

Prom. Nr. 3709

**Aufbau einer Blitzlichtapparatur
mit Zündfunkenstrecke und ihre Anwendung
zum Studium der Triplett-Triplett Annihilation
von Anthracen in Glycerin**

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

URS PAUL ROLF WILD

dipl. Ing.-Chem. ETH

M. S. University of Kansas, U. S. A.

von Gossau (Kt. Zürich) und Winterthur (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. Hs. H. Günthard
Korreferent: Herr Prof. H. Primas

Juris-Verlag Zürich
1965

Leer - Vide - Empty

**Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit**

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

VORWORT	7
1. Uebersicht und Aufgabestellung	9
11. Einleitung	9
12. Zielsetzung	10
2. Aufbau der Blitzlicht-Apparatur	11
21. Photoblitz	11
211. Uebersicht	11
212. Zündfunkenstrecke	13
2121. Konstruktion und Arbeitsbereich	13
2122. Zündelektronik	15
213. Blitzlampe	16
2131. Allgemeines	16
2132. Lichtausbeute	16
2133. Pulsdauer	18
2134. Pulsdauerberechnungen	20
214. Reflektor	23
22. Spektroblitz	24
221. Uebersicht	24
222. Zündfunkenstrecke	25
223. Blitzlampe	28
2231. Emissionsspektrum	28
2232. Pulsdauer	29
23. Blitzlicht-Spektroskopie	29
231. Anordnung	29
232. Schaltung	30
24. Kinetische Spektrophotometrie	31
241. Anordnung	31
2411. Monochromatische Lichtabsorption	32
2412. Monochromatische Lichtemission	32
3. Triplet-Triplett Annihilation von Anthracen	35
31. Einleitung	35
32. Kinetisches Schema	36
33. Auswertmethoden	39

331.	Allgemeines	39
332.	Triplet-Triplet Absorption	40
333.	Verzögerte Fluoreszenz	42
334.	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	45
34.	Experimenteller Teil	45
341.	Material und Entgasen der Lösungen	45
342.	Apparatur	46
35.	Resultate	46
351.	Triplet-Triplet Absorptionsspektrum	46
352.	Verzögertes Fluoreszenzspektrum	49
353.	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	50
36.	Diskussion	55
4.	Zusammenfassung	58
	Anhang	59
	Literaturverzeichnis	62

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Assistentenzeit am Institut für Physikalische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Hs. H. Günthard. Für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit möchte ich ihm an dieser Stelle herzlich danken.

An der Konzipierung der Blitzlichtapparatur war Herr Dr. H. W. Lehmann mitbeteiligt. Seine wertvollen Ratschläge trugen viel zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Der Bau der Apparatur erfolgte in unserer Werkstatt durch die Herren Brüngger und Dörig. Ich danke ihnen bestens für die sorgfältige Ausführung der Pläne und für die Mithilfe bei der Abklärung von Konstruktionseinzelheiten.

Die Rechenprogramme zur Auswertung der kinetischen Daten entstanden in Zusammenarbeit mit Herrn J. Keller. Auch ihm möchte ich hier herzlich danken.

Leer - Vide - Empty

1. UEBERSICHT UND AUFGABESTELLUNG

11. Einleitung

Die Methoden der Blitzlicht-Spektroskopie und der kinetischen Spektrophotometrie eignen sich, schnell verlaufende photochemische Reaktionen zu studieren. Ein kurzer intensiver Elektronenblitz, der Photoblitz, erzeugt relativ hohe Konzentrationen von Photolyseprodukten. Absorptionsspektroskopie im ultravioletten, sichtbaren und im infraroten Spektralgebiet ermöglicht es, weitere Reaktionen der primären Photolyseprodukte zu beobachten. Diese photochemischen Untersuchungsmethoden wurden von Norrish und Porter [1] im Jahre 1949 erstmals beschrieben und haben seither in einem weiten Anwendungsgebiet stets wachsende Bedeutung erlangt.

Ueber die gesamte Literatur bis zum Jahre 1962 informiert Porter [2] in den "Technique of Organic Chemistry". In einer sehr eingehenden Diskussion werden auch experimentelle Probleme und der Bau einer Standardapparatur behandelt.

In den meisten beschriebenen Versuchsanordnungen wird der intensive Lichtblitz durch Entladen eines Kondensators durch ein Gas unter vermindertem Druck erzeugt. Die Lichtpulslänge hängt stark von der elektrischen Entladungsenergie ab. Nanosekundenblitze [3] lassen sich bis 10^{-4} Joule, Mikrosekundenblitze [4] bis 100 Joule und Millisekundenblitze [5] bis 30'000 Joule elektrischer Energie erzeugen. Die "spark gap"-Methode [6] und die "exploding wire"-Technik weisen gegenüber den üblichen Gasentladungen keine wesentliche Vorteile auf. Ungeeignet sind gewöhnliche Laserblitze, da sie aus einer Folge von unregelmässigen Lichtpulsen bestehen. Der "giant pulse laser" dürfte jedoch in der Zukunft als gepulste monochromatische Lichtquelle auch in der Photochemie Bedeutung erlangen [7].

Bei normalen photochemischen Reaktionen, welche durch ultraviolettes Licht (Sonne, Hochdruckxenonlampe) induziert werden, hängt der Reaktionsablauf nicht wesentlich von der Intensität der Lichtquelle ab. In der Blitzlicht-Photolyse werden im photochemisch aktiven Spektralgebiet von 2000 - 5000 Å Lichtintensitäten bis 10^{24} Quanten/sec·cm² erhalten. Diese Spitzenintensitäten können 10'000 Mal grösser sein als bei normaler kontinuierlicher Bestrahlung und erlauben oft eine quantitative Erzeugung von angeregten Zuständen. Es dürfen also bei der Blitzlicht-Photolyse Reaktionen zwischen angeregten Zuständen nicht vernachlässigt werden. Diese Reaktionen können zu neuen Produkten führen.

12. Zielsetzung

Eine erste Blitzlichtapparatur wurde in unseren Laboratorien von H. W. Lehmann [8] gebaut. Die im Folgenden beschriebene Weiterentwicklung soll in den nachstehenden Eigenschaften verbesserte Betriebscharakteristiken aufweisen:

- a) kurze Pulsdauer
- b) Reproduzierbarkeit der Lichtausbeute
- c) Triggereigenschaften
- d) grosser Arbeitsbereich
- e) optisches Abbildungssystem

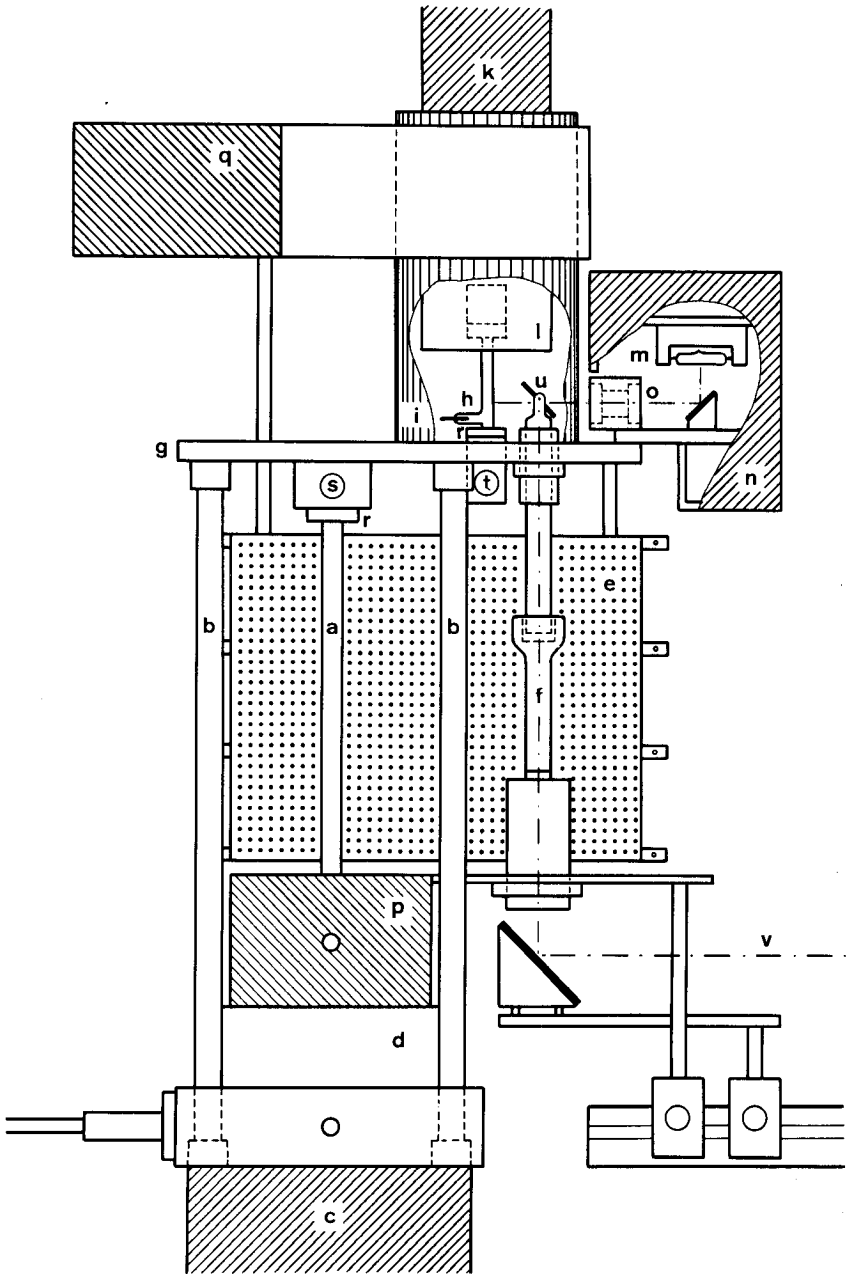
Mit dieser Apparatur soll die Kinetik der Photolyseprodukte eines geeigneten Systems näher untersucht werden.

2. AUFBAU DER BLITZLICHT-APPARATUR

21. Photoblitz

211. Uebersicht

Die Blitzlampe (1a) aus Quarz ist mit einem Edelgas unter vermindertem Druck gefüllt. Elektrische Energie wird in dem Stosskondensator ($2 \mu\text{F}$, 50 kV) (1c) gespeichert. Der Blitz wird mit Hilfe einer Zündelektrode durch Kurzschliessen der Funkenstrecke (1d) gezündet. Dieser Zündvorgang kann über die Triggerschaltung (1p) in einem ganz bestimmten Zeitpunkt durch einen elektrischen Puls ausgelöst werden.

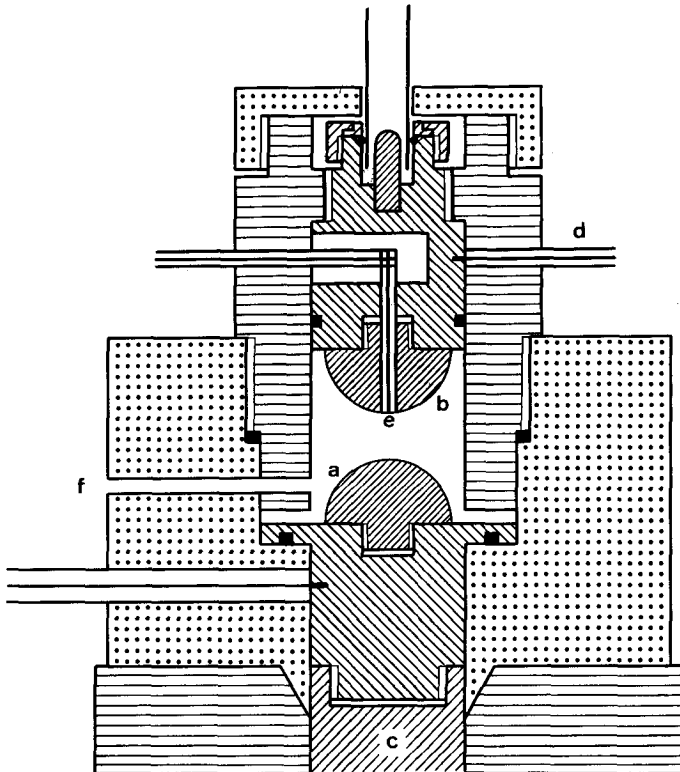


Figur 1 Photoblitz und Spektroblitz. Uebersicht.

212. Zündfunkenstrecke

2121. Konstruktion und Arbeitsbereich

Zwei Wolframhalbkugeln (2a, 2b) stehen sich im Abstand von 17,1 mm gegenüber. Die untere Halbkugel (2a) ist auf dem Hochspannungsanschluss des Kondensators (2c) aufgeschraubt, die obere Halbkugel wird im nichtleitenden Zustand der Funkenstrecke mit einem 100 k Ω Wasserwiderstand (2d) auf Erdpotential gehalten. Ein isolierter Zündstift (2e) wird in axialer Richtung durch die obere Halbkugel (2b) geführt. An dieses Isoliermaterial werden äusserst hohe Anforderungen gestellt. Neben leichter Bearbeitbarkeit werden gute Temperaturfestigkeit und hohe mechanische Festigkeit gegenüber Schockbeanspruchung verlangt. Keines der getesteten Materialien (Quarz, Glas, Porzellan, PVC, Teflon, Araldit, Araldit mit Talk) mag diesen Ansprüchen restlos zu genügen. Am besten hat sich Teflon bewährt. Allerdings ist das Isoliermaterial nach ungefähr 1000 Blitzen zu ersetzen.



Figur 2 Photoblitz. Zündfunkenstrecke.

Ein Zündfunken zwischen dem Zündstift und der durchbohrten Halbkugel erzeugt in der Nähe der oberen Halbkugel eine Anzahl Ionen und freier Elektronen. Besonders die leicht beweglichen Elektronen werden im starken elektrostatischen Feld zwischen den beiden Halbkugeln stark beschleunigt und erzeugen durch Stossionisation ein leitendes Plasma. Unter günstigen Arbeitsbedingungen wird die Zündfunkenstrecke in weniger als 100 nsec nach dem Zündimpuls leitend [9].

Die statische Durchbruchspannung U_{\max} der Zündfunkenstrecke ist in erster Linie von der Distanz der beiden Halbkugeln und dem Druck des Gases zwischen den Elektroden abhängig. In dieser Funkenstrecke kann der Gasdruck zwischen 0 und 2 atü variiert werden und so der Arbeitspunkt den gewünschten Bedingungen angepasst werden. Da bei den hohen Stromstärken in der Funkenstrecke feiner Metallstaub von den Elektroden losgeschlagen wird, hat sich eine schwache Spülung des Gasraumes als vorteilhaft erwiesen.

Die Zündung der Funkenstrecke durch einen Zündfunken erfolgt mit umso kleinerem jitter, je mehr sich die Zündspannung U der statischen Durchbruchspannung U_{\max} nähert. Repräsentative Messergebnisse sind in Tab. I dargestellt. Sie wurden mit einem Hewlett Packard Counter Typ 524-C gemessen. Der gate A output eines Tektronix 545-A Kathodenstrahl Oszilloskopes löste sowohl die Blitztriggerschaltung, wie auch den Zähler aus. Ein Signal aus dem Photomultiplier wurde dem stop-input des counters zugeführt. Die wahre Anspruchszeit der Zündfunkenstrecke ist um die konstante Verzögerungszeit der Elektronik kleiner als die angegebenen Messwerte.

Tabelle I Photoblitz

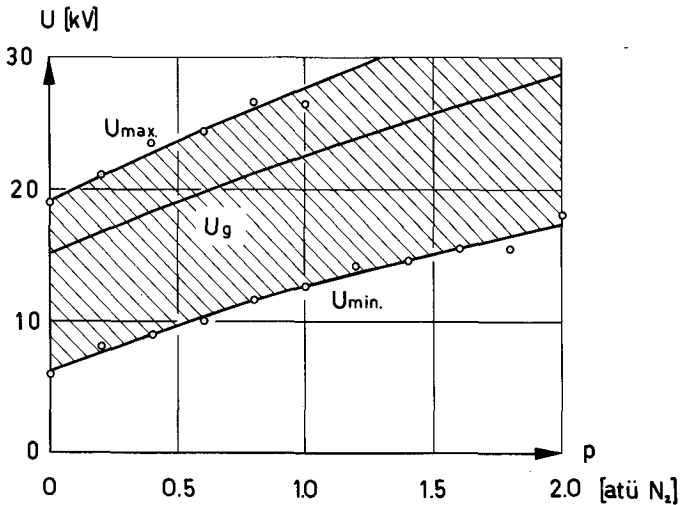
Verzögerungszeit zwischen Triggerimpuls und emittiertem Lichtpuls als Funktion der Zündspannung U .

Mittelwerte aus 5 Messungen.

Zündspannung U	7.5 kV	10.0 kV	12.5 kV	15 kV	17.5 kV
	μsec	μsec	μsec	μsec	μsec
Mittelwert	829.5	1235.3	48.8	3.3	3.1
Streuung	162.2	132.1	20.6	0.1	0.1

statische Durchbruchspannung U_{\max}	20 kV
Druck in der Zündfunkenstrecke	0.2 atü Stickstoff
Druck in der Blitzröhre	10 Torr Argon (durch ein Radiumpräparat (ca. 10^4 Zerfälle pro sec) vorionisiert.)

Die beschriebene Zündfunkenstrecke lässt sich bis auf ungefähr 40 % der statischen Durchbruchspannung U_{\max} triggern. Die mittlere statische Durchbruchspannung und die mittlere untere Auslösegrenze U_{\min} wurden als Funktion des Gasdruckes in der Zündfunkenstrecke gemessen (Fig. 3). Der günstigste Arbeitspunkt U_g liegt bei ungefähr 80 % der mittleren statischen Durchbruchspannung. In diesem Punkt ist einerseits die Wahrscheinlichkeit einer verfrühten Selbstzündung klein, andererseits auch die Verzögerungszeit zwischen Triggerimpuls und Zündung noch sehr kurz.

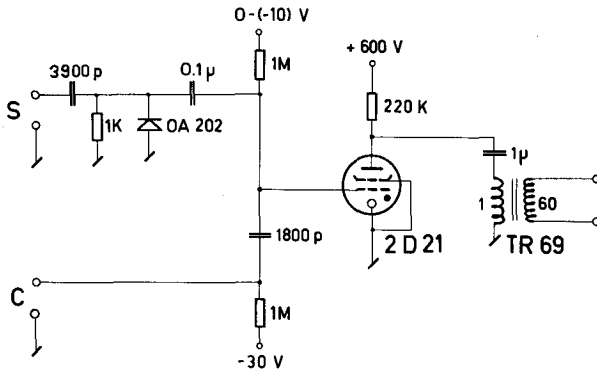


Figur 3 Photoblitz

Durchbruchspannung als Funktion des Stickstoffdruckes in der Zündfunkenstrecke.

2122. Zündelektronik

Die bewährte Thyratronschaltung [8, 9] wurde mit einem eigenen Spannungsversorgungsteil in einer leicht auswechselbaren Einheit zusammengebaut. Der Zündfunken kann entweder durch einen positiven Puls (minimal 5 V) über Input S oder durch Schliessen der Kontakte C (z. B. durch Blitzlichtsynchronisationskontakte in einer Photokamera) ausgelöst werden.



Figur 4 Zündelektronik

213. Blitzlampe

2131. Allgemeines

Eine 330 mm lange Quarzröhre mit einem Durchmesser von 16 mm dient als Blitzröhre. Druck und Art der Gasfüllung können in einer mit der Blitzröhre verbundenen Vakuumanlage bestimmt werden. Ein radioaktives Präparat (Radium oder Tritium) erzeugt in der Röhre dauernd eine schwache Ionisation und verbessert dadurch die Zündcharakteristik der Blitzlampe wesentlich. Die relativ billige und gut austauschbare Quarzröhre erlaubt eine Ausnützung bis zur Bruchgrenze, welche bei einer Entladungsenergie von ungefähr 2000 Joule liegt. Mit den physikalischen und technischen Parametern der Blitzröhre hat sich besonders Marshak [10] befasst.

2132. Lichtausbeute

Die Lichtausbeute wurde als Funktion mehrerer Parameter mit einem 0,006-molaren Kalium-Eisen (III)-Oxalat Aktinometer nach der Methode von Hatchard und Parker [11] gemessen. Es wurden die Anzahl Quanten bestimmt, welche im photochemisch aktiven Spektralgebiet von 200 - 400 m μ auf eine Standardzelle (Höhe 10 cm, Durchmesser 2 cm) im zweiten Brennpunkt des elliptischen Zylinders fallen. Als mittlere Quantenausbeute des Aktinometers wurde der Wert 1,20 angenommen.

Tabelle II Photoblitz

Lichtausbeute als Funktion der Entladungsspannung U

U (kV)	absorbierte Quanten
15	$3,17 \cdot 10^{18}$
20	$7,4 \cdot 10^{18}$
25	$13,6 \cdot 10^{18}$

Druck in der Blitzröhre 10 Torr Argon
Quarzzelle $l = 10$ cm $d = 2$ cm

Tabelle III Photoblitz

Lichtausbeute als Funktion des Füllgases

Gassorte	absorbierte Quanten
Argon	$6,75 \cdot 10^{18}$
Xenon	$8,1 \cdot 10^{18}$
Wasserstoff	$3,7 \cdot 10^{18}$
Sauerstoff	$5,0 \cdot 10^{18}$
Stickstoff	$4,7 \cdot 10^{18}$

Druck in der Blitzröhre 10 Torr
Entladungsspannung U 20 kV

Die in Tabelle II und III angegebenen Messwerte stellen ein Mittel aus 3 Messungen dar. Die einzelnen Messungen weisen eine Streuung von ± 5 % auf. In Pyrexzellen (undurchlässig unter 300 m μ) ist die Anzahl der durch die Aktinometerlösung absorbierten Quanten um 30 % kleiner als in Quarzzellen der gleichen Dimensionen.

2133. Pulsdauer

Die Lichtpulsdauer des Photoblitzes wurde als Funktion des Gasdruckes in der Blitzröhre und als Funktion der Kondensatorspannung mit Argon, Xenon, Wasserstoff, Sauerstoff, Sauerstoff und Stickstoff als Füllgas gemessen.

Tabelle IV Photoblitz
Lichtpulsdauer bei 400 mp

Gas	Entladespannung kV	Gasdruck in der Blitzröhre		
		5 Torr	10 Torr	20 Torr
		µsec	µsec	µsec
Argon	15	4.7	6.5	7.2
Argon	20	4.7	4.7	6.5
Argon	25	7.5	6.8	7.5
Xenon	15	4.0	4.5	4.8
Xenon	20	4.8	5.7	6.0
Xenon	25	6.8	6.8	6.4
Wasserstoff	15	10.0	12.2	11.4
Wasserstoff	20	10.0	11.0	12.8
Wasserstoff	25	11.4	12.2	12.8
Sauerstoff	15	3.5	4.5	5.7
Sauerstoff	20	7.5	6.8	7.8
Sauerstoff	25	8.2	8.2	9.0
Stickstoff	15	5.2	5.7	5.2
Stickstoff	20	5.7	16.0	17.0
Stickstoff	25	8.2	8.6	9.0

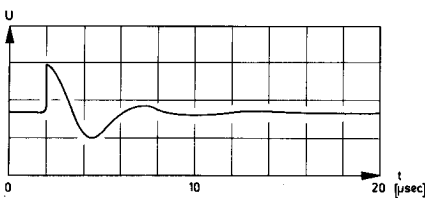
Als Pulsdauer wurde die Zeit zwischen 1/3 des Maximalwertes auf der aufsteigenden Flanke und 1/3 des Maximalwertes auf der absteigenden Flanke definiert.

Die Blitzdauer hängt mit Ausnahme von Wasserstoff nicht wesentlich von der Art des Füllgases und dessen Druck ab. Wie zu erwarten war, werden die Lichtpulse mit steigender Entladungsspannung deutlich länger. Eine wesentliche Abhängigkeit von der Beobachtungswellenlänge wurde ebenfalls festgestellt, wie es die folgenden Messungen zeigen:

Tabelle V Photoblitz

Wellenlänge	Pulsdauer
m μ	μ sec
200	4.5
300	3.9
400	6.2
500	6.5
600	8.6

Interessant ist der Vergleich zwischen elektrischer Spannung über der Blitzröhre (Fig. 5), welche mit einer Tektronix Hochspannungssprobe Typ P-6015 mit einem Untersetzungsverhältnis 1:1000 gemessen wurde, und dem entsprechenden Lichtpuls (Fig. 6).

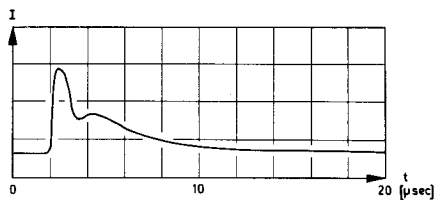


Figur 5 elektrischer Spannungspuls

Oszillogramm

Rohrfüllung 10 Torr Argon

Entladespannung 20 kV



Figur 6 Lichtpuls

Oszillogramm

Rohrfüllung 10 Torr Argon

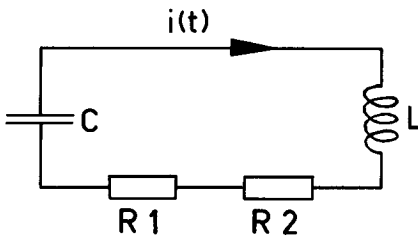
Entladespannung 20 kV

Die emittierte Lichtleistung ist ungefähr proportional zum Quadrat der Spannung über der Blitzröhre. Eine zusätzliche Verbreiterung des Lichtpulses findet durch Rekombinationsvorgänge im Plasma statt. Die Rekombinationsvorgänge können durch geeignete Wahl des Gases oder durch Vergrößerung der Oberfläche im Gasraum (Quarzsplitter im Entladungsrohr) beschleunigt werden.

Wir haben versucht, die elektrische Pulsdauer durch Einschalten eines temperaturabhängigen Widerstandes weiter zu verkleinern. Ein anfänglich unterkritisch gedämpfter Schwingkreis wird durch Erhöhung des Dämpfungswiderstandes überkritisch gedämpft (Temperaturerhöhung infolge Erwärmung durch Joule'sche Wärme erwirkt Widerstandserhöhung). Als günstigstes Material für diesen Widerstand hat sich Wolfram erwiesen; es weist im heissen Zustand einen 10 Mal grösseren Widerstand auf als bei Normalbedingungen. Die Wirksamkeit dieser Methode wurde bereits von L. Fisher [12] experimentell demonstriert. Es seien darum im nächsten Abschnitt jediglich die berechneten Daten erwähnt, welche eine optimale Dimensionierung eines solchen temperaturabhängigen Widerstandes erlauben.

2134. Pulsdauerberechnung

Der Entladungsvorgang lässt sich annäherungsweise durch den in Fig. 7 dargestellten gedämpften Schwingkreis beschreiben:



V_0	Anfangsspannung
C	Kapazität
L	Selbstinduktivität
R_1	Ohm'scher Widerstand
$R_2(T)$	Widerstand des Wolframdrahtes
$i(t)$	Stromstärke

Figur 7 elektrischer Schwingkreis

Der Plasmawiderstand wird während der ganzen Entladung als konstant angenommen = R_1 . Der zylinderförmige, temperaturabhängige Widerstand $R_2(T)$ wird durch seine Länge l , seinen Durchmesser d , die spezifische Leitfähigkeit R_2S und die spezifische Wärme CPS von Wolfram beschrieben. Die Grössen R_2S und CPS sind selbst Temperaturfunktionen und wurden in Potenzreihen der absoluten Temperatur T vom zweiten, beziehungsweise ersten Grad dargestellt. Die entsprechenden Temperaturkoeffizienten wurden in einer Ausgleichsrechnung aus den Daten im Handbook of Chemistry and Physics separat ermittelt.

$$R_2S = R_{2SO} (1 + \alpha T + \beta T^2) \quad R_2 = R_2S \cdot \frac{4 \cdot l}{\pi \cdot d^2}$$

$$CPS = CPSO (1 + \gamma T) \quad CP = CPS \cdot k \cdot \varphi \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot l$$

k Umrechnungsfaktor Kalorien-Joule

φ Dichte von Wolfram

Aus Fig. 7 folgt sofort die Differentialgleichung (a), aus der Wärmebilanz im Widerstand R_2 die Differentialgleichung (b):

$$(a) \quad V_o = \frac{1}{C} \int_0^t i(t) dt + i(t) \cdot [R_1 + R_2(T(t))] + L \frac{di}{dt}$$

$$(b) \quad \frac{dT(t)}{dt} = \frac{R_2(T(t))}{CP(T(t))} \cdot i^2(t)$$

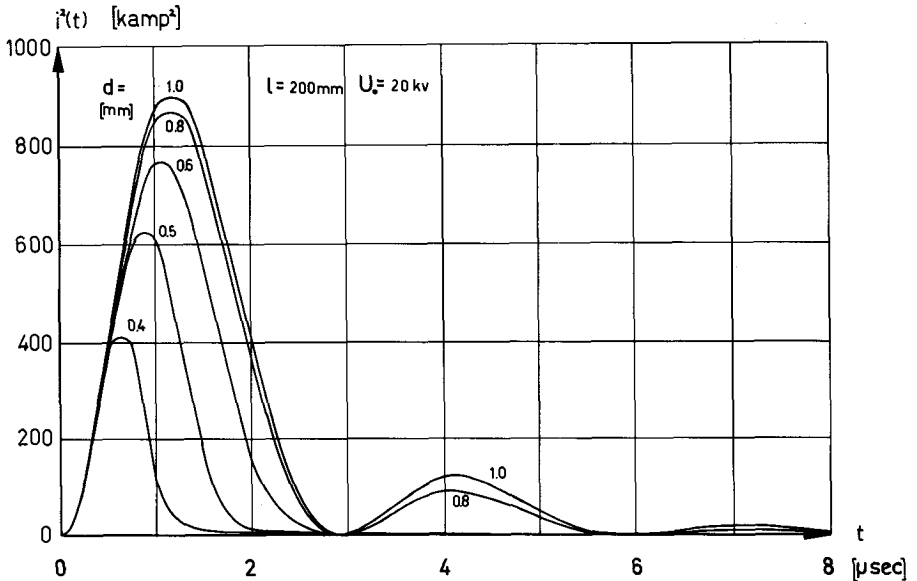
$$\text{Anfangsbedingungen : } i(0) = 0 \quad T(0) = T_0$$

Dieses gekoppelte System von Differentialgleichungen wurde auf der Rechenmaschine ERMETH für folgende Zahlenwerte numerisch gelöst:

C	$= 2.0 \cdot 10^{-6}$ Farad	T_0	$= 300$ °K
L	$= 0.4 \cdot 10^{-6}$ Henry	φ	$= 19.3 \cdot 10^3$ kg/m ³
R_1	$= 0.25$ Ohm	K	$= 4.19$ Joule/cal
$CPSO$	$= 28.88$ cal/kg	R_{2SO}	$= -2.39 \cdot 10^{-8}$ Ohm · m
γ	$= 2.34 \cdot 10^{-4}$ cal/kg · °K	α	$= -1.07 \cdot 10^{-2}$ Ohm · m/°K
		β	$= -8.29 \cdot 10^{-6}$ Ohm · m/(°K) ²

- $V_0 = 10, 20, 30, 40, 50 \text{ kV}$
- $l = 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 1.00 \text{ m}$
- $d = 0.0002, 0.0004, 0.0005, 0.0006, 0.0008, 0.0010 \text{ m}$

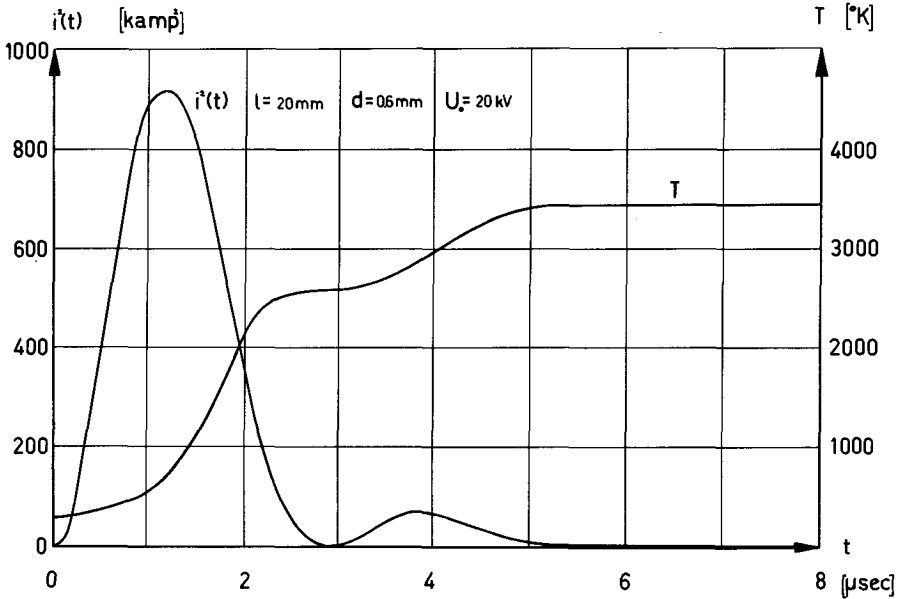
Das Maschinenprogramm wurde von Herrn Gantenbein am Institut für angewandte Mathematik, Eidgenössische Technische Hochschule, geschrieben. An dieser Stelle sei ihm und Herrn Prof. Dr. Rutishauser für ihre Arbeit bestens gedankt.



Figur 8 Quadrat der Stromstärke als Funktion der Zeit

Das Quadrat der Stromstärke als Funktion der Zeit ist in Fig. 8 in Abhängigkeit mehrerer Parameter graphisch dargestellt. Es ist gut ersichtlich, wie der zweite Peak bei geeigneter Dimensionierung des Drahtes zum Verschwinden gebracht werden kann, ohne dass der erste Peak eine wesentliche Intensitätseinbusse erleidet.

Fig. 9 zeigt, wie sich während des Schwingungsvorganges die Temperatur T des Drahtes erhöht:



Figur 9 Temperatur des Wolframdrahtes als Funktion der Zeit

214. Reflektor

Ein elliptischer, zylinderförmiger Reflektor bildet die stabförmige Lichtquelle auf die Messzelle ab. Bei einem Brennpunktabstand von 160 mm weist seine grosse Achse eine Länge von 320 mm auf. Vier genau elliptisch gefräste Aluminiumspannten, welche längs der grossen Achse aufgeschnitten sind, wurden mit einem 1 mm dicken hochglanzeloxierten Aluminiumblech ausgekleidet.

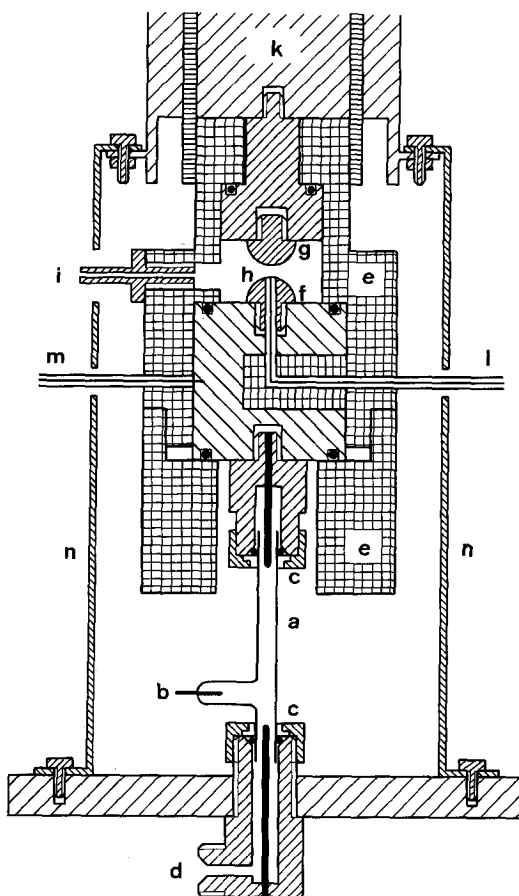
Schuldt und Aagard [13] haben die Wirksamkeit elliptischer Reflektoren theoretisch untersucht. Aktinometrische Messungen zeigten, dass mit dem Reflektor die Lichtintensität in der zweiten Brennpunktlinie 12.5 Mal grösser ist als ohne Reflektor.

22. Spektroblitz

221. Uebersicht

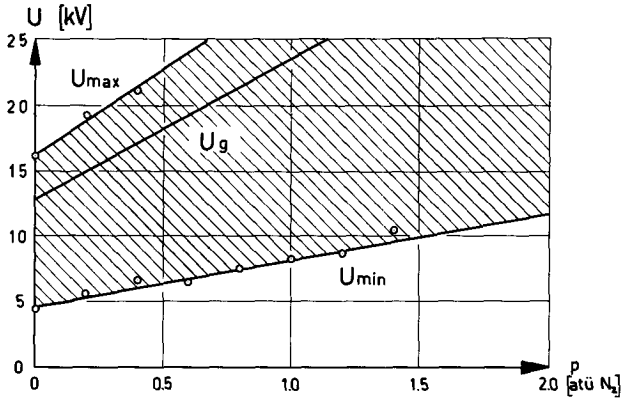
Der Spektroblitz wurde möglichst gleich konstruiert wie der Photoblitz (Fig. 1). Die veränderten Betriebscharakteristiken (0.5 μ F, 25 kV) hatten jedoch Aenderungen in den geometrischen Ausmassen zur Folge. Die Auslösung des Zündvorganges erfolgt auch hier mit der unter Abschnitt 2122. beschriebenen Zündelektronik.

222. Zündfunkenstrecke



Figur 10 Spektroblitz. Zündfunkenstrecke.

Die Eigenschaften der Spektroblitzzündfunkenstrecke sind in den folgenden Tabellen und Figuren zusammengestellt:



Figur 11 Spektroblitz

Durchbruchspannung als Funktion des Stickstoffdruckes in der Zündfunkenstrecke

Eine sichere und reproduzierbare Zündung des Spektroblitzes ist, wie Tabelle VI klar zeigt, nur möglich, wenn das Gas im Blitzrohr künstlich ionisiert wird. Die kleinste Streuung wurde mit Anordnung 4 erzielt. Im Folgenden wurde deshalb ausschliesslich mit dieser Methode gearbeitet.

Tabelle VI Spektroblitz

Verzögerungszeit zwischen Triggerpuls und emittiertem Lichtpuls als Funktion der Zündspannung U.

Mittelwerte aus 10 Messungen.

Anordnung 1 : Ohne spezielle Ionisationsvorrichtung

Anordnung 2 : Mit schwachem Ra-Präparat in der Blitzröhre
(Zifferblattfarbe)

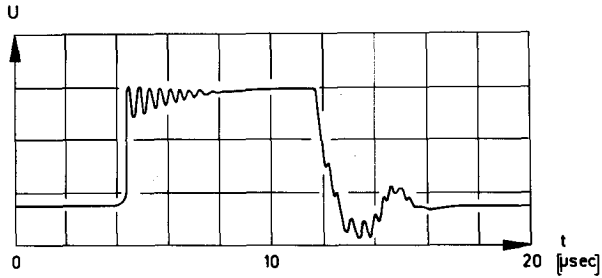
Anordnung 3 : Ionisation durch Teslatransformer

Anordnung 4 : Geissler-Entladung

		Zündspannung (kV)				
		7.5	10.0	12.5	15.0	17.5
		µsec	µsec	µsec	µsec	µsec
1	Mittelwert	5230	11850	5030	4250	3870
	Streuung	5250	15800	5020	3890	2970
2	Mittelwert	315	522	205	246	146
	Streuung	317	720	242	315	212
3	Mittelwert	18.1	58.5	8.7	7.0	8.4
	Streuung	2.0	16.2	5.4	0.0	5.5
4	Mittelwert	17.4	8.24	7.39	7.43	7.25
	Streuung	1.1	0.34	0.22	0.27	0.10

statische Durchbruchspannung U_{\max} 20 kV
 Druck in der Zündfunkenstrecke 0.2 atü Stickstoff
 Druck in der Blitzröhre 10 Torr Argon

Aus Fig. 12 ist zu entnehmen, dass zwar auch ohne spezielle Ionisation in der Blitzröhre die Zündfunkenstrecke einwandfrei schaltet. Obgleich das Potential der mittleren Elektrode im gezündeten Zustand weit über der statischen Durchschlagspannung der Blitzröhre liegt, erfolgt die Zündung erst nach einer gewissen Verzögerung.



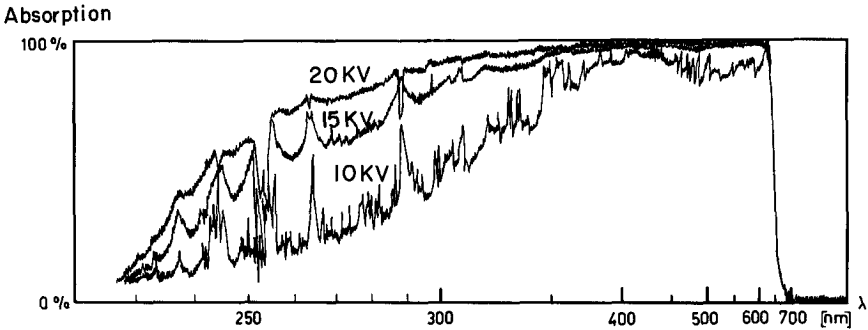
Figur 12 Spektroblitz

Potential der mittleren Elektrode. Anordnung 1.

223. Blitzlampe

2231. Emissionsspektrum

Das Emissionsspektrum des Spektroblitzes wurde mit dem Hilger Medium Quarz Spektrographen (Spaltöffnung 100 μ) auf Ilford HP-3 Platten aufgenommen und mit einem Kipp und Zonen Recording Photometer Typ C ausgewertet. Die Schwärzungskurven sind in Fig. 13 als Funktion der Spektroblitzspannung dargestellt.



Figur 13 Emissionsspektren Spektroblitz

Druck in der Blitzröhre 10 Torr Argon

2232. Pulsdauer

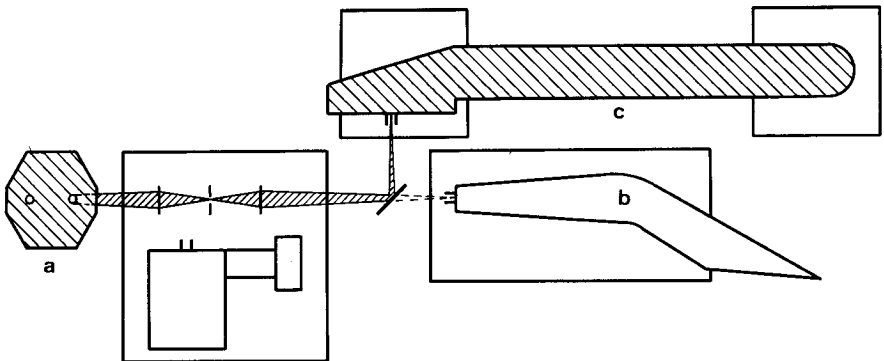
Die Länge des Lichtpulses wurde als Funktion von Druck und Gassorte bestimmt.

Tabelle VII Spektroblitz. Lichtpulsdauer bei 425 μm .

Gas	Entladespannung	Gasdruck in der Blitzröhre		
		5 Torr	10 Torr	20 Torr
		μsec	μsec	μsec
Argon	15 kV	3.1	3.3	3.1
Xenon	15 kV	3.5	3.8	3.3
Wasserstoff	15 kV	3.6	3.9	4.0
Sauerstoff	15 kV	2.5	2.7	2.1
Stickstoff	15 kV	2.7	2.4	2.6

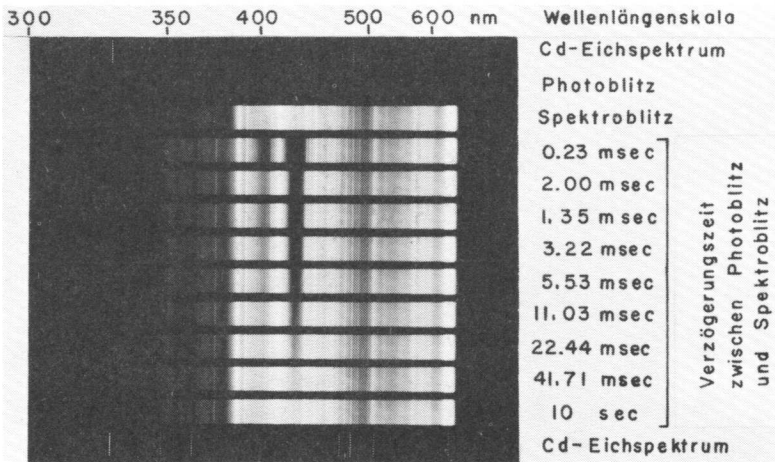
23. Blitzlicht-Spektroskopie

231. Anordnung



Figur 14 Blitzlicht-Spektroskopie

Die vom Photoblitz (14 a) erzeugten Photolyseprodukte werden mit dem Spektroblitz analysiert. Die Spektroblitzröhre wird mit Ultrasil-Linsen auf den Eintrittsspalt eines Hilger Medium Quarz (14 b), oder, falls eine bessere Wellenlängeauflösung des Spektrums erwünscht ist, auf den Eintrittsspalt des Hilger Automatic Littrow Quarz Spektrographen (14 c) abgebildet. Aus Aufnahmeserien (Fig. 15) mit verschiedenen Verzögerungszeiten des Spektroblitzes lassen sich die Spektren und die ungefähre Kinetik der Photolyseprodukte bestimmen.



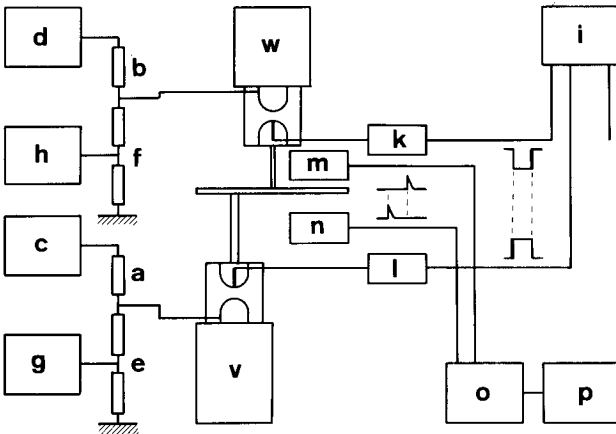
Figur 15 Aufnahmeserie Triplet-Triplett Absorptionsspektrum von Anthracen in Plexiglas, 20° C, 25 kV.

232. Schaltung

Mit Sörensen Hochspannungs Netzgeräten (Typ 1061, 60 kV dc, 10 mA; Typ 230, 30 kV dc, 6 mA) (16 c, 16 d) werden die Photoblitz- und Spektroblitzkondensatoren (Haefely Basel 2 μ F, 50 kV, 40 nHy; Bosch 0.5 μ F, 25 kV, 25 nHy) (16 v, 16 w) über ölisolierte Seriewiderstände (16 a, 16 b) aufgeladen. Bruchteile der Kondensatorspannungen werden an Spannungsteilern (16 e, 16 f) abgegriffen und mit Schreibern (16 g, 16 h) registriert. Die Zeitkonstante des Aufladevorganges wurde so gewählt, dass nach 2 Minuten über 99 % der Endspannung erreicht wird.

Die zeitliche Sequenz der Blitzlampen wird mit einem General Radio Pulse Generator Typ 1217-C (16 i) mit positiv- und negativgehenden Pulsen gesteuert. Die aufsteigenden Rechtecksflanken lösen über die unter 2122. näher beschriebene Trigger-

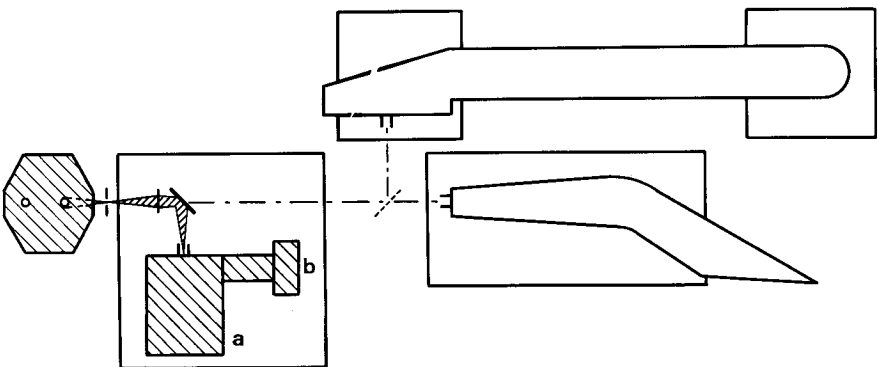
schaltung (16 l, 16 k) die entsprechenden Blitzlampen aus. Die Rechtecksbreite entspricht also dem zeitlichen Sollabstand der beiden Blitze. Mit Hilfe von 2 Photozellen mit Pulsverstärkern (16 n, 16 m) und einem Hewlett-Packard Zähler 524-C mit time measuring unit (16 o, 16 p) wird der effektive Istabstand auf 0.1 μ sec genau gemessen.



Figur 16 Blockschema. Blitzlichtspektroskopie.

24. Kinetische Spektrophotometrie

241. Anordnung



Figur 17 Kinetische Spektrophotometrie

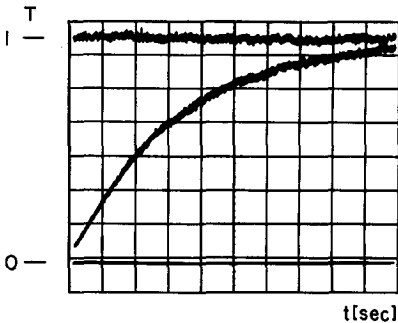
Die Methode der kinetischen Spektrophotometrie gestattet eine genaue Abklärung der Reaktionskinetik.

2411. Monochromatische Lichtabsorption (Fig. 18)

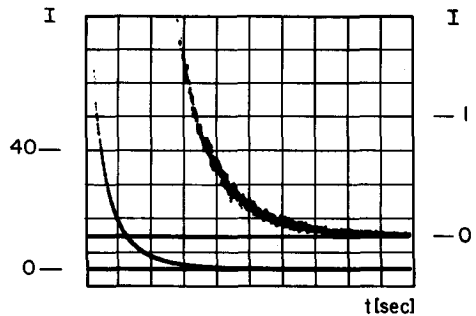
Eine mit 120 V Gleichstrom betriebene Osram Quarz Jodglühlampe 650 Watt (1m) emittiert ein weisses kontinuierliches Lichtbündel. Die Füllung des 2 cm Flüssigkeitsfilters (2o) wird so gewählt, dass die am Monochromator (17a) eingestellte Wellenlänge vollständig durchgelassen wird, dass aber photochemisch aktive Strahlung blockiert wird. Die Messzelle (1f) wird also nur mit grob vormonochromatisiertem Licht durchstrahlt. Zwei Ultrasil-Linsen bilden die Lichtquelle auf den Spalt des Perkin Elmer Monochromators (17a) Modell 98 ab. Die Intensität der monochromatischen Strahlung wird mit Hilfe eines EMI Photomultipliers Typ 9552 S mit Quarzfenster (17b) in ein Spannungssignal umgewandelt, welches auf einem Tektronix Storage Oscilloscope Typ 564 (20a) als Funktion der Zeit dargestellt wird. Mit einer Polaroidkamera Typ C-12 (20b) kann das Signal auf dem Leuchtschirm photographiert werden und ist so der späteren Auswertung zugänglich.

2412. Monochromatische Lichtemission (Fig. 19)

Die Messzelle (1f) wird als räumliche Lichtquelle auf den Eintrittsspalt des Perkin Elmer Monochromators (17a) abgebildet. Die Messung der Strahlungsintensität erfolgt wie unter 2411. beschrieben wurde.

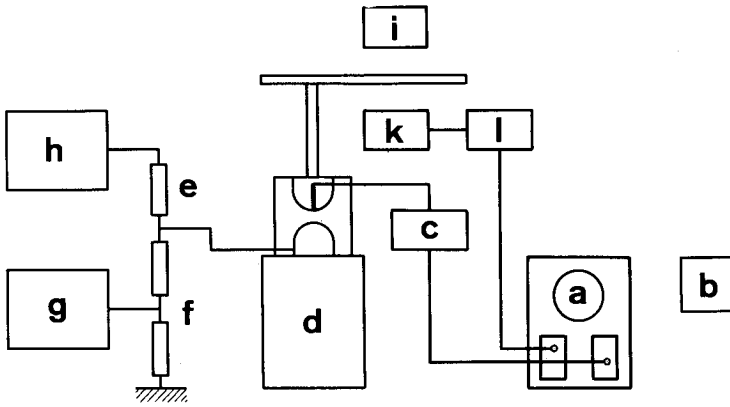


Figur 18 Oszillogramm
Absorptionsmessung



Figur 19 Oszillogramm
Emissionsmessung

Das gate A signal des Kathodenstrahloszilloskopes (20a) in single sweep Betriebsweise löst gleichzeitig die horizontale Ablenkung des Kathodenstrahls und die Photoblitztriggerschaltung (20c) aus. Der Hochspannungskondensator (20d) wird wieder über den Seriewiderstand (20e) aufgeladen und die Klemmenspannung durch den Spannungsteiler (20f) reduziert und mit Hilfe des Schreibers (20g) registriert.

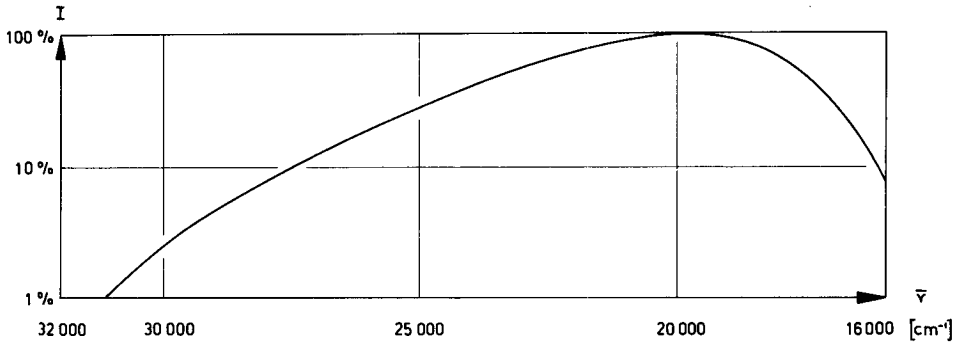


Figur 20 Blockschema. Kinetische Spektrophotometrie.

Bei der Messung der monochromatischen Lichtabsorption ist der Absolutwert des Spannungssignals des Photomultipliers eine Funktion der folgenden Größen:

- a) Empfindlichkeit des Photomultipliers
- b) Transferfunktion des Monochromators
- c) Spaltfunktion des Monochromators
- d) Justierung des optischen Systems
- e) Emissionsspektrum der Quarz Jodglühlampe
- f) Füllung des Flüssigkeitsfilters
- g) Absorption in der Messzelle

Ein durch die Größen a - d beeinflusstes, scheinbares Emissionsspektrum der Osram Quarz Jodglühlampe wurde mit dem Photomultiplier, ohne Flüssigkeitsfilter und ohne Messzelle im Strahlengang, ausgemessen (Fig. 21).



Figur 21 Scheinbares Emissionsspektrum

Eine Absolutmessung der optischen Dichte der Messlösung ist nur ungenau durchführbar. Es empfiehlt sich, zuerst das Absorptionsspektrum der zu untersuchenden Substanz auf einem traditionellen Spektrographen aufzunehmen, und dann nur Aenderungen in der optischen Dichte als Funktion der Zeit mit kinetischer Absorptionsspektrophotometrie zu bestimmen (Fig. 18).

3. TRIPLETT-TRIPLETT ANNIHILATION VON ANTHRACEN

31. Einleitung

Parker und Hatchard [14] fanden 1962 bei Studien der reversiblen Lumineszenzerscheinungen mit grosser Lebensdauer (> 1 msec) von Anthracen und Phenanthren in Lösungen eine verzögerte Fluoreszenz. Dieses Phänomen wurde bei schwacher Anregung mit einem Phosphoroskop nachgewiesen. Sie konnten zeigen, dass der von Williams [15] aufgestellte Mechanismus, welcher die schnelle verzögerte Fluoreszenz von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gasphase erklärt, für Lösungen nicht zutrifft, und dass in Lösungen der Triplett-Zustand beteiligt sein muss. Das in Fig. 22 wiedergegebene kinetische Schema wurde im Wesentlichen von Parker et al. postuliert. Durch Triplett-Triplett Annihilation werden angeregte Singlett-Zustände erzeugt, welche unter Aussendung von Fluoreszenzstrahlung in den Grundzustand zurückfallen. Ueber die Natur der Wechselwirkung beim Prozess (5) (siehe kinetisches Schema) wurden keine näheren Aussagen gemacht. Bei Zimmertemperatur konnten Birks et al. [16] aus Anthracenlösungen keine schnelle Eximerenfluoreszenz (Typus ${}^1A_1 {}^1A_2 \longrightarrow {}^1A_1 {}^1A_1 + h\nu_e$) nachweisen, durch irreversible Photoprozesse wurden jedoch stabile Dimere gebildet. Die Lebensdauer des ersten angeregten Singlett-Zustandes beträgt unter diesen Bedingungen 4 - 5 nsec. Der kinetische Zusammenhang der verzögerten Fluoreszenz und der Phosphoreszenz wurde von Stephens und Walker [17] an Pyren in Paraffinöl untersucht und damit der von Parker postulierte Mechanismus bestätigt.

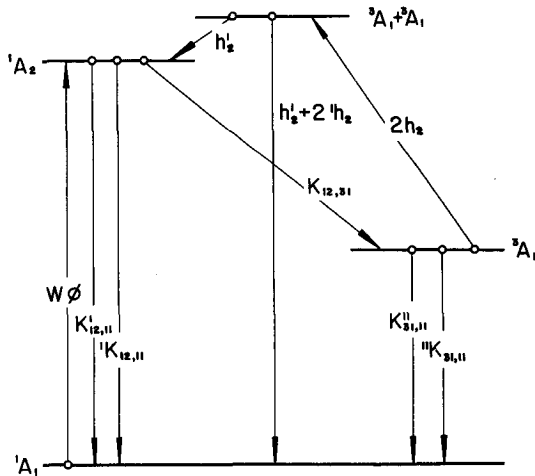
Eine zweite Art verzögerter Fluoreszenz ist auch auf Grund eines Jablonsky-Schemas denkbar (Thermische Aktivierung des Prozesses (9) : ${}^3A_1 \longrightarrow {}^1A_2$). Durch Messung des Intensitätsverhältnisses von verzögerter und normaler Fluoreszenz und durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Intensität der verzögerten Fluoreszenz konnte Parker [18] zeigen, dass diese Art zum Beispiel bei Eosin auftritt. Infolge des grossen Energieunterschiedes von Triplett-Zustand und angeregtem Singlett-Zustand spielt dieser Prozess bei Anthracen keine Rolle.

Die Temperaturabhängigkeit des Triplett-Zerfalls war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Aus genaueren Messungen der Triplett-Zerfallskinetik schlossen Porter und Wright [19], dass der Zerfall häufig einer gemischten Kinetik erster und zweiter Ordnung gehorcht. Eingehende Untersuchungen von Livingston et al. [20, 21] erwiesen, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erster Ordnung ihrerseits zusammengesetzt ist aus einem Zerfallsprozess erster Ordnung und bimolekularen Quenchprozessen pseudo-erster Ordnung. Letztere Prozesse hängen von den

scheinbar nur sehr schwer kontrollierbaren Konzentrationen unspezifizierter Verunreinigungen ab. Der Prozess zweiter Ordnung (Triplet-Triplett self-quenching) ist diffusionskontrolliert, wobei meistens die Aktivierungsenergie mit derjenigen der Viskosität übereinstimmt. Heppell [22] konnte zeigen, dass die mikroskopische Viskosität des Lösungsmittels entscheidend ist.

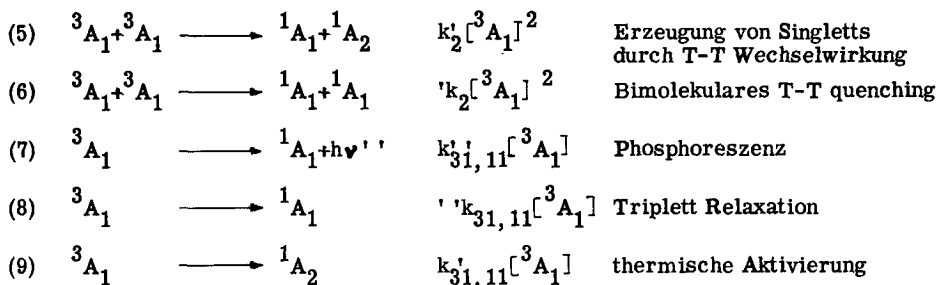
In unserer Arbeit diskutieren wir zunächst Lösungen der Bewegungsgleichungen des Mechanismus von Parker. Dann berichten wir über die Resultate einer eingehenden Untersuchung der Kinetik des Triplett-Zerfalls und der verzögerten Fluoreszenz von Anthracen in viskosen Lösungsmitteln bei Blitzlicht-Anregung. Die Korrelation zwischen diesen beiden Prozessen konnte mit genügender Sicherheit abgeklärt, und damit der Parker'sche Mechanismus erneut und unabhängig bestätigt werden.

32. Kinetisches Schema



Figur 22 Kinetisches Schema

- | | | | |
|-----|---|---------------------------|----------------------|
| (1) | ${}^1A_1 + h\nu \longrightarrow {}^1A_2$ | $w \phi [{}^1A_1]$ | Anregung |
| (2) | ${}^1A_2 \longrightarrow {}^1A_1 + h\nu'$ | $k'_{12,11} [{}^1A_2]$ | Fluoreszenz |
| (3) | ${}^1A_2 \longrightarrow {}^1A_1$ | ${}^1k_{12,11} [{}^1A_2]$ | Singlett Relaxation |
| (4) | ${}^1A_2 \longrightarrow {}^3A_1$ | $k_{12,31} [{}^1A_2]$ | Intersystem crossing |



Infolge des grossen Energieunterschiedes zwischen den Zuständen 3A_1 und 1A_2 darf Prozess (9) vernachlässigt werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten, welche die strahlungslose Desaktivierung des Singlett- bzw. des Triplet-Zustandes beschreiben, sind Summen aus einer wahren strahlungslosen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung und Reaktionskonstanten pseudo-erster Ordnung, welche Quenchprozesse beschreiben:

$$(10) \quad k_{12,11} = k_{12,11}^0 + \sum k_{12,11}^{Q_i} [Q_i]$$

$$(11) \quad k_{31,11} = k_{31,11}^0 + \sum k_{31,11}^{Q_i} [Q_i]$$

Die Quencherkonzentration soll sich zeitlich nicht ändern. Ein Quenchen des Triplet-Zustandes durch den Singlett-Grundzustand wird vernachlässigt; alle bisherigen Untersuchungen an Anthracen rechtfertigen diese Annahme, insbesondere haben Linschits et al. [23] gezeigt, dass $k_{31,11}^{[Singlett\ Zustand]}$ kleiner ist als $10^6 \cdot M^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

Abkürzungen:

$$k_{12,11} = k_{12,11}' + k_{12,11}$$

$$k_{31,11} = k_{31,11}' + k_{31,11}'$$

$$k_{12} = k_{12,11} + k_{12,31}$$

$$k_2 = k_2' + k_2$$

$$k_{2e} = 2k_2 - k_2' \cdot k_{12,31}/k_{12}$$

Bewegungsgleichungen:

$$(12) \quad [\dot{A}_1] = -w\phi[A_1] + k_{12,11}[A_2] + (k_2' + 2k_2)[A_1]^2 + k_{31,11}[A_1]$$

$$(13) \quad [\dot{A}_2] = w\phi[A_1] - (k_{12,11} + k_{12,31})[A_2] + k_2'[A_1]^2$$

$$(14) \quad [\dot{A}_1] = k_{12,31}[A_2] - 2k_2[A_1]^2 - k_{31,11}[A_1]$$

Diese Gleichungen führen unter den im Anhang erläuterten Näherungen zu folgenden Lösungen:

Fall 3:

$$(15) \quad [{}^3A_1(t)] = [{}^3A_{10}] k_{31,11} / \left\{ (k_{31,11} + k_{2e}[{}^3A_{10}]) e^{k_{31,11}t} - k_{2e}[{}^3A_{10}] \right\}$$

$$(16) \quad [{}^1A_2(t)] = [{}^3A_1(t)]^2 k_2'/k_{12}$$

$$(17) \quad [{}^1A_1(t)] = [{}^1A_{10}] - [{}^1A_2(t)] - [{}^3A_1(t)]$$

Die Triplet-Konzentration als Funktion der Zeit enthält drei wesentliche Parameter, nämlich $[{}^3A_{10}]$, $k_{31,11}$ und k_{2e} .

Fall 2:

In suprarenen niederviskosen Lösungsmitteln sollte bei hoher Triplet-Anregung und Wahl einer Verbindung mit langer Triplet-Lebensdauer $k_{31,11}$ klein sein gegenüber $k_{2e}[{}^3A_{10}]$, und die Zerfallsreaktion könnte so bis zu Zeiten, welche in der Grössenordnung der Triplet-Lebensdauer liegen, durch eine Reaktion von zweiter Ordnung beschrieben werden.

$$(18) \quad [{}^3A_1(t)] = [{}^3A_{10}] / \left\{ 1 + k_{2e}[{}^3A_{10}]t \right\}$$

$$(19) \quad [{}^1A_2(t)] = [{}^3A_1(t)]^2 k_2'/k_{12}$$

$$(20) \quad [{}^1A_1(t)] = [{}^1A_{10}] - [{}^1A_2(t)] - [{}^3A_1(t)]$$

Fall 1:

In hochviskosen Lösungen oder bei kleiner Anfangstriplet-Konzentration darf $k_{2e}[{}^3A_{10}]$ gegenüber $k_{31,11}$ vernachlässigt werden. Wir erhalten aus den Gleichungen (15) (16) (17) :

$$(21) \quad [{}^3A_1(t)] = [{}^3A_{10}] e^{-k_{31,11}t}$$

$$(22) \quad [{}^1A_2(t)] = [{}^3A_1(t)]^2 k_2'/k_{12}$$

$$(23) \quad [{}^1A_1(t)] = [{}^1A_{10}] - [{}^1A_2(t)] - [{}^3A_1(t)]$$

33. Auswertmethoden

331. Allgemeines

1. Die Messung der absorbierten, bzw. emittierten Lichtintensität $\phi(t)$ wird auf eine Messung des Kurzschluss-Stromes $I(t)$ des Photomultipliers zurückgeführt. Aus diesen unmittelbaren Messgrößen werden bei Absorptionsmessungen (siehe 332.) die Größen Transmission $T(t)$ und Aenderung der optischen Dichte $\Delta D(t)$ und bei Emissionsmessungen (siehe 333.) die Hilfsgrösse $H(t)$ abgeleitet.

$$(24) \quad T(t) = 10^{-\Delta D(t)}$$

$$(25) \quad I(t) = H^2(t)$$

Die Größen $\Delta D(t)$ und $H(t)$ sind, wie später gezeigt wird (Gleichungen (31) (37)), proportional zur Konzentration des Triplett-Zustandes, wobei der Proportionalitätsfaktor zunächst unbekannt ist.

In der Auswertung der kinetischen Daten wurde untersucht, welches der folgenden drei empirischen Zerfallsgesetze die Messdaten am besten beschreibt:

Fall 1	Fall 2	Fall 3
$-\frac{d[{}^3A_1]}{dt} = \bar{k}_1 [{}^3A_1]$	$-\frac{d[{}^3A_1]}{dt} = \bar{k}_2 [{}^3A_1]^2$	$-\frac{d[{}^3A_1]}{dt} = \bar{k}_1 [{}^3A_1] + \bar{k}_2 [{}^3A_1]^2$
$-\frac{d(\Delta D)}{dt} = \bar{k}_1 (\Delta D)$	$-\frac{d(\Delta D)}{dt} = \bar{k}_2 (\Delta D)^2$	$-\frac{d(\Delta D)}{dt} = \bar{k}_1 (\Delta D) + \bar{k}_2 (\Delta D)^2$
$-\frac{dH}{dt} = \bar{k}_1 \cdot H$	$-\frac{dH}{dt} = \bar{k}_2 \cdot H^2$	$-\frac{dH}{dt} = \bar{k}_1 \cdot H + \bar{k}_2 H^2$

Zu diesen Gleichungen gehören die Anfangsbedingungen:

$$[{}^3A_1(0)] = [{}^3A_{10}] \quad \Delta D(0) = \Delta D_0 \quad H(0) = H_0$$

Zwischen diesen Konstanten besteht folgender Zusammenhang (siehe 332., 333.):

$$(26) \quad \bar{\bar{k}}_1 = \bar{k}_1 = \bar{k}_1$$

$$(27) \quad \bar{\bar{k}}_2 = \bar{k}_2 / (\epsilon_{3A_1} - \epsilon_{1A_1}) = \bar{k}_2 (\beta k_2')^{1/2}$$

$$(28) \quad [{}^3A_{10}] = \Delta D_0 \cdot 1(\varepsilon_{3A_1} - \varepsilon_{1A_1}) = H_0(\beta k_2')^{1/2}$$

$$(29) \quad \bar{k}_2 \cdot [{}^3A_{10}] = \bar{k}_2 \cdot \Delta D_0 = \bar{k}_2 \cdot H_0$$

2. Zur Bestimmung der Konstanten \bar{k}_1 , \bar{k}_2 , ΔD_0 und \bar{k}_1 , \bar{k}_2 , H_0 wurde eine Methode der kleinsten Quadrate angewendet. Die Ausgleichsrechnung wurde für die Grössen $T(t)$, bzw. $I(t)$ formuliert. Das hierbei auftretende nichtlineare Regressionsproblem ist in Zurmühl "Praktische Mathematik" [24] beschrieben. Für die Durchführung der Ausgleichsrechnung wurde ein Algolprogramm aufgestellt. Im Allgemeinen wurde diejenige Kinetik als die Richtige betrachtet, welche zu einem minimalen Fehler der Einzelmessung führte (siehe auch Diskussion). Das Ausführen einer Ausgleichsrechnung mit 50 Messwertpaaren auf dem CDC-1604 Computer des Rechenzentrums ETH dauerte ungefähr 20 Sekunden.

332. Triplett-Triplett Absorption

Die optische Dichte der Messlösung bei der Frequenz $\tilde{\nu}$ ergibt sich zu:

$$(30) \quad D(t, \tilde{\nu}) = 1 \cdot \left\{ \varepsilon_{1A_1}(\tilde{\nu}) [{}^1A_1(t)] + \varepsilon_{1A_1}(\tilde{\nu}) [{}^1A_2(t)] + \varepsilon_{3A_1}(\tilde{\nu}) [{}^3A_1(t)] \right\}$$

Die kinetischen Gleichungen zeigen, dass die Konzentration des angeregten Singlett-Zustandes zu allen Zeiten klein ist gegenüber der Konzentration des Triplett-Zustandes. Da auch die Extinktionskoeffizienten ε_{1A_2} und ε_{3A_1} von gleicher Grössenordnung sein dürften, ist eine Vernachlässigung des mittleren Terms gerechtfertigt, das heisst, es gelten die Näherungen:

$$[{}^1A_2(t)] \ll [{}^3A_1(t)]$$

$$\varepsilon_{1A_2} [{}^1A_2(t)] \ll \varepsilon_{3A_1} [{}^3A_1(t)]$$

Für die Zeitabhängigkeit der Aenderung der optischen Dichte erhält man nun:

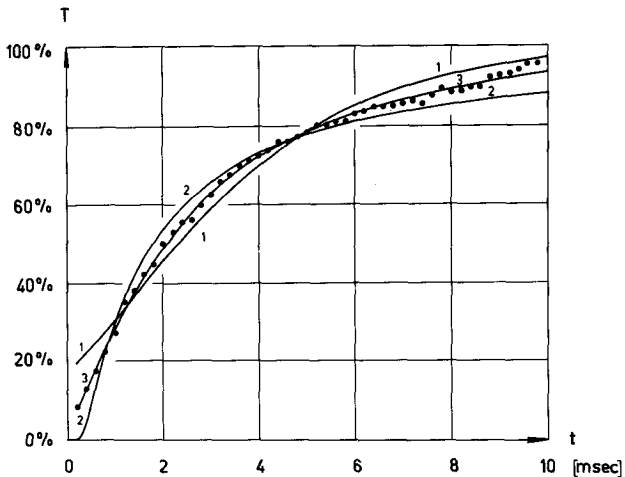
$$(31) \quad \Delta D(t) = D(t) - D(\infty) = 1 \cdot (\varepsilon_{3A_1} - \varepsilon_{1A_1}) \cdot [{}^3A_1(t)]$$

Die Aenderung der optischen Dichte ist proportional zur Konzentration des Triplet-Zustandes.

Als mittelbare Messgrösse tritt der Quotient der Transmissionen $T'(t)$ und $T'(\infty)$ auf. Dieser Quotient wird im Folgenden kurz selbst als Transmission $T(t)$ bezeichnet. Die Leistung der Mess-Strahlung $\phi(x, t)$ wird am Eintritt in die Messzelle zeitlich konstant gewählt. Es gilt also $\phi(0, t) = \phi(0, \infty) = \phi_0$ und nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$(32) \quad T(t) = \frac{T'(t)}{T'(\infty)} = \frac{\frac{\phi(1, t)}{I_0}}{\frac{\phi(1, \infty)}{I_0}} = \frac{10^{-D(t)}}{10^{-D(\infty)}} = 10^{-\Delta D(t)}$$

Die Analyse einer kinetischen Transmissionskurve, welche an einer Anthracen-Glycerinlösung (90°C , $\bar{\nu} = 23520 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen wurde, sei als Beispiel aufgeführt.



Figur 23 Approximation der Messpunkte durch verschiedene Transmissionskurven

Fig. 23 zeigt deutlich, wie die Messpunkte durch eine gemischte Reaktionskinetik erster und zweiter Ordnung (Fall 3) weit besser angenähert werden als durch eine Reaktion rein erster Ordnung (Fall 1) oder rein zweiter Ordnung (Fall 2). In diesen Fällen führt die Ausgleichsrechnung zu den in Tabelle VIII zusammengestellten Werten

der Konstanten ΔD_0 , \bar{k}_1 , \bar{k}_2 und deren Streuungen $S(\Delta D_0)$, $S(\bar{k}_1)$, $S(\bar{k}_2)$, sowie dem mittleren Fehler der Einzelmessung MFE. Dieser mittlere Fehler ist im Fall 3 bedeutend kleiner als in den Fällen 1 und 2. Die Approximation der Messpunkte durch diese Transmissionskurve ist dementsprechend besser.

Tabelle VIII Ausgeglichene Grössen der in Figur 23 dargestellten Transmissionskurven

	Fall 1	Fall 2	Fall 3
ΔD_0	0.77	16.5	1.47
$S(\Delta D_0)$	0.03	30.4	0.07
\bar{k}_1 [sec ⁻¹]	402	---	195
$S(\bar{k}_1)$ [sec ⁻¹]	14	---	9
\bar{k}_2 [sec ⁻¹]	--	1826	921
$S(\bar{k}_2)$ [sec ⁻¹]	--	72	39
MFE	0.040	0.038	0.011

333. Verzögerte Fluoreszenz

Wie sich aus dem kinetischen Schema ergibt, beträgt die Anzahl Fluoreszenzquanten, welche pro Volumeneinheit und Zeiteinheit emittiert werden:

$$(33) \quad Q(t) = k_{12,11} [^1A_2(t)]$$

Eine wesentliche Schwächung der Fluoreszenz erfolgt durch triviale Absorption von Fluoreszenzquanten in der Lösung. Auf den Photomultiplier fällt folgender Photonenstrom $\bar{Q}(t)$:

$$(34) \quad \bar{Q}(t) = Q(t) \cdot \int_{\text{Zelle}}^{\tau} d\tau \int \frac{d\Omega}{4\pi} 10^{-(\epsilon_{1A_1} \cdot [^1A_1(t)] + \epsilon_{3A_1} \cdot [^3A_1(t)] + \epsilon_L[L])l(\tau, \Omega)}$$

Photomultiplier

Feinere Effekte, wie Wiederanregung durch Absorption emittierter Quanten, inhomogene Konzentrationsverteilung, nichtisotrope Strahlungsemission, und andere mehr, wurden nicht berücksichtigt.

Eine Berechnung dieses Integrals ist praktisch undurchführbar. Im isobestischen Punkt des Stoffpaares 1A_1 und 3A_1 reduziert es sich aber auf eine, von der Zeit unabhängige, rein geometrische Grösse α .

$$(35) \quad \alpha = \int_{\text{Zelle}}^{\tau} d\tau \int \frac{\Omega(\tau)}{4\pi} \frac{d\Omega}{4\pi} 10^{-(\varepsilon_{\text{isobest.}} [^1A_{10}] + \varepsilon_L [L])} 1(\tau, \Omega)$$

Photomultiplier

Der Photomultiplier (Quantenempfindlichkeit $S(\tilde{\nu})$ [Amp · sec/quant]) liefert als eigentliche Messgrösse den Kurzschlussstrom $I(t)$:

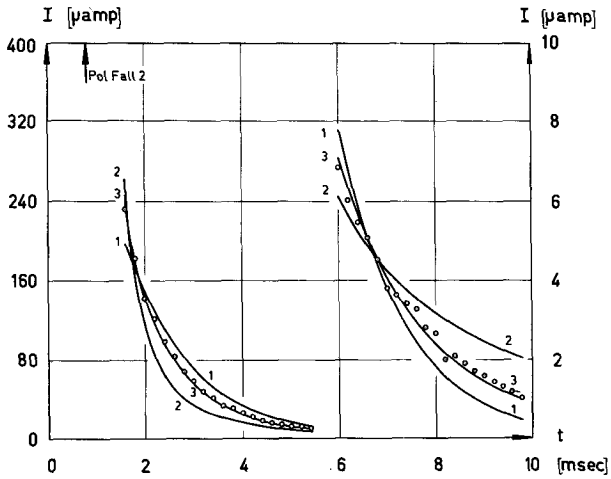
$$(36) \quad I(t) = S(\tilde{\nu}) \cdot \bar{Q}(t) = S(\tilde{\nu}) \frac{k'_{12,11}}{\alpha} \cdot [^1A_2(t)]$$

oder, gemäss (15) :

$$(37) \quad I(t) = \frac{S(\tilde{\nu})}{\alpha} \cdot \frac{k'_{12,11}}{k_{12}} k_2' [^3A_1(t)]^2 = \beta \cdot k_2' [^3A_1(t)]^2 = H^2(t)$$

Im isobestischen Punkt ist die Intensität der verzögerten Fluoreszenz proportional zum Quadrat der Triplett-Konzentration.

Als Beispiel der Analyse einer Emissionskurve erwähnen wir eine Messung der verzögerten Fluoreszenz von Anthracen in Glycerin bei 90°C im isobestischen Punkt ($\tilde{\nu} = 26100 \text{ cm}^{-1}$). In Fig. 24 sind zusammen mit den Messpunkten die mit Hilfe der Ausgleichsrechnung berechneten Zerfallskurven rein erster (Fall 1), rein zweiter (Fall 2) und gemischter erster und zweiter Ordnung (Fall 3) dargestellt. Fig. 24 und Tabelle IX zeigen die signifikant verbesserte Approximation bei gemischter Kinetik. Im Fall 2 werden die Messpunkte am besten durch eine Emissionskurve mit einem Pol bei 0.8 msec beschrieben. Die Extrapolation auf den Anfangswert H_0 führt hier offensichtlich zu einer physikalisch unrealistischen Situation.



Figur 24 Approximation der Messpunkte durch verschiedene Emissionskurven

Tabelle IX Ausgeglichene Grössen der in Fig. 24 dargestellten Emissionskurven

	Fall 1	Fall 2	Fall 3
H_0 [10^{-5} amp] $^{1/2}$	7.98	-4.99	46.88
$S(H_0)$ [10^{-5} amp] $^{1/2}$	0.20	0.34	10.67
\bar{k}_1 [sec^{-1}]	367	--	209
$S(\bar{k}_1)$ [sec^{-1}]	6	--	6
\bar{k}_2 [10^{-5} amp sec 2] $^{-1/2}$	--	247	93
$S(\bar{k}_2)$ [10^{-5} amp sec 2] $^{-1/2}$	--	7	4
MFE	1.26	1.73	0.30

Bei den Emissionsexperimenten wurden zur Verbesserung der Messgenauigkeit mit zwei verschiedenen Empfindlichkeiten des Kathodenstrahloszillogskopes (Tektronix storage oscilloscope 564, 3A6 dual-trace amplifier, 3B4 time base plug-in unit, chopped operation) gemessen. Die mit 40-facher Empfindlichkeit aufgenommenen Messpunkte wurden in der Ausgleichsrechnung mit Gewichten von 400 bewertet. Diese

Gewichtswahl (statt 1600) berücksichtigt den hohen Noiselevel bei kleiner Signalhöhe. Genauere Studien über die korrekte Gewichtswahl bei derartigen Messungen sind noch im Gange.

334. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Die Analyse der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgte für die Produkte $\bar{k}_2\text{D}_2\text{O}$, bzw. $\bar{k}_2\text{H}_2\text{O}$ nach der Formel (39) und für die Grössen \bar{k}_1 , bzw. \bar{k}_1 nach der Formel (38).

$$(38) \quad k_1 = k_{00} + A_1 T^n \cdot e^{-E_1/RT}$$

$$(39) \quad k_2 = A_2 T^n \cdot e^{-E_2/RT}$$

Die Berechnung der Konstanten k_{00} , A_1 und E_1 , bzw. A_2 und E_2 erfolgte analog zu 331. nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die Ausgleichsrechnung (Algol-programm) wurde für festes n formuliert (Kasselformeln (38) (39)). Dieses n lässt sich aus unseren experimentellen Daten nicht signifikant bestimmen.

34. Experimenteller Teil

341. Material und Entgasen der Lösungen

1. Anthracen (Fluka puriss. für Scintillation) wurde bei 95°C in Xylol an basischem Aluminiumoxid (Fluka Typ 5016 A) chromatographiert. Umkristallisation aus spektroskopisch reinem Alkohol ergab ein blau fluoreszierendes Produkt, in welchem durch Dünnschichtchromatographie keine Verunreinigungen nachweisbar waren.

2. Glycerin (Fluka puriss. dest. p. a.) wurde bei 100°C am Hochvakuum von letzten Resten Wasser befreit und anschliessend mit einer 30 cm Vigreux Kolonne unter Stickstoff direkt in die Messzelle zum vorgelegten Anthracen destilliert. Nach Abschmelzen der Destillationsapparatur wurde die Anthracenlösung sorgfältig am Diffusionsvakuum entgast. Durch Anwenden von Ultraschall (Philips Ultraschallgenerator PH 2000/01, 21 kHz, 35 Watt) wurde das Austreten von Gasblasen aus der bei 60°C noch ziemlich viskosen Lösung erleichtert. Nach ca. drei Stunden konnte die Messzelle unter Pumpen bei einem Druck von weniger als $3 \cdot 10^{-5}$ Torr von der Hochvakuumanlage abgeschmolzen werden.

342. Apparatur

1. Die Messungen wurden bei einer totalen Blitzenergie von 400 Joule (20 kV, 2 μ F) ausgeführt. Die zylinderförmige Pyrexmesszelle wies einen inneren Durchmesser von 20 mm und eine Schichtlänge von 100 mm auf. Die Messzellen wurden im Gebiet von -30°C bis 90°C durch Zirkulation einer Wasser-Methanol Mischung in einem 10 mm dicken Aussenmantel auf $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ thermostatiert. Bei Füllung der Blitzröhre mit 10 Torr Argon wurden pro Blitz ca. $5 \cdot 10^{18}$ Quanten im photochemisch aktiven Spektralgebiet von 300 - 400 μm in die Messzelle emittiert. Eine mit der eigentlichen Messzelle verbundene Hilfszelle (20 mm Schichtdicke) gestattete die Aufnahme des Absorptionsspektrums und ermöglichte so eine genaue Konzentrationsbestimmung, ohne dass ein Öffnen der Zelle erforderlich war.

2. Die Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Triplet-Konzentration wurde mittels der in 2411. beschriebenen Anordnung für Absorptionsexperimente ausgeführt. Durch geeignete Wahl der Abbildungsoptik wurden Störungen durch die simultan auftretende verzögerte Fluoreszenz auf ein vernachlässigbares Mass reduziert. Die Frequenzabhängigkeit der Empfindlichkeit des Photomultipliers (EMI 9552 S, mit Quarzfenster) musste bei den Absorptionmessungen nicht berücksichtigt werden, da gemäss (32) nur Differenzen der optischen Dichte ausgewertet werden.

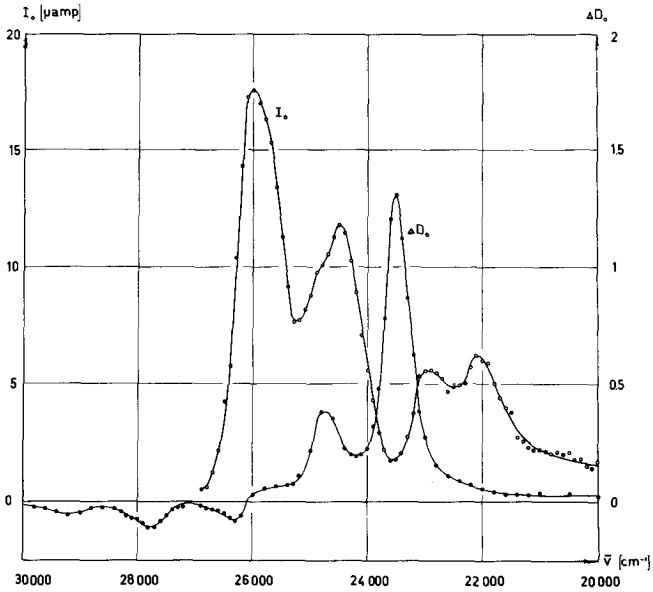
3. Bei der kinetischen Spektrophotometrie des Emissionsspektrums (siehe 2412.) ist die Grösse des beobachteten Signals sowohl von der spektralen Empfindlichkeit des Photomultipliers (Charakteristik S-13), als auch von der Transferfunktion des Monochromators abhängig. Ferner ist ausser im isobestischen Punkt das Integral in (34) zeit- und wellenlängenabhängig. Eine Korrektur dieser Fehler, die zum Teil nur schwer diskutierbar sind, wurde in unseren Resultaten unterlassen.

35. Resultate

351. Triplet-Triplet Absorptionsspektrum

In Fig. 25 ist die mittels kinetischer Spektrophotometrie im Frequenzgebiet von $30000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$ ermittelte Grösse ΔD_{O} dargestellt.

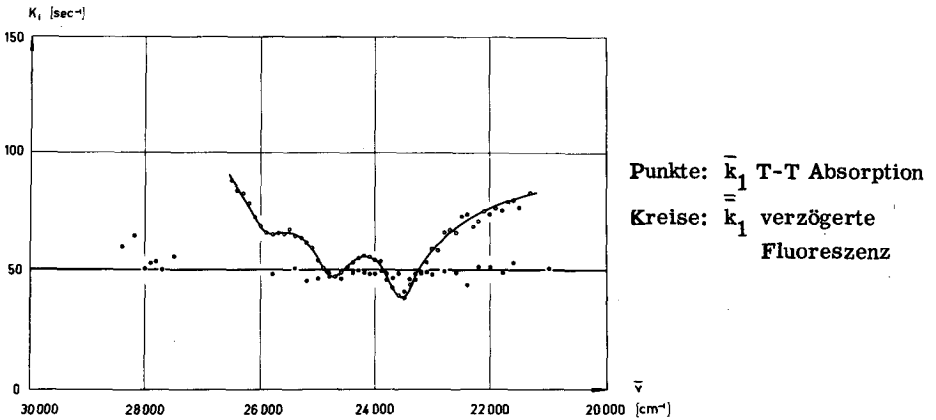
$$(40) \quad \Delta D_{\text{O}} = 1(\varepsilon_{3A_1} - \varepsilon_{1A_1}) [{}^3A_{10}]$$



Figur 25 Anfangswerte ΔD_0 und I_0

Punkte: ΔD_0 Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum

Kreise: I_0 verzögertes Fluoreszenzspektrum



Punkte: \bar{k}_1 T-T Absorption

Kreise: \bar{k}_1 verzögerte
Fluoreszenz

Figur 26 Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung

Die ca. 10^{-5} M Anthracen-Glycerinlösung wurde auf 10°C thermostatiert. Die Änderung der optischen Dichte zur Zeit Null konnte aus der Analyse der Transmissionskurven (siehe 332.) bestimmt werden. Unter diesen Bedingungen folgt der Triplett-Zerfall einer Kinetik erster Ordnung; Anteile zweiter Ordnung waren nicht signifikant nachweisbar. Die Zerfallskonstanten sind in Fig. 26 als Funktion der Frequenz dargestellt und erwiesen sich als frequenzunabhängig.

Der Fehler in der Frequenzmessung beträgt weniger als 200 cm^{-1} , in der optischen Dichte weniger als 0.05 Einheiten und in den Zerfallskonstanten weniger als 2 sec^{-1} . Ein systematischer Fehler wird durch irreversible Prozesse, welche eine Abnahme der Anthracenkonzentration bewirken, eingeführt. Bei einer Blitzenergie von 400 Joule beträgt die Konzentrationsabnahme ca. 0.3 % pro Blitz.

Der isobestische Punkt des Stoffpaares $^1\text{A}_1$ und $^3\text{A}_1$ liegt bei 26100 cm^{-1} . Die Absorption bei kleineren Frequenzen ist fast ausschliesslich auf Triplett-Triplett Uebergänge, die Absorption bei höheren Frequenzen auf Singlett-Singlett Uebergänge zurückzuführen.

Es gilt also:

$$(41) \quad \text{für } 30000\text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 270000\text{ cm}^{-1} \quad \epsilon_{^1\text{A}_1} \gg \epsilon_{^3\text{A}_1}$$

$$(42) \quad \text{für } 25000\text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 20000\text{ cm}^{-1} \quad \epsilon_{^3\text{A}_1} \gg \epsilon_{^1\text{A}_1}$$

Die Beziehungen (40) (41) (42) und die Kenntnis des Extinktionskoeffizienten des Singlett-Spektrums erlauben eine Bestimmung der Triplett-Extinktionskoeffizienten:

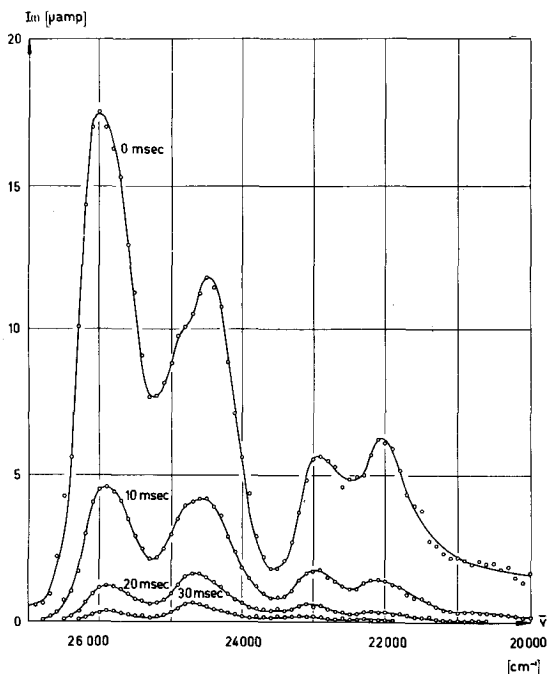
Tabelle X Extinktionskoeffizienten des Triplett-Zustandes von Anthracen

Frequenz cm^{-1}	Unsere Messungen $\epsilon_{\text{max}} [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$	Porter & Windsor [25] $\epsilon_{\text{max}} [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$	Porter & Windsor [26] $\epsilon_{\text{max}} [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$
21370	---	---	2000
23520	$66800 \pm 10\%$	$118000 \pm 20\%$	$71500 \pm 50\%$
24750	$20700 \pm 10\%$	$27400 \pm 20\%$	$24300 \pm 50\%$

Das von Porter und Windsor [26] angegebene Maximum bei 21370 cm^{-1} konnte nicht bestätigt werden, jedoch findet man in diesem Gebiet eine deutlich nachweisbare, strukturlose Absorption des Triplett-Zustandes.

352. Verzögertes Fluoreszenzspektrum

Das verzögerte Fluoreszenzspektrum (I_0) von einer ca. 10^{-5} M Anthracen-Glycerinlösung wurde im Frequenzgebiet von 27000 cm^{-1} bis 20000 cm^{-1} aufgenommen. Die Grössen I_0 wurden punktwise durch Analyse der kinetischen Spektrophotometriedaten nach der in 333. beschriebenen Methode ermittelt. Die Emissionskurven liessen sich durch ein Zerfallsgesetz erster Ordnung interpretieren, jedoch erwies sich die Geschwindigkeitskonstante als frequenzabhängig (Fig. 26). Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass das Integral in (34) im Allgemeinen zeitabhängig ist. Die ausserhalb des isobestischen Punktes bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind nur als empirische Grössen zu betrachten, welche die beobachtete Zerfallskurve beschreiben. Zur Zeit $t = 30 \text{ msec}$ ist die Triplet-Konzentration bereits so stark gesunken, dass das zu dieser Zeit bestimmte Emissionsspektrum durch Absorption in der Messzelle nicht wesentlich verfälscht wird. In Fig. 27 ist dieses Verhalten gut ersichtlich; das Emissionsspektrum zur Zeit $t = 30 \text{ msec}$ ist innerhalb der Fehlergrenze mit der von Parker [14] bei schwacher Anregung bestimmten Emissionskurve identisch.



Figur 27 verzögertes Fluoreszenzspektrum $I(t)$ zu verschiedenen Zeiten. $t = 0, 10, 20, 30 \text{ msec}$.

353. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Die Triplet-Triplet Absorption wurde im Hauptmaximum bei 23520 cm^{-1} und die verzögerte Fluoreszenz im isobestischen Punkt bei 26100 cm^{-1} aufgenommen. Die Kurven wurden nach Reaktionskinetik erster Ordnung (Fall 1) und gemischter erster und zweiter Ordnung (Fall 3) ausgewertet. Die ausgeglichenen Grössen sind in Tabelle XI und XII zusammengestellt.

Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten \bar{k}_1 , $\Delta D_o \cdot \bar{k}_2$, \bar{k}_1 und $H_o \cdot \bar{k}_2$ erfolgte nach der in 334. beschriebenen Methode und ergab die in Tabelle XIII für $n = 0$ und in Tabelle XIV für $n = 1$ zusammengestellten Werte. Da der Wert von \bar{k}_{o0} durch die experimentellen Daten nur schlecht bestimmt werden konnte, wurde dafür der Wert $\bar{k}_{o0} = 34.8 \text{ sec}^{-1}$ festgesetzt.

Tabelle XI Triplett-Triplett Absorption $[^3A_{10}] = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$
 Ausgegliche Werte D_0 , \bar{k}_1 , \bar{k}_2 und ihre Varianzen $S(D_0)$, $S(\bar{k}_1)$, $S(\bar{k}_2)$

Temp.	Fall 1					Fall 3						
	ΔD_0	$S(\Delta D_0)$	\bar{k}_1	$S(\bar{k}_1)$	MFE $\cdot 10^3$	ΔD_0	$S(\Delta D_0)$	\bar{k}_1	$S(\bar{k}_1)$	\bar{k}_2	$S(\bar{k}_2)$	MFE $\cdot 10^3$
- 20°	1.62	0.03	36.7	0.2	6.89	1.47	0.02	38.9	0.3	- 5.86	0.83	4.85
- 10°	1.58	0.04	38.1	0.1	4.82	1.50	0.02	39.4	0.3	- 3.61	0.69	3.88
0°	1.52	0.04	39.8	0.2	5.13	1.48	0.02	40.5	0.4	- 2.01	0.94	4.95
10°	1.42	0.03	45.3	0.2	5.16	1.36	0.02	46.7	0.4	- 4.12	1.02	4.48
20°	1.39	0.03	54.6	0.2	4.61	1.41	0.02	54.2	0.5	1.35	1.43	4.62
30°	1.27	0.02	65.2	0.4	9.02	1.44	0.02	58.5	0.6	19.1	1.5	4.34
40°	1.17	0.01	89.1	0.9	12.7	1.41	0.02	76.5	0.8	40.4	2.3	4.47
50°	1.02	0.01	117	3	20.4	1.34	0.03	89.4	1.4	94.9	4.7	5.69
60°	1.00	0.01	166	3	25.9	1.40	0.04	112	3	176	9	8.44
70°	0.902	0.01	225	7	35.0	1.49	0.05	131	3	307	14	8.40
80°	0.813	0.01	306	14	43.5	1.45	0.06	149	6	653	25	8.93
90°	0.770	0.01	402	14	40.4	1.47	0.07	195	9	921	39	11.20

Einheiten: $\bar{k}_1, S(\bar{k}_1) : \text{sec}^{-1}$
 $\bar{k}_2, S(\bar{k}_2) : \text{sec}^{-1}$

Tabelle XII Verzögerte Fluoreszenz $[^3A_{10}] = 2.1 \cdot 10^{-6} M$
 Ausgegliche Werte H_0 , \bar{k}_1 , \bar{k}_2 und ihre Varianzen $S(H_0)$, $S(\bar{k}_1)$, $S(\bar{k}_2)$

Temp.	Fall 1						Fall 3					
	H_0	$S(H_0)$	\bar{k}_1	$S(\bar{k}_1)$	MFE	H_0	$S(H_0)$	\bar{k}_1	$S(\bar{k}_1)$	\bar{k}_2	$S(\bar{k}_2)$	MFE
0°	1.10	0.01	43.9	0.8	0.189	1.18	0.03	34.5	3.9	17.5	7.0	0.169
10°	1.93	0.04	48.2	0.8	0.272	2.09	0.03	38.8	1.2	11.0	1.3	0.138
20°	3.21	0.03	60.1	0.4	0.188	3.31	0.03	54.8	1.3	4.17	1.01	0.146
30°	4.61	0.05	76.6	0.7	0.625	4.96	0.04	60.2	1.5	9.86	0.93	0.311
40°	5.98	0.07	101	1	0.771	6.89	0.08	78.2	1.5	12.2	0.8	0.272
50°	6.81	0.14	134	2	0.953	10.3	0.3	93.4	1.9	23.3	1.2	0.207
60°	7.50	0.12	174	2	0.934	13.5	0.4	121	2	30.0	1.0	0.191
70°	7.63	0.16	224	3	0.981	18.8	1.5	145	4	46.7	2.3	0.284
80°	7.74	0.20	290	5	1.030	27.4	3.7	175	5	68.2	3.2	0.270
90°	7.99	0.20	367	6	1.270	46.9	10.6	209	6	93	3.8	0.300

Einheiten: $\bar{k}_1, S(\bar{k}_1) : \text{sec}^{-1}$

$\bar{k}_2, S(\bar{k}_2) : [10^{-5} \text{ amp} \cdot \text{sec}^2]^{-1/2}$

$H_0, S(H_0) : [10^{-5} \text{ amp}]^{1/2}$

Tabelle XIII $n = 0$ $[{}^3A_{10}] = 2.1 \cdot 10^{-6} M$

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

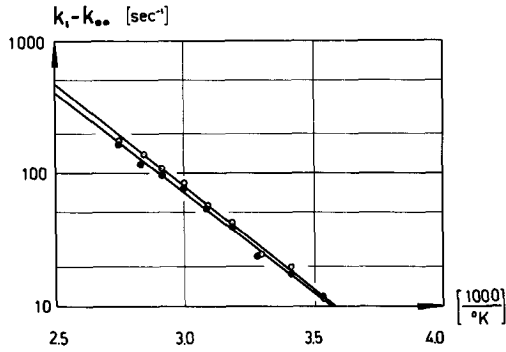
	\bar{k}_1	$\bar{\bar{k}}_1$	$\Delta D_o \cdot \bar{k}_2$	$H_o \cdot \bar{\bar{k}}_2$
k_{oo} [sec ⁻¹]	$3.48 \cdot 10^1$	$3.48 \cdot 10^1$		
$S(k_{oo})$ [sec ⁻¹]	$0.13 \cdot 10^1$	0.0		
A [sec ⁻¹]	$2.25 \cdot 10^6$	$3.37 \cdot 10^6$	$4.89 \cdot 10^{12}$	$3.23 \cdot 10^{12}$
S(A) [sec ⁻¹]	$1.73 \cdot 10^6$	$2.14 \cdot 10^6$	$9.32 \cdot 10^{12}$	$6.23 \cdot 10^{12}$
E [cal/mol]	$6.81 \cdot 10^3$	$7.03 \cdot 10^3$	$1.57 \cdot 10^4$	$1.50 \cdot 10^4$
S(E) [cal/mol]	$0.50 \cdot 10^3$	$0.42 \cdot 10^3$	$0.13 \cdot 10^4$	$0.12 \cdot 10^4$

Tabelle XIV $n = 1$ $[{}^3A_{10}] = 2.1 \cdot 10^{-6} M$

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

	\bar{k}_1	$\bar{\bar{k}}_1$	$\Delta D_o \cdot \bar{k}_2$	$H_o \cdot \bar{\bar{k}}_2$
k_{oo} [sec ⁻¹]	$3.48 \cdot 10^1$	$3.48 \cdot 10^1$		
$S(k_{oo})$ [sec ⁻¹]	$0.14 \cdot 10^1$	0.0		
A [sec ⁻¹ · °K ⁻¹]	$2.50 \cdot 10^3$	$3.78 \cdot 10^3$	$5.50 \cdot 10^9$	$3.81 \cdot 10^9$
S(A) [sec ⁻¹ · °K ⁻¹]	$1.95 \cdot 10^3$	$2.44 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^{10}$	$7.07 \cdot 10^9$
E [cal/mol]	$6.16 \cdot 10^3$	$6.38 \cdot 10^3$	$1.49 \cdot 10^4$	$1.44 \cdot 10^4$
S(E) [cal/mol]	$0.51 \cdot 10^3$	$0.42 \cdot 10^3$	$0.13 \cdot 10^4$	$0.12 \cdot 10^4$

Für den Fall $n = 0$ sind in Fig. 28 $\bar{k}_1 - \bar{k}_{oo}$ und $\bar{\bar{k}}_1 - \bar{k}_{oo}$, und in Fig. 29 $\Delta D_o \cdot \bar{k}_2$ und $H_o \cdot \bar{\bar{k}}_2$ als Funktion von $1/T$ dargestellt.

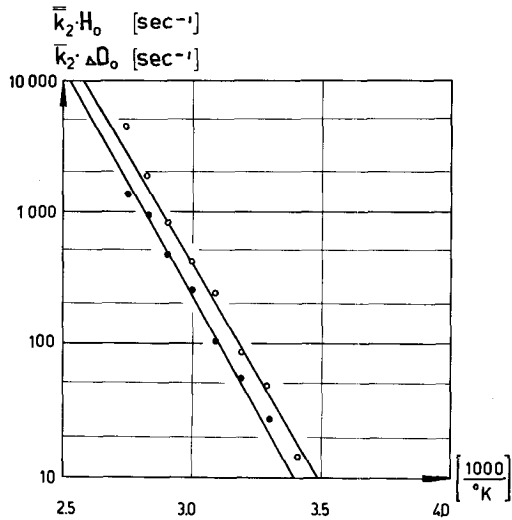


Figur 28 Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten erster Ordnung

$$[{}^3A_{10}] = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Punkte : T-T Absorption $\bar{k}_1 - \bar{k}_{oo}$

Kreise : verzögerte Fluoreszenz $\bar{k}_1 - \bar{k}_{oo}$



Figur 29 Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten zweiter Ordnung

$$[{}^3A_{10}] = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Punkte : T-T Absorption $\Delta D_o \cdot \bar{k}_2$

Kreise : verzögerte Fluoreszenz $H_o \cdot \bar{k}_2$

36. Diskussion

1. Das durch kinetische Spektrophotometrie im Frequenzgebiet von 30000-20000 cm^{-1} aufgenommene Triplett-Triplett Absorptionsspektrum stimmt mit dem von Porter und Windsor [26] angegebenen Spektrum überein. Der isobestische Punkt des Stoffpaares 1A_1 und 3A_1 liegt bei 26100 cm^{-1} .

2. Das verzögerte Fluoreszenzspektrum wird anfänglich durch die Absorption des Triplett-Zustandes stark deformiert. Die spektrale Intensitätsverteilung der verzögerten Fluoreszenz konvergiert bei zunehmender Zeit gegen die spektrale Intensitätsverteilung der normalen Fluoreszenz.

3. Die in dieser Arbeit mit Blitzanregung an Anthracen beobachteten reversiblen Prozesse können durch das postulierte Schema auf natürliche Weise erklärt werden.

Die empirisch ermittelten Konstanten \bar{k}_1 (26) und \bar{k}_2 (29) sind wie folgt zu interpretieren:

$$(43) \quad \bar{k}_1 = k_{31,11} = k_{31,11}^{\prime\prime} + k_{31,11}^{\text{O}} + \sum_i k_{31,11}^{\text{Q}_i} [Q_i] \quad (11) (15) (A16)$$

$$(44) \quad \bar{k}_2 = k_{2e} = 2k_2 - k_2' \cdot k_{12,31} / k_{12} \quad (15) (A17)$$

Identifikation mit den Gleichungen (38) und (39) führt zu:

$$(45) \quad k_{\text{oo}} = k_{31,11}^{\prime\prime} + k_{31,11}^{\text{O}}$$

$$A_1 = k_{31,11}^{\text{OQ}} [Q] \quad \text{nur ein Quencher}$$

$$E_1 = E_Q \quad \text{nur ein Quencher}$$

$$(46) \quad A_2 = k_{2e}^{\text{O}}$$

$$E_2 = E_{2e}$$

Aus Gleichung (44) folgt die Abschätzung:

$$(47) \quad k_2 \leq k_{2e} \leq 2k_2$$

Die von Parker et al. [14] angegebene Erklärung des Phänomens der verzögerten Fluoreszenz wurde durch unsere Experimente erneut bestätigt. Innerhalb der Fehlergrenze stimmen die durch Triplett-Triplett Absorption mit den durch verzögerte Fluoreszenz ermittelten Geschwindigkeitskonstanten überein. Unsere Messungen der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten werden in Tabelle XV mit Literaturwerten verglichen.

Tabelle XV Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

$k_1^{25^\circ\text{C}}$	k_{00}	A_1	E_1	$k_2^{25^\circ\text{C}}$	A_2	E_2	Lsm.	Temp. - Bereich		Lit.
58	35	$3 \cdot 10^6$	7.0	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{18}$	15.0	Gly.	0-90°C	D	
57	35	$2 \cdot 10^6$	6.8	$6 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^{18}$	15.7	Gly.	-20-90°C	A	
130	27	$1 \cdot 10^{11}$	12.4				Gly.	-70-30°C	A	[27]
90	30	$4 \cdot 10^5$	5.2				Gly.	-70-30°C	A	[21]
90	30	$4 \cdot 10^5$	5.2				P. G.	-70-30°C	A	[21]
120	30	$8 \cdot 10^5$	5.4				E. G.	-70-30°C	A	[21]
600	110	$3 \cdot 10^4$	2.5	$1 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{11}$	1.9	THF.	-70-30°C	A	[27]
1300	160	$3 \cdot 10^4$	1.9	$1 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{11}$	1.9	H.	-70-30°C	A	[27]

- D = verzögerte Fluoreszenz
A = Triplett-Triplett Absorption
Gly. = Glycerin
P. G. = Propylenglycol
E. G. = Aethylenglycol
THF. = Tetrahydrofuran
H. = Hexan

Einheiten :

$$k_1^{25^\circ\text{C}}, k_{00}, A_1 \quad [\text{sec}^{-1}]$$

$$k_2^{25^\circ\text{C}}, A_2 \quad [\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}]$$

$$E_1, E_2 \quad [\text{kcal/mol}]$$

Die eingehende Kurvenanalyse gestattete auch bei Glycerinlösungen die Reaktionskonstanten erster und zweiter Ordnung zu trennen. Dass die Aktivierungsenergie der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung kleiner ist als die Aktivierungsenergie der Viskosität [21] wurde auch hier bestätigt. Die Aktivierungsenergie der effektiven Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung stimmt hingegen sehr gut mit der Aktivierungsenergie der Viskosität überein. Es darf also angenommen werden, dass auch in viskosen Lösungsmitteln die Triplet-Triplet Annihilation diffusionskontrolliert verläuft.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde eine Blitzlichtapparatur mit Zündfunkenstrecke beschrieben. Die Photoblitzröhre bildet den inneren Leiter einer quasikoaxialen Leitung. Im sichtbaren Gebiet beträgt die Lichtpulsdauer bei Blitzenergien von 50-1500 Joule weniger als 10 μ sec. Eine weitere Verkürzung der Pulsdauer ist durch einen in Serie geschalteten temperaturabhängigen Widerstand möglich. Die Wirksamkeit verschiedener Widerstandsdimensionen wurde berechnet. Ein elliptischer Spiegel bildet die Lichtquelle auf die Messzelle ab.

Bei Blitzlicht-Spektroskopie wird als zweite Lichtquelle ein Kondensator über eine Zündfunkenstrecke durch eine Kapillare entladen.

Mit kinetischer Spektrophotometrie können Lumineszenzerscheinungen und in Verbindung mit einer konstanten Lichtquelle zeitabhängige Absorptionsänderungen untersucht werden.

Mit dieser Blitzlichtapparatur wurde im zweiten Teil die Triplet-Triplet Annihilation von Anthracen-Glycerinlösungen im Temperaturintervall von -20-90°C untersucht. Der auf Grund eines postulierten kinetischen Schemas zu erwartende Zusammenhang der Kinetik der Triplet-Triplet Absorption und der Kinetik der verzögerten Fluoreszenz konnte bestätigt werden. Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ergaben, dass die Aktivierungsenergie der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung kleiner, die Aktivierungsenergie der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ungefähr gleich gross ist wie die Aktivierungsenergie der Viskosität.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden aus den kinetischen Daten nach der Methode der kleinsten Quadrate mit einem ALGOL Rechenprogramm auf einem CDC-1604 Computer ermittelt.

ANHANG

Lösungen der Bewegungsgleichungen

Benützt man die dimensionslosen Konzentrationen:

$$(A1) \quad x_1 = {}^1A_1/{}^1A_{10} \quad x_2 = {}^1A_2/{}^1A_{10} \quad x_3 = {}^3A_1/{}^1A_{10}$$

so erhält man aus (12) (13) (14) folgende Bewegungsgleichungen:

$$(A2) \quad \dot{x}_1 = -w\phi x_1 + k_{12,11}x_2 + h_2'x_3^2 + 2'h_2x_3^2 + k_{31,11}x_3$$

$$(A3) \quad \dot{x}_2 = w\phi x_1 - k_{12,11}x_2 - k_{12,31}x_2 + h_2'x_3^2$$

$$(A4) \quad \dot{x}_3 = k_{12,11}x_2 - 2h_2x_3^2 - k_{31,11}x_3$$

wobei die neuen Konstanten wie folgt definiert sind:

$$(A5) \quad h_2 = k_2 [{}^1A_{10}] \quad h_2' = k_2' [{}^1A_{10}] \quad 'h_2 = 'k_2 [{}^1A_{10}] \\ h_{2e} = k_{2e} [{}^1A_{10}]$$

Mittels des Erhaltungssatzes:

$$(A6) \quad x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

lässt sich aus (A3) die Variable x_1 eliminieren:

$$(A7) \quad \dot{x}_2 = w\phi - (k_{12} + w\phi)x_2 - w\phi x_3 + h_2'x_3^2$$

Aus (A4) werden durch Auflösen nach x_2 und durch Differenzieren nach der Zeit folgende Beziehungen gewonnen:

$$(A8) \quad x_2 = (\dot{x}_3 + 2h_2x_3^2 + k_{31,11}x_3) / k_{12,31}$$

$$(A9) \quad \dot{x}_2 = (\ddot{x}_3 + 4h_2x_3\dot{x}_3 + k_{31,11}\dot{x}_3) / k_{12,31}$$

Einsetzen von (A8) und (A9) in (A7) führt zu folgender nichtlinearen Differentialgleichung für x_3 :

$$(A10) \quad \ddot{x}_3/k_{12,31} + \dot{x}_3 \cdot x_3 \cdot 4h_2/k_{12,31} + \dot{x}_3(k_{31,11} + k_{12} + w\phi)/k_{12,31} \\ + x_3 \cdot (w\phi + (k_{12} + w\phi)k_{31,11}/k_{12,31}) \\ + x_3^2 \cdot (2h_2(k_{12} + w\phi)/k_{12,31} - h_2') = w\phi$$

falls $\phi(t) = 0$ für $t \leq 0$ gelten folgende Anfangsbedingungen:

$$(A11) \quad x_3(0) = 0$$

$$\dot{x}_3(0) = 0$$

Die Differentialgleichung (A10) mit den Anfangsbedingungen (A11) beschreibt das angenommene kinetische Schema bei einer Lichtanregung $\phi(t)$ exakt. Bei unseren experimentellen Bedingungen dürfen folgende Approximationen eingeführt werden:

(A12) Der Lichtpuls $\phi(t)$ (Blitzanregung) sei kurz gegenüber der Triplett-Lebensdauer. Als neuer Zeitnullpunkt wird die Endzeit des Lichtpulses eingeführt. Als neue Anfangsbedingung erhält man: $x_3(0) = x_{30}$

(A13) $\ddot{x}_3 / k_{12,31} \ll$ andere Terme

(A14) $k_{31,11} \ll k_{12}$ Der Triplett-Zerfall sei langsam im Vergleich zum Singlett-Zerfall.

(A15) $4h_2 \cdot x_3(t) \ll k_{12}$ Die bimolekulare Triplettquenchingreaktion sei langsam im Vergleich zum Singlett-Zerfall. Durch geeignete Wahl der Viskosität des Lösungsmittels ist diese Bedingung immer erfüllbar.

Wir erhalten folgende Approximation:

$$(A16) \quad \dot{x}_3 + k_{31,11}x_3 + h_{2e}x_3^2 = 0 \quad x_3(0) = x_{30}$$

$$(A17) \quad h_{2e} = 2h_2 - h_2' \cdot k_{12,31}/k_{12}$$

Die effektiv wirksame bimolekulare Konstante h_{2e} hat eine einfache Bedeutung: Die Zahl der pro Zeiteinheit und Konzentrationseinheit vernichteten Triplet-Zustände $= 2h_2$ wird korrigiert durch die Anzahl Triplet-Zustände, welche aus den durch Triplet-Triplet Annihilation erzeugten angeregten Singlett-Zuständen durch Singlett-Triplet Intersystem-crossing wieder zurückgebildet werden.

Das Einsetzen der Lösung (A18) der Differentialgleichung (A16)

$$(A18) \quad x_3(t) = k_{31,11} x_{30} / ((k_{31,11} + h_{2e} x_{30}) e^{k_{31,11} \cdot t} - h_{2e} x_{30})$$

und deren Ableitung $\dot{x}_3(t)$ in die Beziehung (A8) gibt für $x_2(t)$ folgenden einfachen Ausdruck:

$$(A19) \quad x_2(t) = x_3^2(t) \cdot h_2' / k_{12}$$

Die unter 32. erwähnten Gleichungen (15) (16) (17) folgen aus den Gleichungen (A18) (A19) (A6) durch Umschreiben auf dimensionsbehaftete Konzentrationen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. G. W. Norrish & G. Porter, *Nature* 164, 658 (1949).
- [2] A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VIII - Part II, 1055 (1963).
- [3] J. H. Malmberg, *Rev. Sci. Instr.* 28, 1027 (1957).
- [4] J. Eloranta & H. Linschitz, *J. Chem. Physics* 38, 2214 (1957).
- [5] S. Claesson & L. Lindqvist, *Arkiv Kemi* 11, 535 (1957).
- [6] H. E. Edgerton, J. Tredwell & K. W. Cooper, *Fifth Internat. Congress on High-Speed Photography*, Washington D. C. .
- [7] F. Früngel, *Proc. Sixth Internat. Congress on High-Speed Photography* 52 (1963).
- [8] H. W. Lehmann, *Diss. Nr. 3478 ETH* (1963).
- [9] G. A. Theophanis, *Rev. Sci. Instr.* 31, 427 (1960).
- [10] I. S. Marshak & L. I. Shchoukin, *Fifth Internat. Congress on High-Speed Photography*, Washington D. C. .
- [11] C. G. Hatchard & C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc. A* 235, 518 (1956).
- [12] L. Fisher, *Photochem. Photobiol.* 2, 411 (1963).
- [13] S. B. Schuldt & R. L. Aagard, *Applied Optics* 2, 509 (1963).
- [14] C. A. Parker & C. G. Hatchard, *Proc. Roy. Soc. A* 269, 574 (1962).
- [15] R. Williams, *J. Chem. Phys.* 28, 577 (1958).
- [16] J. B. Birks & L. G. Christophorou, *Nature* 197, 1064 (1963).
- [17] B. Stevens & M. S. Walker, *Proc. Chem. Soc.* 181 (1963).
- [18] C. A. Parker & C. G. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* 57, 1894 (1961).
- [19] G. Porter & M. R. Wright, *Discussions Faraday Soc.*, 27, 18 (1959).
- [20] G. Jackson, R. Livingston & A. C. Pugh, *Trans. Faraday Soc.* 56, 1635 (1960).
- [21] R. Livingston & W. R. Ware, *J. Chem. Physics* 39, 2593 (1963).
- [22] G. E. Heppell, *Photochem. Photobiol.* 4, 7 (1965).
- [23] H. Linschitz, C. Steel & J. A. Bell, *J. Phys. Chem.* 66, 2574 (1962).
- [24] R. Zurmühl, *Praktische Mathematik*, Springer Verlag (1963).
- [25] G. Porter & M. W. Windsor, *Discussions Faraday Soc.* 17, 178 (1954).
- [26] G. Porter & M. W. Windsor, *Proc. Roy. Soc. A* 245, 238 (1958).
- [27] G. Jackson & R. Livingston, *J. Chem. Physics* 35, 2182 (1961).

LEBENS LAUF

Am 17. April 1936 wurde ich, Urs P. Wild, von Gossau ZH, in Winterthur geboren. Mein Vater starb leider bereits zwei Jahre später an einer schweren Krankheit.

In Winterthur besuchte ich die Primarschule, die Sekundarschule und die Oberrealschule. Nach Erlangen des Maturitätszeugnisses Typus C im Jahre 1955 immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule. 1960 schloss ich das Studium mit dem Diplom als Ingenieur-Chemiker ab.

Ein Austauschstipendium ermöglichte es mir, von 1960 - 1962 an der "University of Kansas", USA, Physik zu studieren. Mit der Arbeit "Resonance levels in the reaction $\text{Si}^{29}(\text{p}, \gamma)\text{P}^{30}$ " bei Herrn Prof. Dr. L. W. Seagondollar erwarb ich 1962 den "Master of Science".

Im Jahre 1961 heiratete ich Frl. Eva Niklaus.

Seit Herbst 1962 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter und später als Assistent am Laboratorium für Physikalische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich tätig, wo ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. S. H. Günthard die vorliegende Arbeit ausführte.