

Der niederste optische Anregungszustand von Hexamethylbenzol-Kristallen

Von HANS CHRISTOPH WOLF

Aus dem II. Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. 13 a, 336—345 [1958]; eingegangen am 20. Januar 1958)

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Hexamethylbenzol-Einkristallen wurde bei 77 °K senkrecht zur *bc*-Ebene mit polarisiertem Licht photographisch aufgenommen. Dabei wurden in Übereinstimmung mit BROUDE 2 Modifikationen beobachtet; diejenige mit bekannter Kristallstruktur ist unterhalb ca. 110 °K instabil, kann aber auch dort bei raschem Unterkühlen in sehr dünnen Kristallen beobachtet werden. Die linienreichen Spektren bestehen in der Hauptsache aus 2 etwa gleich intensiven Serien. Eine M-Serie entspricht dem Spektrum des freien Moleküls; sie ist Symmetrie-verboden und erhält ihre Intensität durch eine E_g -Schwingung. Das Übergangsmoment für die Banden dieser Serie liegt in beiden Phasen in der Molekülebene.

Die andere Serie ist durch das Kristallfeld induziert (K-Serie) und hat die Struktur eines erlaubten Überganges. Das Übergangsmoment für die Banden dieser Serie liegt bei der Hochtemperaturphase weitgehend in der Molekülebene, bei der Tieftemperaturphase senkrecht zur Molekülebene. Es ist möglich, daß die Phasenänderung nur in einem Umklappen der CH_3 -Gruppen in eine andere Lage relativ zum Benzolring besteht.

Im Rahmen einer Untersuchung der UV-Spektren von Molekülkristallen wird im folgenden über spektroskopische Untersuchungen an Hexamethylbenzol-Kristallen berichtet.

1. Wahl des Stoffes

Hexamethylbenzol (HMB) ist ein einfacher aromatischer Kohlenwasserstoff. Es kristallisiert mit nur einem Molekül in der Einheitszelle. Zudem ist mit ihm des höheren Schmelzpunktes wegen in vielen Fällen einfacher zu hantieren als mit Benzol selbst. Deshalb wurde HMB schon oft als Modellsubstanz zur Untersuchung physikalischer Eigenschaften des Benzolkernes und seiner π -Elektronen verwendet. So untersuchte LONSDALE¹ die Kristallstruktur besonders zur Klärung der Frage, ob der Ring eben ist und ob die Bindungsverhältnisse mehr an Diamant oder Graphit erinnern. Daran anschließend untersuchte BHAGAVANTAM² an HMB die optische und magnetische Anisotropie des Benzol-Ringes. Von SCHEIBE und Mitarbeitern³ wurde an HMB-Kristallen gezeigt, daß die optische Anregung der π -Elektronen vorzugsweise in der Ring-Ebene erfolgt. Schließlich diente eine genaue Analyse der Kristallstruktur von BROCKWAY und ROBERTSON⁴ der Messung der CH_3 -Bindungslänge an Benzolkernen.

2. Frühere spektroskopische Arbeiten

Die erste UV-spektroskopische Untersuchung von HMB-Kristallen ist die erwähnte Messung der HMB-Kristall-Absorption im UV von SCHEIBE, HARTWIG und MÜLLER³. Da bei Raumtemperatur gemessen wurde, erlaubt diese Messung im wesentlichen nur Aussagen über die integrale Absorption in zwei Kristallrichtungen, keine Analyse der Schwingungsstruktur. Das gleiche gilt für die Arbeit von NELSON⁵. Um weiter zu kommen, benötigt man Messungen mit hoher Auflösung in polarisiertem Licht bei tiefen Temperaturen. Diesen Schritt tat zuerst BROUDE⁶. Das vollständige Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des HMB-Kristalls bei 20 °K photographierte und analysierte McCLURE⁷. Jedoch handelt es sich bei den von McCLURE gemessenen Spektren, wie unten gezeigt wird, um die Spektren der Tieftemperatur-Modifikation des HMB, deren Kristallstruktur unbekannt ist. Die im folgenden mitgeteilten Messungen an HMB-Kristallen bestätigen für diese Modifikation lediglich die Messungen von McCLURE. Darüber hinaus wurde jedoch auch das Spektrum der bei 77 °K instabilen Hochtemperatur-Modifikation mit bekannter Kristallstruktur aufgenommen.

¹ K. LONSDALE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **123**, 494 [1929].

² S. BHAGAVANTAM, Proc. Roy. Soc., Lond. A **126**, 143 [1930].

³ G. SCHEIBE, St. HARTWIG u. R. MÜLLER, Z. Elektrochem. **49**, 376 [1943].

⁴ L. O. BROCKWAY u. J. M. ROBERTSON, J. Chem. Soc. **1939**, 1324.

⁵ R. C. NELSON u. W. T. SIMPSON, J. Chem. Phys. **23**, 1146 [1955].

⁶ W. L. BROUDE, Zhurn. eksp. teoret. Fiz. **22**, 600 [1952].

⁷ O. SCHNEPP u. D. S. McCLURE, J. Chem. Phys. **26**, 83 [1957].



3. Die Kristallstruktur

Wesentlicher Grund für die Untersuchung von HMB ist, wie erwähnt, seine einfache Kristallstruktur: nur ein Molekül in der Einheitszelle. Der Kristall ist triklin mit folgenden Daten:

$a = 8,92 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\alpha = 44^\circ 27'$
$b = 8,86 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\beta = 116^\circ 43'$
$c = 5,30 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$\gamma = 119^\circ 34'$
$d_{100} = 7,66 \text{ \AA}$	$\sphericalangle 100/010 = 74^\circ 0'$
$d_{010} = 5,96 \text{ \AA}$	$\sphericalangle 001/100 = 80^\circ 48'$
$d_{001} = 3,66 \text{ \AA}$	$\sphericalangle 010/001 = 129^\circ 18'$

Tab. 1. Kristall-Daten von HMB.

Man erhält bei der Züchtung dünner Kristallplatten nach den üblichen Methoden meist Kristalle mit der Fläche *bc* als Oberfläche. Nach Tab. 1 steht die Ebene der Moleküle auf dieser Fläche fast, jedoch nicht genau senkrecht; der Winkel beträgt ca. 80° (siehe Abb. 1). Dabei liegt die Molekülebene ungefähr in der *b*-Achse. Diese Achse ist zudem optische Achse.

Von BROUDE und McCLURE wurden auch dünne Kristalle mit der Fläche *ab* untersucht; mit dieser Fläche fällt die Molekülebene annähernd zusammen. Die *b*-Achse des Kristalls fällt annähernd mit einer der dielektrischen Hauptachsen zusammen, die *c'*-Achse mit einer anderen. Da im Sichtbaren eine Dispersion der Achsen fehlt, kann angenommen werden, daß dies auch im Ultravioletten gilt.

4. Kristallzucht und Orientierung

Aus Benzol-Lösung erhält man große, tafelförmige Einkristalle mit wohl ausgebildeten Flächen, besonders der Fläche *bc*. Ihre Dicke beträgt ca. 25 bis 200 μ . Dünnere Kristalle wurden zunächst durch Erstarrenlassen der HMB-Schmelze zwischen Platten aus Kristallquarz oder Quarzglas unter Druck hergestellt. Die so erreichbare Dicke liegt je nach Druck

(ca. 50 g bis 50 kg/cm²) zwischen ca. 25 und 2 μ . Diese Preßplatten waren jedoch in ihrer Orientierung wenig einheitlich; sie bestanden aus einem Konglomerat kleiner, verschieden orientierter Kristallbereiche. Wie BROUDE gezeigt hat, kann man daraus durch Tempern größere Einkristalle erhalten. Dieses Verfahren wurde hier nicht angewandt, es wurde vielmehr auf das bei Naphthalin bewährte Verfahren⁹ zurückgegriffen: Eine Lösung von HMB in Benzol ergibt bei langsamem Verdunsten auf einer Wasseroberfläche je nach der Konzentration Kristalle von ca. 0,5 bis ca. 30 μ Dicke in Flächen von cm². Die dünnen HMB-Kristalle sind außerordentlich leicht elastisch und plastisch verformbar.

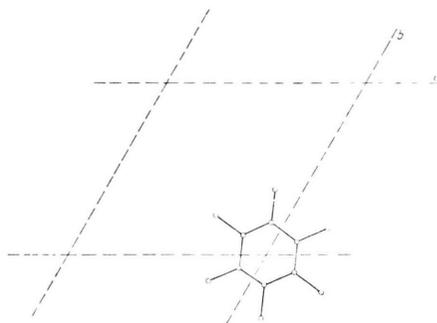
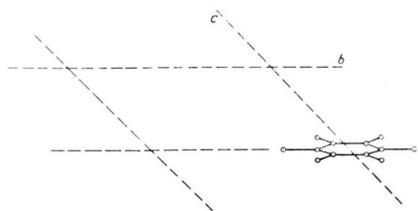
Die Orientierung der Kristalle ist einfach: Die äußere Begrenzung der dünnen Kristalle mit *bc*-Flächen sind im allgemeinen die Kanten *b* und *c*; man stellt dies leicht durch Messung der Parallelogramm-Winkel an den Kristallen fest. Ferner ist außer der *bc*-Ebene auch die Ebene *ab* Spaltebene. Dies macht sich in der *bc*-Ebene durch feine Spalt- risse parallel der Kante *b* bemerkbar, besonders ausgeprägt beim Abkühlen der Kristalle auf Tieftemperatur. Schließlich erhält man zwischen gekreuzten Nicols als Auslöschrichtungen die Richtungen *b* und *c'* (senkrecht zu *b* in der *bc*-Ebene). Das konoskopische Bild der *bc*-Ebene ist dagegen wenig charakteristisch und wurde nicht zur Orientierung benutzt.

Die Dicke der Kristalle wurde unterhalb ca. 10 μ aus den Interferenzfarben zwischen gekreuzten Nicols, oberhalb 10 μ aus ihrem Gewicht bestimmt.

5. Die Versuchsanordnung

Die Kristalle wurden auf dünnen Platten aus Quarzglas aufgebracht. Diese wurden in einem Küvettenhalter befestigt, der zur Kühlung mit flüssigem Sauerstoff oder Stickstoff gefüllt und zur Wärme-Isolierung in ein Quarz-Dewar-Gefäß eingesetzt werden konnte. Die Ver-

Abb. 1. Lage des HMB-Moleküls in der Einheitszelle; links = *bc*-Ebene, rechts = *ab*-Ebene.



suchsordnung zeigt Abb. 2. Das Kontinuum einer X- oder H₂-Lampe fällt parallel durch den Kristall und ein Glan-Prisma mit Luftspalt; die Linse L₂ bildet den Kristall unscharf und etwa 3-fach vergrößert auf den Spalt des Spektrographen ab. Die unscharfe Abbildung wurde gewählt, um Streifen in den Spektren wegen kleiner Kristallfehler zu unterdrücken. Das Glan-Prisma ist senkrecht zum Strahlengang um kleine Beträge verschiebbar. Dies ist zur Korrektur einer geringen Strahlversetzung bei der Drehung des Glan-Prismas nötig.

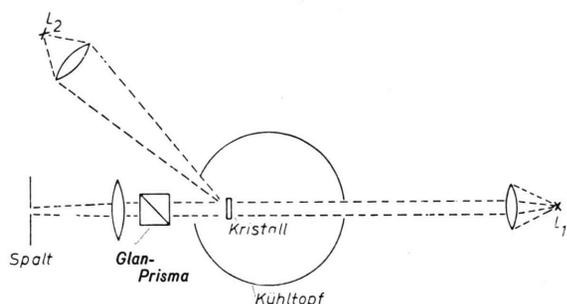


Abb. 2. Schema der Meßanordnung.

Die Spektren wurden photographisch aufgenommen. Die Photoplatten konnten mit einem Registrierphotometer ausgewertet werden*. Als Referenzlinie dienten Hg-Linien, besonders die auch im X-Kontinuum schwach sichtbare Hg-Linie 2536,5 Å. Die Genauigkeit in der Messung der Wellenlängen lag bei $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Die Messungen wurden im allgemeinen bei der Temperatur des flüssigen N₂ durchgeführt (77 °K). Bei dieser Temperatur sind die Spektren deutlich schärfer als bei der des flüssigen Sauerstoffs.

Zur Beobachtung der Fluoreszenz wurde der Kristall schräg von vorne mit dem Kontinuum der X-Lampe bestrahlt, aus dem durch das auch früher schon benutzte Cyanin-Filter (8) der Wellenlängenbereich von ca. 275 bis ca. 350 m μ herausgefiltert war. Das Fluoreszenzlicht wurde durch eine Linse kurzer Brennweite zum Durchgang durch das Glan-Prisma parallel gemacht und von einer zweiten Linse wieder unscharf auf den Spektrographen-Spalt abgebildet.

Die Phosphoreszenz wurde nur visuell beobachtet.

6. Reinigung

Das verwendete HMB stammte aus dem Physikal.-Chem. Institut der T.H. München (von Herrn Dr. DÖRR), aus dem Organ.-Chem. Institut der T.H. Stuttgart (von Herrn Dr. GOMPPER) und aus dem Ammoniaklaboratorium der BASF Ludwigshafen (von Herrn Dr. SCHLENK). Nach nochmaliger chromatographischer Reinigung stimmten die 3 Proben in ihren Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektren völlig überein. Die Substanzen waren als spektroskopisch rein zu bezeichnen.

* Herrn Prof. G. SCHEIBE bin ich für die Erlaubnis zur Benutzung des Registrierphotometers im Physikalisch-Chemischen Institut der TH München zu großem Dank verpflichtet.

7. Experimentelle Ergebnisse

a) Die Lösungs-Spektren

Zum Verständnis des Kristallspektrums hatte es sich bei Naphthalin^{8,9} bewährt, vom Lösungsspektrum auszugehen, um den Beginn des Spektrums (die 0.0-Bande) und die Schwingungsstruktur im groben festzulegen. Abb. 3 zeigt das Absorptionsspektrum von HMB, gelöst in Äthanol und bei ca. 95 °K glasartig erstarrt. Die Banden sind auch bei Tieftemperatur noch relativ breit; die Lage der breiten Maxima gibt Tab. 2.

Nr.	Wellenzahl cm ⁻¹	Zuordnung
1	? (35 400)	0,0
2	35 820	0,0 + 420
3	36 400	2 + 580
4	36 950	2 + 1130
5	37 550	4 + 600
6	38 200	4 + 1250
7	ca. 38 700	6 + 500
8	39 400	6 + 1200
9	40 000	8 + 600
10	40 600	8 + 1200
11	41 200	10 + 600

Tab. 2. Absorptionsspektrum von HMB in Äthanol bei 95 °K. Diesem Spektrum ist bei Zimmertemperatur noch eine Absorptionsbande (1-0-Bande) vorgelagert. Meßgenauigkeit ca. 50 cm⁻¹.

Nr.	Wellenzahl cm ⁻¹	Zuordnung
1	ca. 35 400	0,0
2	34 875	0,0 - 525
3	34 290	2 - 585
4	33 660	2 - 1215
5	33 100	4 - 560
6	ca. 32 455	4 - 1210

Tab. 3. Fluoreszenzspektrum von HMB in Äthanol bei 95 °K. Die Lage der Bande 1 (0.0) ist wegen Reabsorption nur mit einem Fehler von \pm ca. 60 cm⁻¹ anzugeben.

⁸ H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **10 a**, 3 [1955].

⁹ D. GRIESSBACH, G. WILL u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **11 a**, 791 [1956].

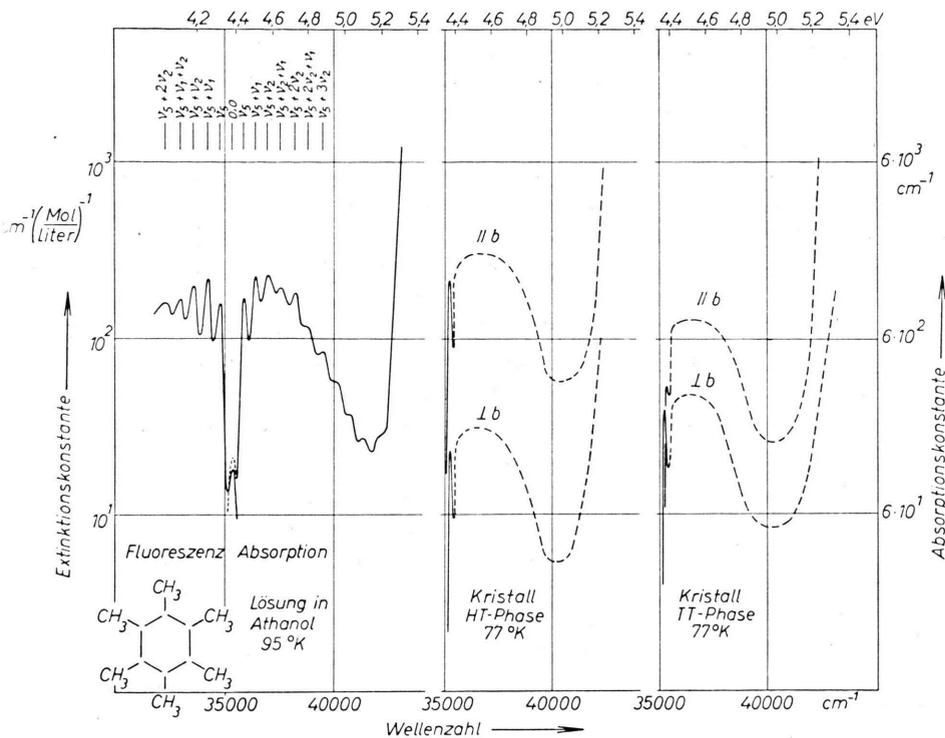


Abb. 3. links: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von HMB in Äthanol (glasartig erstarrt) bei 95 °K; Mitte: Absorptionsspektrum der HT-Phase; 0.0-Linie und Umhüllende der übrigen Linien; rechts: Absorptionsspektrum der TT-Phase; 0.1-Linie parallel b, 0.0-Linie senkrecht b und Umhüllende der übrigen Linien.

Tab. 3 gibt das Fluoreszenzspektrum. Die beiden Spektren werden dann in der von Molekülspektren gewohnten Weise verständlich, wenn man annimmt, daß die im Fluoreszenzspektrum als 0.0 erscheinende Bande ca. 35420 cm⁻¹ auch dem Absorptionsspektrum vorzulagern ist. Durch die geringe Löslichkeit des HMB in Äthanol bei 100 °K (Grenze bei ca. 10⁻³ mol) und die durch die Apparatur gegebene Begrenzung in der größten Schichtdicke, bei der gemessen werden konnte, wird die Messung von Extinktionskoeffizienten, die kleiner als ca. 30 cm⁻¹ (Mol/Liter)⁻¹ sind, unmöglich. Dies ist damit die obere Grenze für den ε-Wert der 0.0-Bande. Durch das Kristallspektrum findet die Annahme einer vorgelagerten 0.0-Bande später noch ihre endgültige Bestätigung.

Mit der Wahl dieser 0.0-Bande ergibt sich eine sinnvolle Zuordnung der beobachteten Schwingungsbanden. Die Zuordnung schließt sich wegen der großen Ähnlichkeit der Spektren und der Molekülsymmetrie an die bei Benzol bewährte an, ist aber wegen der großen Bandenbreite nicht so gut gesichert. 0.0 ist sehr schwach, der 1. Übergang Symmetrieverboten. Eine Molekülschwingung mit der Frequenz ca. 500 cm⁻¹ im Grundzustand gibt dem Übergang seine Intensität. Vermutlich ist das die E_g-Frequenz

508 cm⁻¹ des RAMAN-Spektrums (Tab. 6), im folgenden als ν₅ bezeichnet. Dazu addieren sich zwei Schwingungsfrequenzen, die Perioden bilden: ca. 570 und ca. 1210 cm⁻¹ im Grundzustand. Das sind vermutlich die A_g-Frequenzen 561 und 1295 cm⁻¹ des RAMAN-Spektrums; der Meßwert 1210 ist eine Überlagerung von 2 × 561 mit 1295 cm⁻¹. Im folgenden heißen diese Schwingungen ν₁ und ν₂.

Die im Lösungsspektrum analysierbare „Molekülsérie“ (M-Serie) des Hexamethylbenzol-Spektrums hat dann die folgende Formel:

$$\text{M-Serie} = 0.0 \text{ (verboten)} \pm \nu_5 \pm n_1 \nu_1 \pm n_2 \nu_2$$

mit n_{1,2} = 0, 1, 2, 3, ...

b) Die Kristall-Spektren

I. Allgemeines

Absorptionsspektren von HMB-Kristallen wurden gemessen: 1) an Einkristallen mit der Fläche bc, polarisiert parallel b und c'; 2) an Preßplatten zwischen Quarzscheiben. Hier wurde wegen der Vielzahl verschieden orientierter Kristallbereiche unpolarisiert gemessen. Die Spektren der Preßplatten sind intensiver und homogener, weil Störungen durch Spaltrisse, nicht ebene Oberflächen und andere Fehler der Einkristalle wegfallen. Deshalb können diese

Spektren zur exakten Ausmessung von Linien dienen und haben damit ihren eigenen Wert auch neben denen der Einkristalle.

Die Linienbreite ist bei 77 °K bereits so gering, daß man einen Teil der die Moleküllinien begleitenden Gitterschwingungs-Linien deutlich unterscheiden kann. Auf ihre Analyse (die sich zum Teil bei McCURE⁷ findet) wird hier jedoch nicht eingegangen.

II. Die Temperatur-Abhängigkeit

Verfolgt man die Änderung des Kristall-Absorptionsspektrums während des Einfrierens, so beobachtet man eine kontinuierliche Verschärfung der bei Zimmertemperatur sehr breiten Absorptionsbanden. Die Lage der Bandenschwerpunkte bleibt dabei weitgehend erhalten (Abb. 4 a*). Bemerkenswert ist, daß sich die Intensität der 0.0-Bande während des Einfrierens kontinuierlich verstärkt. So lange die Kristallstruktur konstant bleibt, kann dies nur durch eine Verringerung der Molekülsymmetrie infolge einer das Symmetrieverbot aufhebenden Fixierung der CH₃-Gruppen erfolgen. Diese Fixierung ist auch für die geringe Linienbreite verantwortlich: Das Spektrum des Durol-Kristalls besteht auch bei 77 °K noch aus sehr breiten Banden¹⁰.

Kurz vor Erreichen der Temperatur des flüssigen O₂ ändert sich das Spektrum sprunghaft (Abb. 4 b): Man beobachtet eine diskontinuierliche Verschiebung um 60 cm⁻¹ nach Rot, eine Änderung in der Intensitätsverteilung auf die Schwingungsbanden (besonders eine Schwächung von 0.0) und eine entscheidende Änderung der Polarisations-Verhältnisse.

Diese Änderung wurde zuerst von BROUDE⁶ beobachtet und als Phasenänderung bei ca. 110 °K gedeutet. Sie ist von einer Veränderung der Doppelbrechung (beobachtbar an der Farbänderung zwischen gekreuzten Polarisatoren) und von einem Zerspringen der Einkristalle längs der parallel *b* verlaufenden Spaltrisse begleitet. Die Bruchstücke nehmen bei Temperatur-Erhöhung wieder die alte Struktur an.

In keinem Falle gelang es, Kristalle ohne Phasenumwandlung wesentlich zu unterkühlen, wenn ihre Dicke größer als etwa 4 μ war. Auch bei unmittelbarem Eintauchen in flüssigen Stickstoff zerfielen

die Kristalle in der für die Phasenumwandlung charakteristischen Weise.

Dagegen gelang diese Unterkühlung ohne jede Schwierigkeit bei dünneren Kristallen. Bei weniger als etwa 3 μ Dicke beobachteten wir in keinem Falle die Phasenumwandlung. Vermutlich würde man diese jedoch auch hier erreichen, wenn man beim Abkühlen die Umwandlungstemperatur hinreichend langsam unterschritte. Offenbar stehen die Geschwindigkeiten der Umwandlung und der Abkühlung durch das Kristall-Volumen hindurch in Konkurrenz: bei dünneren Kristallen überwiegt letztere und man erreicht die Unterkühlung.

Es wurden also die Absorptionsspektren von 2 Phasen gemessen:

1. der Hochtemperaturphase (HT-Phase)
bei 77 °K an Kristallen von 0.5 bis ca. 4 μ,
2. der Tieftemperaturphase (TT-Phase)
bei 77 °K an Kristallen von 3 bis ca. 100 μ.

Unsere Zuordnung der beobachteten Spektren zu den beiden Phasen stimmt mit der von BROUDE⁶ überein. Die von McCURE und SCHNEPP⁷ gemessenen Spektren entsprechen dagegen nach unseren Beobachtungen der TT-Phase**.

III. Absorptionsspektren

Die beobachteten Absorptionsspektren sind in den Abb. 3, 4 und 5 und in Tab. 4 zusammengestellt. Wegen der großen Zahl der Linien wurde keine vollständige quantitative Absorptionskurve gezeichnet. In Abb. 3 sind nur die 0.0-Linien und der Verlauf des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten (als Umhüllende der übrigen Absorptionslinien) dargestellt. Die Registrierphotometerkurven der Abb. 5 sind in Tab. 4 ausgewertet. Die Zuordnung der Molekülschwingungsfrequenzen erfolgte wie üblich durch Aufsuchen von Serien und Vergleich mit RAMAN-Frequenzen.

IV. Die Fluoreszenzspektren (Abb. 6) sind bei den beiden Phasen den Absorptionsspektren genau spiegelbildlich mit der 0.0-Linie als Mittelpunkt. Die beobachteten Banden bzw. Linien gibt Tab. 5 und 6. Die HT-Fluoreszenz konnte mit hinreichender Intensität nur an dickeren Kristallen oberhalb des Umwandlungspunktes, d. h. bei ca. 100 °K beobachtet

* Abb. 4 a–c auf Tafel S. 340 a.

¹⁰ H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **11 a**, 797 [1956].

** An m. b. d. K O R R.: Zu dem gleichen Ergebnis kommt O. SCHNEPP in einer neuen Arbeit, die er dem Verfasser freundlicherweise vor der Veröffentlichung im Manuskript zugänglich machte.

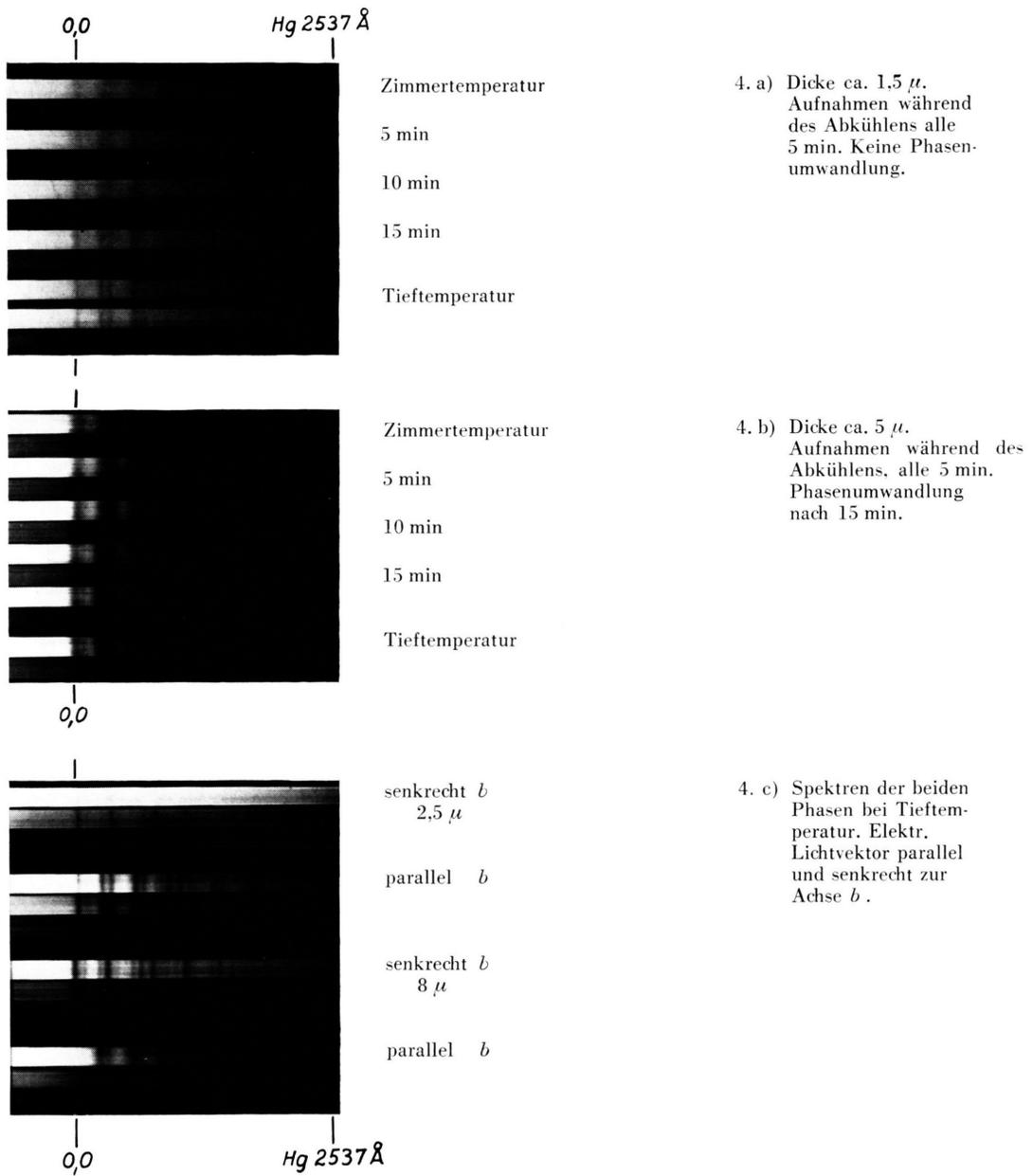


Abb. 4. Absorptionsspektren von Hexamethylbenzol-Kristallen zur Erläuterung der Phasenumwandlung in dickeren Kristallen.

		//0	⊥0	//0	⊥0	HT-Phase	TT-Phase
0.0	1	35200 sst	35200 st		35115 schw		35075
	2				35135 sst	35185 sst	35140
ν_3	3	35375 schw	35375 schw	ca. 35235 sschw			35260
ν_4	4	35490 sschw		ca. 35300 sschw	35295 schw	35345 schw	35310
				ca. 35415 schw	35430 sschw		35430
				35525			
ν_5	5	35605 sst		35560 sst	35555 schw	35595 zst	35560
				35600			
ν_6	6	35735 sst	35735 st	35680 st	35665 sst	35720 zst	35665
ν_1	7	35755 st	35755 st		35695 sst		35695
$\nu_3 + \nu_6$	8	ca. 35890 schw	35885 schw		35840 schw		35820
	9						35935
ν_7	10			35970 schw	35985 schw		35990
$\nu_1 + \nu_5$	11	36170 st		36050 sst	36115 zst	36155 zst	36145
				36110			36085
$\nu_1 + \nu_6$	12	36285 st	36285 st	36215 sst	36230 st	36250 st	36230
$2\nu_1$	13			36260 st	36260 st		36260
	14			36355			
ν_2	15	36505 zst	36505 st		36445 sst	36490 sst	36440
$\nu_8; 2\nu_5 + \nu_1$	16	36580 st		36500 zst	36510 schw		36500
							36535
$\nu_2 + \nu_3$	17			36590 zst	36605 sschw		36590
$2\nu_1 + \nu_5$	18	36720 st		36650 zst	36660 schw		36675
$2\nu_1 + \nu_6$	19				36775		36770
$3\nu_1; \nu_5 + \nu_2$	20	36895 st		36830 zst	36820 schw	36855 schw	36810
$\nu_2 + \nu_6$	21	37050 schw	37050 zst	36955 zst	36970	37050 sst	36970
$\nu_1 + \nu_2$	22				36995 sst		37000
	23	37120 schw		37055 zst			
$\nu_2 + \nu_3 + \nu_6$	24	37225 schw			37130		37120
				37190 schw			
$\nu_2 + \nu_7$	25	37255 schw			37280		37280
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_5$	26	37460 st		37390 st	37400 schw		37405
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_6$	27	37565 zst	37565 schw	37500 st	37510 zst		37510
$2\nu_1 + \nu_2$	28				37540 zst		37540
$2\nu_2$	29	37795 sschw		37730 sschw	37730 zst		37720
$\nu_2 + \nu_8$	30	37875 schw		37795 zst	37810 schw		37780
$2\nu_2 + \nu_3$	31				37875 sschw		37875
$2\nu_1 + \nu_2 + \nu_5$	32	38020 st		37940 st	37955 schw		
	33						38035
$2\nu_1 + \nu_2 + \nu_6$	34	38150 zst		38080 zst	38070 schw		38090
$2\nu_2 + \nu_1$	35				38280 zst		38275
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_8$	36			38345 zst			
$3\nu_1 + \nu_2 + \nu_5$	37	38530 zst		38505 zst			
$3\nu_1 + \nu_2 + \nu_6$	38			38660 st			
	39	38660 zst					
$2\nu_1 + 2\nu_2$	40				38825		38825
$3\nu_2$	41				39030		
$4\nu_1 + \nu_2 + \nu_6$	42			39100 st			

Tab. 4. Absorptionsspektrum von Hexamethylbenzol-Kristallen in der HT- und TT-Phase. — Die Zahlenwerte für die Frequenzen $\nu_1 \dots \nu_8$ sind in Tab. 6 enthalten. Die Intensitäten sind durch die Abkürzungen sst, st, zst (sehr stark, stark, ziemlich stark), schw und sschw (schwach und sehr schwach) gekennzeichnet.

	<i>HT-Phase</i>		<i>TT-Phase</i>		Bezeichnung in dieser Arbeit	RAMAN-Frequenz nach REITZ	Deutung
	Anregungs-Z.	Grund-Z.	Anregungs-Z.	Grund-Z.			
Mehrfach	555/560 1290/1305	550/560 1285	//b ⊥b 545 560 1290/1300	//b ⊥b 560 560 1285	ν_1 ν_2	561 (8) 1298 (10)	$A_g(C \cdot CH_3)$ $A_g(\text{Ring})$ (990 Benzol)
Einfach	//b ⊥b 165 165 290 405 535 535	//b ⊥b 180 180 440 530 530	165 165 290 290 390/425 420 525 840 840 1375 1375	180 440 440 535 535 1350	ν_3 ν_4 ν_5 ν_6 ν_7 ν_8	456 (1) 508 (1/2) 1362 (2) 1390 (3)	$E_g(C \cdot CH_3)$ $E_g(\text{Ring})$ (660 Benzol)
	1380	1330					

Tab. 6. Mittelwerte der Schwingungsfrequenzen des Hexamethylbenzol-Moleküls im Kristall und Vergleich mit RAMAN-Frequenzen.

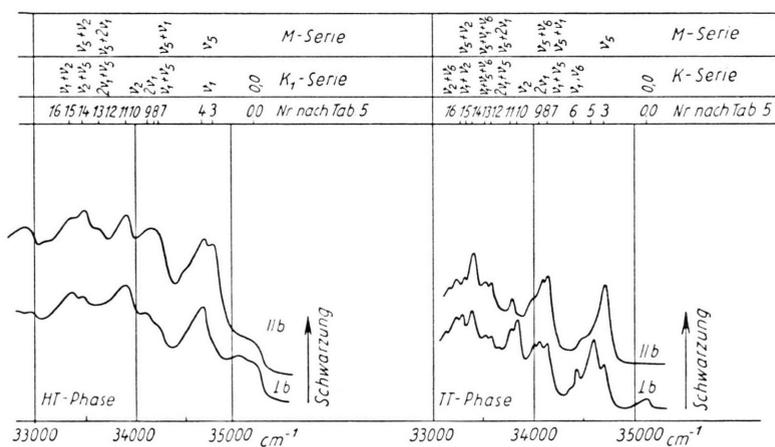


Abb. 6. Fluoreszenzspektrum von HMB-Kristallen in der *bc*-Ebene, Registrierphotometerkurven, links = HT-Phase bei ca. 110 °K, rechts = TT-Phase bei ca. 77 °K.

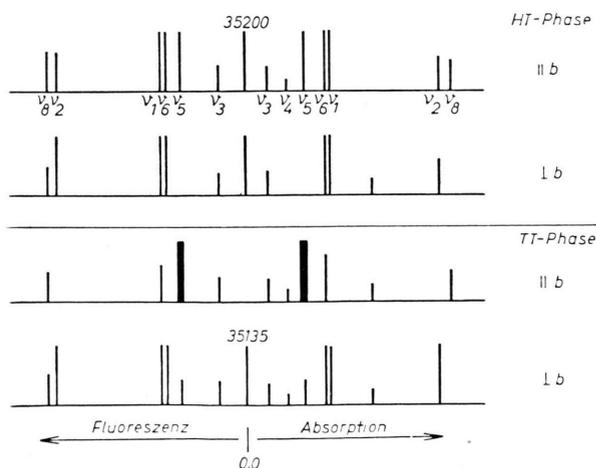


Abb. 7. Schwingungsstruktur in den HMB-Spektren. Eingetragen sind nur einfache Schwingungen, keine Kombinationen.

8. Diskussion

Die zunächst verwirrende Fülle von Linien und Banden läßt sich doch recht sicher in eine geringe Zahl von Serien einordnen. Dies gelingt mit 8 Schwingungsfrequenzen des Moleküls $\nu_1 - \nu_8$, von denen zwei Perioden bilden (ν_1 und ν_2). Dies sind die beiden totalsymmetrischen Schwingungen $A_g(C - C) : \nu_2$ und $A_g(C - CH_3) : \nu_1$. Die 8 Schwingungsfrequenzen sind in den verschiedenen Spektren mit unterschiedlicher Intensität angeregt (Abb. 7).

Die stärksten Linien, die den Spektren das Gepräge geben, lassen sich in folgender Weise in Serien zusammenfassen:

- a) In der *Hochtemperaturphase* beobachtet man *parallel b* die M-Serie (s. S. 339)

M-Serie = 0.0(verboten) $\pm \nu_5 \pm n_1 \nu_1 \pm n_2 \nu_2 \pm m(\nu_{3\dots 8})$
und eine (nur im Kristall, nicht im Lösungsspektrum beobachtete, deshalb K-Serie genannte) K_1 -Serie.

K_1 -Serie = 0.0(erlaubt) $\pm n_1 \nu_1 \pm n_2 \nu_2 \pm m(\nu_{3\dots 8})$
mit $n_{1,2} = 0, 1, 2, 3, \dots$ und $m = 0$ oder 1.

senkrecht b nur die K_1 -Serie.

Für die Intensitätsverhältnisse gilt etwa:

$$\frac{\text{M-Serie parallel } b}{\text{M-Serie senkrecht } b} = 1000; \quad \frac{\text{K-Serie parallel } b}{\text{K-Serie senkrecht } b} = 10.$$

Deutung:

Man kann die Absorption des „freien“ Moleküls von der durch das Kristallfeld induzierten trennen. Die Molekülabsorption und -fluoreszenz (M-Serie) liegt nur in der Molekülebene. Sie entspricht einem Symmetrie-verbotenen schwachen Übergang, der durch eine E_g -Schwingung (ν_5) seine Intensität erhält. Die Kristallabsorption und -fluoreszenz (K-Serie) ist erlaubt; sie hat eine stärkere Komponente in der Molekülebene und eine schwächere Komponente senkrecht dazu. Da die Symmetrie des HMB-Kristalls alle für das HMB-Molekül geltenden Übergangsverbote aufhebt, kann die Kristallsymmetrie für die Struktur der K_1 -Serie verantwortlich sein. Möglich ist jedoch auch eine Verringerung der HMB-Molekülsymmetrie im Kristall durch Fixierung der CH_3 -Gruppen.

Die 0.0-Linie spaltet nicht auf. Damit wird die Erwartung der Theorie der Molekülkristallspektren¹⁰ bestätigt, wonach im Kristall mit nur einem Molekül in der Einheitszelle keine DAVYDOV-Aufspaltung erfolgt.

b) In der *Tieftemperaturphase* beobachtet man

parallel b stark die M-Serie

etwas schwächer eine K-Serie (Teilserie von K_1):

K_2 -Serie = 0.0(verboten) $\pm n \nu_1$

senkrecht b im wesentlichen nur die K_1 -Serie.

Dabei ist die K_1 -Serie so stark, daß das Intensitätsverhältnis der Gesamtabsorption, bzw. -fluoreszenz sich parallel b : senkrecht b wie 3 : 1 verhält.

Deutung:

Die Molekülabsorption (M-Serie) bleibt mehr oder weniger ungeändert, dagegen ändert sich die Kristallabsorption. Die K_1 -Serie ist jetzt fast vollständig senkrecht b polarisiert.

Über die neue Kristallstruktur ist wenig bekannt. Man stellt fest, daß die Kristalle bei der Phasenumwandlung zwar längs präformierter Spaltrisse parallel b springen, im wesentlichen aber erhalten bleiben, ferner daß die Auslöschrichtungen zwischen gekreuzten Nicols und die Lagen der optischen Achsen im Kristall wenig oder gar nicht verändert werden. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren geben weitere Aussagen:

1. Die Zahl der Moleküle in der Einheitszelle bleibt wahrscheinlich erhalten ($Z = 1$), da eine DAVYDOV-Aufspaltung weiterhin fehlt.

2. Die Orientierung der Molekülebene bleibt fast unverändert, da die M-Serie auch weiterhin parallel b polarisiert ist.

Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, daß die Phasenänderung hauptsächlich durch ein Umklappen der – im Kristall fixierten – CH_3 -Gruppen in eine neue Lage gekennzeichnet ist, während die Lage der Ringe erhalten bleibt. Durch dieses Umklappen ändert sich die Molekülsymmetrie.

Unter diesen Voraussetzungen sind die Überlegungen von SCHNEPP und McCLURE⁷ über die Symmetrie des HMB-Moleküls im Kristall anwendbar; sie ergeben für die TT-Phase die Molekülsymmetrie S_6 . Über die Molekülsymmetrie und damit über die Lage der CH_3 -Gruppen in der HT-Phase sind keine Aussagen möglich.

Die allgemeine Verschiebung des TT-Spektrums um 60 cm^{-1} nach Rot gegenüber der HT-Phase ist einfach eine Folge der dichteren Packung.

Nach dieser Erklärung der Haupteigenschaften der Spektren lassen sich auch weitere Einzelheiten verstehen: die K_2 -Serie und die Inkonzanz der Schwingungsfrequenzen in den verschiedenen Spektren.

Wenn die Molekülsymmetrie durch die CH_3 -Gruppen verkleinert wird, kann von den beiden totalsymmetrischen A_g -Schwingungen die $\text{C}\cdot\text{C}$ -Schwingung (ν_2) totalsymmetrisch bleiben, während das für die $\text{C}\cdot\text{CH}_3$ -Schwingung nicht mehr gilt. Das hat zur Folge, daß auch bei verbotenen 0.0-Übergang die Schwingung ν_1 erlaubt und als Ursprung der Serie K_2 im TT-Spektrum parallel b wirksam sein kann. Die K_2 -Serie ist dann eine Teilserie von K_1 .

Eine andere Möglichkeit zur Erklärung der K_2 -Serie kann nicht ausgeschlossen werden; man kann als Formel für die K_2 -Serie auch ansetzen: 0.0(verboten) $\pm \nu_6 \pm n \nu_1$; ν_6 wäre dabei die $E_g(\text{C}\cdot\text{CH}_3)$ -Schwingung, die dem Symmetrie-verbotenen Über-

gang seine Intensität gibt. Die Serie wäre dann also eine Molekülserie und als M_2 -Serie zu bezeichnen.

Damit ist die Schwingungsstruktur in den wesentlichen Zügen erklärt. Unsicherheiten bestehen noch bei der genauen Festlegung der Schwingungsfrequenzen. Diese Unsicherheiten haben verschiedene Gründe:

1. muß man offenbar damit rechnen, daß Unterschiede in der sterischen Anordnung der CH_3 -Gruppen auch Unterschiede in den Schwingungsfrequenzen ergeben. So ist es zu erklären, warum die gleichen Schwingungen in verschiedenen Spektren etwas verschiedene Frequenzen aufweisen können,

2. sind auch bei 20 °K die Gitterschwingungen noch nicht eindeutig analysierbar.

Die Mittelwerte der Schwingungsfrequenzen, wie sie sich aus der Analyse in Tab. 4 und 5 ergeben,

¹¹ A. W. REITZ, Z. phys. Chem. B 46, 181 [1940]. — J. W. MURRAY u. D. H. ANDREWS, J. Chem. Phys. 2, 120 [1934].

sind in Tab. 6 zusammengestellt und mit den bekannten RAMAN-Daten¹¹ verglichen.

Die wichtigsten Unsicherheiten sind folgende:

1. Es ist nicht sicher, ob der unterschiedliche Wert für ν_1 parallel und senkrecht b in der TT-Phase ($545 - 560 \text{ cm}^{-1}$) reell oder durch Gitterschwingungen vorgetäuscht ist. Weiter ist nicht sicher, ob es sich bei den mit ν_1 und ν_6 bezeichneten Frequenzen wirklich um zwei verschiedene Schwingungen handelt, oder um dieselbe Schwingung für zwei verschiedene Anordnungen der CH_3 -Gruppen. Deshalb kann zwischen den beiden Erklärungsmöglichkeiten für die K_2 -Serie noch nicht entschieden werden.

2. Für die Deformationsschwingung ν_5 , den Ursprung der M-Serie, kann man in der TT-Phase keinen sicheren Frequenzwert angeben, da für sie die Bandenbreite zu groß ist.

Diese Unsicherheiten können durch weitere Analyse der Spektren bei tiefsten Temperaturen mit höchster Auflösung aufgeklärt werden.

NOTIZEN

Klassische Lösungen einer Heisenbergschen nichtlinearen Feldgleichung

Von K. JUST

Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforsch. 13 a, 345—346 [1958]; eingeg. am 8. März 1958)

In einer älteren Arbeit zu seiner nichtlinearen Feldtheorie erhielt HEISENBERG¹ für einen Erwartungswert c die Gleichung²

$$\gamma^\nu c_{1\nu} = (\bar{c} c) c + \kappa c \quad \text{mit} \quad \kappa = \text{const} > 0. \quad (1)$$

Fragt man nach deren „klassischen“ Lösungen von der speziellen Form

$$c(x) = s^{-3/4} (\sqrt{s} F + \gamma^\nu x_\nu G) a, \quad s = -x_\nu x^\nu > 0, \quad (2)$$

worin a ein konstanter Spinor, F und G reelle Funktionen von s seien, so ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} F - v F' &= v G + A(F^2 + G^2) G, \\ \frac{5}{2} G + v G' &= v F + A(F^2 + G^2) F \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

mit

$$v = \kappa \sqrt{s}, \quad F' = dF/dv, \quad A = a a = \text{const}. \quad (4)$$

¹ W. HEISENBERG, Z. Naturforsch. 9 a, 292 [1954].
² Die Änderung der Vorzeichen gegenüber Formel (28) aus¹ rührt von HEISENBERG³ her; seine Konstante l ist hier als Längen-Einheit benutzt.

Versuchen wir den Ansatz

$$F = r(v) \cos \varphi(v), \quad G = r(v) \sin \varphi(v), \quad (5)$$

so liefert (3) nach einiger Rechnung:

$$\left. \begin{aligned} v \varphi' &= v - \frac{3}{2} \sin 2\varphi + A r^2 \\ \text{und} \quad v r' &= \left(\frac{3}{2} \cos 2\varphi - 1 \right) r. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Statt dieser strengen Gleichungen betrachten wir jedoch nur die Näherungen für sehr große Werte von v oder r . Im ersten Falle wird $\varphi' = 1$, $r = \text{const} \cdot v^{-1}$,

$$\left. \begin{aligned} \text{also} \quad r &= \mu s^{-1/2}, \quad \varphi = \kappa \sqrt{s} - \lambda \\ \text{für} \quad \kappa \sqrt{s} &\gg 1, \quad |A| r^2 \quad \text{mit} \quad \mu, \lambda = \text{const}, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

im zweiten erhalten wir schließlich:

$$\left. \begin{aligned} r &= \alpha s^{-1/2}, \quad \varphi = \beta - \frac{1}{2} A \alpha^2 s^{-1} \\ \text{für} \quad |A| r^2 &\gg 1, \quad \kappa \sqrt{s} \quad \text{mit} \quad \alpha, \beta = \text{const}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

In der (F, G) -Ebene stellt (5) mit der Näherung (7) eine Spirale dar, die sich im positiven Sinne um den Ursprung windet und für $s \rightarrow \infty$ darin einmündet. Mit der Näherung (8) ergibt sich ebenfalls eine Spirale, die für $s \rightarrow 0$ unbegrenzt wächst und deren Dreh-sinn im Falle $A > 0$ derselbe ist wie mit (7), bei

³ W. HEISENBERG, Rev. Mod. Phys. 29, 269 [1957], Fußnote.