

C. Trägt man den Ordnungsgrad S einer nematischen Phase in Abhängigkeit von $T V_n^2 / T_K V_{n,K}^2$ auf, so erhält man eine universell für alle nematischen Substanzen gültige Kurve.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen In-

stitut der Universität Freiburg durchgeführt. Wir danken dessen Direktor, Herrn Professor Dr. Th. SCHMIDT, für seine freundliche Unterstützung mit den Hilfsmitteln des Instituts und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre großzügige Förderung unserer Arbeiten über den kristallinflüssigen Zustand.

³ V. ZWETKOFF, Acta Physicochim. URSS **16**, 132 [1942].

⁴ P. CHATELAIN, Bull. Soc. Franç. Min. Crist. **78**, 262 [1955].

⁵ H. LIPPMANN, Ann. Phys., Lpz. (6) **20**, 265 [1957].

⁶ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. **13 a**, 564 [1958].

⁷ W. MAIER u. G. ENGLERT, Z. Elektrochem. **1960** (im Druck).

⁸ R. SCHENK, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Leipzig 1905.

⁹ F. LINSERT, Diplomarbeit, Halle 1945.

¹⁰ F. DICKENSCHIED, Dissertation, Halle 1908.

¹¹ W. MAIER u. K. MARKAU, erscheint demnächst.

¹² E. BAUER u. J. BERNAMONT, J. Phys. Radium **7**, 19 [1936].

Spektroskopische Polarisationsmessungen an Naphthalin-Kristallen*

Von DIETER GRIESSBACH

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **15 a**, 292–296 [1960]; eingegangen am 2. März 1960)

Die Polarisation der langwelligen Komponente des ersten 0–0-Überganges im Naphthalin-Kristall wird bestimmt. Der Winkel des Übergangsmomentes in der a - c -Ebene mit der a -Achse des Kristalls ergibt sich aus Fluoreszenzmessungen zu 120° . Absorptionsmessungen mit schräger Durchstrahlung der Kristalle bestätigen diesen Wert. Der Einfluß der Lichtausbreitung im anisotropen Medium auf die Polarisation der Kristallspektren wird diskutiert. Eine Prüfung der WOLFSchen Modellvorstellung an Hand der Meßwerte ergibt, daß dieses Modell noch nicht alle experimentellen Tatsachen einheitlich verdeutlichen kann.

1. Problemstellung

Über das Kristallspektrum des Naphthalins haben in den letzten Jahren mehrere Autoren zum Teil wiederholt berichtet^{1–9}. Dennoch kann der Gegenstand nicht als abgeschlossen betrachtet werden. Vor allem fehlt die vollständige Polarisationsbestimmung des Kristallspektrums, die als Grundlage für die Zuordnung des ersten Überganges im freien Molekül gilt. So schien es angebracht, die Untersuchung noch einmal aufzunehmen, um die letzten offenen Fragen bezüglich der Polarisation des Spektrums experimentell zu klären.

Wesentliches Merkmal des Kristallspektrums ist die Aufspaltung der 0–0-Bande des ersten Elektronen-Überganges in zwei Komponenten. Nach DAWIDOW¹⁰, der diese Aufspaltung zum ersten Male theoretisch begründete, soll die eine Komponente parallel der kristallographischen b -Achse des Naph-

thalin-Kristalls, die andere in der ac -Ebene polarisiert sein. Dieses Verhalten wurde für die Fluoreszenzstrahlung im Experiment großenteils bestätigt⁸: die kurzwellige Komponente schwingt parallel der b -Achse, die langwellige in der ac -Ebene.

Noch nicht ermittelt wurde bisher die genaue Polarisationsrichtung der langwelligen Komponente in der ac -Ebene, also etwa der Winkel zwischen Richtung des Übergangsmomentes und kristallographischer a -Achse. Die Bestimmung dieses Winkels ist deswegen von Bedeutung, weil aus ihm nach einer von WOLF¹¹ durchgeführten, einfachen Veranschaulichung der DAWIDOWSchen Theorie direkt auf die Lage des Übergangsmomentes im Einzelmolekül geschlossen werden kann. Daneben bedurften die in Absorption gemessenen Spektren⁸ einer Ergänzung. Während nämlich in Fluoreszenz Messungen an drei verschiedenen, jeweils zueinander senkrechten Kristallebenen ausgeführt worden waren, blieben die

* I. Teil der Dissertation von D. GRIESSBACH, Stuttgart 1959.

¹ K. S. KRISHNAN u. P. K. SESHAN, Acta Phys. Pol. **5**, 289 [1936].

² A. KASTLER u. H. BENEL, C. R. Acad. Sci., Paris **211**, 595 [1940].

³ A. F. PRIKOTJKO, Z. Exp. Theor. Phys. **19**, 383 [1949].

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

⁵ H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **10 a**, 3 [1955].

⁶ D. S. McCLURE u. O. SCHNEPP, J. Chem. Phys. **23**, 1575 [1955].

⁷ D. S. McCLURE, J. Chem. Phys. **24**, 1 [1956].

⁸ D. GRIESSBACH, G. WILL u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **11 a**, 791 [1956].

⁹ A. ZMERLI, J. Chim. Phys. **56**, 387 [1959].

¹⁰ A. S. DAWIDOW, Z. Exp. Theor. Phys. **18**, 210 [1948].

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



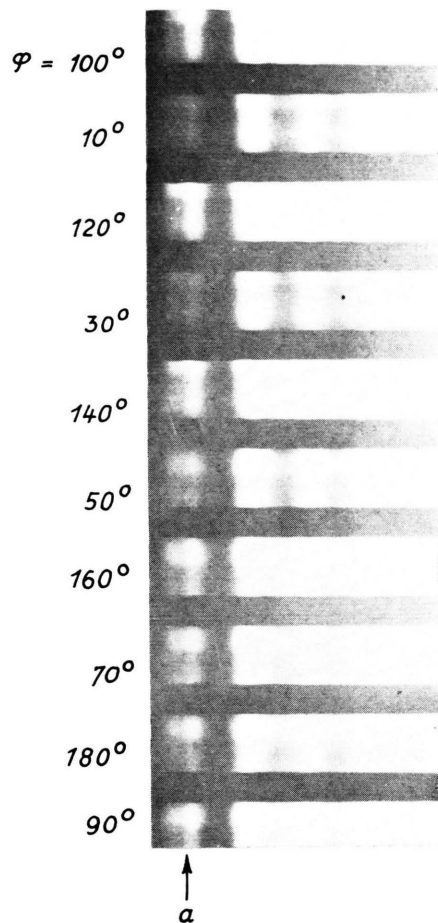


Abb. 1. Spektrenserie zur Bestimmung des Polarisationswinkels φ in der ac -Ebene. In den Spektren $120^\circ/30^\circ$ ist der Intensitätsunterschied der Banden a am größten. (Fluoreszenzaufnahme, Spalt $100\ \mu$, Belichtungszeit 2 h; photograph. Positiv, d. h. weiße Stellen entsprechen Schwärzungen. Die Struktur innerhalb der einzelnen Banden geht auf ungleichmäßige Beleuchtung des Kristalls zurück.)

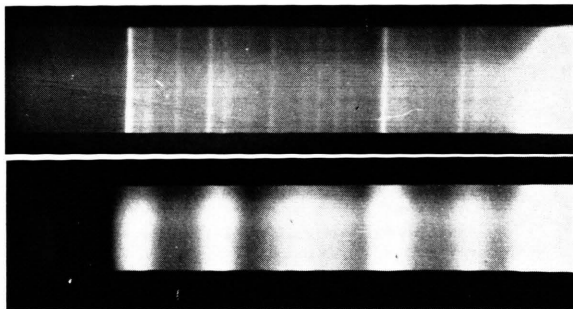


Abb. 1. Fluoreszenzspektrum von Naphthalin in Cyclohexan; Konzentration: $10^{-3}\ \text{mol/l}$, $T=100^\circ\text{K}$. Darunter zum Vergleich der Bandenbreite das Fluoreszenzspektrum des Naphthalin-Kristalls bei derselben Temperatur. Es entspricht in der Bandenbreite dem Lösungsspektrum in Äthanol.

Absorptionsmessungen bisher auf eine einzige Durchstrahlungsrichtung beschränkt, so daß auch hier Versuche mit anderen Durchstrahlungsrichtungen erwünscht waren.

In der vorliegenden Untersuchung werden daher folgende Punkte behandelt:

1. Bestimmung der Polarisationsrichtung in der ac -Ebene aus dem Fluoreszenzspektrum.
2. Absorptionsmessungen mit neuen Durchstrahlungsrichtungen.

In beiden Fällen wird der Einfluß der Lichtausbreitung im anisotropen Medium auf die Meßergebnisse besprochen. Die Einzelheiten unserer Versuchseinrichtung und der Kristallzucht sind an anderer Stelle⁸ ausführlich beschrieben. Lediglich der Spektrograph (Fuess 110 M) war gegenüber dem alten etwas verbessert. Sämtliche Spektren wurden wie früher photographisch bei der Temperatur des flüssigen O_2 aufgenommen und photometrisch ausgewertet.

2. Bestimmung des Polarisationswinkels in der ac -Ebene aus Fluoreszenzmessungen

Unter dem Polarisationswinkel verstehen wir den Winkel φ , den der dem Übergangsmoment entsprechende Dipol in der ac -Ebene mit der positiven a -Achse bildet. Zu seiner Bestimmung hatten wir die senkrecht aus der ac -Fläche eines Naphthalin-Einkristalles austretende Strahlung bezüglich ihrer Schwingungsrichtung zu analysieren. Zu diesem Zweck änderten wir die Analysatorstellung fortlaufend in Intervallen von 20° und nahmen zu jedem so photographierten Spektrum gleich anschließend eines auf, welches einer zum ersten Spektrum senkrechten Analysatorstellung entsprach. Die beiden so zusammengehörigen Spektren, bei denen der Schwärzungsunterschied der 0-0-Bande am größten war, gaben uns dann den Winkel φ an. Ein Beispiel für eine solche Spektrenserie ist in Abb. 1 * wiedergegeben.

Aus einer großen Anzahl von Platten bestimmten wir schließlich als Mittelwert den Polarisationswinkel zu $120^\circ \pm 20^\circ$. Die Meßungenauigkeit liegt nicht, wie die scharfen Polarisierungen ($\pm 5^\circ$) an anderen Kristallebenen⁸ zeigen, an einem Mangel unserer Versuchsanordnung, sondern ist einem gleich zu diskutierenden, kristalloptischen Effekt zuzuschreiben.

Wir stellen den Sachverhalt an einem Modell dar. Im Kristall befindet sich in einem bestimmten Abstand von der Oberfläche ein strahlender Dipol (angeregtes Molekül). Die von ihm ausgesandte Strahlung ist linear und parallel zur Schwingungsrichtung des Dipols polarisiert. Sie durchsetzt vor ihrem Eintritt ins isotrope Außenmedium (Luft) noch eine anisotrope Kristallschicht. In dieser breitet sich die Strahlung aber nach den Gesetzen der Kristalloptik aus. Das heißt, die Lichtwelle spaltet im Kristall in zwei Wellen auf, die verschiedene Normalen-Ge-

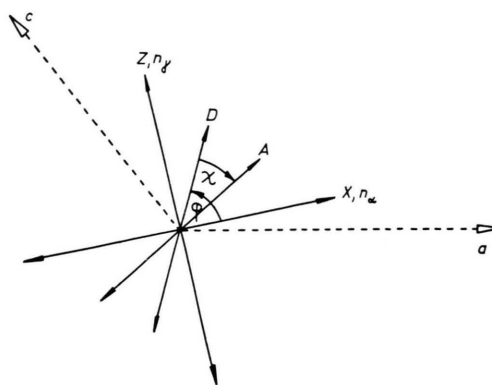


Abb. 2. ac -Ebene mit relativer Lage von Kristallachsen (a , c), optischen Hauptachsen (X , Z), Übergangsmoment (D) und Analysatorstellung (A).

schwindigkeiten haben und senkrecht zueinander polarisiert sind. Die Schwingungsrichtungen der beiden Wellen ergeben sich aus der relativen Lage von Ausbreitungsrichtung und Indexellipsoid. In unserem Fall ist die zur Ausbreitungsrichtung senkrechte ac -Ebene eine optische Symmetrieebene. Daher liegen die Schwingungsrichtungen parallel zu den beiden optischen Hauptachsen $X \cong n_x$ und $Z \cong n_z$ (vgl. Abb. 2).

Die Amplituden der beiden Wellen findet man als Projektionen der Amplitude des Dipols auf die Richtungen X und Z . Wegen der verschiedenen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Wellen ($n_x \neq n_z$) besitzen diese bei Austritt aus dem Kristall einen Gangunterschied, der der durchlaufenen Schichtdicke proportional ist.

Im isotropen Außenmedium werden sich die beiden senkrecht zueinander schwingenden Wellen also zu einer elliptisch polarisierten Welle überlagern. Diese durchsetzt schließlich den Analysator. Man sieht nun leicht ein, daß auch dann, wenn der Analysator senkrecht zur Schwingungsrichtung des Dipols steht, immer noch eine Komponente des ellip-

* Abb. 1 auf Tafel S. 292 a.

tischen Lichtes durch ihn hindurchtreten und so eine andere Lage des Dipols vortäuschen kann.

Quantitativ gilt für die Intensität I des den Analysator durchsetzenden Lichtes folgende Formel¹²:

$$I = I_0 [\cos^2 \chi - \sin 2 \varphi \sin (2 \varphi - 2 \chi) \sin^2 \frac{1}{2} \delta].$$

I_0 bedeutet die Intensität der vom Dipol ausgesandten Strahlung, χ ist der (veränderliche) Winkel zwischen Dipol und Analysator, φ ist der (feste) Winkel zwischen Dipol und Schwingungsrichtungen (z. B. X) im Kristall, δ ist der Gangunterschied zwischen den beiden Wellen bei Austritt aus dem Kristall (vgl. Abb. 2).

Aus der Formel ergibt sich für $\varphi = 108^\circ$ und $\delta = 180^\circ$ ein Maximum der Intensität bei $\chi_{\max} = 40^\circ$. Bei einem Gangunterschied von $\delta = 0^\circ$ ist χ_{\max} natürlich gleich Null. Für Gangunterschiede zwischen 0° und 180° und darüber liegen die Intensitätsmaxima zwischen 0° und 40° . Steht bei einem Gangunterschied von 180° der Analysator gerade senkrecht zum strahlenden Dipol, so treten immer noch etwa 30% der in Richtung Spektrographenspalt ausgestrahlten Energie hindurch.

Kommt nun im Experiment die Fluoreszenzstrahlung gleichzeitig aus verschiedenen Kristalltiefen, so wird man außerhalb des Kristalls eine Überlagerung der verschiedenen elliptisch polarisierten Wellen antreffen. Das bedeutet, daß das Intensitätsmaximum der den Analysator passierenden Strahlung nicht mehr scharf ist, oder daß in keiner Stellung des Analysators völlige Auslöschung eintritt. Genau dies ist der Befund des Experimentes. Auch die Größe der beobachteten Unschärfe von $\pm 20^\circ$ paßt gut mit der theoretisch bestimmten Verschiebung der Intensitätsmaxima von 40° zusammen. Der eingangs erwähnte Gegensatz zu den an anderen Kristallebenen gemessenen Polarisierungen läßt sich ebenfalls zwanglos erklären. Bei allen Messungen an der ab -, bc - und bc' -Ebene fällt nämlich die Richtung des Dipols mit einer der in Abb. 2 X und Z genannten Richtungen zusammen, das heißt, φ ist gleich 0° bzw. 90° . Dann kann aber kein elliptisches Licht entstehen, weil sich nun nur eine Welle im Kristall fortpflanzt. Die an diesen Ebenen gemessenen Polarisierungen sind daher erheblich schärfer als die an der ac -Ebene beobachteten.

3. Absorptionsmessungen mit neuen Durchstrahlungsrichtungen

Bei Absorptionsmessungen an Naphthalin-Kristallen waren bisher nur Kristallschichten untersucht worden, die von ab -Ebenen, den natürlichen Spalt-

flächen des Kristalls, begrenzt waren. Dies hatte seinen Grund darin, daß bei allen Verfahren, dünne Naphthalin-Einkristalle zu züchten (Sublimation, Verdunsten einer Lösung auf einer Wasseroberfläche), stets Kristallplatten erhalten werden, deren große Flächen ab -Ebenen sind. Versuche, mit Hilfe eines Mikrotoms aus dicken Einkristallen Dünnschnitte herzustellen, welche andere als ab -Ebenen zur Oberfläche haben, scheitern an der Sprödigkeit des Materials. Auch mit Dünnschliffen kommt man nicht zum Ziel. In allen Fällen stört, daß durch unregelmäßiges Abdampfen von der Oberfläche diese sofort trübe wird, was einer Durchstrahlung zur Absorptionsbestimmung im Wege steht.

Deshalb verfolgten wir schließlich auf Vorschlag von Herrn Prof. PICK einen neuen Gedanken. Die Absorptionsmessungen an dünnen ab -Kristallplättchen waren bisher nur so vorgenommen worden, daß diese mit ihrer ab -Fläche senkrecht in den Strahlengang gestellt wurden. Demgegenüber wollten wir nun eine schräge Durchstrahlung vornehmen. Dadurch hatten wir einerseits noch relativ dünne Kristallschichten zu durchstrahlen, andererseits konnte so aber auch die Absorption in anderen Kristallrichtungen bestimmt werden.

Dünne ab -Kristallplättchen wurden auf einem von innen mit flüssigem O_2 kühlbaren Metallträger befestigt, der um eine Achse drehbar war. Durch zusätzliches Drehen des Kristalls um eine zur ersten senkrechten Achse konnten wir jede beliebige Durchstrahlungsrichtung einstellen. Wir wählten die Richtung so, daß die ac' -Ebene (= ac -Ebene; die c -Achse steht senkrecht auf der ab -Ebene) zur Einfallsebene wurde. In dieser Ebene sollte nämlich der uns interessierende, langwellige 0–0-Übergang polarisiert sein. Außerdem war diese Ebene aus kristallographischen Gründen, wie später gezeigt wird, günstig. Durch Drehen des Kristalls um seine b -Achse konnte der Einfallswinkel von -45° bis $+45^\circ$ verändert werden. Die Verhältnisse sind in Abb. 3 verdeutlicht. Eingestrahlt wurde mit polarisiertem oder unpolarisiertem Licht. Beides führte zu den gleichen Ergebnissen. Im allgemeinen verwendeten wir unpolarisiertes Licht zur Einstrahlung und analysierten das durch den Kristall hindurchtretende.

Die Meßergebnisse sind in den Abb. 4 a–c als Registrierphotometerkurve dargestellt. Die beiden Absorptionsbanden a und b entsprechen den zwei Komponenten des 0–0-Überganges. Die Schwingungsrichtung im Analysator ist senkrecht zur b -Achse, also parallel zur ac -Ebene. Abb. 4 b zeigt die Absorption bei senkrechter Inzidenz ($\delta = 0$). In

¹² Handb. d. Physik. Optik, Bd. 1, S. 846, Leipzig 1927.

Abb. 4 a ist der Einfallswinkel $\delta = -45^\circ$, in Abb. 4 c ist $\delta = +45^\circ$. Bei stetiger Veränderung des Einfallswinkels von -45° über 0° nach $+45^\circ$ gehen die Absorptionskurven 4, a – c stetig ineinander über. Offenbar ist die Absorption in der langwelligen Komponente des 0–0-Überganges (a in Abb. 4) für $\delta = +45^\circ$ wesentlich stärker als für $\delta = -45^\circ$.

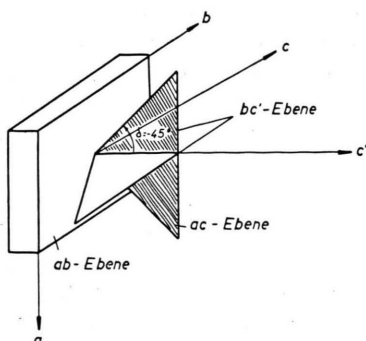


Abb. 3. *ab*-Ebene mit *ac* als Einfallsebene und Einfallswinkel δ (δ ist der zu den Spektren in Abb. 4 gehörende Winkel).

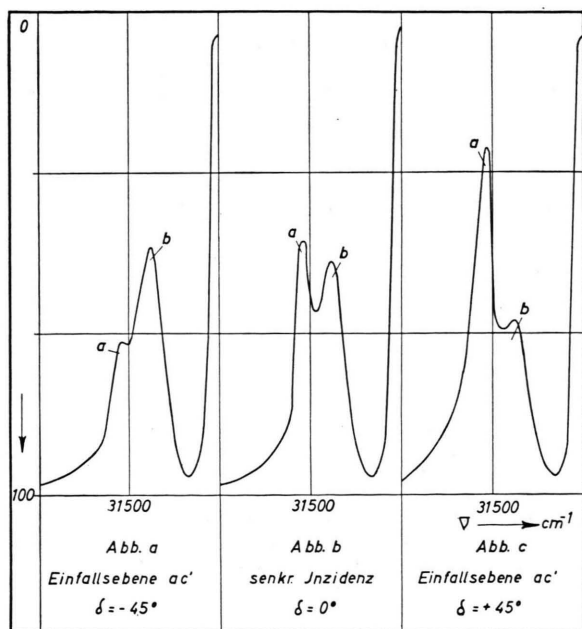


Abb. 4 a–c. Die Absorption der 0–0-Banden (a und b) in der *ab*-Ebene bei schräger Durchstrahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel δ . Registrierphotometerkurven; auf der Ordinate ist die Schwärzung der Photoplate in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

Die Deutung des Ergebnisses setzt die Kenntnis des Strahlenverlaufs und der Schwingungsrichtungen im Kristall voraus. Deren exakte Berechnung scheitert jedoch daran, daß im hier in Frage kommenden Spektralbereich (ca. 3000 Å) die Brechungsindizes

des Kristalls nicht bekannt sind. So muß eine qualitative Betrachtung aushelfen. Die zur Einfallsebene gewählte *ac*-Ebene ist wegen der Kristallsymmetrie eine optische Symmetrieebene. Diese Eigenschaft ist frequenzunabhängig. Nach allgemeinen Gesetzen der Kristalloptik¹³ bleibt eine in der Symmetrieebene einfallende Welle mit ihrer Normalen auch nach der Brechung in dieser Ebene, die Schwingungsrichtungen liegen parallel und senkrecht zu ihr. Demnach stimmt die eine Schwingungsrichtung in unserem Versuch mit der des Analysators überein. Die Berücksichtigung dieser Tatsachen führt zu dem Schluß, daß das der Absorptionsbande a in Abb. 4 entsprechende Übergangsmoment in der *ac*-Ebene und im Quadranten $-90^\circ < \alpha < 0^\circ$ liegt, oder daß der Winkel zwischen Übergangsmoment und positiver *a*-Achse – der „Polarisationswinkel“ – stumpf ist. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Wert von 120° aus der Fluoreszenzmessung. Eine genauere Bestimmung des Polarisationswinkels aus Absorptionsmessungen scheiterte daran, daß zu diesem Zweck der Einfallswinkel größer als 45° gemacht werden müßte, was wegen der dann auftretenden Reflexionsverluste jedoch nicht möglich war.

Wir führten auch Absorptionsmessungen mit schräger Inzidenz aus, bei denen andere Ebenen, z. B. die *bc'*-Ebene (vgl. Abb. 3) zur Einfallsebene gewählt waren. Diese Ebenen liegen jedoch kristalloptisch sehr viel ungünstiger als die *ac*-Ebene, so daß uns der Strahlenverlauf und die Schwingungsrichtungen im Kristall unbekannt blieben und wir die gefundenen Polarisationseffekte somit nicht deuten konnten. Wir sind hier an eine Grenze unserer Meßmethode gelangt. Als Grundlage für weitere Messungen der beschriebenen Art müssen zuerst Bestimmungen der optischen Konstanten für Molekulkristalle im nahen UV vorliegen. Erst dann können auch weitere kristalloptische Effekte wie die Ausbreitung elliptischen Lichtes im absorbierenden Kristall selbst, anisotrope Reflexionsverluste sowie eine Drehung der Polarisationsebene bei Austritt des Lichtes aus dem Kristall eingehend diskutiert werden. Wir vermuten z. B., daß das schon früher bemerkte Auftreten der erwartungsgemäß parallel *b* schwingenden Komponente des 0–0-Überganges in allen parallel *a* polarisierten Absorptionsspektren (s. Anm. 8, vgl. auch Abb. 4 b) einem solchen kristalloptischen Effekt zuschreiben ist.

¹³ G. SZIVESSY, Kristalloptik, Handb. d. Physik, Springer-Verlag, Berlin 1928.

4. Diskussion der Ergebnisse

Wir fassen die Resultate der Arbeit zusammen: 1. Die langwellige Komponente des ersten 0–0-Überganges im Naphthalin-Kristall ist, nunmehr auch nach Ausweis von Absorptionsmessungen, in der *ac*-Ebene polarisiert. Das dieser Komponente entsprechende Übergangsmoment bildet mit der *a*-Achse einen stumpfen Winkel. 2. Der Winkel zwischen Übergangsmoment und *a*-Achse ergibt sich in Fluoreszenz zu 120° . 3. Die Diskussion zeigt, wie Polarisationsmessungen an Kristallen durch die Anisotropie des Mediums beeinflusst werden können, und wie eine Interpretation polarisierter Kristallspektren darauf Rücksicht zu nehmen hat. Bei Naphthalin gelingt es durch günstige Orientierung des Kristalls, die Meßergebnisse weitgehend zu verstehen. Einem vollständigen, quantitativen Verständnis dagegen setzt das Fehlen der optischen Konstanten im nahen UV-Bereich eine Grenze.

Die Aussagen 1. und 2. können nun mit der Modellvorstellung von WOLF¹¹ verglichen werden. Danach erwartet man

- a) wenn das Übergangsmoment in der kurzen Molekülachse liegt: im Kristall eine intensive Kom-

ponente parallel *b* und eine weniger intensive Komponente in der *ac*-Ebene mit einem Polarisationswinkel von $\varphi = 49^\circ$;

- b) wenn das Übergangsmoment in der langen Molekülachse liegt: im Kristall eine weniger intensive Komponente parallel *b* und eine intensivere Komponente in der *ac*-Ebene mit $\varphi = 120^\circ$.

Die Polarisationsmessungen der vorliegenden Arbeit entsprechen eindeutig dem Fall b). Die früher veröffentlichten Intensitätsmessungen¹¹ entsprechen ebenso eindeutig dem Fall a). Es ist deshalb nicht möglich, aus den Messungen an Kristallen eindeutig auf die Lage des Übergangsmomentes im freien Molekül zu schließen. Um in dieser Frage weiteren Aufschluß zu erlangen, sind unabhängige Messungen am Molekül selbst nötig. Erst wenn so, unabhängig vom Kristall, die Übergangsverhältnisse im freien Molekül geklärt sind, können damit Molekül- und Kristallspektrum in einer geschlossenen Modellvorstellung gedeutet werden.

Herrn Prof. Dr. H. PICK danke ich für viele nützliche Ratschläge, mit denen er die Durchführung dieser Arbeit gefördert hat. Dank schulde ich ferner Herrn Dr. H. C. WOLF für zahlreiche, wertvolle Hinweise.

Fluoreszenzmessungen an Cyclohexan-Mischkristallen*

Von DIETER GRIESSBACH

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule, Stuttgart
(Z. Naturforsch. 15 a, 296–301 [1960]; eingegangen am 2. März 1960)

Die Fluoreszenzspektren von Naphthalin und einigen seiner Methyl-Derivate in kristalliner Cyclohexan-Lösung zeichnen sich bereits bei der Temperatur des flüssigen O₂ durch extrem kleine Linienbreiten (10 cm^{-1}) aus. Dies ermöglicht die Durchführung einer genauen Analyse der Spektren. Die ermittelten Schwingungsfrequenzen stimmen mit den an massiven Kristallen bei der Temperatur des flüssigen H₂ gemessenen sehr gut überein. Im unsubstituierten Naphthalin ist der 0–0-Übergang in zwei Komponenten aufgespalten und verboten. Für die vorgelagerte Schwingung, die den Übergang erlaubt macht, ergibt sich die Wellenzahl 485 cm^{-1} . In den methylsubstituierten Naphthalinen ist der 0–0-Übergang nicht aufgespalten und erlaubt. Die der vorgelagerten Schwingung im unsubstituierten Molekül entsprechende Frequenz fehlt. Die hohe Auflösung der Spektren erlaubt schließlich die Messung von Gitterschwingungen. Die Anwendung der Methode auf andere Molekülspektren, z. B. Anthrazen ist möglich.

1. Problemstellung

In einer früheren Arbeit¹ hatte sich gezeigt, daß neue, zu einem spektroskopischen Verständnis des Naphthalin-Moleküls führende Informationen aus Messungen am Kristall nicht mehr zu erwarten sind. Um gleichzeitig im Verständnis der elektronischen Anregungszustände des freien und im Kristall gebundenen Moleküls fortzuschreiten, sind zunächst

noch direkte Messungen am freien Molekül selbst erforderlich. Wir sahen uns daher nach einer neuen Methode um, um die noch offenen Fragen weiter zu untersuchen.

Ein schon früher beschrittener Weg, dem auch wir uns zuwandten, ist der, Molekülspektren in Misch-

* II. Teil der Dissertation von D. GRIESSBACH, Stuttgart 1959.

¹ D. GRIESSBACH, Z. Naturforsch. 15 a, 292 [1960]; voranstehende Arbeit.