

das brechende Feld in die Objektnähe konzentriert¹¹. Auch die für Magnetlinsen durchgeführten theoretischen Untersuchungen von GLASER und DOSSE¹² zeigen, daß der Öffnungsfehler bei hoher Vergrößerung um so kleiner ist, je mehr der Schwerpunkt des abbildenden Feldes zum Objekt hin verschoben ist. Im gleichen Sinne liegen die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen von MARTON und BOL¹³ sowie von SEELIGER¹⁴.

Auch die über den Zusammenhang des Öffnungsfehlers von symmetrischen und asymmetrischen Magnetlinsen durchgeführten theoretischen Betrachtungen¹² stehen (unter Beachtung eines früher geäußerten Hinweises bezüglich ihrer experimentellen Anwendungsmöglichkeit¹⁵) im Einklang mit den

hier vorgelegten experimentellen Beobachtungen an elektrostatischen Linsen. Frühere Experimente zum direkten Vergleich des Öffnungsfehlers symmetrischer und asymmetrischer Linsen sind uns nicht bekannt.

Bei den experimentellen Untersuchungen fand ich die Unterstützung von Herrn PIGGOTT, Austauschstudent vom Technical College London, bei der Vermessung der Gegenstände und Schattenbilder sowie den umfangreichen numerischen Auswertungen, die hier nur zum kleinen Teil wiedergegeben werden konnten, von Herrn stud. phys. BERGT, Herrn BOKELMANN und Herrn HOFMANN. Allen Beteiligten sei für ihre Mühe gedankt. Außerdem gilt mein besonderer Dank Herrn Dozenten Dr. LENZ, Aachen, für wertvolle theoretische Hinweise.

¹¹ Vgl. hierzu auch die anschaulichen Überlegungen von R. REBSCH, Ann. Phys., Lpz. (5) **31**, 551 [1938], die sich auf feldfreien Objektraum beziehen.

¹² W. GLASER, Z. Phys. **117**, 285 [1941]; J. DOSSE, Z. Phys. **117**, 316 [1941].

¹³ L. MARTON u. K. BOL, J. Appl. Phys. **18**, 522 [1947].

¹⁴ R. SEELIGER, Optik **4**, 258 [1948].

¹⁵ K.-J. HANSZEN, s. Anm. ¹.

Die niedersten elektronischen Anregungszustände des Anthracen-Kristalls

VON HANS CHRISTOPH WOLF

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. **13 a**, 414–419 [1958]; eingegangen am 1. März 1958)

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Anthracen-Einkristallen wurden bei 90 °K neu gemessen. Unterschiede in den Meßergebnissen verschiedener Autoren können zum Teil auf Störungen des Kristallspektrums durch Reflexions-Interferenz zurückgeführt werden. Die von solchen Störungen befreiten Absorptionsspektren finden die einfachste Erklärung mit der Annahme eines erlaubten Überganges mit DAVYDOV-Aufspaltung aller Banden. Bei der stärksten Schwingungsbande wird als Aufspaltungswert ca. 220 cm⁻¹ gemessen. Die Fluoreszenzspektren sind nicht ohne weiteres mit den Absorptionsspektren zu vergleichen und variieren mit den Versuchsbedingungen. Vermutlich handelt es sich überwiegend um Störstellen-Fluoreszenz.

Im Rahmen einer Untersuchung der Spektren organischer Molekülkristalle¹ wurde das Fluoreszenzspektrum und das im langwelligen UV gelegene Absorptionsspektrum des kristallisierten Anthracen in polarisiertem Licht bei ca. 90 °K neu gemessen.

1. Wahl des Stoffes und Übersicht über frühere Arbeiten

Anthracen ist nach Benzol und Naphthalin das dritte Glied in der Reihe der Polyacene und gehört

wie diese beiden Stoffe zu den spektroskopisch am ausführlichsten untersuchten Molekülkristallen. Die erste Messung des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums mit hinreichender Auflösung bei tiefer Temperatur von OBREIMOV und PRICHOTJKO² wurde in den letzten Jahren durch Arbeiten aus verschiedenen Arbeitsgruppen ergänzt.

Aus dem Arbeitskreis um OBREIMOV und PRICHOTJKO wurde über Dispersions-Messungen an Anthracen-Kristallen berichtet^{3, 4, 5}. Diese Messungen bestätigen die bereits aus Absorptionsmessungen ge-

¹ Ein zusammenfassender Bericht erscheint in der Reihe „Solid State Physics 1958“.

² I. W. OBREIMOV u. A. F. PRICHOTJKA, Phys. Z., Sowjetunion **9**, 48 [1936]; I. W. OBREIMOV, A. F. PRICHOTJKO u. K. SHABALDAS, Zhurn. eksp. i. teoret. Fiz. **6**, 1062 [1936].

³ I. W. OBREIMOV, A. F. PRICHOTJKO u. I. W. RODNIKOWA, Zhurn. eksp. i. teoret. Fiz. **18**, 409 [1948].

⁴ A. EITCHISS, Zhurn. eksp. i. teoret. Fiz. **20**, 471 [1950].

⁵ M. S. BRODIN u. A. F. PRICHOTJKO, J. Opt. Spektr. **2**, 448 [1957].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

wonnenen Werte für die Oszillatorenstärken in den beiden Kristallrichtungen a und b und besonders für ihr Verhältnis.

CRAIG und HOBBS⁶ verbinden mit ihren Absorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen eine eingehende Diskussion der DAVYDOV-Aufspaltung und anderer Kristalleigenschaften von Molekulkristallspektren.

Diese wurden ergänzt von BREE und LYONS⁷. PESTIL und Mitarbeiter⁸ photographierten Fluoreszenzspektren von Anthracen-Einkristallen bei 77 und 14 °K und fanden eine Lücke zwischen Absorption und Fluoreszenz. Zum gleichen Ergebnis gelangte SIDMAN⁹ bei 4 °K.

Neue Messungen von BROUDE und Mitarbeitern¹⁰ zeigten, daß die Spektren wesentlich durch die Art der Befestigung der Einkristalle beeinflusst werden. Wenn die dünnen Kristalle starr mit der Quarzunterlage verbunden sind, treten beim Abkühlen mechanische Spannungen auf. In den Absorptionsspektren solcher verspannten Kristalle beobachtet man Änderungen der Linienbreite und der Aufspaltung gegenüber den freien Kristallen.

Die Ergebnisse dieser zahlreichen Messungen geben immer noch kein übereinstimmendes Bild von den Absorptions- und besonders von den Fluoreszenzspektren. Ein Teil der Unterschiede läßt sich auf störende Nebeneffekte (Reflexionsinterferenz, Reabsorption) zurückführen, ein Teil bleibt bestehen und beweist eine noch nicht aufgeklärte Variabilität der Spektren mit den Versuchsbedingungen.

Bei den Messungen beschränkten wir uns auf die Temperatur des flüssigen Sauerstoffs (90 °K). Ein Vergleich mit den Messungen anderer Autoren bei tieferen Temperaturen zeigt, daß die breiten Banden mit abnehmender Temperatur nur wenig an Unschärfe verlieren. Allerdings erscheint auf den Fluoreszenzbanden bei tiefsten Temperaturen noch eine scharfe Linienstruktur^{8,9}. Die Linienabstände lassen sich mit Molekül-Schwingungsfrequenzen identifizieren. Es wird vermutet, daß es sich dabei um eine Emission von isoliert an Störstellen im Gitter befindlichen Molekülen handelt, daß die Linien also einer Störstellen-Fluoreszenz angehören.

Großer Wert wurde dagegen darauf gelegt, eine möglichst große Anzahl verschiedener Kristalle zu untersuchen, denn nur so ist es möglich zu unterscheiden, ob die gemessenen Spektren Spektren des „vollkommenen“ Kristalls sind, oder ob es sich auch um Linien oder Banden von Kristallfehlern oder Verunreinigungen handelt. Weiter erscheint es bei der Untersuchung von Kristallspektren nötig, einen großen Dickenbereich zu überstreichen, um die „echte“ Absorption bzw. Fluoreszenz als Volumeneffekt zu unterscheiden von scheinbaren Banden, die in Wirklichkeit durch Reabsorption, kleine Fehlorientierung des Kristalls oder durch Reflexion und Interferenz zustande kommen.

Die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse wurden deshalb an ca. 70 verschiedenen Kristallen mit Dicken zwischen ca. 0,15 μ und 5 mm gemessen.

2. Kristallstruktur

2. Die Kristallstruktur ist gut bekannt; die neuesten Daten von ROBERTSON¹¹ sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

| | Anthracen | Naphthalin |
|---------|-----------|------------|
| a | 8,56 Å | 8,29 Å |
| b | 6,04 | 5,95 |
| c | 11,16 | 8,68 |
| β | 124,6° | 122,1° |
| Z | 2 | 2 |

Tab. 1. Kristallstruktur von Anthracen und Naphthalin.

Wegen der großen Ähnlichkeit mit derjenigen des Naphthalin-Kristalls kann auf die Abbildungen der Naphthalin-Einheitszelle¹² verwiesen werden.

3. Reinigung, Kristallzucht, Orientierung

Durch Chromatographieren unter Lichtabschluß und durch Einkristallzucht in evakuierten Glasbomben wurde das Anthracen soweit gereinigt, daß im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum keine Verunreinigungen mehr festgestellt werden konnten.

Dicke Einkristalle (ca. 0,2–10 mm) wurden wie üblich durch gerichtetes langsames Erstarrenlassen einer Schmelze in einer evakuierten Glasbombe gezüchtet. Man findet die ab -Ebene als Spaltebene und in ihr die a -Richtung mit dem konoskopischen Bild im Polarisationsmikroskop. Zur Züchtung dünner Kristalle be-

⁶ D. P. CRAIG u. P. C. HOBBS, J. Chem. Soc. **1955**, 539, 2302, 2309.

⁷ A. BREE u. L. E. LYONS, J. Chem. Soc. **1956**, 2662.

⁸ P. PESTIL u. M. BARBARON, J. Phys. Radium **15**, 92 [1954].

⁹ J. W. SIDMAN, Phys. Rev. **102**, 96 [1956].

¹⁰ W. L. BROUDE, O. S. PACHAMOVA u. A. F. PRICHOTJKO, J. Opt. Spekt. **2**, 333 [1957].

¹¹ V. C. SINCLAIR, J. M. ROBERTSON u. A. M. MATHIESON, Acta Cryst. **3**, 251 [1950].

¹² D. GRIESSBACH, G. WILL u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **11a**, 791 [1956].

währte sich die Methode des Verdunstens einer Benzol-Lösung auf einer Wasseroberfläche nur schlecht, weil im Laufe des langsamen Verdunstens eine merkliche chemische Umwandlung des Anthracens, vermutlich eine Oxydation erfolgt. Dagegen erhält man Einkristalle hervorragender Qualität durch Sublimation, wobei man nur auf einen hohen Dampfdruck und rasche Sublimation zu achten hat. Die Sublimation fand im Dunkeln und (durch Zugabe einiger Brocken fester CO_2) unter Ausschluß von Sauerstoff statt. Auch Kristalle, die ohne diese Vorsichtsmaßnahmen gewachsen waren, zeigten in ihren Spektren keinerlei Anzeichen einer chemischen Umwandlung des Anthracens.

Bei der Sublimation erhält man fast ausschließlich Kristallblättchen ohne charakteristische Begrenzung, deren Fläche exakt mit der *ab*-Ebene zusammenfällt. Die *a*-Richtung wurde als Richtung der Isogyre im konoskopischen Bild bestimmt. Bei Kristalldicken zwischen ca. 1 und $10\ \mu$ kann man die Dicke aus den Interferenzfarben zwischen gekreuzten Nicols messen. Unterhalb ca. $1\ \mu$ ist die Interferenzfarbe grau; zur Dickenbestimmung kann man unterhalb ca. $0,7\ \mu$ noch die Newtonschen Interferenzfarben im reflektierten natürlichen Licht benutzen; die dünnsten Kristalle sind ca. $0,15\ \mu$ dick (leuchtend blau oder gold 1. Ordnung), dickere meist grün oder rot 2. oder 3. Ordnung ($0,25$ bis $0,7\ \mu$). Die Fläche der dünnsten Kristalle betrug wenig mehr als $1\ \text{mm}^2$, die der dickeren mehr als $1\ \text{cm}^2$ bei völliger Homogenität.

4. Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung entsprach ganz der früher¹² beschriebenen. Meist wurde Absorption und Fluoreszenz an ein und demselben Kristall unmittelbar hintereinander aufgenommen. Die Kristalle zeigten beim Einfrieren im allgemeinen keine Farbänderung zwischen gekreuzten Nicols und keine neuen Spaltrisse.

5. Experimentelle Ergebnisse

a) *Lösung.* Die Absorption und Fluoreszenz des 1. Anthracen-Überganges ist gut bekannt. Die Spektren bestehen im wesentlichen aus einer Folge breiter Schwingungsbanden mit ca. $1400\ \text{cm}^{-1}$ Abstand in Absorption und in Fluoreszenz. Die Maxima der ersten Banden in Fluoreszenz und Absorption („0.0“-Banden) fallen nicht zusammen, jedoch überlappen sich die Banden mit ihren breiten Flanken stark. Die Halbwertsbreite beträgt auch bei Tieftemperatur noch mehr als $300\ \text{cm}^{-1}$. Da man die Struktur der breiten Banden und besonders die genaue Lage des „0.0“-Niveaus in ihnen nicht kennt, läßt sich nichts darüber aussagen, ob wirklich eine Lücke zwischen 0.0-Niveaus in Absorption und Emission besteht, oder ob ein gemeinsames Niveau im Überlappungsgebiet vorhanden ist. Zum Vergleich

mit der Kristallabsorption enthält Abb. 1 auch die Lösungsabsorption bei 90°K in glasartig erstarrter Äthanol-Lösung.

b) *Kristall.* Auch in den Kristallspektren findet man bei tiefsten Temperaturen noch breite Banden. Die große Bandenbreite macht eine exakte Schwingungsanalyse unmöglich, wie sie bei anderen Molekulkristallen durchgeführt werden konnte^{1, 11}.

Die gemessenen Spektren sind in Abb. 1 und 2 sowie in Tab. 2 zusammengestellt; sie stimmen mit den Spektren anderer Autoren im wesentlichen über-

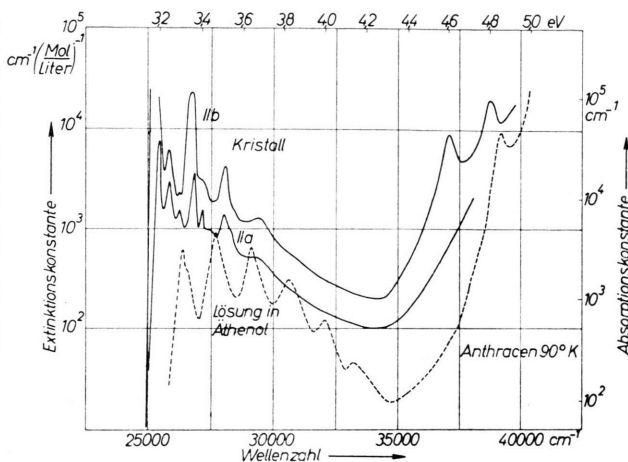


Abb. 1. Absorptionsspektrum von Anthracen-Einkristallen in der *ab*-Ebene bei 90°K . Zum Vergleich ist (gestrichelt) die Lösungs-Absorption (in Äthanol bei 90°K) mit eingezeichnet. Diese Kurve ist zur Erhöhung der Übersichtlichkeit um eine Ordinaten-Zehnerpotenz nach unten gerückt.

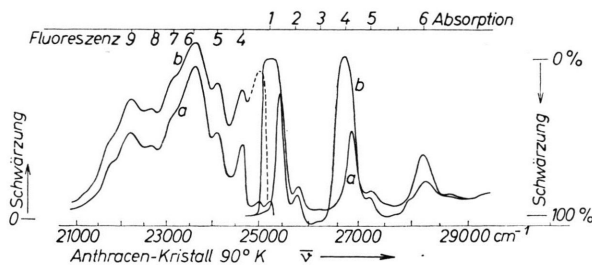


Abb. 2. Absorptions- und Fluoreszenz-Spektrum von Anthracen-Einkristallen in der *ab*-Ebene bei 90°K . Registrierphotometerkurven. Die Numerierung der Banden entspricht Tab. 2 und 3. Der gestrichelte Teil der Fluoreszenzkurve ist korrigiert (s. Text).

ein. Die angegebenen Wellenzahlwerte sind die Meßwerte der Bandenmaxima in den Photometerkurven. Der in Abb. 1 unternommene Versuch, die photographierten Spektren auch zu einer quantitativen Messung des Extinktionskoeffizienten heranzuziehen, soll vor allem die Ähnlichkeit zum Lösungsspektrum

zeigen; die ε -Werte haben als Fehlergrenze mindestens 10%.

Folgende Meßdaten des Absorptionsspektrums sind hervorzuheben:

a) Das Intensitätsverhältnis $b : a$ beträgt ca. 3 : 1.

muß dort sehr stören, wo $\parallel b$ ca. 100%, $\parallel a$ praktisch 0% absorbiert werden.

c) Der Wert der DAVYDOV-Aufspaltung schwankt bei verschiedenen, untersuchten Kristallen um bis zu 30%. Nach BROUDE¹⁰ ist das eine Folge mechanischer

| Nr. | cm ⁻¹ $\parallel b$ | cm ⁻¹ $\parallel a$ | Analyse $\parallel a$ | Aufspaltung |
|-----|--|--------------------------------|-----------------------|----------------------|
| 1 | 25270 Breite ca. 300 cm ⁻¹ | 25490 | 0,0 | 220 cm ⁻¹ |
| 2 | 25840 | 25860 | + 370 | 20 |
| 3 | ca. 26240 | 26250 | + 760 | 10 |
| 4 | 26740 Breite 300 cm ⁻¹ | 26890 | + 1400 | 150 |
| 5 | ca. 27220 | 27240 | 4 + 350 | 20 |
| 6 | 28240 | 28280 | + 1390 | 40 |
| 7 | ca. 28640 | ca. 28660 | 6 + 380 | 20 |
| 8 | 29700 | ca. 29700 | + 1420 | — |

Tab. 2. Absorptionsspektrum von kristallisiertem Anthracen bei 90 °K. Übergang I.

| Nr. | $\parallel b$ | | $\parallel a$ | |
|-----|---|--------------|------------------|-----------|
| | cm ⁻¹ Zuordnung | Int. | cm ⁻¹ | Int. |
| 1 | | | 25200/250 | sehr schw |
| 2 | | | 24930/960 | sehr schw |
| 3 | ca. 25100 (extrapoliert) beobachtet: „Kante“ bei ca. 25110 Maxima bei ca. 25020 st | | | |
| 4 | 24640 | 3 — 460 zst | 24640 | zst |
| 5 | 24180 | 3 — 920 zst | 24180 | zst |
| 6 | 23680 | 3 — 1420 sst | 23680 | sst |
| 7 | 23230 | 6 — 450 schw | 23230 | schw |
| 8 | 22740 | 6 — 940 schw | 22740 | schw |
| 9 | 22250 | 6 — 1430 st | 22250 | st |
| 10 | 21850 | 9 — 400 schw | 21850 | schw |

Tab. 3. Fluoreszenzspektrum von kristallisiertem Anthracen bei 90 °K.

b) Im b -Spektrum sind die Banden 1, 4, 6 und 8 extrem breit; auch in den dünnsten Kristallen beträgt ihre Breite noch ca. 300 cm⁻¹. Es ist keine Andeutung einer Struktur in ihnen zu sehen. Rechnet man mit den Mitten der Banden, so erhält man DAVYDOV-Aufspaltungen zwischen 200 und 0 cm⁻¹.

In den Arbeiten von SIDMAN⁹, OBRIMOV und PRICHOTJKO² und BROUDE¹⁰ sieht es so aus, als sei die erste Bande im b -Spektrum aus einer schwächer absorbierenden langwelligen und einer starken kurzwelligen Hälfte zusammengesetzt.

Diese „Struktur“ der ersten Bande wurde hier auch öfters beobachtet, konnte jedoch in allen Fällen durch eine Drehung des Polarisationsprismas um nur ca. 2° zum Verschwinden gebracht werden: die Bande ist dann in ihrer ganzen Breite einheitlich stark absorbierend. Danach handelt es sich bei dieser Struktur also nur um eine Verunreinigung des b -Spektrums mit a -Licht wegen nicht vollkommener Orientierung des Kristalls. Diese

Verspannungen beim Abkühlen.

d) Eine der Bande 1 vorgelagerte strukturierte Absorption, wie sie SIDMAN⁹ und OBRIMOV und PRICHOTJKO² beschrieben, konnte nicht beobachtet werden. Die von OBRIMOV und PRICHOTJKO veröffentlichten Photos erlauben eine Identifizierung dieser Banden als Intensitätsstrukturen im durchgelassenen Licht infolge von Reflexions-Interferenz.

Das Absorptionsspektrum hat nach dieser Deutung die Struktur einer „K-Serie“¹; es zeigt DAVYDOV-Aufspaltung aller Banden entsprechend der Größe des Übergangsmomentes, wie man es von einer 0,0-Bande und überlagerten totalsymmetrischen Schwingungen erwartet.

Das Fluoreszenzspektrum ist weniger leicht verständlich; außerdem zeigt es eine Variabilität mit den Versuchsbedingungen. Tab. 3 gibt das Fluores-

zenzspektrum bei 90 °K, wie es meistens beobachtet wurde.

Zu den Meßdaten des Fluoreszenzspektrums ist folgendes zu bemerken:

a) Die Intensität in den Richtungen b und a verhält sich wie in Absorption etwa 3 : 1.

b) Im übrigen sind die Spektren in den beiden Richtungen nur an der kurzwelligen Kante voneinander verschieden: Die erste Bande $\parallel b$ liegt vermutlich bei 25 100 cm^{-1} (über die Schwierigkeiten, die sich bei der Messung ergeben, siehe unten), die erste starke Bande $\parallel a$ liegt bei 24 640 cm^{-1} . Die Banden 1 und 2 im a -Spektrum sind extrem schwach, aber vermutlich reell.

c) Die Intensität der Banden 5 und 8 ist in verschiedenen Kristallen verschieden. Manchmal fehlen diese Banden fast ganz. In zwei Fällen (dünnste Kristalle, N_2 -Temperatur) sind sie die stärksten Banden im Spektrum, die Banden 3, 6 und 9 treten demgegenüber ganz zurück. Diese Kristalle zeigten nach dem Wiederauftauen zahlreiche, orientierte Risse.

d) Es fehlt eine DAVYDOV-Aufspaltung.

e) Das von SIDMAN⁹ bei 4 °K gemessene Fluoreszenzspektrum unterscheidet sich wesentlich von den Spektren der Abb. 2 besonders durch eine Verschiebung nach langen Wellenlängen und eine Änderung der Intensitätsverteilung im Spektrum.

Soweit die Meßdaten. Leider sind gerade die

wichtigsten, nämlich diejenigen über die genaue Lage der 0.0-Banden, nur durch Extrapolation gewonnen, weil zwei Effekte an dieser Stelle eine exakte Messung fast unmöglich machen: Reabsorption und Reflexionsinterferenz. Vor einer Diskussion der Meßdaten muß auf diese beiden Effekte ausführlicher eingegangen werden.

Reabsorption. Bei breiten, sich in Absorption und Fluoreszenz überlappenden 0.0-Banden täuscht Reabsorption eine Verschiebung der ersten Fluoreszenzbande nach langen Wellenlängen vor. Auch bei den dünnsten Kristallen von ca. 0,15 μ ist Reabsorption noch merklich. Man kann ihren Einfluß abschätzen und die Meßkurve korrigieren.

Reflexion und Interferenz. Gut gewachsene dünne Anthracen-Kristalle wirken als Interferenz-Filter. Im durchfallenden Licht (Absorption) erhält man Maxima der Durchlässigkeit für $2dn = N\lambda$, Minima für $2dn = (N + 1/2)\lambda$. In dickeren Kristallen (1 bis 10 μ) führt diese Interferenz zu den bekannten „kannelierten Spektren“: (Abb. 3), abwechselnd helle und dunkle Streifen in den Spektren, die an der Absorptionsgrenze wegen der anomalen Dispersion stark konvergieren. Die Ordnung dieser Interferenzen liegt bei $N = 10$ bis 100. Auch die Fluoreszenzspektren zeigen diese „Kannelierung“ sehr stark, obwohl die Anregung „von vorne“ erfolgt. Man kann aus den Interferenzstreifen bei bekannter Kristalldicke den Brechungsindex und seine Dispersion

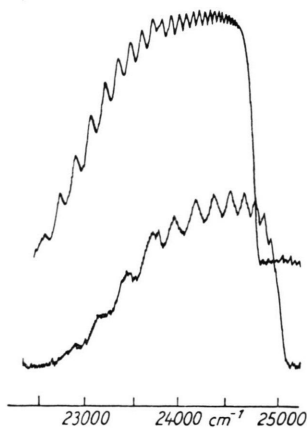


Abb. 3. Kanneliertes Spektrum eines Anthracen-Einkristalls von ca. 3–4 μ Dicke, oben $\parallel b$, unten $\parallel a$. Der Intensitätsabfall nach kurzen Wellenlängen ist durch die Absorptionsgrenze, nach langen Wellenlängen durch ein Filter zur Unterdrückung von Streulicht bedingt.

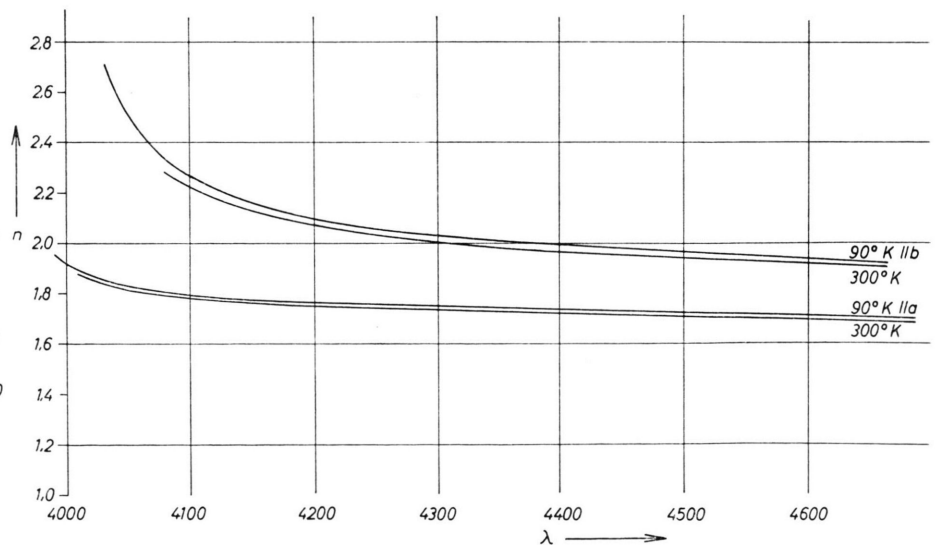


Abb. 4. $n = f(\lambda)$ für Anthracen-Einkristalle in der ab -Ebene bei 90 °K und 300 °K aus den kannelierten Spektren.

ermitteln. Hier wurden die Brechungsindizes für 2 Wellenlängen (420 und 490 μ) aus der Literatur¹³ entnommen, daraus die Ordnung der Interferenz und damit dann die Dispersion des Brechungsindex ermittelt. Das Ergebnis zeigt Abb. 4. Die Werte stimmen mit den Meßwerten von EITCHISS⁴ gut überein.

In dünneren Kristallen erliegt man leicht der Gefahr, die Interferenzstreifen als echte Maxima bzw. Minima der Absorptions- und Fluoreszenzspektren zu deuten, weil man nicht die große Folge der konvergierenden Streifen sieht, sondern nur einige wenige, recht scharfe, nahe der Absorptionsgrenze gelegene. Besonders das Fluoreszenzspektrum dünnster Kristalle erhält ein völlig verändertes Aussehen: Aus der breiten 0.0-Bande werden 2, 3 oder 4 scharfe Linien! Offenbar sind in einigen der bisher veröffentlichten Anthracen-Kristallspektren solche Interferenzstreifen enthalten, ohne als solche identifiziert worden zu sein.

Zuweilen kann man sie daran als „falsche“ Banden erkennen, daß sie — bei Inhomogenitäten in der Kristalldicke — schräg im Spektrum verlaufen oder stückweise unterbrochen sind. Im übrigen kann man sie aber leicht von den „echten“ Spektralbanden unterscheiden, wenn man die Kristalldicke variiert.

Das nach Abb. 4 sehr starke Ansteigen der Brechungsindex an der Absorptionskante bewirkt eine weitere Verfälschung der 0.0-Bande in Fluoreszenz und Absorption durch Reflexionsverluste. Aus der Gleichung für das Reflexionsvermögen

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$$

errechnet man ein Ansteigen von R für einmalige Reflexion von ca. 10% bei 420 m μ auf 40% an der Absorptionskante. Durch Mehrfachreflexion wird dieser Unterschied noch erheblich stärker. Ihren Einfluß kann man rechnerisch korrigieren.

Als weitere Fehlerquelle ist nach BROUDE¹⁰ die Art der Befestigung der Kristalle anzusehen. „Starre“ Befestigung auf der Quarzunterlage erzeugt mechanische Spannungen in den Kristallen und damit Änderungen in den Absorptionsspektren. Möglicherweise haben solche Verspannungen auch einen wesentlichen Einfluß auf die Fluoreszenzspektren.

Schließlich konnten PESTIL und ZMERLI¹⁴ starke Unterschiede im Fluoreszenzspektrum von Benzolkristallen mit und ohne adsorbiertem Sauerstoff feststellen. Auch daran ist beim Anthracen zu denken.

6. Diskussion

Nach Berücksichtigung aller dieser Fehlerquellen bleibt die Vermutung, daß die gemessenen Fluoreszenzspektren oder wenigstens ihr überwiegender Teil gar nicht die Fluoreszenz des ungestörten Kristalls darstellen, sondern daß es sich um eine Störstellen-Emission handelt. Als Störzentren, die wegen ihrer kleinen Konzentration im Absorptionsspektrum nicht bemerkbar sind, die Fluoreszenz aber als „sensibilisierte Fluoreszenz“ weitgehend übernehmen können, sind kristallographische oder chemische Fehler denkbar (mechanische Verspannungen und O₂-Adsorption).

Es ist aber auch denkbar, daß die 1. Fluoreszenzbande 25 100 cm⁻¹ doch die wahre 0.0-Bande ist, und daß ähnlich wie in Lösung auch im Kristall die 0.0-Banden mit ihren Maxima nicht aufeinanderfallen, sondern sich nur überlappen.

Das experimentelle Material über die höheren Übergänge ist noch zu lückenhaft^{6,7} und soll deshalb hier nicht diskutiert werden. Wegen der starken Absorption ist dort eine präzise Messung sehr schwer.

Schließlich ist noch zu klären, warum bei Anthracen die Banden so sehr viel breiter sind als beim Naphthalin. Offenbar kann man in Molekulkristallen scharfe Linien nur in Übergängen mit kleinem Übergangsmoment erhalten (1. Übergang in Benzol, Hexamethylbenzol, Naphthalin). Bei Anthracen ist wie bei Durol die Wechselwirkung mit der Umgebung durch das größere Übergangsmoment schon so stark, daß die „Linien“ zu nicht voll auflösbaren Banden verbreitert werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

- a) Die von verschiedenen Autoren gemessenen Absorptionsspektren des Anthracen-Kristalls stimmen im wesentlichen überein. Im Fluoreszenzspektrum gibt es noch ungeklärte Unterschiede. Ein Teil der Unterschiede in den Meßergebnissen verschiedener Autoren kann auf Interferenz- und Reabsorptionseffekte in den Spektren zurückgeführt werden.
- b) Eine zwanglose Deutung der Absorptionsspektren ergibt sich, wenn man annimmt, daß der 1. Elektronenübergang im Kristall nach DAVYDOV aufspaltet.
- c) Die beobachteten Fluoreszenzspektren sind wahrscheinlich überwiegend Störstellen-Emission, über deren Natur noch nichts Näheres bekannt ist.

Die Arbeit wurde von der Research Corporation, USA, in dankenswerter Weise unterstützt.

¹³ A. N. WINCHELL, Optical Properties of Organic Compounds, New York 1954.

¹⁴ A. ZMERLI, H. POULET u. P. PESTIL, Colloque de Bellevue 4. Juillet 1957.