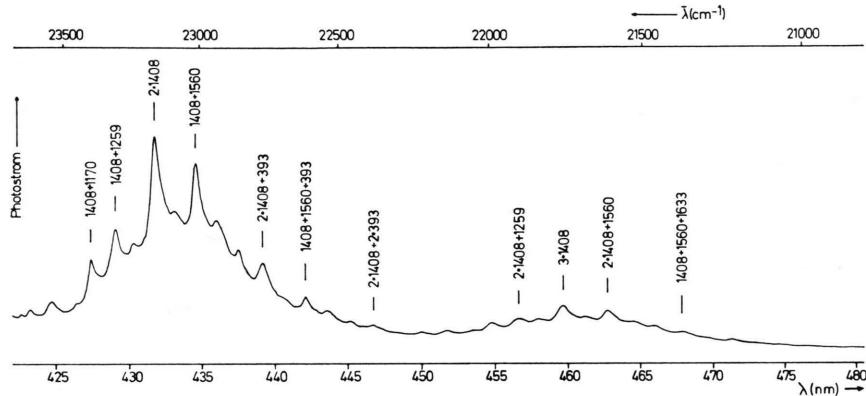


Abb. 3 b.

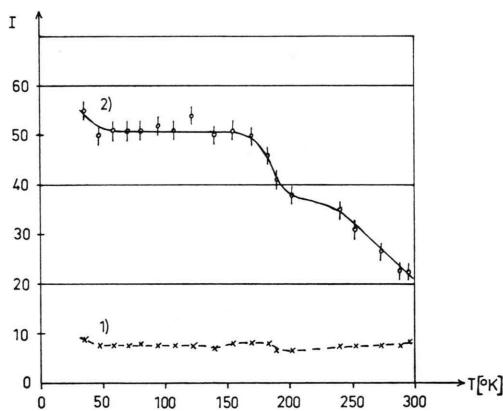


Abb. 4. Fluoren/Anthracen. Temperaturabhängigkeit der integralen Fluoreszenzintensität. $C_A = 0,8 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{exc} = 313$ nm.
1) Fluoren, 2) Anthracen.

Die Temperaturabhängigkeit zeigt einen starken Abfall der Wirtgitterfluoreszenz im Gebiet zwischen 35 und 150 °K mit unregelmäßigen überlagerten Schwankungen. Im gleichen Temperaturbereich steigt die integrale Anthracenintensität an. Das Verhältnis von Wirt- zu Gastfluoreszenz – die Kurve 3 in Abb. 5 – deutet auf eine starke Zunahme der

Abb. 3. Fluoren/Anthracen. Fluoreszenzspektrum des Anthracens.
 $C_A = 0.8 \cdot 10^{-4}$; $T = 35$ °K;
 $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm.

$$C_A = 0.8 \cdot 10^{-4}; \quad T = 35 \text{ } ^\circ\text{K}; \\ \lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}.$$

Energieübertragung im genannten Temperaturbereich hin.

An diesem System wurden Abklingzeitmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur vorgenommen. Die in Abb. 6 wiedergegebenen Resultate stimmen wenigstens in erster Näherung mit dem Intensitätsverlauf überein. Die relativ lange Abklingdauer der Grundgitterfluoreszenz von fast $90 - 40$ ns bedingt bei der benutzten Modulationsfrequenz eine gewisse Ungenauigkeit. Jedoch ergibt sich ein deutlicher Abfall der Grundgitterabklingdauer im gleichen Temperaturgebiet. Nur der leichte Abfall unter 75°K bleibt vorerst unverständlich.

Die Anthracenfluoreszenzabklingdauer (Kurve 3, Abb. 6) zeigt bei indirekter Anregung über das Wirtgitter erwartungsgemäß einen Kurvenverlauf, der weitgehend der Additivität der Phasenwinkel (Kurve 5) bei einer Energieübertragung entspricht. Bei direkter Anregung erfolgt ein Abfall zu höheren Temperaturen durch thermische Löschung.

Interpretiert man den Abfall der Anthracen-abklingdauer zu höheren Temperaturen (Kurve 2, Abb. 6, bei direkter Anregung) als thermisch aktivierte Löschprozeß mit der Aktivierungsenergie ΔE

Tab. 2. Fluoren/Anthracen. $C_A = 0,8 \cdot 10^{-4}$; $T = 35^\circ\text{K}$; $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm. sst=sehr stark, st=stark, m=mittel, sw=schwach, ssw=sehr schwach.

Fluoresenzspektrum des Anthracen

<i>I</i>	$\lambda(\text{\AA})$	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Diff. zu 25 975 cm^{-1}	Analyse
ssw	3850,0	25 975	0	0-0
sw	3855,5	25 938	37	33
sst	3867	25 860	115	115
sst	3909	25 582	393	393
ssw	3914	25 549	426	393 + 33
sw	3920	25 510	465	467
sw	3943,5	25 359	616	618
ssw	3948,5	25 326	649	
ssw	3953	25 297	678	
sw	3964,5	25 223	752	748
m	3970	25 189	786	2 · 393
ssw	3977	25 145	830	2 · 393 + 33
ssw	3981	25 120	855	
ssw	3989	25 069	906	905
sw	4006	24 963	1012	1017
ssw	4009,5	24 941	1034	
m	4032	24 802	1173	1170
st	4046	24 716	1259	
ssw	4061	24 625	1350	1330

II				
sst	4070,5	24 567	1408	1408
ssw	4076	24 534	1441	1408 + 33
st	4096	24 414	1561	1560
m	4108,5	24 340	1635	1633
st	4136,5	24 174	1801	1408 + 393
ssw	4142	24 143	1832	1408 + 393 + 33
sw	4148	24 108	1867	1408 + 467
ssw	4157	24 055	1920	1170 + 748
m	4163	24 020	1955	1560 + 393
sw	4176	23 946	2029	1408 + 618
ssw	4197,5	23 824	2151	1408 + 748
sw	4205	23 782	2193	1408 + 2 · 393
ssw	4218	23 708	2267	1633 + 618
ssw	4226	23 663	2312	1408 + 905
sw	4232,5	23 627	2348	1408 + 940
sw	4247	23 546	2429	1408 + 1017
ssw	4264	23 452	2523	2 · 1259
m	4274	23 397	2578	1408 + 1170
m	4290,5	23 307	2668	1408 + 1259
sw	4303	23 239	2736	1408 + 1330
ssw	4310,5	23 200	2775	1408 + 748 + 618

und dem Frequenzfaktor s , so sollte $\tau(T)$ der Beziehung

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau(0)} + s \exp\{-\Delta E/kT\}$$

folgen. Eine halblogarithmische Darstellung für $1/\tau(T) - 1/\tau(0)$ (Abb. 7) liefert die Werte

$$\Delta E = (0,097 \pm 0,01) \text{ eV} = (780 \pm 80) \text{ cm}^{-1},$$

$$s = (3,6 \pm 1,2) \cdot 10^9 \text{ s}^{-1};$$

vermutlich handelt es sich dabei um einen Über-

Tab. 2.

<i>I</i>	$\lambda(\text{\AA})$	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Diff. zu 25 975 cm^{-1}	Analyse
III				
st	4318	23 159	2816	2 · 1408
sw	4331	23 090	2885	1408 + 1477
st	4345,5	23 013	2962	1408 + 1560
sw	4360	22 936	3039	1408 + 1633
sw	4375	22 857	3118	2 · 1560
m	4392	22 769	3206	2 · 1408 + 393
ssw	4408	22 686	3289	2 · 1408 + 467
sw	4421	22 619	3356	1408 + 1560 + 393
sw	4436	22 543	3432	2 · 1408 + 618
sw	4452	22 462	3513	2 · 1560 + 393
sw	4467	22 386	3589	2 · 1408 + 2 · 393
sw	4499,5	22 224	3751	2 · 1408 + 940
sw	4517	22 139	3836	2 · 1408 + 1017
ssw	4534	22 055	3920	
sw	4547,5	21 990	3985	2 · 1408 + 1170
sw	4563	21 901	4074	2 · 1408 + 1259
sw	4580	21 834	4141	2 · 1408 + 1330
IV				
m	4596,5	21 755	4220	3 · 1408
ssw	4612	21 682	4293	2 · 1408 + 1477
sw	4627,5	21 610	4365	2 · 1408 + 1560
ssw	4646,5	21 521	4454	2 · 1408 + 1633
sw	4660	21 459	4516	2 · 1560 + 1408
sw	4678	21 379	4596	1408 + 1560 + 1633
ssw	4697,5	21 288	4687	3 · 1408 + 467
sw	4713	21 217	4758	2 · 1408 + 1560 + 393
ssw	4731	21 137	4838	3 · 1408 + 618

Tab. 3. 2,3-Dimethylnaphthalin. $T = 35^\circ\text{K}$; $\lambda_{\text{exc}} = 366$ nm.
Fluoresenzspektrum des Anthracen

<i>I</i>	$\lambda[\text{\AA}]$	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	Differ. zu 25 810 $\text{cm}^{-1} (\infty)$	Analyse
st	3883	25 752	—	
m	3930	25 445	365	$\triangle 395 \text{ A}_g$
sw	3985	25 095	715	$\triangle 750 \text{ A}_g$
sst	4097	24 408	1402	1400 A_g
sw	~ 4185	$\sim 23 894$	1916	$1400 + 510$
st	4346	23 010	2800	2 · 1400
m	4623	21 630	4180	3 · 1400

gang in den zweiten Tripletzustand (Intersystem-crossing).

Zu einem fundierten Verständnis der Temperaturabhängigkeit der Grundgitterfluoreszenz und der Energieübertragung reichen die bisherigen Messungen noch nicht aus.

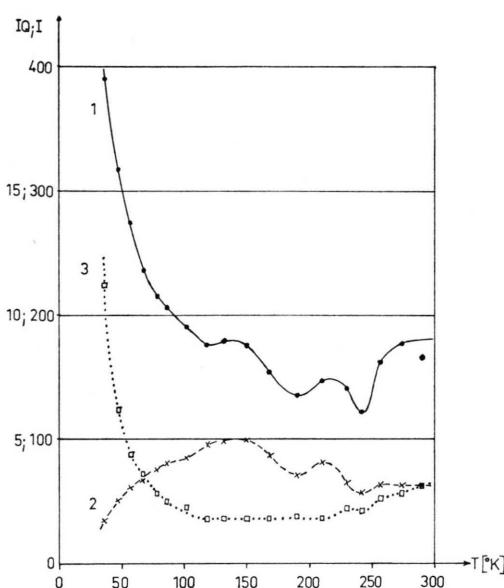


Abb. 5. 2,3-Dimethylnaphthalin/Anthracen. Temperaturabhängigkeit des Intensitätsquotienten (IQ) und der integrierten Fluoreszenzintensität (I). $C_A=1,4 \cdot 10^{-6}$; $\lambda_{exc}=313$ nm.
 1) $I_{2,3}$ DN in willkürlichen Einheiten; 2) I_A in willkürlichen Einheiten aber mit 1) vergleichbar; 3) $IQ=f(T)$.

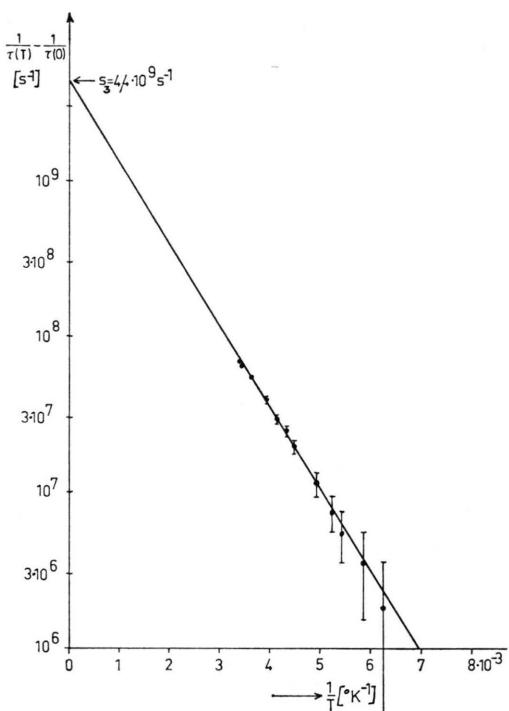


Abb. 7. 2,3-Dimethylnaphthalin/Anthracen. Anthracenabklingzeit. $C_A=5,1 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{exc}=366$ nm.

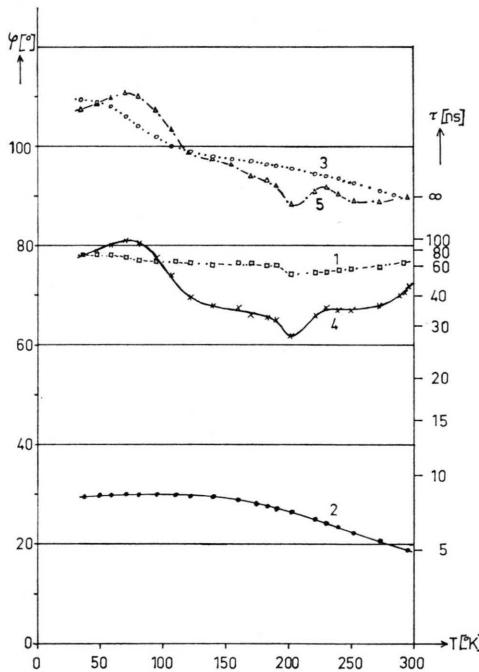


Abb. 6. 2,3-Dimethylnaphthalin/Anthracen. Temperaturabhängigkeit des Phasenwinkels. 1) 2,3 DN, rein; 2)-5) $C_A=5,5 \cdot 10^{-6}$. 1) $\varphi_{2,3}$ DN; $\lambda_{exc}=313$ nm, φ_A ; $\lambda_{exc}=366$ nm, 3) φ_A ; $\lambda_{exc}=313$ nm, 4) $\varphi_{2,3}$ DN; $\lambda_{exc}=313$ nm, 5) $\varphi_A^*=\varphi_{2,3}$ DN + φ_A [Addition der Kurven 2) und 4)].

d) p-Terphenyl/Anthracen

a) Das Spektrum

Ein Spektrum dieses System bei tiefen Temperaturen in Absorption und Emission findet sich bereits in der sowjetischen Literatur in einer Arbeit von SOLOV'EV⁵. Gegenüber diesem besitzt das in Abb. 8 wiedergegebene von mir registrierte Fluoreszenzspektrum eine erheblich bessere Liniensuktur und einen geringeren kontinuierlichen Untergrund.

Das Emissionsspektrum (Abb. 8) besteht aus der p-Terphenylemission im Gebiet zwischen 330 und 420 nm (oberer Teil) und der Anthracenemission zwischen 385 und 497 nm (unterer Teil).

Die p-Terphenylfluoreszenz hat fünf nur wenig strukturierte Bandengruppen. Die Maxima der Einzelbanden sind in Tab. 4 zusammengestellt. Innerhalb dieser Emissionsbanden findet man bei den anthracendotierten Kristallen in großer Zahl scharfe Absorptionslinien, die dem Anthracen zugehören.

⁵ A. V. SOLOV'EV, Ukr. Fiz. Zh. **6**, 56 [1961].

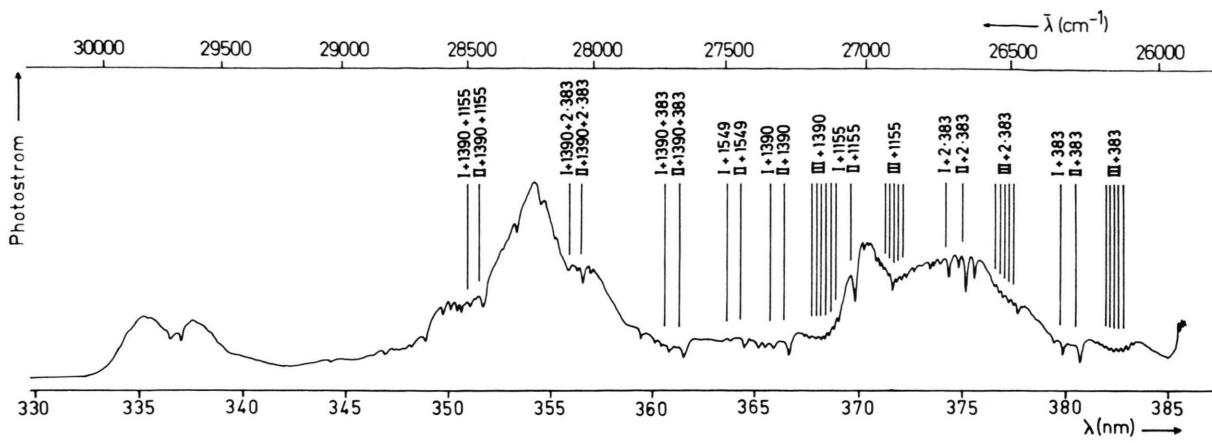


Abb. 8 a.

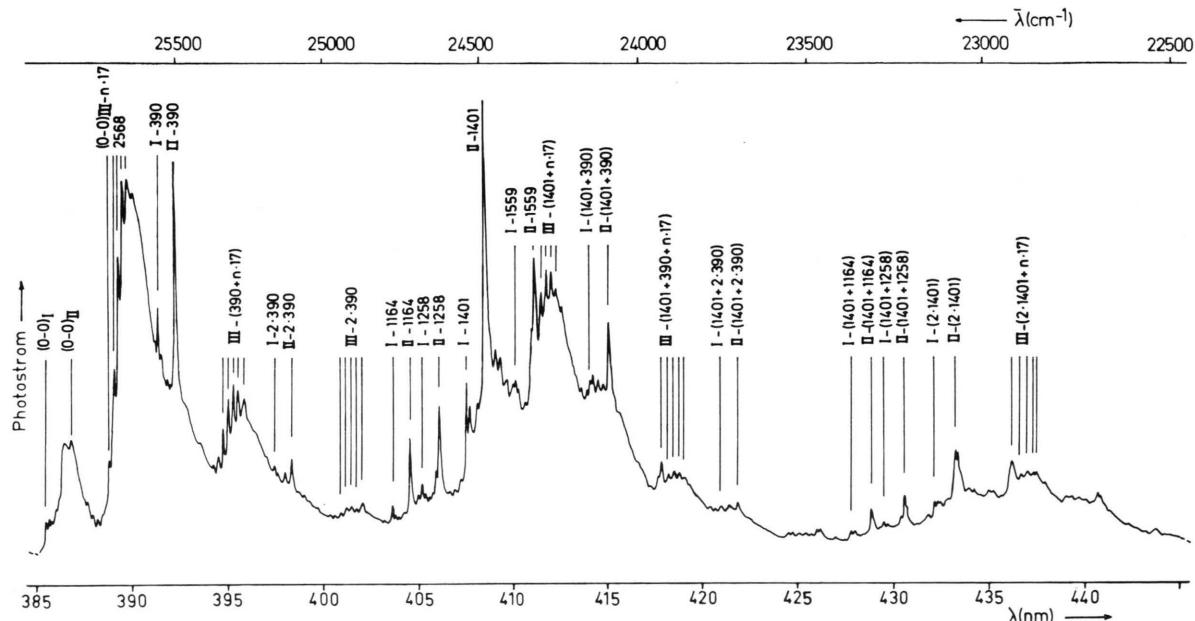


Abb. 8 b.

Abb. 8. p-Terphenyl/Anthracen. Fluoreszenzspektrum des p-Terphenyl (oben) und des Anthracen (unten). $C_A = 1 \cdot 10^{-5}$; $T = 35\text{ K}$; $\lambda_{\text{exc}} = 313\text{ nm}$.

Tab. 4. p-Terphenyl. $T = 36^\circ\text{K}$; $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$.
Fluoreszenzspektrum. M Maximum. S Schulter.

	λ (Å)	$\bar{\nu}$ (cm $^{-1}$)		λ (Å)	λ (cm $^{-1}$)
M	3353	29 824	S	3630	27 548
S	3367	29 700	M	3665	27 285
M	3376	29 620	M	3705	26 991
S	3400	29 412	M	3745	26 702
S	3439	29 079	S	3785	26 410
S	3466	28 852	S	3845	26 008
S	3495	28 612	M	3885	25 740
M	3500	28 571	M	3930	25 445
M	3503	28 547	S	3980	25 126
S	3508	28 506	M	4085	24 480
M	3540	28 249	M	4135	24 184
S	3567	28 035	S	4185	23 895
S	3595	27 817			

Die Anthracenfluoreszenz hat, verglichen mit den vorgenannten Systemen, eine äußerst linienreiche Struktur; insgesamt wurden etwa 200 Emissionslinien ausgemessen. Unter Verzicht auf eine Wiedergabe aller gemessenen Wellenzahlen wird eine Analyse der wichtigsten Linien gegeben. Diese stützt sich auf die hier aufgenommenen Spektren und auf das Absorptionsspektrum von Solov'ev.

Ausgehend von der Spiegelsymmetrie von Absorption und Emission lassen sich eindeutig drei $(0-0)$ -Übergänge festlegen. Sie liegen bei den Wellenzahlen $(0-0)_I$ 25 934, $(0-0)_{II}$ 25 877, $(0-0)_{III}$ 25 714 cm^{-1} . Die Superposition der

Molekülschwingungen 390, 624, 1163, 1258 und 1400 cm^{-1} , die alle bekannten Raman-Frequenzen vom Symmetriertyp A_g entsprechen (BRIGODIOT¹ und ABASBEGOBIC²), und Vielfache oder Kombinationen derselben über die beiden $(0-0)_I$ - und $(0-0)_{II}$ -Übergänge führen zu den markantesten scharfen und relativ hohen Einzellinien. Entsprechende, spiegelsymmetrisch zu $(0-0)_I$ oder zu $(0-0)_{II}$ gelegene Linien finden sich im Absorptionsspektrum wieder. Offensichtlich handelt es sich hier um die um 57 cm^{-1} gegeneinander verschobene Emission oder Absorption zweier verschiedener Anthracenzentren. Die Gesamtstruktur der Emission dieser beiden Zentren stimmt weitgehend mit der Anthracenemission im Fluoren und Phenanthren überein.

Von wesentlich anderer Art ist die dritte stark nach längeren Wellen verschobene Emission mit dem $(0-0)_{III}$ -Übergang bei $25\,714\text{ cm}^{-1}$. Der $(0-0)_{III}$ -Übergang ist begleitet von 4 weiteren Linien im Abstand von je 17 cm^{-1} , und dieses ganze Linienpaket wiederholt sich in Abständen, die durch die bereits genannten Molekülfrequenzen gegeben sind. Auf der Abb. 8 ist die Ausbildung dieses Linienpaketes am $(0-0)_{III}$ -Übergang selbst gestört durch die nach höheren Wellenzahlen spiegelbildlich sich anschließende entsprechende Absorption. Das Vorhandensein dieser Absorptionsbande (aus mindestens 4 Linien) ist eindeutig im Absorptionsspektrum von Solov'ev zu erkennen. Zu den durch Kombination mit Molekülfrequenzen entstehenden Wiederholungen in Emission finden sich in Absorption nach Spiegelung am $(0-0)_{III}$ -Übergang die entsprechenden Banden. Im einzelnen geht die Zuordnung aus den Tab. 5 und 6 hervor. Mit dieser Analyse läßt sich der größte Teil der beobachteten Linien einordnen.

Diese Emission, die offenbar einem andersartigen dritten Anthracenzentrum zuzuordnen ist, scheint eine spezifische Eigenschaft des Einbaus in das p-Terphenylgitter zu sein. Sie fehlt völlig in den Spektren der beiden anderen Systeme mit scharfer Anthracenstruktur. Ob es sich bei der Wellenzahl 17 cm^{-1} um eine Schwingung des Wirtgitters oder um eine Torsionsschwingung oder Rotation des Gastmoleküls handelt, soll durch weitere Untersuchungen an deuteriertem Material geklärt werden.

β) Die Temperaturabhängigkeit

Die integrale Fluoreszenzintensität des undotierten p-Terphenyl zeigt eine komplizierte Tempera-

Tab. 5. Anthracen in p-Terphenyl. $C_A=5,3 \cdot 10^6$; $T=37\text{ }^\circ\text{K}$; $\lambda_{exc}=313\text{ nm}$. sst=sehr stark, st=stark, m=mittel, sw=schwach, ssw=sehr schwach.

Absorptionslinien des Anthracen

<i>I</i>	$\lambda(\text{\AA})$	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Analyse	Spiegel-frequenz
sw	3832	26 096	383	$(0-0)_{III}$
sw	3829	26 113	+ 1 · 16,5	$(0-0)_{III}$
sw	3827	26 130	+ 2 · 16,5	$(0-0)_{III}$
sw	3825	26 144	+ 3 · 16,5	$(0-0)_{III}$
sw	3822	26 161	+ 4 · 16,5	$(0-0)_{III}$
st	3808	26 257	383	$(0-0)_{II}$
m	3800	26 316	383	$(0-0)_I$
sw	3776	26 483	2 · 383	
sw	3774	26 497	2 · 383 + 1 · 16,5	
ssw	3771	26 515	2 · 383 + 2 · 16,5	$(0-0)_{III}$
ssw	3769	26 531	2 · 383 + 3 · 16,5	
ssw	3767	26 546	2 · 383 + 4 · 16,5	
st	3753	26 645	2 · 383	$(0-0)_{II}$
m	3745	26 702	2 · 383	$(0-0)_I$
sw	3722	26 867	1155	
sw	3720	26 882	1155 + 1 · 16,5	
sw	3717	26 900	1155 + 2 · 16,5	$(0-0)_{III}$
ssw	3715	26 918	1155 + 3 · 16,5	
ssw	3713	26 932	1155 + 4 · 16,5	
st	3699	27 034	1155	$(0-0)_{II}$
ssw	3691	27 089	1155	$(0-0)_I$
sw	3689	27 104	1390	
sw	3687	27 122	1390 + 1 · 16,5	
sw	3685	27 137	1390 + 2 · 16,5	$(0-0)_{III}$
sw	3683	27 152	1390 + 3 · 16,5	
sw	3680	27 170	1390 + 4 · 16,5	
st	3668	27 263	1390	$(0-0)_{II}$
m	3660	27 319	1390	$(0-0)_I$
m	3646	27 427	1549	$(0-0)_{II}$
sw	3639	27 480	1549	$(0-0)_I$
st	3617	27 647	1390 + 383	$(0-0)_{II}$
m	3610	27 700	1390 + 383	$(0-0)_I$
m	3567	28 035	1390 + 2 · 383	$(0-0)_{II}$
sw	3561	28 082	1390 + 2 · 383	$(0-0)_I$
m	3519	28 417	1390 + 1155	$(0-0)_{II}$
sw	3512	28 473	1390 + 1155	$(0-0)_I$

turabhängigkeit, die vor allem durch ein ausgeprägtes Minimum bei $200\text{ }^\circ\text{K}$ gekennzeichnet ist. Von einer ähnlichen Temperaturabhängigkeit bei α - und β -Anregung berichtet auch SCHIFFER⁶. Die Dotierung mit Anthracen ändert den charakteristischen Verlauf nicht wesentlich. In den dotierten Kristallen zeigt auch die Anthracenfluoreszenz bei Anregung über das Wirtgitter eine entsprechende Abhängigkeit von der Temperatur. Die Bedeutung des Minimums konnte noch nicht geklärt werden. Es ist aber bemerkenswert, daß bei den phasenfluometrischen Untersuchungen keine derartigen Schwankungen mit der Temperatur festzustellen sind. Der Phasenwinkel (und damit auch die Abklingzeit) der

⁶ H. W. SCHIFFER, Z. Physik 227, 482 [1969].

Tab. 6. Anthracen in p-Terphenyl. $C_A = 5,3 \cdot 10^{-6}$; $T = 37^\circ\text{K}$;
 $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$. sst=sehr stark, st=stark, m=mittel,
sw=schwach, ssw=sehr schwach.
Emissionslinien des Anthracen

I	$\lambda(\text{\AA})$	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Analyse	Spiegelfrequenz
m	3856	25 934	0-0	(0-0) _I
sst	3865	25 877	0-0	(0-0) _{II}
m	3889	25 714	0-0	(0-0) _{III}
st	3891	25 697	+ 1 · 17	
st	3894	25 681	+ 2 · 17	{(0-0) _{III}
st	3896	25 664	+ 3 · 17	
m	3899	25 648	+ 4 · 17	
st	3915	25 543	390	(0-0) _I
sst	3923	25 487	390	(0-0) _{II}
m	3948	25 326	390	
m	3951	25 310	390 + 1 · 17	
m	3953	25 293	390 + 2 · 17	{(0-0) _{III}
m	3956	25 275	390 + 3 · 17	
m	3959	25 256	390 + 4 · 17	
sw	3975	25 154	2 · 390	(0-0) _I
m	3984	25 098	2 · 390	(0-0) _{II}
sw	4010	24 938	2 · 390	
sw	4013	24 919	2 · 390 + 1 · 17	
sw	4016	24 900	2 · 390 + 2 · 17	{(0-0) _{III}
ssw	4018	24 885	2 · 390 + 3 · 17	
sw	4021	24 866	2 · 390 + 4 · 17	
sw	4037	24 771	1164	(0-0) _I
st	4046	24 713	1164	(0-0) _{II}
sw	4052	24 676	1258	(0-0) _I
st	4061	24 621	1258	(0-0) _{II}
m	4076	24 832	1401	(0-0) _I
sst	4085	24 476	1401	(0-0) _{II}
sw	4102	24 375	1559	(0-0) _I
st	4112	24 316	1559, 1401	(0-0) _{II} , (0-0) _{III}
m	4116	24 294	1401 + 1 · 17	
m	4119	24 277	1401 + 2 · 17	{(0-0) _{II}
m	4122	24 260	1401 + 3 · 17	
m	4124	24 245	1401 + 4 · 17	
sw	4142	24 143	1401 + 390	(0-0) _I
st	4152	24 085	1401 + 390	(0-0) _{II}
m	4179	23 926	1401 + 390	
sw	4183	23 906	1401 + 390 + 1 · 17	
sw	4186	23 989	1401 + 390 + 2 · 17	{(0-0) _{III}
sw	4189	23 872	1401 + 390 + 3 · 17	
sw	4191	23 858	1401 + 390 + 4 · 17	
ssw	4209	23 756	1401 + 3 · 390	(0-0) _I
sw	4220	23 697	1401 + 2 · 390	(0-0) _{II}
ssw	4248	23 537	1401 + 2 · 390	
ssw	4252	23 516	1401 + 2 · 390 + 1 · 17	{(0-0) _{III}
ssw	4259	23 480	1401 + 2 · 390 + 2 · 17	
sw	4201	23 466	1401 + 2 · 390 + 3 · 17	
sw	4279	23 370	1401 + 1164	(0-0) _I
m	4289	23 311	1401 + 1164	(0-0) _{II}
sw	4296	23 275	1401 + 1258	(0-0) _I
m	4307	23 218	1401 + 1258	(0-0) _{II}
sw	4322	23 135	2 · 1401	(0-0) _I
st	4333	23 076	2 · 1401	(0-0) _{II}
m	4363	22 917	2 · 1401	
sw	4368	22 893	2 · 1401 + 1 · 17	
sw	4371	22 875	2 · 1401 + 2 · 17	{(0-0) _{III}
ssw	4374	22 860	2 · 1401 + 3 · 17	
ssw	4378	22 841	2 · 1401 + 4 · 17	
ssw	4396	22 746	2 · 1401 + 390	(0-0) _I
sw	4408	22 686	2 · 1401 + 390	(0-0) _{II}
ssw	4553	21 964	2 · 1401 + 1164	(0-0) _I
sw	4564	21 911	2 · 1401 + 1164	(0-0) _{II}

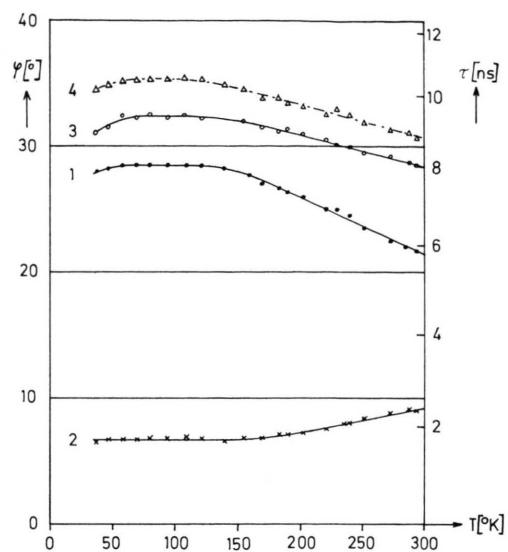


Abb. 9. p-Terphenyl-Anthracen. Temperaturabhängigkeit von φ und τ . $C_A = 5 \cdot 10^{-6}$; 1) φ_A ; $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ (Direktanregung), 2) φ_{pT} ; $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$, 3) φ_A ; $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$, 4) $\varphi_A = \varphi_A \text{ direkt} + \varphi_{\text{pT}}$ (rechnerisch addiert).

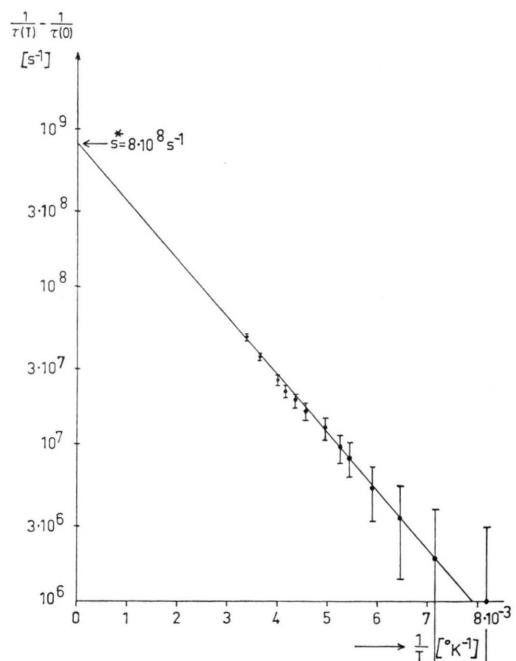


Abb. 10. p-Terphenyl/Anthracen. Anthracenabklingzeit. $C_A = 4 \cdot 10^{-5}$; $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$.

p-Terphenylfluoreszenz bleibt vielmehr im Bereich $35 < T < 150^\circ\text{K}$ sowohl unabhängig von der Temperatur als auch von der Anthracenkonzentration und steigt oberhalb 150°K – je nach der Anthracenkonzentration verschieden stark – an. Für die

höchste untersuchte Anthracenkonzentration ist die Abklingdauer im ganzen Temperaturbereich praktisch konstant. Das Phasenwinkeldiagramm (als Beispiel Abb. 9) für die Anthracenemission bei direkter und indirekter Anregung zeigt zwar eine deutliche Verlängerung des Phasenwinkels bei indirekter Anregung, aber keine volle Additivität der Phasenwinkel von Grundgitter- und Gastfluoreszenz. Die Aufklärung aller dieser Unregelmäßigkeiten erfordert weitere Untersuchungen.

Die direkt angeregte Anthracenabklingdauer fällt zu höheren Temperaturen hin ab. Dies lässt sich auch hier als thermische Löschung interpretieren, wie die Darstellung eines Beispiels in Abb. 10 zeigt.

Aus Neigung und Achsenabschnitt ergeben sich für die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor die Werte

$$\Delta E = (0,06 \pm 0,005) \text{ eV}, \\ s^* = (7,4 \pm 1,0) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}.$$

Die Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Justus Liebig-Universität Gießen mit finanzieller Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft durchgeführt. Herrn Professor Dr. A. SCHMILLEN danke ich für zahlreiche anregende Diskussionen und Ratschläge und Herrn Professor Dr. W. HANLE für sein förderndes Interesse an der Arbeit. Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. BELITZ für seine kollegiale Mithilfe bei der Kristallpräparation.

Nonisothermal Diffusion Measurements on Granular Solids: Noble Gas Diffusion in Fused Silica

M. ABE *, B. RAUCH **, and W. W. BRANDT

Chemistry Department and Laboratory for Surface Studies, University of Wisconsin-Milwaukee,
Milwaukee, Wisconsin, USA

(Z. Naturforsch. **26 a**, 997–1004 [1971]; received 26 February 1971)

Samples of fused SiO_2 and of a soda-lime glass were exposed to He, Ne, and Ar at temperatures between 523 and 763 $^\circ\text{K}$, cooled to room temperature, transferred to a desorption cell, and then heated slowly and uniformly. The cell was connected to a mass spectrometer and the desorption rates were measured as a function of time. From the data, the parameters E and D_0 of the Arrhenius equation for the diffusion coefficient [$D = D_0 \exp(-E/RT)$] were calculated.

The results were found to agree rather well with literature data obtained on similar glasses using isothermal methods. Since the nonisothermal technique may be very useful for the study of granular materials and powders, the problems related to the presence of a grain size distribution and to the irregularities of grain shapes are treated in this study in some detail.

Introduction

The analysis and systematic description of granular materials has received much attention in recent years^{1–3}, yet up to now there have been only very few attempts to evaluate diffusion data obtained on powder samples in a fairly thorough way, for example, taking into account the grain size distribu-

tion which is usually present. PILCHOWSKI and his coworkers^{4–6} discussed the careful evaluation of sorption or desorption data, and outlined a computational method to cope with this specific problem. LAGERWALL and SCHMELING⁷ discussed the probable consequences of having a grain size distribution in samples they used in post-irradiation diffusion studies. Neither group of workers tested their

Reprints request to Prof. Dr. W. W. BRANDT, Department of Chemistry, University of Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, Wisc. 53201, USA.

* Present address: Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan.

** Present address: Institut für Physikalische Chemie, Gutenberg-Universität, Mainz, Germany.

¹ T. ALLEN, Particle Size Measurement, Chapman and Hall, Ltd., London 1968.

² R. R. IRANI and C. F. CALLIS, Particle Size: Measurement, Interpretation, and Application, John Wiley & Sons, Inc., New York 1963.

³ Particle Size Analysis, Proceedings of a Conference organized by the Society for Analytical Chemistry, published by the same society, London 1966 (editor's name not given).

⁴ K. PILCHOWSKI, F. DAVES, and F. WOLF, Koll.-Z.—Z. Pol. **225**, 6 [1968].

⁵ K. PILCHOWSKI, F. DAVES, and F. WOLF, Koll.-Z.—Z. Pol. **230**, 328 [1969].

⁶ F. DAVES, K. PILCHOWSKI, and F. WOLF, Ber. Bunsenges. Phys. Chemie **73**, 99 [1969].

⁷ T. LAGERWALL and P. SCHMELING, European Atomic Energy Community-Euratom, Report No. EUR 595.e, Presses Académiques Européennes, 98 Chaussée de Charleroi, Brussels, 6, Belgium, 1964.