

dunkler die an sich weißen Proben sind. Ähnlich wie bei GaN-Einkristallen ist der spezifische Widerstand der Präparate um so kleiner, je dunkler sie sind. Da Thermokraftmessungen an solchen dunklen Kristallen n-Leitung ergeben, darf angenommen wer-

den, daß es sich um einen Ga-Überschuß handelt, der offensichtlich für die Satellitenemission verantwortlich ist.

Den Herren Dr. G. DIEMER und Dr. H. KOELMANS danken wir für anregende Diskussionen.

Organische Flüssigkeits-Szintillatoren

Von MANFRED WILK

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt (Main)
(Z. Naturforsch. 15 a, 806–810 [1960]; eingegangen am 14. Juni 1960)

Die grundlegenden Untersuchungen von KALLMANN^{1,2} führten in den letzten Jahren meist auf empirischem Wege zur Entdeckung zahlreicher organischer Flüssigkeits-Szintillatoren^{3–6}, die besonders in der Meßtechnik hochenergetischer Teilchen und solcher mit sehr geringer Strahlungsenergie^{7–9}, Eingang gefunden haben. Es soll in dieser Arbeit versucht werden, einen Zusammenhang zu geben zwischen der chemischen Konstitution und den Szintillator-Eigenschaften einiger organischer Verbindungen.

1. Verbindungen mit terphenyl-ähnlichen Strukturen

Es wurde eine Reihe aromatischer Substanzen auf ihre Szintillations-Eigenschaften in Toluol untersucht, deren Strukturen sich mehr oder weniger von dem gut brauchbaren *p*-Terphenyl ableiten. Tab. 1 zeigt die Abhängigkeit der Impulsausbeute von der Struktur unter sonst gleichen Bedingungen (gleiches Lösungsmittel Toluol, gleiche Konzentration 1 g/l und gleiche Anregung mit ⁹⁰Sr).

Beim Übergang von *p*-Terphenyl zum 1,4-Diphenyl-Naphthalin zeigt sich eine Verminderung der relativen Impulshöhe von 11%, die durch einen weiteren ankondensierten Ring beim 9,10-Diphenyl-anthracen zusätzlich um 15% abnimmt. Obwohl durch die Vergrößerung des Moleküls der Trefferbereich stark zunimmt, sinkt die Lichtausbeute ab. Offenbar ist die Energieausbeute dann am besten, wenn die freie Drehbarkeit zwischen den einzelnen Benzolringen nicht gestört ist. Im Beispiel G und H sind zwei bzw. drei Ringe des Terphenyl-Systems in eine Ebene gezwungen, was mit einer sehr starken Abnahme der Impulshöhe verbunden ist. Beim

Rubren liegt zwar auch keine Komplanarität vor, die vier Phenylreste sind jedoch sterisch sehr stark gehindert, so daß hier, selbst unter Berücksichtigung der ungünstigen Überschneidung von emittiertem Licht und Charakteristik der spektralen Empfind-

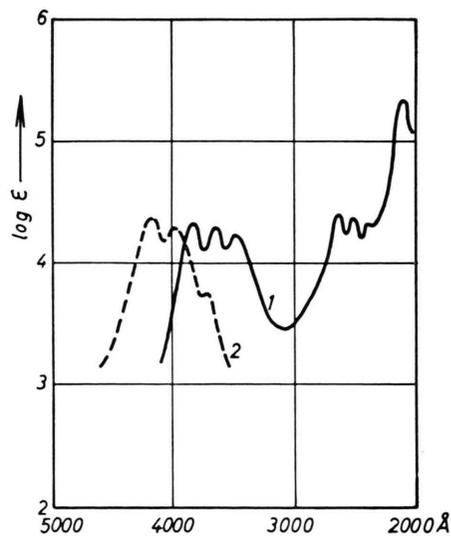


Abb. 1. Tetrabromrubren. 1) Absorption, 2) Emission.

¹ H. KALLMANN, Phys. Rev. **78**, 621 [1950].

² H. KALLMANN u. M. FURST, Phys. Rev. **79**, 857 [1950]; **81**, 853 [1951]; **85**, 861 [1952]; **95**, 503 [1954]; Nucl. **8**, Nr. 3, 33 [1951].

³ F. N. HAYES, Int. J. Appl. Radiation Isotopes **1**, 46 [1956].

⁴ I. R. ARNOLD, Science **122**, 1139 [1955].

⁵ M. AGENO, M. CHIOZZETO u. R. QUERZOLI, Phys. Rev. **79**, 720 [1950].

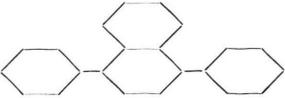
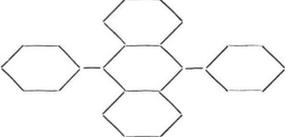
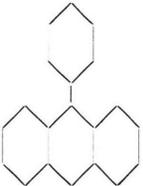
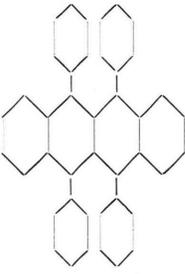
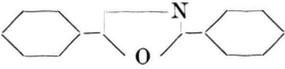
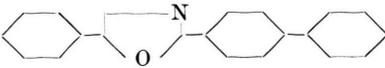
⁶ S. H. LIEBSOHN u. R. J. FARRAR, Phys. Rev. **79**, 733 [1950].

⁷ C. P. HAIGH, Nucl. Sci. Abstr. **12**, 422 [1958].

⁸ E. C. ANDERSON, R. L. SCHUCH, J. D. PERRINGS u. W. H. LAUGHAM, Nucl. **14**, Nr. 1, 26 [1956].

⁹ F. REINES u. C. L. COWAN, Nature, Lond. **178**, 446 [1956]; ferner Science **124**, 103 [1956], und Rev. Sci. Instrum. **25**, 1061 [1954].

¹⁰ E. FÜNFER u. H. NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, Verlag Braun, Karlsruhe 1959.

	Formel:	Verbindung:	relative Impulshöhe <i>p</i> -Terphenyl = 1,00
A		<i>p</i> -Terphenyl	1,00
B		1,4-Diphenylnaphthalin	0,89
C		9,10-Diphenylanthracen	0,74
D		9-Phenylanthracen	0,15
E		Anthracen	0,10
F		<i>m</i> -Terphenyl	0,20
G		2-Phenyl-phenanthren	0,13
H		Picen	0,08
I		Rubren	0,01
K		Tetrabrom-rubren	1,10
L		PPO	1,06*
M		PBD	1,28*

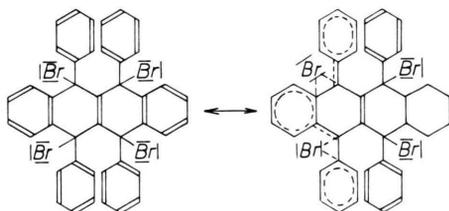
	Formel:	Verbindung:	relative Impulshöhe <i>p</i> -Terphenyl = 1,00
N		Quaterphenyl	0,77
O		α -NPO	0,96*
P		1 (Biphenyl)-naphthalin	0,76

Tab. 1.

* Werte aus FÜNFER u. NEUERT¹⁰.

lichkeit des Multipliers nur eine sehr geringe Intensität erscheint.

Merkwürdig ist jedoch das Verhalten des Tetrabromrubrens, einer farblosen, blau fluoreszierenden Verbindung, bei der die beiden mittleren Ringe des Tetracen-Systems nicht mehr aromatisiert sind. Hier wird der Wert der Ausgangssubstanz sogar noch überschritten. Obwohl hier infolge der möglichen Prädissoziation¹¹ nur eine sehr schwache Emission – die Bindungsenergie C – Br beträgt ca. 65 kcal, was einer Anregungswellenlänge von 4390 Å entspricht – zu erwarten wäre, weil die aufgenommene Energie hauptsächlich zur Spaltung verwendet wird. Ebenso merkwürdig ist nach Abb. 1 die Tatsache, daß Absorptions- und Emissionsspektrum noch so stark durch Banden strukturiert sind. Der hier zu erwartende „Loose bolt“-Effekt kommt kaum zur Ausbildung, so daß uns zur Erklärung des Verhaltens dieser Substanz nur ein Modell dienen kann, das eine besondere Beteiligung der Brommoleküle am gesamten Schwingungszustand annimmt.



Das obige Formelschema könnte erstens die Stabilisierung der Verbindung und zweitens die Fluoreszenzfähigkeit mit der hohen Emission erklären. Das entsprechende Endoperoxyd des Rubrens besitzt kein Fluoreszenzvermögen. Hier ist die Verbrückung

infolge der geringen Beweglichkeit der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff nicht möglich. Der Vergleich der Absorptionsspektren von Tetrabromrubren, Terphenyl und Diphenylanthracen (Tab. 2) zeigt das vom Modell zu erwartende analoge Verhalten von Tetrabromrubren und Diphenylanthracen.

	Tetrabrom- Rubren	9,10- Diphenyl- anthracen	<i>p</i> -Terphenyl
Absorptions- Max. Å	3850, 3650, 3500	3900, 3800, 3700, 3450	2800
log ϵ	4,30	4,10	4,00
Fluoreszenz- Max. Å	4200, 4000	4250, 4050	3550

Tab. 2.

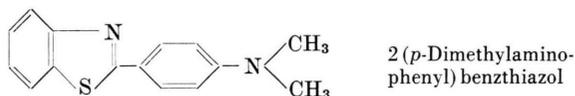
Die höhere Emissionsfähigkeit ist bedingt durch den größeren Trefferbereich und die höhere Anzahl konjugationsfähiger Doppelbindungen²⁰ in dieser Molekel, denn die Aufhebung des aromatischen Charakters der mittleren Ringe gestattet jetzt eine bessere komplanare Einstellung der Phenylreste, während Mesomeriestabilisierung über die verbrückten Br-Atome erfolgt.

Der Vergleich der Verbindungen L, M, und O, die besonders von HAYES³ bearbeitet wurden, mit den zugehörigen Kohlenwasserstoffen A, N und P läßt vermuten, daß die Emission bei der Szintillation ungünstiger verläuft, wenn hochsymmetrische Moleküle vorliegen, obwohl SCHARPENSEEL¹² diese Molekül-

¹¹ E. LIPPERT, Z. physik. Chem. (N.F.) **2**, 238 [1954].¹² H. W. SCHARPENSEEL, Angew. Chem. **71**, 640 [1959].

eigenschaft als besonders brauchbar hervorhebt. Die Übergangsmomente werden durch die in den heterocyclischen Ringen vorhandenen Bindungspolarisationen viel größere, so daß im Einklang mit der Theorie hier eine größere Intensität zu erwarten ist als bei den Terphenylderivaten. Auch für den Übertragungsmechanismus vom angeregten Lösungsmittelmolekül können diese polarisierten Bindungen einen wesentlich stärkeren Kopplungseffekt liefern als das Terphenyl, obwohl hier auch schon gegenüber dem hochsymmetrischen Benzol ($\log \epsilon = 3,65$ bei 2000 Å) eine ausgeprägte Erhöhung der Extinktion ($\log \epsilon = 4,00$ bei 2500 Å) zu verzeichnen ist. Sie wird dadurch erklärt (FÖRSTER¹³), daß der entsprechende Übergang im Benzol wegen der hohen Symmetrie verboten ist und nur unter gleichzeitiger Beteiligung unsymmetrischer Kernschwingungen möglich wird, während die Polyphenyle diese hohe Symmetrie nicht mehr besitzen und somit der reine Elektronenübergang erlaubt ist, welcher diese starke Emission bewirkt.

Aus dem gleichen Grunde besitzt auch der von ARNOLD⁴ vorgeschlagene Flüssigkeits-Szintillator



ein sehr hohes Übergangsmoment.

2. Organische Szintillatoren in wäßriger Lösung

Während die meisten fluoreszenzfähigen Stoffe in den für Szintillatoren günstigen Lösungsmitteln¹⁴ einen wenigstens qualitativen Effekt bei β -Bestrahlung liefern, fehlt dieser in wäßrigen Systemen praktisch vollständig⁴. Lediglich beim Terphenyl in Dioxan läßt sich nach FARMER und BERNSTEIN¹⁵ noch etwa 20% Wasser zusetzen, wobei die Impulshöhe noch meßtechnisch brauchbar bleibt.

Der Grund für das Ausbleiben der Energieleitung in Wasser dürfte einerseits darin zu suchen sein, daß hier die Energie in den ungeordneten Dipolen sehr stark zerstreut wird (die in ihrer Bahn etwas „steiferen“ α -Strahlen zeigen in Wasser nur einen schwachen Effekt) und die Energie entweder in

Wärme oder zur Radikal-Zersetzung des Wassers verwendet wird. Andererseits haben die angeregten Wassermoleküle nur eine schlechte Energiekopplung zum Szintillator.

Beim Eis ist der Leitungsmechanismus jedoch gut ausgeprägt (RIEHL¹⁶), weil hier in der geordneten Struktur die GROTHUS-Leitung möglich wird. Es war daher zu erwarten, daß bei Zugabe von Stoffen, die zumindest größere Teilbereiche, als sie der normalen Assoziation des Wassers entsprechen, zur Ordnung zwingen, die Energieleitung zunimmt. Am geeignetsten schienen uns hierzu Eiweißstoffe, die nach HERBERG¹⁷ schon in Toluol nach Löslichmachung durch „Hyamin“¹⁸ einen Szintillations-Effekt zeigen, der

Szintillator	Lösungsmittel	Imp/Min.	Ausbeute im Verhältnis zu Anthracen (%)
Luminol	Wasser	148	1,0
Luminol	+ Albumin	285	1,9
Chininsulfat	Wasser	208	1,4
Chininsulfat	+ Albumin	462	3,1
Anthranilsäure	Wasser	223	1,5
Anthranilsäure	+ Albumin	760	5,1
3,4-Benzopyren	suspendiert in Wasser-Methanol 10 : 1	241	1,6
	+ Albumin	501	3,3
	+ Milchsäuredehydrogenase	960	6,4
Diphosphopyridin nukleotid	Wasser	183	1,2
	+ Albumin	296	2,0
	+ Milchsäuredehydrogenase	528	3,5
	+ Äpfelsäuredehydrogenase	547	3,6

Tab. 3.

¹³ TH. FÖRSTER, Z. physik. Chem. (B) **41**, 287 [1938]; Z. Elektrochem. **45**, 548 [1939].

¹⁴ J. D. DAVIDSON u. P. FEIGELSON, Int. J. Appl. Radiation Isotopes **2**, 1 [1957].

¹⁵ E. C. FARMER u. I. A. BERNSTEIN, Science **115**, 460 [1952].

¹⁶ N. RIEHL, Naturwiss. **43**, 145 [1956].

¹⁷ R. J. HERBERG, Science **128**, 199 [1958]; vgl. auch P. DEBEY u. J. O. EDWARDS, Science **116**, 143 [1952].

¹⁸ M. VAUGHAM, D. STEINBERG u. J. LOGAN, Science **126**, 446 [1957]; vgl. auch C. G. WHITE u. H. SELF, Nucl. **14**, 10, 46 [1956].

¹⁹ E. KNAPP, Naturwiss. **27**, 839 [1939].

auf einer Emission aromatischer Aminosäuren beruht. In unserer Annahme wurden wir ferner durch Befunde von KNAPP¹⁹ bestärkt, der fand, daß wasserhaltiges Eiweiß weniger resistent gegen Strahlung ist, als wasserfreies.

Tab. 3 gibt eine Übersicht der gefundenen Erhöhungen der Energieleitung nach Zugabe verschiedener Proteine (2 mg/ml). Bestrahlt wurde mit einem ⁹⁰Sr-Präparat von 15 000 Imp/min gemessen mit einem Anthracen-Kristall.

Die Proteine vermögen eine Steigerung der Impulsausbeute bis zu ca. 4% erzielen, besonders beim System 3,4-Benzpyren-Milchsäure-dehydrogenase. Auch die Anthranilsäure ergibt bei Zugabe von Albumin einen deutlichen Anstieg, der wohl durch besondere Energiekopplungsmöglichkeit dieser Aminosäure mit dem Protein hervorgerufen wird.

3. Durchführung der Messungen

Abb. 2. gibt ein Schema der verwendeten Meßanordnung wieder. Zur Stabilisierung der thermischen Elektronen war der Szintillationskopf in einem Kühltank untergebracht. Die durch kurzzeitigen Lichteinfall beim Präparatewechsel hervorgerufene Erhöhung des Null-Effekts nach dem Wiederanlegen der Hochspannung im Dunkeln wurde durch Registrierung der Impulsrate über eine Zeit von 15 min eliminiert.

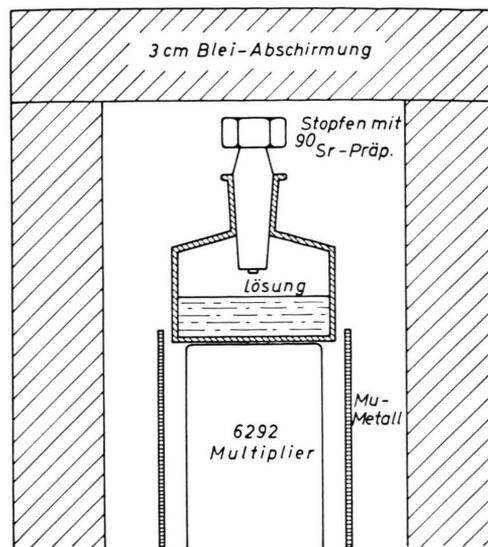


Abb. 2. Kopf des verwendeten Flüssigkeits-Szintillators.

Besonderer Dank gilt dem Bundes-Atomministerium, das durch die großzügige Bewilligung von Mitteln für die Beschaffung der Meßeinrichtung diese Untersuchungen möglich machte.

²⁰ G. N. LEWIS u. M. CALVIN, Chem. Rev. **25**, 273 [1939].

Temperaturabhängigkeit und Größe der Deformationskonstanten nematischer Flüssigkeiten

Von ALFRED SAUPE

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforsch. **15 a**, 810—814 [1960]; eingegangen am 18. Juni 1960)

Die in zwei früheren Veröffentlichungen dargestellte molekular-statistische Theorie nematischer Flüssigkeiten wird zur Berechnung der Deformationskonstanten benutzt. Es ergibt sich folgendes:

Wenn K irgendeine der drei ZOCHERSchen Deformationskonstanten bedeutet, V das Molvolumen und S den Ordnungsgrad, so ist $K V^{2/3}/S^2$ temperaturunabhängig. Insbesondere ist also auch das Verhältnis der drei Deformationskonstanten temperaturunabhängig.

Die Summe der drei Konstanten ist gleich $2,8 \cdot 10^{-6} A S^2/V^2 (mV)^{1/3}$, wobei A und m zwei substanzcharakteristische Größen sind.

Im Gegensatz zu einer normalen Flüssigkeit, die nur Volumenelastizität aufweist, zeigen kristalline Flüssigkeiten auch eine Formelastizität. Speziell bei den nematischen Flüssigkeiten unterscheidet man nach ZOCHE¹ drei Grunddeformationen, nämlich Längsbiegung, Querbiegung und Verdrehung (vgl. Abb. 1). Hierzu gehören drei Deformationskonstanten, die wir mit K_L , K_Q und K_D bezeichnen. In den beiden früheren Veröffentlichungen zur molekular-

statistischen Theorie² (im folgenden als I und II zitiert) haben wir die Dispersionskräfte als maßgebend für die nematische Ordnung erkannt. Diese Kräfte verhalten sich in der von uns benutzten Näherung additiv, und bei additiver Wechselwirkung

¹ H. ZOCHE, Z. Phys. **28**, 790 [1927].

² W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforsch. **14 a**, 882 [1959]; **15 a**, 287 [1960].