

Die Schwingungsstruktur des Naphthalin-Fluoreszenzspektrums in Lösung und im Kristall

VON HANS CHRISTOPH WOLF

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **10a**, 3—9 [1955]; eingegangen am 18. November 1954)

Die Analyse der Schwingungsstruktur des Fluoreszenzspektrums von gelöstem und von kristallisiertem Naphthalin ermöglicht die Klärung offener oder nur widerspruchsvoll beantworteter Fragen zu seinem Termschema.

Der reine 0.0-Übergang zwischen Grund- und erstem Anregungszustand ist danach schwach. Die Schwingungsstruktur besteht im wesentlichen aus der mehrfachen Wiederholung einer „Grundstruktur“. Zwischen diese und die 0.0-Bande ist eine einzelne Schwingungsbande eingeschoben. Bei allen Methylderivaten des Naphthalins mit starkem 0.0-Übergang fehlt diese einzelne Schwingung. Daraus wird geschlossen, daß im Naphthalin die 0.0-Bande des ersten Überganges verboten ist; erst durch Überlagerung einer Molekülschwingung — wahrscheinlich einer Streckerschwingung — erhält er seine volle Intensität. Es wäre dann in völliger Analogie zum Benzol-Molekül auch beim Naphthalin ein Symmetrieverbot für die geringe Intensität des ersten Überganges verantwortlich.

Die Schwingungsstruktur des Kristallspektrums ist im wesentlichen die gleiche wie die des Lösungsspektrums. Im Kristall gehört die Fluoreszenz demnach zum gleichen Anregungszustand des Moleküls wie in Lösung, und Messungen der Polarisierung der Kristallfluoreszenz erlauben unmittelbare Aussagen über die Lage der Übergangsmomente im freien Molekül.

Das spektroskopische Verhalten von Molekülen mit mehr als zwei Atomen ist nur in sehr wenigen Fällen schon so weit verständlich, daß es möglich wäre, für diese Moleküle Termschemata aufzustellen in der Weise, wie wir es von Atomen gewohnt sind. Diese Aufgabe ist bei mehratomigen Molekülen ungleich schwieriger als bei Atomen. Man wird sie deshalb zuerst an Stoffen oder Gruppen von Stoffen zu lösen versuchen, deren Moleküle ein besonders einfaches spektroskopisches Verhalten zeigen.

Eine solche Gruppe von Stoffen ist offenbar die Reihe der Polyacene mit ihren mehr oder weniger „beweglichen“ π -Elektronen. Als Ergebnis der zahlreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten, die darüber in den letzten Jahren bekannt wurden, kann gelten, daß wir die Spektren des Benzols weitgehend verstehen (Craig¹). Dem Naphthalin als dem einfachsten der höheren Polyacene kommt besondere Bedeutung zu, weil das Verständnis seines Spektrums auch den Weg ebnet zum Verständnis der Spektren höherer Polyacene und damit auch anderer aromatischer Moleküle. Deshalb soll in dieser und in einigen folgenden Arbeiten versucht werden, offene oder widerspruchsvoll in der Literatur beantwortete Fragen zum

spektroskopischen Verhalten des Naphthalins experimentell weiter zu klären.

Vom Termschema des Naphthalins kann das Folgende als sicher gelten. Man kennt oberhalb 2000 Å drei (Singulett-)Übergänge:

I in Absorption zwischen ca. 3200 und 2900 Å, schwach ($\log \epsilon \sim 2,5$), scharf schwingungsstrukturiert, teilweise überdeckt von II, deshalb besser in Emission (zwischen ca. 3100 und 3700 Å) zu beobachten;

II in Absorption zwischen ca. 2900 und 2500 Å, stärker als I ($\log \epsilon = 3,5-4$), geringe Schwingungsstruktur in Lösung und im Kristall;

III in Absorption zwischen ca. 2350 und 2000 Å, sehr stark ($\log \epsilon > 5$), sehr wenig strukturiert.

Die zahlreichen theoretischen Untersuchungen über ein Termschema des Naphthalins machen im allgemeinen Aussagen über Energie, Intensität und Polarisationszustand der verschiedenen Übergänge. Während die Energiestufen, also die Frequenzen der Übergänge, sich jedoch nur sehr grob errechnen und Aussagen darüber sich deshalb nur schwer experimentell prüfen lassen, können die Voraussagen über den Polarisationszustand und in gewissen Grenzen auch die über die Intensität (z. B. die Alternative: erlaubt — verboten) zu einer scharfen Prüfung der theoretischen Arbeiten dienen.

¹ D. P. Craig, Disc. Farad. Soc. **9**, 15 [1950].



Die Ergebnisse der theoretischen Arbeiten zu diesen Fragen differieren sehr stark (Übersicht bei Platt², Sponer und Nordheim³ und Schnepf und McClure⁴). Auch die experimentellen Ergebnisse sind noch nicht eindeutig. Nach Craig und Lyons⁵, Schnepf und McClure⁴ sind die Übergänge I und III in der kurzen, Übergang II in der langen Molekülachse polarisiert, nach McClure⁶ ist es umgekehrt. Die zitierten Arbeiten sind sämtlich zu wenig ausführlich, als daß eine Entscheidung möglich wäre; es läßt sich nicht einmal der Grund für die Verschiedenheit der Ergebnisse angeben. Hier sollen eigene Messungen, über die nach ihrem Abschluß berichtet wird, eine Klärung bringen. Für Übergang I werden zwei Möglichkeiten diskutiert:

1. Der Anregungszustand ist in der kurzen Achse polar, der Übergang erlaubt (Schnepf und McClure⁴, McConnell und McClure⁷, Passerini und Ross⁸).

2. Der Anregungszustand ist wie der Grundzustand totalsymmetrisch, der Übergang also verboten. Er wird durch eine Schwingung mit Übergangsmoment in der kurzen Achse zu einem schwach erlaubten Übergang (Sponer und Nordheim³, Craig und Lyons⁵, Schnepf und McClure⁹).

Eine eindeutige Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist noch nicht möglich. Denn einerseits verhält sich der 0.0-Übergang von I wie ein verbotener hinsichtlich Intensität und Temperaturabhängigkeit (Passerini und Ross⁸), andererseits stimmt die Schwingung, die ihn zu einem erlaubten macht, in ihrer Frequenz leidlich überein mit einer totalsymmetrischen Raman-Frequenz, dagegen mit keiner Ultrarot-Frequenz der erforderlichen Symmetrie.

Eine Klärung dieser Fragen kann man am ehesten aus einer Analyse der Schwingungsstruktur der Spektren in Lösung und im Kristall erwarten. In Absorption ist sie bereits mit hoher Auflösung gemessen und auch zum Teil diskutiert, zuletzt von Passerini und Ross⁸. Die Analyse der Absorp-

tionsspektren wird jedoch durch zwei Umstände erschwert: durch die Überlagerung des zweiten Überganges wird ein großer Teil des ersten Überganges verdeckt, und eine Zuordnung der gemessenen Schwingungsfrequenzen des Anregungszustandes zu nur im Grundzustand bekannten Raman- oder Ultrarot-Frequenzen ist nicht immer ohne Willkür möglich. Die Analyse des Fluoreszenzspektrums, die bisher noch nicht durchgeführt wurde, vermeidet beide Schwierigkeiten und führt deshalb zu weiterer Klärung.

Experimentelles

Das verwendete Naphthalin (Naphthalin purissimum pro usu interno, Merck) enthielt als wesentliche Verunreinigung einige $\frac{0}{100}$ Anthracen. Dieses wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln und durch Zonenschmelzen (Wolf und Deutsch¹⁰) weitgehend entfernt.

Bei der Aufnahme der Fluoreszenzspektren befand sich die Substanz in Quarz-Reagenzgläsern im Innern eines Dewar-Gefäßes aus Quarzglas und konnte darin auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt werden. Zur Anregung wurde schräg von vorne beleuchtet. Es wurden drei verschiedene Arten der Anregung verwendet:

1. Zunächst diente als intensivste Lichtquelle im erforderlichen Wellenlängenbereich die Hg-Höchstdrucklampe HBO 200 (Osram). Mit der Filterkombination Schott UG 11, GG 19 und Bäckström-Filter wurde der langwellige Teil des Hg-Spektrums so weit geschwächt, daß außer der verbreiterten Liniengruppe um 3130 Å und einigen schwächeren, kürzerwelligen Linien nur die scharfe Linie 3341 Å durchgelassen wurde; die Anregung erfolgt hauptsächlich durch die Gruppe um 3130 Å (die Linien selbst werden in der Lampe reabsorbiert und erscheinen in Umkehrung). Bei dieser Art der Anregung läßt es sich nicht vermeiden, daß dem Fluoreszenzspektrum reflektiertes Erregerlicht überlagert ist. Dies bringt allerdings den Vorteil, daß man auf jeder Aufnahme Referenzlinien mitaufnimmt.

2. Da aber die Liniengruppe um 3130 Å den besonders interessierenden 0.0-Übergang teilweise verdeckt, wurde eine kürzerwellige Anregung gesucht. Aus dem Kontinuum der Xenon-Hochdrucklampe XBO 160 wurde durch den Cyanin-Farbstoff 2,7-Dimethyl-3,6-Diazacyclohepta-1,6-dien-Jodid (Kasha¹¹) der Be-

² J. R. Platt u. H. Klevens, J. Chem. Phys. **17**, 470 [1949].

³ H. Sponer u. G. Nordheim, Disc. Farad. Soc. **9**, 19 [1950].

⁴ O. Schnepf u. D. S. McClure, J. Chem. Phys. **21**, 959 [1953].

⁵ D. P. Craig u. L. E. Lyons, J. Chem. Phys. **20**, 1499 [1952].

⁶ D. S. McClure, J. Chem. Phys. **22**, 1256 [1954].

⁷ H. McConnell u. D. S. McClure, J. Chem. Phys. **21**, 1296 [1953].

⁸ R. Passerini u. J. G. Ross, J. Chem. Phys. **22**, 1012 [1954].

⁹ O. Schnepf u. D. S. McClure, J. Chem. Phys. **20**, 1375 [1952].

¹⁰ H. C. Wolf u. H. P. Deutsch, Naturwiss. **41**, 425 [1954].

¹¹ M. Kasha, J. Opt. Soc. Amer. **38**, 929 [1948].

reich zwischen ca. 2600 und 3500 Å absorbiert. Das kürzerwellige Kontinuum der Xenonlampe regt die Fluoreszenz an, der Intensitätsverlust gegenüber der Anregung 1 entspricht etwa einem Faktor 5 und muß durch entsprechend längere Belichtungszeit (ca. 1 bis 2 Stdn.) ausgeglichen werden.

3. Schließlich wurde noch eine Anregungsart verwendet, bei der man in einer Aufnahme Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum (letzteres als Reflexionsspektrum) erhält: Aus dem Kontinuum der Xenon-Hochdrucklampe wird durch die Filterkombination Schott UG 11 und Bäckström-Filter der Bereich zwischen ca. 2700 und 3600 Å durchgelassen. Im Reflexionsspektrum erscheinen die Absorptionsbanden als Bereiche vermindelter Intensität, die Fluoreszenzbanden sind dem kontinuierlichen Untergrund überlagert.

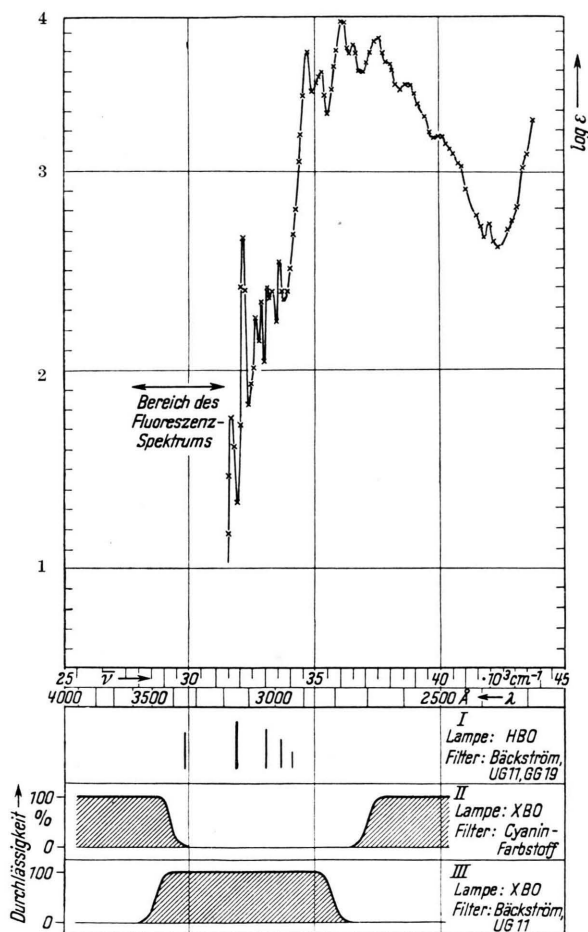


Abb. 1. Oben: Absorptionsspektrum und spektrale Lage der Fluoreszenz von Naphthalin in Äthanol, ca. 10^{-4}-m. , bei ca. 100°K glasartig erstarrt. Unten: Die drei zur Erregung der Fluoreszenz verwendeten Kombinationen von Lampe und Filter. I erregt in Übergang I, II erregt in Übergang II, III erregt in Übergang I und II und gibt gleichzeitig das Reflexionsspektrum.

Die drei Anregungsarten sind schematisch in Abb. 1 dargestellt. Die Emissionsspektren wurden photographisch aufgenommen (Fuess-Spektrograph, Spalt 0,05 mm, Dispersion ca. $150 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ bei 33333 cm^{-1}) und mit Hilfe eines Registrierphotometers ausgemessen. Im allgemeinen diente dabei die scharfe Linie 3341 Å des Hg als Bezugslinie. Die Absorptionsspektren wurden photoelektrisch mit einem in der Auflösung verbesserten Unicam-Spektralphotometer, ebenfalls bei Tieftemperatur, aufgenommen.

Die Meßgenauigkeit der angegebenen Wellenzahlen ist nicht größer als ca. ± 20 bis 25 cm^{-1} .

Die Spektren

Die Fluoreszenzspektren von Naphthalin in Äthanol (96-proz.), ca. 10^{-4}-m. , und in einer Mischung von Methylcyclohexan-Isopentan (2:1), beides glasartig erstarrt bei der Temperatur der flüssigen Luft, und von kristallisiertem Naphthalin bei der gleichen Temperatur mit Anregung 1 geben die Abb. 2—4; auf ihnen sind auch die Hg-Linien zu erkennen. Abb. 5 und 6 geben die ersten Banden des Lösungsspektrums in Äthanol und des Kristallspektrums mit Anregung 2, also ohne Hg-Linien. Abb. 7 schließlich gibt das mit Anregung 3 erhaltene Reflexionsspektrum an Lösung in Äthanol; die Ausmessung der Absorptionslinien führt innerhalb der Meßgenauigkeit zu den gleichen Werten wie die Messung der Absorptionsspektren im Unicam.

In Tab. 1 sind die Wellenzahlen der Naphthalinbanden angegeben, dazu die charakteristischen Wellenzahldifferenzen und der Versuch einer Ordnung des Spektrums. Analoge Banden in den drei Spektren erscheinen in der gleichen Zeile.

Das Absorptionsspektrum von Naphthalin in Äthanol, ca. 10^{-4}-m. , glasartig erstarrt bei der Temperatur der flüssigen Luft, gibt Tab. 2. Zum Vergleich sind einige Messungen anderer Autoren angegeben. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die hier gemessenen Werte mit den Angaben bei McConnell und McClure⁷, Kasha und Naumann¹² und besonders gut mit Passerini und Ross⁸ überein.

Diskussion

Die Lösungsspektren in Äthanol und in Methylcyclohexan-Isopentan sind fast identisch; in dem weniger polaren Gemisch ist die Auflösung etwas besser.

¹² M. Kasha u. R. V. Naumann, J. Chem. Phys. 17, 516 [1949].

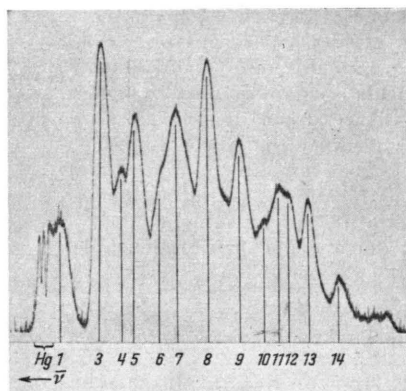


Abb. 2. Fluoreszenzspektrum von Naphthalin in Äthanol, ca. 10^{-4} -m., glasartig erstarrt bei ca. 100°K , Anregung I, Registrierphotometerkurve. Hier und in den folgenden Kurven entspricht die Numerierung der Banden der in Tab. 1 verwendeten. Die Intensität des reflektierten Erregerlichtes relativ zur Fluoreszenz-Intensität ist bei den verwendeten Versuchsbedingungen kein Maß für die Intensität des letzteren, die Unterschiede darin in den Abb. 2, 3 und 4 sind zufällig. Vom Erregerlicht sind in Abb. 2, 3 und 4 die umgekehrten Linien 3126 und 3132 Å, in Abb. 4 auch 3341 Å zu sehen.

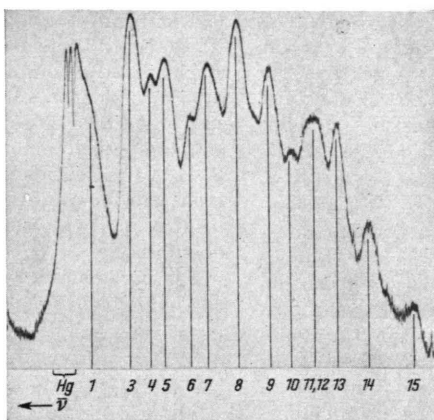


Abb. 3. Fluoreszenzspektrum von Naphthalin in Methylcyclohexan-Isopentan (2:1), ca. 10^{-4} -m., ca. 100°K , Anregung I, Registrierphotometerkurve.

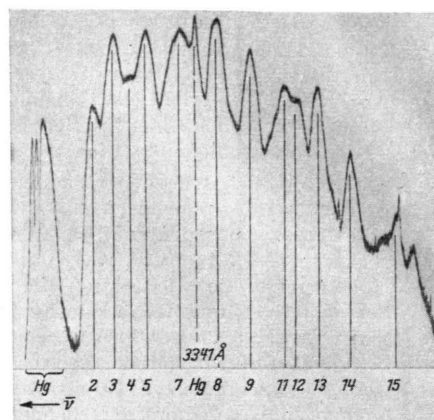


Abb. 4. Fluoreszenzspektrum von kristallisiertem Naphthalin, ca. 100°K , Anregung I, Registrierphotometerkurve.

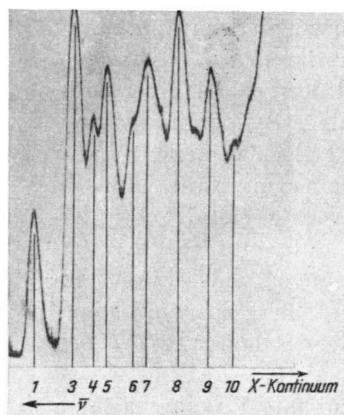


Abb. 5. Kurzweiliger Teil des Fluoreszenzspektrums von Naphthalin in Äthanol, ca. 10^{-4} -m., ca. 100°K , Anregung II, Registrierphotometerkurve.

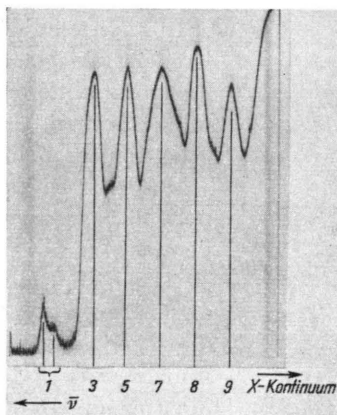


Abb. 6. Kurzweiliger Teil des Fluoreszenzspektrums von kristallisiertem Naphthalin, ca. 100°K , Anregung II, Registrierphotometerkurve.

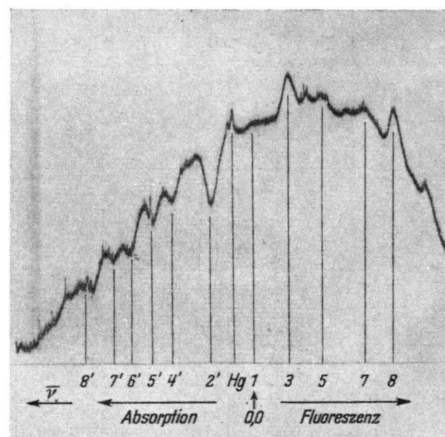


Abb. 7. Reflexions- und Fluoreszenzspektrum von Naphthalin in Methylcyclohexan-Isopentan (2:1), ca. 10^{-4} -m., ca. 100°K , auf dem Untergrund des Xenon-Kontinuums. Anregung III, Registrierphotometerkurve. Die Numerierung der Absorptionsbanden, die hier in Reflexion mit gegenüber dem Untergrund verminderter Intensität erscheinen, entspricht der in Tab. 2. Die als Hg bezeichneten zwei Linien sind die Linien 3126 und 3132 Å des in der X-Lampe enthaltenen Hg.

Nr.	Zuordnung	Wellenzahl in Äthanol	in M — I		im Kristall	
1	0.0	31 750 schw	0.0	31 750 schw	0.0	{ 31 660 } schw
2						{ 31 495 } schw
3	0.0— 530	31 220 Max		31 210 Max	0.0 — ca. 500	[31 260 zst]
4	3— 270	30 950 schw	3— 250	30 960 schw	3— 190	31 000 sst
5	3— 410	30 810 st	3— 430	30 780 zst	3— 430	30 810 schw
6	3— 740	30 480 Schu	3— 750	30 460 schw	3— 760	30 570 sst
7	3— 960	30 260 st	3— 980	30 230 st	3— 850	30 240 Schu
8	3—1360	29 840 sst	3—1380	29 830 sst	3—1330	30 150 sst
9	8— 440	29 400 st	8— 430	29 400 st	8— 470	29 670 Max
10	8— 760	29 080 schw	8— 680	29 150 schw		29 200 st
11	8— 940	28 800 zst	8— 990	28 840 zst	8— 910	28 760 st
12	8—1080	28 760 zst	8—1030	28 800 zst	8—1120	28 550 Schu
13	8—1340	28 500 st	8—1350	28 480 st	8—1380	28 290 st
14	13— 400	28 100 st	13— 430	28 050 zst	13— 430	27 860 st
15	13— 920	27 580 schw			13—1110	27 180 schw
16					13—1360	26 930 schw
17					16— 240	26 690 Schu
18					16— 460	26 470 schw

Tab. 1. Fluoreszenzspektren von Naphthalin in Äthanol (Tieftemperatur, glasartig erstarrt), Methylcyclohexan-Isopentan (Tieftemperatur, glasartig erstarrt) und im Kristall (Tieftemperatur). Es bedeutet: Max: Maximum, sst: sehr stark, st: stark, zst: ziemlich stark, schw: schwach, Schu: Schulter.

		Wolf	PR	KN
1	0.0	31 720	31 750	31 737
2'	0.0 + 480	32 200	32 180	32 104
3'		32 500 Schu	32 490	32 437
4'	2' + 480	32 680	32 700	32 596
5'	2' + 700	32 900	32 930	32 810
6'	2' + 920	33 120	33 210	33 103
7'	2' + 1150	33 350	33 360	
8'	2' + 1420	33 620	33 660	33 628

Tab. 2. Absorptionsspektrum (Übergang I) von Naphthalin in Äthanol, Tieftemperatur, glasartig erstarrt, mit Versuch einer Zuordnung. Zum Vergleich die Werte von Passerini-Ross (PR) und Kasha-Naumann (KN). Letztere sind wohl am wenigsten genau.

Wesentliches Merkmal der Emissionsspektren ist die Wiederholung einer „Grundstruktur“ im Abstand von ca. 1360 cm^{-1} . Außer der Bande 1 passen alle beobachteten Banden in diese Struktur und ihre Wiederholungen. In Absorption beträgt die Länge dieser Grundstruktur, d. h. der Abstand analoger Banden, ca. 1410 cm^{-1} . Das Emissionsspektrum kann dargestellt werden durch die Formel

$$\nu = (0.0) - r_0 - \alpha \cdot r_1 - \beta \cdot r_2 - \gamma \cdot r_3 - \dots$$

mit $\alpha = 0, 1, 2, 3, 4$, und β, γ usw. $= 0, 1$, (1)

d. h. das Spektrum besteht aus einer Hauptschwingung r_1 , die mehrfach angeregt ist, und einer Anzahl von nur zu einem Quant angeregten „Nebenschwingungen“. Dieser Struktur ist die Frequenz r_0 vorgelagert.

Die „Hauptschwingung“ ist die in allen beobachteten Übergängen in Emission und Absorption am stärksten hervortretende Schwingung; es ist dies die intensivste totalsymmetrische Raman-Frequenz; sie gibt der Schwingungsstruktur des Gesamtspektrums das Gepräge.

Die genaue Festlegung der 0.0-Bande wird bei der Anregung mit Hg-Licht (Anregung I) dadurch erschwert, daß sie fast zusammenfällt mit der Liniengruppe um 3130 Å des erregenden Lichtes. Deshalb wurde für die genaue Festlegung der 0.0-Bande die Anregung II (Abb. 1, 5) verwendet.

In Tab. 3 sind die ersten Banden der Absorptions- und Emissionsspektren nochmals zusammengestellt.

	Wolf	PR	KN	McConnell McClure
0.0 Absorption	$31\,720 \pm 40$	$31\,750 \pm 20$	31 740	31 730
Fluoreszenz	$31\,750 \pm 20$			
0.1 Absorption	$32\,200 \pm 40$	$32\,180 \pm 20$	32 100	32 150
1.0 Fluoreszenz	$31\,220 \pm 20$ in Äthanol und in MI	in Äthanol	31 140 in EPA	in 3-Methyl Pentan

Tab. 3. Die ersten Banden der Absorptions- und Emissionsspektren von Naphthalin in Lösung bei Tieftemperatur (in cm^{-1}).

Danach liegt der 0.0-Übergang bei $31\,750 \pm 20\text{ cm}^{-1}$. Die der mehrfach wiederholten „Grundstruktur“ vorgelagerte Schwingung hat die Frequenz $530 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ im Grundzustand, $480 \pm 40\text{ cm}^{-1}$ im Anregungszustand.

Dazu addiert sich die Hauptschwingung mit ca. 1360 cm^{-1} im Grund- und 1410 cm^{-1} im Anregungszustand; zum 0-, 1-, 2- usw.-fachen dieser Grundschiwingung addieren sich eine Anzahl weiterer Frequenzen: $425, 750, 950, 1080\text{ cm}^{-1}$ im Grund-, $430, 710, 910$ und 1130 cm^{-1} im Anregungszustand. Das zugehörige Termschema gibt Abb. 8. Die „Hauptschwingung“ ist zweifellos identisch mit der stärksten totalsymmetrischen Raman-Schwingung ca. 1370 cm^{-1} (siehe z. B. Luther¹³). Die vorgelagerte Schwingung ist offenbar identisch mit der Raman-Frequenz 512 cm^{-1} ,

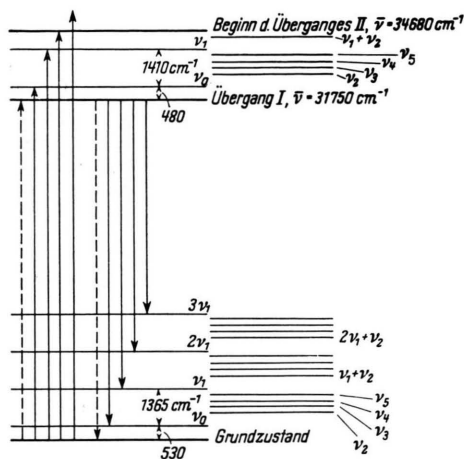


Abb. 8. Termschema für den (Singulett)-Grundzustand und den ersten (Singulett)-Anregungszustand des Naphthalin-Moleküls. ν_0 ist die vorgelagerte Schwingung (Abb. 9), ν_1 ist die „Hauptschwingung“. Die anderen Schwingungen-Niveaus sind (soweit sie in Lösung auflösbar sind) der größeren Übersichtlichkeit wegen rechts herausgezeichnet.

ist also ebenfalls totalsymmetrisch (A_{1g}) und eine Streckschwingung (Luther und Reichel¹⁴, siehe Abb. 9). Diese Zuordnung von Luther und Reichel erscheint uns richtig, dagegen entspricht die Frequenz 1370 cm^{-1} offenbar mehr einer Schwingung der beiden Zentralatome des Naphthalinmoleküls, als dies in der Zuordnung von Luther und Reichel zum Ausdruck kommt. Eine ausführliche Arbeit hierzu ist in Vorbereitung.

Eine Zuordnung der hier gemessenen „Nebenschwingungen“ zu Raman-Frequenzen soll nicht versucht werden, weil erst bei noch tieferen Temperaturen die Breite der Banden hinreichend klein wird, um eine genügend genaue Festlegung der

Frequenz-Differenzen zu ermöglichen. In diesem Punkte bedarf die Schwingungsanalyse also noch einer Ergänzung. Es ist nicht ausgeschlossen, daß einzelne der „Nebenschwingungen“ anders zu deuten sind, nämlich als Kombinationsfrequenzen oder als unmittelbar dem 0.0-Übergang überlagerte Schwingungen. Dies würde am wesentlichen Ergebnis, — daß nämlich die weitaus intensivste „Hauptschwingung“ des Naphthalinmoleküls nicht unmittelbar dem 0.0-Übergang überlagert, sondern erst in Kombination mit der Schwingung ν_0 als stärkste Schwingungsbande im Spektrum erscheint —, nichts ändern. Dieser wesentliche Zug der Schwingungsstruktur — der bei unmittelbarer Betrachtung der Photoplatten sehr viel stärker ins Auge springt als bei Betrachtung der Photometerkurven — scheint uns in Analogie zum Benzolmolekül nur dann verständlich, wenn man annimmt, der erste Übergang im Naphthalin ist (symmetrie-)verboten, und erst eine Streckschwingung gibt ihm die volle Intensität.

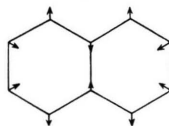


Abb. 9. Die Raman-aktive Schwingung 512 cm^{-1} des Naphthalins (Zuordnung nach Luther und Reichel¹⁴).

In methyl-substituierten Naphthalinen (Wolf¹⁵) ist das Übergangsverbot offenbar durch die Substitution aufgehoben. Hier addiert sich die Hauptschwingung und damit die ganze Grundstruktur unmittelbar dem bei diesen Molekülen starken 0.0-Übergang. In den Arbeiten, die zum Ergebnis kommen, der Übergang I beim Naphthalin sei erlaubt (s. S. 4), wird keine Antwort auf die Frage gegeben, warum die 0.0-Bande so schwach und warum eine Streckschwingung nötig ist, um dem ersten Übergang seine volle Intensität zu geben.

Das Kristallspektrum (Abb. 3, Tab. 1) ist im wesentlichen eine um ca. $180\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ nach langen Wellen verschobene Wiederholung des Lösungsspektrums; der 0.0-Übergang erscheint aufgespalten in zwei Komponenten bei 31660 und 31495 cm^{-1} . Auch die übrigen Banden zeigen — weniger in den Photometerkurven als auf den Photoplatten sichtbar — Anzeichen einer feineren Strukturierung, die bei noch tieferen Temperaturen herauskommen wird. Die in Tab. 1 und Abb. 4 mit 2 be-

¹³ H. Luther, Z. Elektrochem. **52**, 210 [1948].

¹⁴ H. Luther u. Chr. Reichel, Z. phys. Chem. **195**, 103 [1950].

¹⁵ H. C. Wolf, diese Zeitschrift 1955 (erscheint demnächst).

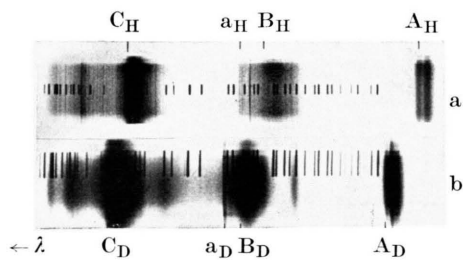


Abb. 1. C-Spektrum. a: C_H -Spektrum; b: C_D -Spektrum. Aufgenommen mit Zeiß-Försterling Dreiprismenspektrograph (27 cm-Kamera) auf KODAK IR. ER-Platten. Hochfrequenzanregung mit Außenelektroden. Druck 15 cm Hg. Strömungsgeschwindigkeit 25 cm/sec. Belichtungszeit: a: 120 min, b: 6 min; Vergleichsspektrum: Neon.

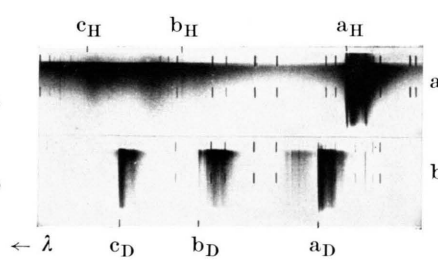


Abb. 3. D-Spektrum. a: D_H -Spektrum, b: D_D -Spektrum. Aufgenommen mit Steinheil-Universalspektrograph GH mit drei Prismen (64 cm-Kamera) auf KODAK IR. ER-Platten. Anregung durch Elektronenbündel mittels Druckstufenstrecke. Druck 75 cm Hg. Belichtungszeit: a: 180 min, b: 5 min; Vergleichsspektrum: Neon.

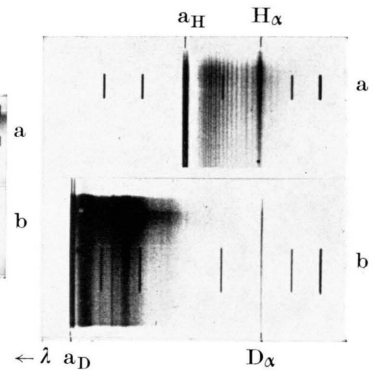


Abb. 4. D-Spektrum. a: a_H -Bande, b: a_D -Bande. Aufgenommen mit Steinheil-Universalspektrograph GH mit drei Prismen (160 cm-Kamera) auf KODAK IR. ER-Platten. Anregung durch Elektronenbündel mittels Druckstufenstrecke. Druck 75 cm Hg. Belichtungszeiten: a: 320 min, b: 15 min; Vergleichsspektrum: Neon.

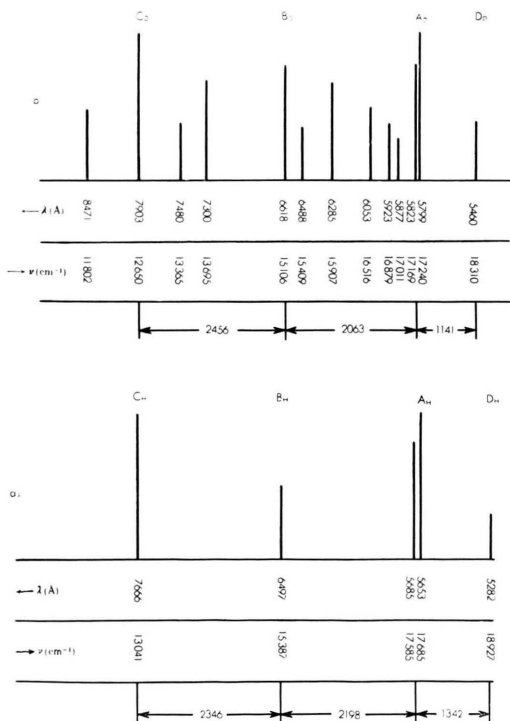


Abb. 2. C-Spektrum. a: C_H -Spektrum, b: C_D -Spektrum.

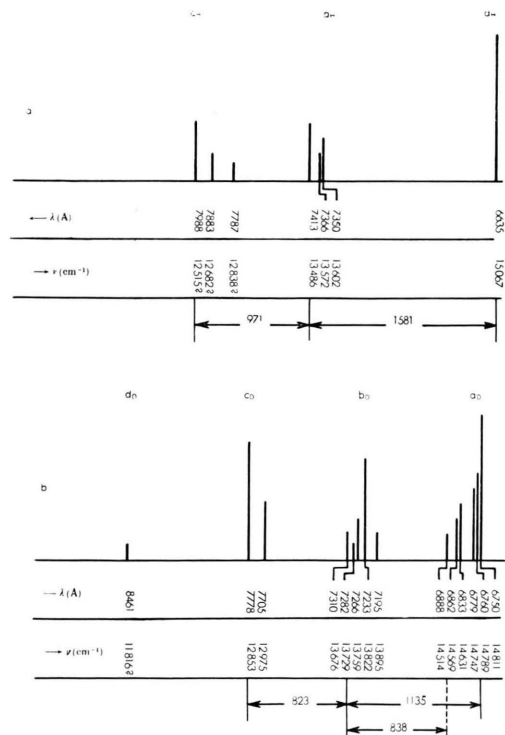


Abb. 5. D-Spektrum. a: D_H -Spektrum, b: D_D -Spektrum.

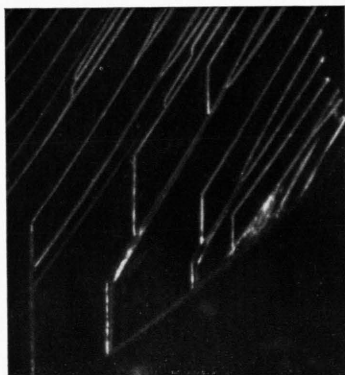


Abb. 1. Spaltfläche von InSb mit
Stufen nach $[110]$ und $[111]$;
Vergr. 100-fach.

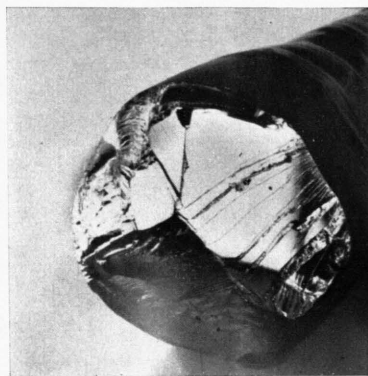


Abb. 2. Spaltflächen von InSb.

zeichnete Bande tritt nur bei Hg-Anregung auf, bei Anregung mit dem X-Kontinuum fehlt sie. Für sie fehlt noch eine Deutung, doch ist auffällig, daß sie mit der stärksten Bande des Lösungsspektrums zusammenfällt. Bis auf diese eine Bande stimmen jedoch Lösungs- und Kristallspektrum so gut überein, daß kein Grund zur Annahme besteht, die Fluoreszenz des gelösten und des im Kristall eingebauten Moleküls gehörten zwei verschiedenen Elektronenzuständen des freien Moleküls an. Zu dieser Deutung kamen Schnepf und McClure⁴ im Anschluß an Prichotjko¹⁶ und Davydow¹⁷. Schnepf und McClure teilen leider nicht die von ihnen beobachteten Spektren, sondern nur die daraus gezogenen Folgerungen mit. Eine angekündigte ausführliche Arbeit wurde uns bisher nicht bekannt, deshalb ist eine weitere Diskussion nicht möglich*.

In vergleichbarer Intensität mit dem bekannten Lösungsspektrum können wir jedenfalls nur einen

Elektronenzustand als Ausgangszustand der Fluoreszenzbanden feststellen. Sollten, wie Schnepf und McClure dies annehmen, auch andere Elektronenzustände emittieren, so müßte deren Emission um eine Größenordnung schwächer sein. Die von Davydow errechnete Aufspaltung der Banden infolge der Kristallsymmetrie konnte wie erwartet nur an der 0.0-Bande beobachtet werden.

Diese Diskussion und Klärung des an sich schon bekannten Kristallspektrums erschien uns deshalb wichtig, weil, wenn die Zuordnung von Schnepf und McClure⁴ zuträfe, aus Untersuchungen der Polarisationsverhältnisse von Fluoreszenz und Absorption im Kristall keine direkten Schlüsse auf die Lage des Übergangsmomentes im freien Molekül möglich wäre.

Herrn Prof. G. Scheibe bin ich für die stete Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Zu danken habe ich ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.

¹⁶ A. F. Prichotjko, Nat. Acad. Sci. USSR, Reihe Physik **12**, 499 [1948].

¹⁷ A. Davydow, J. Exp. Theor. Phys. USSR **17**, 1106 [1947] u. **18**, 210 [1948].

* Anm. b. d. Korr.: Nach Abschluß dieser Arbeit ist eine ausführliche Arbeit über Absorption und Fluoreszenz von Naphthalin in Durol (feste Lösung) erschienen (D. S. McClure, J. Chem. Phys. **22**, 1668 [1954]). Charakteristische Unterschiede dieser Spektren gegen-

über den hier mitgeteilten sollen nach Abschluß eigener Untersuchungen über derartige feste Lösungen gesondert diskutiert werden. Außer in der Intensitätsverteilung im Schwingungsspektrum unterscheiden sich die Spektren besonders durch die Schärfe der Banden: Während die Halbwertsbreite der hier mitgeteilten Lösungs- und Kristall-Fluoreszenzbanden nicht kleiner als ca. 50 cm^{-1} ist, beträgt sie bei fester Lösung von Naphthalin in Durol ca. 20 cm^{-1} bei der gleichen Temperatur von ca. 100° K .