

# Energieübertragung in verschiedenen flüssigen organischen Szintillatorsystemen

A. Kawski und T. Waśniewski

Lumineszenz-Forschungsgruppe, Institut für Physik der Universität Gdańsk, Gdańsk  
und Institut für Physik der Technischen Hochschule, Białystok, Polen

(Z. Naturforsch. **32a**, 1368–1373 [1977]; eingegangen am 25. Juli 1977)

*Energy Transfer in Some Liquid Organic Scintillator Systems*

Experimental results of fluorescence induced by high energy (gamma radiation) excitation in solutions of various solutes (isoeugenole, methylisoeugenole, 2-phenylindole, N-phenyl-2-naphthylamine, acenaphthene, 2,6-dimethylnaphthalene and 2,5-diphenyloxazole) in various solvents (benzene, toluene, xylene and xylene/n-butanol) are compared with the Bothe equation. Good agreement was found with the Bothe equation which takes into account the fluorescence of solute and solvent. A linear dependence of the fluorescence intensity maximum  $J_{\max}$  on  $P/(R-K)$  for different solutes in a given solvent was found. A similar dependence was also found for 2,5-diphenyloxazole in xylene/n-butanol mixtures. An interpretation of the observed effects is given.

## 1. Einleitung

Untersuchungen der Fluoreszenz flüssiger organischer Lösungen bei Anregung mit Gammastrahlung zeigen, daß eine Übertragung der Anregungsenergie vom Lösungsmittel zur gelösten Sustanz erfolgt<sup>1–19</sup>. Zur Erklärung der Energieübertragung in flüssigen organischen Szintillatorenlösungen wurden im wesentlichen zwei Theorien entwickelt, die diesen Prozeß entweder auf strahlunglosem Wege (Kallmann-Furst-Theorie<sup>3, 4</sup>) oder durch die Emission und Reabsorption von Photonen (Birks-Theorie<sup>6</sup>) beschreiben. Beide Theorien führen zur gleichen Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität (sog. Kallmann-Furst-Gleichung). Die Kallmann-Furst-Gleichung beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit gut nur für Lösungen, deren Lösungsmittel ein vernachlässigbares Fluoreszenzvermögen besitzt. Zeigt das verwendete Lösungsmittel im reinen Zustand eine Eigenfluoreszenz, so muß an Stelle der Kallmann-Furst-Gleichung die von Bothe<sup>10</sup> angegebene verallgemeinerte Gleichung angewandt werden. Sie wurde von Bothe<sup>10, 11</sup> nur für feste Polystyrol-Lösungen geprüft. Unsere Untersuchungen<sup>17–19</sup> zeigten, daß auch im Falle flüssiger Lösungen die Meßpunkte bei kleinen Konzentrationen der gelösten Fluoreszenzsubstanz merklich von der berechneten Kallmann-Furst-Funktion abweichen. Deswegen war es interessant, eine Reihe von flüssigen organischen

Szintillatoren zu untersuchen und die verallgemeinerte Kallmann-Furst-Gleichung<sup>10</sup> zu verifizieren.

## 2. Experimentelles

Als Szintillatoren dienten Isoeugenol, Methylisoeugenol, 2-Phenylindol, N-Phenyl-β-Naphthylamin, Acenaphthen, 2,6-Dimethylnaphthalen und 2,5-Diphenyloxazol (PPO). Alle Substanzen waren spektral rein. Zur Herstellung der Szintillatoren wurde die aromatischen Lösungsmittel Benzol, Toluol und Xylol benutzt. Die Messungen der Fluoreszenzintensität bei  $\gamma$ -Anregung ( $^{60}\text{Co}$ ) erfolgten mit einer früher beschriebenen USB-2-Einrichtung<sup>17</sup>. Die Lichtemission der untersuchten Szintillatoren wurde relativ zur Emission eines Anthracenkristalls mit gleicher Masse und Geometrie gemessen. Die relativen Fluoreszenzintensitäten bei der optimalen Konzentration  $C_{\text{opt}}$  werden nach Furst und Kallmann<sup>4</sup> als physikalisch relative Ausbeuten bezeichnet ( $J_{\max} = \eta_r$ ).

## 3. Konzentrationsabhängigkeit der Lumineszenzintensität von Lösungen

Zeigt das verwandte Lösungsmittel im reinen Zustand eine Eigenlumineszenz, so ergibt sich nach Bothe<sup>10</sup> an Stelle der Kallmann-Furst<sup>3, 4</sup>-Gleichung die Funktion

$$J = \frac{P(K+c)}{(Q+c)(R+c)}, \quad (1)$$

in welcher  $K = S \cdot Q$  ist, und der Parameter  $S$  den Anteil der Lösungsmittellumineszenz an der Energie-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Kawski, Instytut Fizyki, Uniwersytet Gdańsk, ul. Wita Stwosza 57, P-80-952 Gdańsk, Polen.



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.

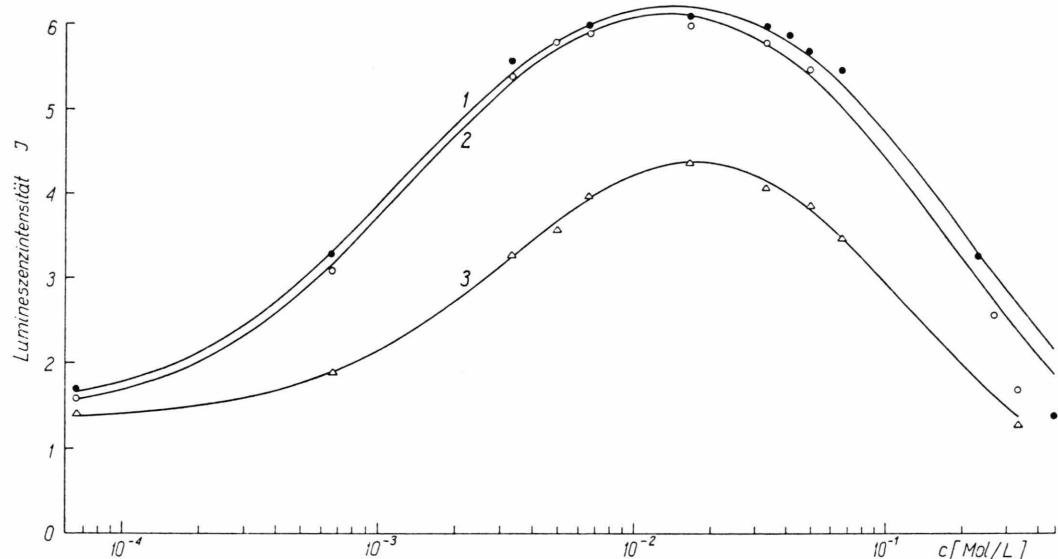


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Lumineszenzintensität von Isoeugenol in 1) Toluol, 2) Xylol and 3) Benzol [die Kurven in Abb. 1–4 wurden nach Formel (1) berechnet].

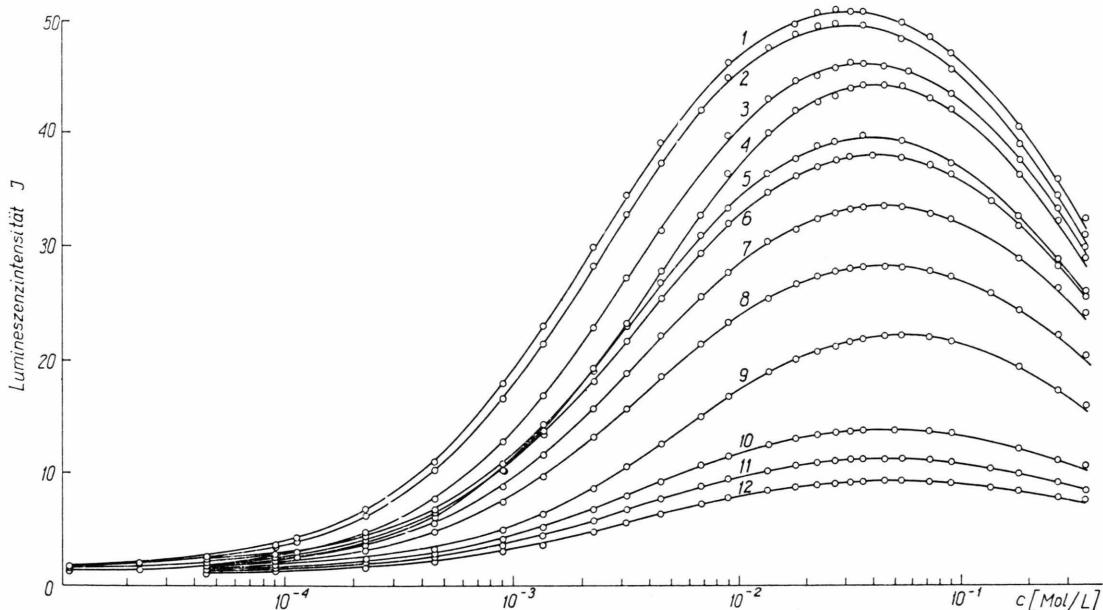


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Lumineszenzintensität von 2,5-Diphenyloxazol in Xylol/n-Butanol-Gemischen. [Die Bezeichnungen nach Tabelle 3. Punkte bedeuten experimentelle Daten; die Kurven wurden nach Formel (1) berechnet.]

übertragung angibt. Die Kallmann-Parameter

$$P = \frac{\delta n_a}{\tau_a \beta}, \quad (2)$$

$$Q = \frac{1}{\tau_q \alpha} \quad (3)$$

$$\text{und} \quad R = \frac{1}{\beta} \left[ \frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_i} \right], \quad (4)$$

behalten ihre frühere Bedeutung. Hierin sind  $1/\tau_q$  und  $1/\tau_i$  die Wahrscheinlichkeiten der inneren Lösung von Lösungsmittel und Szintillator,  $1/\tau_a$  die

Tab. 1. Kallmann-Bothe-Parameter  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  und  $K$  und andere Daten von einigen Szintillatorsubstanzen in Xylool.

| Nr. | Szintillationssubstanz          | $J_{\max}$<br>(exp.) | $P$      | $Q$      | $R$    | $K$      | $\frac{P}{R-K}$ | $J_{\max}$<br>[nach<br>Gl. (5) be-<br>rechnet] | $C_{\text{opt}}$<br>[nach<br>Gl. (6)<br>berech-<br>net] |
|-----|---------------------------------|----------------------|----------|----------|--------|----------|-----------------|--|---|
|     |                                 |                      | in Mol/l |          |        |          |                 |  |   |
| 1   | 2,6-Dimethylnaphthalen          | 0,044                | 0,01073  | 0,001110 | 0,2189 | 0,000200 | 0,04906         | 0,0433   | 0,0139  |
| 2   | Acenaphthen                     | 0,048                | 0,07960  | 0,002300 | 1,5704 | 0,000555 | 0,05071         | 0,0475   | 0,0518  |
| 3   | Isoeugenol                      | 0,060                | 0,01198  | 0,001386 | 0,1667 | 0,000249 | 0,07197         | 0,0610   | 0,0135  |
| 4   | Methylisoeugenol                | 0,069                | 0,03090  | 0,003530 | 0,3736 | 0,000440 | 0,08281         | 0,0696   | 0,0535  |
| 5   | N-Phenyl- $\beta$ -Naphthylamin | 0,097                | 0,01798  | 0,001418 | 0,1570 | 0,000196 | 0,11467         | 0,0968   | 0,0136  |
| 6   | 2-Phenylindol                   | 0,274                | 0,05020  | 0,001520 | 0,1528 | 0,000057 | 0,32866         | 0,2727   | 0,0149  |
| 7   | 2,5-Diphenyloxazol              | 0,508                | 0,25347  | 0,002235 | 0,4370 | 0,000061 | 0,58011         | 0,5062   | 0,0308  |

Tab. 2. Kallmann-Bothe-Parameter  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  und  $K$  und andere Daten von einigen Szintillationssubstanzen in Toluol.

| Nr. | Szintillationssubstanz          | $J_{\max}$<br>(exp.) | $P$      | $Q$      | $R$    | $K$      | $\frac{P}{R-K}$ | $J_{\max}$<br>[nach<br>Gl. (5) be-<br>rechnet] | $C_{\text{opt}}$<br>[nach<br>Gl. (6)<br>berech-<br>net] |
|-----|---------------------------------|----------------------|----------|----------|--------|----------|-----------------|--|---|
|     |                                 |                      | in Mol/l |          |        |          |                 |  |   |
| 2   | Acenaphthen                     | 0,044                | 0,07220  | 0,002168 | 1,5590 | 0,000520 | 0,04633         | 0,0435   | 0,0502  |
| 3   | Isoeugenol                      | 0,061                | 0,01450  | 0,001290 | 0,2026 | 0,000249 | 0,07166         | 0,0620   | 0,0455  |
| 4   | Methylisoeugenol                | 0,075                | 0,03949  | 0,003170 | 0,4500 | 0,000440 | 0,08784         | 0,0756   | 0,0349  |
| 5   | N-Phenyl- $\beta$ -Naphthylamin | 0,093                | 0,01783  | 0,001369 | 0,1629 | 0,000151 | 0,10956         | 0,0928   | 0,01393   |
| 6   | 2-Phenylindol                   | 0,288                | 0,05400  | 0,001447 | 0,1575 | 0,000092 | 0,34306         | 0,2873   | 0,0145  |

Emissionswahrscheinlichkeit des Szintillators,  $\alpha$  und  $\beta$  Konstanten,  $n_a$  die Zahl der je Zeiteinheit angeregten Lösungsmittelmoleküle und  $\delta$  ein Faktor, der die Fluoreszenzquantenausbeute mit der gemessenen Fluoreszenzintensität in Beziehung bringt.

Der Parameter  $Q$  wird vom Verhalten des Lösungsmittels allein bestimmt und ist entscheidend für die Energieübertragung von Lösungsmittelmolekülen zu gelösten Szintillatormolekülen.

Das Emissionsmaximum  $J_{\max}$  und die ihm zugeordnete optimale Konzentration  $c_{\text{opt}}$  sind durch

$$J_{\max} = \frac{P}{R-K} \left[ \frac{1}{\left( \frac{Q-K}{R-K} \right)^{1/2} + 1} \right]^2 \quad (5)$$

und

$$c_{\text{opt}} = [(Q-K)(R-K)]^{1/2} - K \quad (6)$$

gegeben. Da  $(Q-K)/(R-K) \ll 1$  und  $K \ll R$ , gilt annähernd

$$J_{\max} = P/(R-K) \approx P/R. \quad (7)$$

#### 4. Meßergebnisse und Diskussion

In den Diagrammen Abb. 1 und 2 sind die gemessenen Werte der relativen Lumineszenzintensitäten von Isoeugenol, in Benzol, Toluol bzw. Xylool und von 2,5-Diphenyloxazol (PPO) in Xylool/n-Butanolgemischen dargestellt. Entsprechende Kurven gelten für die übrigen Szintillationssubstanzen. Aus der experimentell bestimmten Konzentrationsabhängigkeit der Lumineszenzintensität wurden die Parameter  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  und  $K$  für die untersuchten Szintillationssubstanzen rechnerisch nach (1) bestimmt und in Tab. 1 – 3 zusammengestellt. Die ausgezogenen Kurven auf den Abb. 1 und 2 wurden durch Einsetzen der erhaltenen Parameter in (1) ermittelt. Man sieht, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Lumineszenzintensität im ganzen Konzentrationsbereich sehr gut durch die Gl. (1) wiedergegeben ist. Weiter ist aus der Abb. 3 zu erkennen, daß der lineare Zusammenhang zwischen  $J_{\max}$  und  $P/(R-K)$  [Gl. (7)] für verschiedene Szintillatorsubstanzen in einem und demselben Lösungsmittel gut erfüllt ist, jedoch

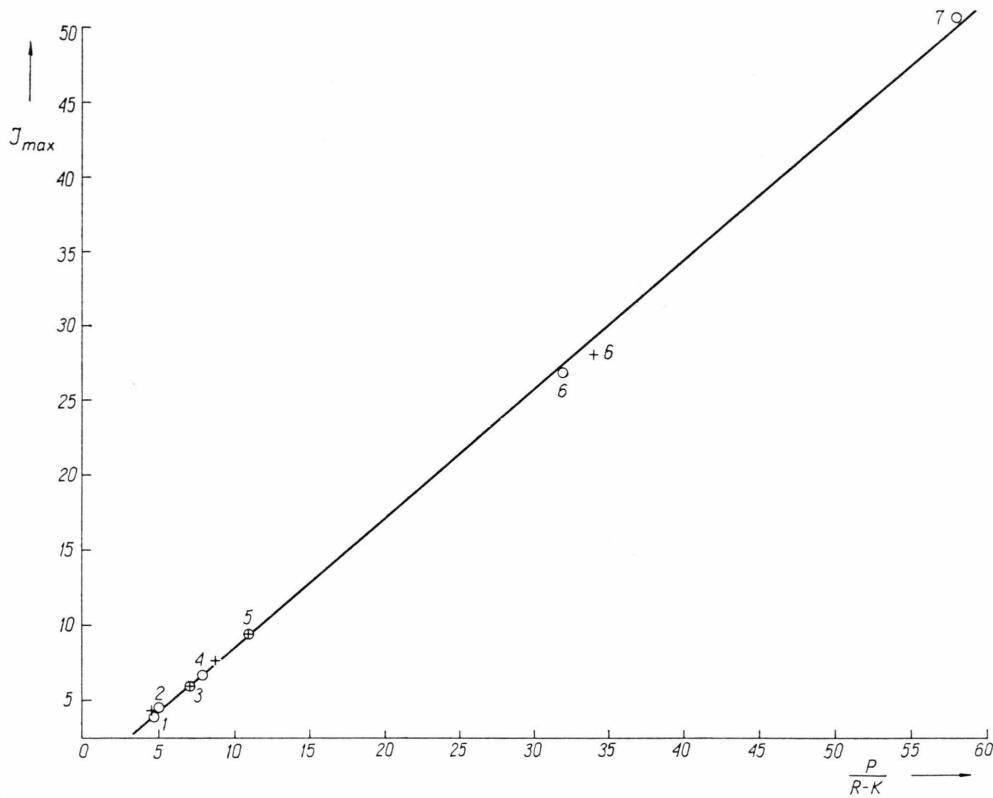


Abb. 3. Beziehung zwischen  $J_{max}$  und  $P/(R-K)$  [Gl. (8)] für verschiedene Lumineszenzsubstanzen in Xylool ( $\circ$  — die Bezeichnungen nach Tab 1) und Toluol (+ — die Bezeichnungen nach Tabelle 2).

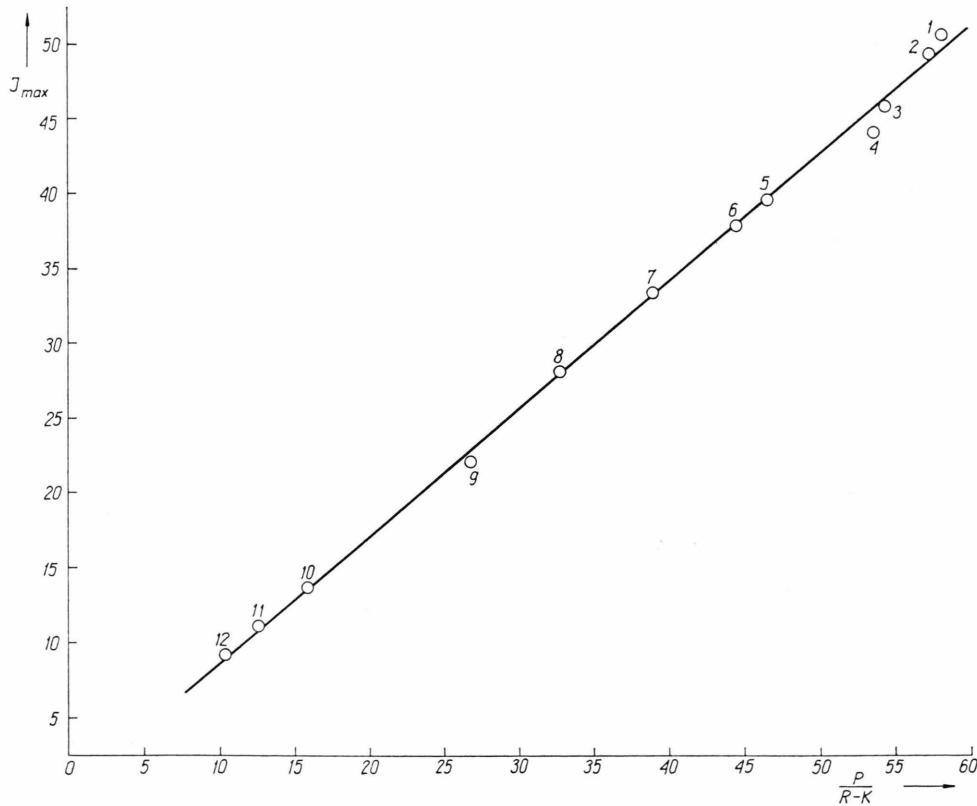


Abb. 4. Beziehung zwischen  $J_{max}$  und  $P/(R-K)$  [Gl. (8)] für 2,5-Diphenyloxazol (PPO) in Lösungsmittelmischungen Xylool/*n*-Butanol (die Bezeichnungen nach Tabelle 3).

Tab. 3. Kallmann-Bothe-Parameter  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  und  $K$  und andere Daten von PPO in Xylol/*n*-Butanol-Gemischen.

| Bezeichnung der Kurven<br>(Abb. 2) | Lösungsmittelmschungen<br>( <i>n</i> -Butanol in Vol.-%) | $J_{\max}$<br>(exp.) | $P$<br>[Mol/l] | $Q$<br>[Mol/l] | $R$<br>[Mol/l] | $K$<br>[Mol/l] | $J_{\max}$<br>[nach<br>Gl. (5)<br>berechnet] | $c_{\text{opt}}$<br>[Mol/l]<br>[nach<br>Gl. (6)<br>berechnet] | $\frac{P}{R-K}$ | $\frac{P}{R}$ |
|------------------------------------|--|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--|---|-----------------|---------------|
| 1                                  | Xylol  | 0,508                | 0,253465       | 0,002233462    | 0,43699        | 0,00006144     | 0,5062                                       | 0,0308  | 0,58011         | 0,58003       |
| 2                                  | Xylol + 1% <i>n</i> -Butanol                             | 0,495                | 0,231697       | 0,00245896     | 0,404415       | 0,000067499    | 0,4941                                       | 0,0310  | 0,57302         | 0,57292       |
| 3                                  | Xylol + 4% <i>n</i> -Butanol                             | 0,461                | 0,235288       | 0,00330148     | 0,433271       | 0,0000860388   | 0,4604                                       | 0,0372  | 0,54316         | 0,54305       |
| 4                                  | Xylol + 7% <i>n</i> -Butanol                             | 0,442                | 0,218780       | 0,00432454     | 0,407956       | 0,0000992467   | 0,4419                                       | 0,0414  | 0,53641         | 0,53628       |
| 5                                  | Xylol + 10% <i>n</i> -Butanol                            | 0,396                | 0,209542       | 0,00350331     | 0,449327       | 0,000129629    | 0,3950                                       | 0,0388  | 0,46648         | 0,46635       |
| 6                                  | Xylol + 15% <i>n</i> -Butanol                            | 0,380                | 0,219061       | 0,00351052     | 0,492374       | 0,000119599    | 0,3794                                       | 0,0484  | 0,44502         | 0,44491       |
| 7                                  | Xylol + 20% <i>n</i> -Butanol                            | 0,334                | 0,218729       | 0,00368796     | 0,561837       | 0,000143603    | 0,3342                                       | 0,0445  | 0,38941         | 0,38931       |
| 8                                  | Xylol + 30% <i>n</i> -Butanol                            | 0,282                | 0,184351       | 0,00377437     | 0,561274       | 0,000166677    | 0,2816                                       | 0,0448  | 0,32855         | 0,32845       |
| 9                                  | Xylol + 40% <i>n</i> -Butanol                            | 0,221                | 0,137181       | 0,00567894     | 0,511006       | 0,000316679    | 0,2210                                       | 0,0520  | 0,26862         | 0,26845       |
| 10                                 | Xylol + 60% <i>n</i> -Butanol                            | 0,138                | 0,103625       | 0,00358454     | 0,656251       | 0,000291389    | 0,1378                                       | 0,0462  | 0,15798         | 0,15791       |
| 11                                 | Xylol + 70% <i>n</i> -Butanol                            | 0,112                | 0,088775       | 0,00332162     | 0,699939       | 0,000312340    | 0,1118                                       | 0,0455  | 0,12689         | 0,12683       |
| 12                                 | Xylol + 76% <i>n</i> -Butanol                            | 0,092                | 0,086830       | 0,00322714     | 0,840612       | 0,000337582    | 0,0920                                       | 0,0489  | 0,10334         | 0,10329       |

ist die Neigung  $m$  etwas von 1 verschieden. Anstatt der Gl. (7) gilt

$$J_{\max} = m \frac{P}{R-K} \approx m \frac{P}{R}, \quad (8)$$

wobei für die untersuchten Szintillatorsubstanzen in Xylol bzw. Toluol  $m = 0,85$  ist.

Aus (2), (3) und (8) folgt

$$J_{\max} = m \delta n_a \cdot \eta, \quad (9)$$

wo  $\eta$  die Quantenausbeute der Szintillatorsubstanz ist. In demselben Lösungsmittel wird gleiche Energie ( $m \delta n_a = \text{const}$ ) zu den verschiedenen Szintillatorsubstanzen (verschiedene  $\eta$ -Werte) übertragen.

Die relativen Lumineszenzintensitäten von PPO in Xylol/*n*-Butanol-Gemischen stimmen bei größeren Volumenprozenten  $\varphi$  des *n*-Butanols im Bereich  $c > c_{\text{opt}}$  nicht mit den berechneten Kallmann-Furst-Kurven [wenn in Gl. (1)  $K = 0$  ist] überein. Dagegen wird eine gute Übereinstimmung mit der Bothe-Gl. (1) beobachtet (Abbildung 2). Aus Tab. 3 folgt, daß der  $Q$ -Wert mit dem *n*-Butanolzusatz wächst, d. h. die Energieübertragung zum PPO schlechter wird. Die optimale Konzentration  $c_{\text{opt}}$  [Gl. (6)], bei welcher die maximale Fluoreszenzintensität in Übereinstimmung mit (5) emittiert wird, ist bei größeren Volumenprozenten  $\varphi$  des *n*-Butanols in Richtung höherer Konzentrationen verschoben. Dabei wird das Intensitätsmaximum aus dem gleichen Grund reduziert. Tabelle 3 enthält die berechneten  $J_{\max}$ - und  $c_{\text{opt}}$ -Werte nach (5) und (6). Auch im Falle von PPO in Xylol/*n*-Butanol-Gemischen ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $J_{\max}$  und dem  $P/(R-K)$ -Wert (Abbildung 4). Nimmt man an, daß die Quantenausbeute  $\eta$  von PPO beim Übergang vom einen zum anderen Lösungsmittel konstant ist, so folgt, daß die effektive Zahl  $n_a$  angeregter Lösungsmittelmoleküle (Xylol) mit wachsendem Butanolzusatz kleiner wird [siehe Tab. 3 und Gleichung (9)]. In Lösungsmittelgemischen aus einer polaren (*n*-Butanol)- und einer unpolaren (Xylol)-Komponente umgibt sich das gelöste PPO-Molekül bevorzugt mit polaren Lösungsmittelmolekülen, und es entstehen Solvathüllen<sup>20</sup>, die die strahlungslose Energieübertragung behindern können. Der Wirkungsquerschnitt für den Stoßprozeß wird somit reduziert.

Für die Hilfe bei der deutschen Textgestaltung möchten wir Herrn Prof. A. Schmillen unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

- <sup>1</sup> J. B. Birks, Scintillation Counting, Pergamon Press, Oxford 1964.
- <sup>2</sup> A. Schmillen u. R. Legler, Landolt-Bornstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe II, Bd. 3, Lumineszenz organischer Substanzen, Springer Verlag, Berlin 1967; hier weitere Literatur.
- <sup>3</sup> H. Kallmann u. M. Furst, Phys. Rev. **79**, 857 [1950].
- <sup>4</sup> M. Furst u. H. Kallmann, Phys. Rev. **85**, 816 [1952]; **94**, 503 [1954].
- <sup>5</sup> R. K. Swank u. W. L. Buck, Phys. Rev. **91**, 927 [1953].
- <sup>6</sup> J. B. Birks, Phys. Rev. **94**, 1567 [1954].
- <sup>7</sup> M. Furst u. H. Kallmann, J. Chem. Phys. **23**, 607 [1955].
- <sup>8</sup> H. Knau, Z. Naturforsch. **12a**, 881 [1957].
- <sup>9</sup> A. Schmillen, Z. Phys. **150**, 123 [1958].
- <sup>10</sup> H. K. Bothe, Ann. Phys. **5**, 339 [1960].
- <sup>11</sup> H. K. Bothe, Ann. Phys. **6**, 156 [1960].
- <sup>12</sup> M. Furst u. H. Kallmann, J. Chem. Phys. **37**, 2159 [1962].
- <sup>13</sup> W. Stoltz, Kernenergie **5**, 668 [1962].
- <sup>14</sup> F. H. Brown, M. Furst u. H. P. Kallmann, Luminescence of Organic and Inorganic Materials, ed. H. P. Kallmann u. G. R. Spruch, New York 1962, S. 100.
- <sup>15</sup> M. Furst, E. Levin u. H. Kallmann, Internationales Lumineszenz-Symposium über die Physik und Chemie der Szintillatoren, ed. N. Riehl, H. Kallmann u. H. Vogel, Verlag K. Thiemig KG, München 1966, S. 24.
- <sup>16</sup> G. Kallmann-Oster u. H. Kallmann, Internationales Lumineszenz-Symposium über die Physik und Chemie der Szintillatoren, ed. N. Riehl, H. Kallmann u. H. Vogel, Verlag K. Thiemig KG, München 1966, S. 31.
- <sup>17</sup> A. Kawski u. T. Waśniewski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astr. Phys. **21**, 189 [1973].
- <sup>18</sup> A. Kawski u. T. Waśniewski, Acta Phys. Chem. Szeged **20**, 315 [1974].
- <sup>19</sup> A. Kawski u. T. Waśniewski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astr. Phys. **23**, 373 [1975]; **25**, (im Druck).
- <sup>20</sup> A. Kawski, Chimia **28**, 715 [1974].