

#### 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  $120^\circ$ . 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 WOLF<sup>11</sup> 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 Intensitätsmessungen<sup>11</sup> 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. Naturforschg. 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 O<sub>2</sub> durch extrem kleine Linienbreiten ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ) aus. Dies ermöglicht die Durchführung einer genauen Analyse der Spektren. Die ermittelten Schwingungsfrequenzen stimmen mit den an massiven Kristallen bei der Temperatur des flüssigen H<sub>2</sub> 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  $485 \text{ cm}^{-1}$ . 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 Arbeit<sup>1</sup> 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. Naturforschg. 15 a, 292 [1960]; voranstehende Arbeit.



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 digitized 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.

kristallen aufzunehmen. Neben der gleichmäßigen Orientierung der Moleküle im Wirtsgitter und der dadurch gegebenen Möglichkeit, Polarisationsmessungen durchzuführen, besteht der Vorzug der Methode darin, daß durch hinreichende Verdünnung die Wechselwirkung der Gastmoleküle untereinander ausgeschaltet wird. Denn gerade diese Wechselwirkung ist es, die das Kristallspektrum so verwickelt macht.

Polarisierte Mischkristallspektren von Naphthalin in Durol waren von McCCLURE und WOLF untersucht und interpretiert worden<sup>2, 3</sup>. Durol als Wirtskristall wies indes zwei Nachteile auf: Das Kristallfeld des Durols beeinflußt das Spektrum des Naphthalin-Moleküls, so daß dieses nicht mehr als das Spektrum des freien Moleküls angesehen werden kann. Ferner ist Durol ein monokliner Kristall, so daß ebenso wie im Fall des reinen Naphthalin-Kristalls die Auswertung des Spektrums durch den Einfluß der Kristallanisotropie unter Umständen erschwert werden konnte<sup>1</sup>.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, Naphthalin-Moleküle gerichtet in ein optisch isotropes Medium, d. h. in einen kubischen Kristall einzubauen.

## 2. Cyclohexan als kristallines Lösungsmittel

Die Auswahl an geeigneten Stoffen erwies sich als sehr klein. Von den wenigen, im kubischen System kristallisierenden, organischen Substanzen erfüllte nur Cyclohexan die gestellten Bedingungen hinreichend. Lediglich der Schmelzpunkt lag mit +6,4 °C etwas ungünstig, weil wir die Kristalle damit nicht bei Raumtemperatur behandeln konnten, sondern Schneiden, Orientieren und Einsetzen in den Kristallhalter in einem großen Kühlschrank vornehmen mußten<sup>\*\*</sup>. Der Kristallbau des Cyclohexans wurde von HASSEL und SOMMERFELD untersucht<sup>4</sup>. Die Gitterkonstante ist 8,76 Å, die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle vier. Die Molekülschwerpunkte liegen auf den vier Würfeldiagonalen mit den Koordinaten 1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 1/4; 3/4, 1/4, 3/4 und 1/4, 3/4, 3/4. Der kleinste C-C-Abstand benachbarter Moleküle hat den auffallend großen Wert von 5 Å. Der schien uns für eine Mischkristallbildung günstig. Die Kristallzucht erfolgte in der Weise, daß wir Cyclohexan, in dem die gewünschte Menge Naphthalin gelöst war, in eine kleine zu einer Spitze ausgezogene Glasbombe einfüllten und diese langsam (ca. 0,5 cm/h)

in ein mit Eiswasser gefülltes DEWAR-Gefäß einsinken ließen. Nach etwa 20 Std. war der Kristall fertig und konnte im Kühlschrank aus der Bombe gelöst und weiter behandelt werden.

## 3. Spektroskopische Messungen an Naphthalin-Cyclohexan-Mischkristallen

### A. Konzentrationsabhängigkeit

Wir untersuchten zuerst die Frage, ob und in welchem Verhältnis eine Mischkristallbildung Naphthalin-Cyclohexan stattfindet. Zu diesem Zweck nahmen wir das Fluoreszenzspektrum der Mischkristalle bei verschiedenen Naphthalin-Konzentrationen und der Temperatur des flüssigen O<sub>2</sub> auf (wegen der experimentellen Einzelheiten vgl. Anm.<sup>5</sup>). Wir fanden bei Konzentrationen größer als 10<sup>-1</sup> mol/l ein Spektrum mit breiten Banden, welches in Lage und Struktur völlig dem Fluoreszenzspektrum des reinen Naphthalin-Kristalls entsprach. Offenbar ist bei diesen Konzentrationen keine Mischkristallbildung möglich, Naphthalin kristallisiert beim Erstarren der Lösung in eigenen Kristallbereichen aus. Bei Konzentrationen kleiner als 10<sup>-3</sup> mol/l fanden wir ein Spektrum, das gegenüber dem Kristallspektrum um 200 cm<sup>-1</sup> nach Violett verschoben war und genau am Ort der bekannten Naphthalin-Lösungsspektren, etwa in Äthanol<sup>6</sup> lag. Wir sahen dieses Spektrum als das Mischkristallspektrum an. Im Konzentrationsbereich zwischen 10<sup>-1</sup> und 10<sup>-3</sup> mol/l überlagern sich beide Spektren je nach Konzentration mit unterschiedlicher Intensität.

### B. Polarisationsmessungen

Im Gegensatz zu den Messungen an Durol-Mischkristallen fanden wir an keiner Kristallebene der Cyclohexan-Mischkristalle irgend eine Polarisation der Fluoreszenzspektren. Drei Gründe boten sich für die Erklärung dieses Verhaltens an:

1. Naphthalin wird nicht orientiert ins Cyclohexan-Gitter eingebaut. Diese Erklärung scheidet wegen der schmalen Linien des Spektrums aus. Vgl. dazu Abschnitt C.

2. Cyclohexan hat bei -87 °C einen Umwandlungspunkt<sup>7</sup>. Wir merkten dies daran, daß die ur-

<sup>2</sup> D. S. McCCLURE, J. Chem. Phys. **22**, 1668 [1954].

<sup>3</sup> H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **10 a**, 244 [1955].

\*\* Herrn Professor Dr. H. O. KNESER sei für die Erlaubnis, den Kühlschrank des I. Physikalischen Institutes zu benutzen, herzlich gedankt.

<sup>4</sup> O. HASSEL u. A. M. SOMMERFELD, Z. Phys. Chem. B **40**, 391 [1938].

<sup>5</sup> D. GRIESSBACH, G. WILL u. H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **11 a**, 791 [1956].

<sup>6</sup> H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **10 a**, 3 [1955].

<sup>7</sup> J. SMITTENBERG, H. HOOG u. R. A. HENKELS, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 17 [1938].

sprünghlich klaren Kristalle beim Abkühlen plötzlich trübe wurden. (Diese Trübung war auch der Grund, warum an Cyclohexan-Mischkristallen keine Absorptionsmessungen möglich waren.) Bei dieser Umkristallisation verwandelt sich die vorher einkristalline Struktur der Probe in eine polykristalline. Dabei können gegeneinander verschieden orientierte Kristallbereiche entstehen, deren polarisierte Teilemissionen sich zu unpolarisiertem Licht überlagern. Wir prüften die Polarisation bei etwa  $-30^{\circ}\text{C}$ , also vor der Umwandlung, doch auch hier zeigten die Spektren keinen Polarisationseffekt. So betrachteten wir folgende Deutung für das Fehlen der Polarisation als die wahrscheinlichste:

3. Cyclohexan hat 4 Moleküle in der Einheitszelle, die verschieden orientiert sind<sup>4</sup>. Auch für ersatzweise eingebaute Naphthalin-Moleküle kommen 4, räumlich verschiedene Lagen in Frage. Stehen nun z. B. die langen Achsen zweier Moleküle in verschiedenen Einbaulagen aufeinander senkrecht, so kann bei einem in dieser Achse polarisierten Übergang außerhalb des Kristalls dennoch nur eine völlig homogene Strahlung nachgewiesen werden. Bei 4, räumlich verschiedenen orientierten Molekülen ist eine Überlagerung zu unpolarisierter Strahlung noch wahrscheinlicher. Aus diesem Grund, so nahmen wir an, führten unsere Polarisationsmessungen nicht zum Ziel.

### C. Auswertung des Spektrums

Wenn wir somit den einen Vorteil eines Mischkristalles, nämlich direkte Polarisationsmessungen, nicht wahrnehmen konnten, so zeigten unsere Spektren doch einige Merkmale, die eine weitere Auswertung lohnend erscheinen ließen. Die wesentlichste und dem Betrachter der Photoplatten unmittelbar in die Augen fallende Eigenschaft des Spektrums ist die für die Temperatur des flüssigen  $\text{O}_2$  ungewöhnlich kleine Linienbreite. Die Halbwertsbreite beträgt weniger als  $10\text{ cm}^{-1}$  gegenüber etwa  $60 - 80\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des reinen Kristalls oder glasartig erstarrter Lösung. Sie liegt damit in der gleichen Größenordnung wie in den Dampfspektren oder in den Kristallspektren bei der Temperatur des flüssigen  $\text{H}_2$  (Abb. 1 \*).

\* Abb. 1 a, b auf Tafel S. 292 a.

<sup>8</sup> H. C. WOLF, Sol. State Phys. [1959], im Erscheinen.

<sup>9</sup> E. V. SHPOLSKY, Izv. Akad. Nauk URSS **20**, 471 [1956].

<sup>10</sup> E. V. SHPOLSKY, J. Opt. Spektr. URSS **4**, 620 [1958]. Vgl.

Die extrem kleine Halbwertsbreite beweist den orientierten Einbau des Naphthalin-Moleküls in das Cyclohexan-Gitter. Die Bandenbreite in Lösungen ist nämlich eine Folge der Schwankung der Wechselwirkung des Gastmoleküls mit seinen Nachbarmolekülen<sup>8</sup>. Bei orientiertem Einbau in ein Wirtsgitter ist aber im Gegensatz zur glasartig erstarrten Lösung die Lage jedes Gastmoleküls zu der mit ihm wechselwirkenden Umgebung gleich. Dadurch wird die Störernergie scharf definiert. Die Bandenbreite wird infolgedessen klein. Umgekehrt darf man aus kleiner Bandenbreite auf einen scharf definierten, d. h. orientierten Einbau der Gastmoleküle ins Wirtsgitter schließen.

Die scharfen Linien erlauben eine Analyse des Spektrums, wie sie bei der relativ hohen Temperatur des flüssigen  $\text{O}_2$  in anderen nichtkristallinen Lösungsmitteln oder im Kristall selbst nicht möglich ist. Darin besteht die Bedeutung des Cyclohexan-Mischkristallspektrums. Tab. 1 enthält die nach der Eichkurve des Spektrographen errechneten Wellenzahlen mit einer Zuordnung der verschiedenen Schwingungsfrequenzen. Die Genauigkeit beträgt etwa  $10\text{ cm}^{-1}$ .

Im einzelnen ergeben sich folgende Resultate:

a) Das Mischkristall-Spektrum ist gegenüber dem Spektrum des reinen Kristalls um  $200\text{ cm}^{-1}$  nach Violett verschoben. Es liegt genau am Ort des Spektrums in fester Äthanlösung.

b) Der  $0 - 0$ -Übergang zeigt von allen Linien die geringste Intensität. Sie ist noch erheblich kleiner als in den bisher bekannten Lösungs- oder Kristallspektren. Der Intensitätsunterschied zur stärksten Schwingungsbande ist etwa  $1 : 50$  und spricht, wie schon früher betont, für einen verbotenen Übergang. Der Übergang ist in zwei Komponenten bei  $31\,760\text{ cm}^{-1}$  und  $31\,700\text{ cm}^{-1}$  aufgespalten. Über eine Aufspaltung von Molekülübergängen in kristallinen Lösungsmitteln haben SHPOLSKY<sup>9, 10</sup>, und neuerdings PESTEIL und CIAIS<sup>11</sup> berichtet. Nach BOWEN<sup>12</sup> lässt sich die Aufspaltung auf verschiedene, diskrete Orientierungen der Gastmoleküle im Wirtsgitter zurückführen. Für Naphthalin in Cyclohexan kann diese Erklärung jedoch nicht zutreffen, da dann sämtliche Linien des Spektrums aufspalten müssten.

auch V. C. BROUDE, A. F. PRIKOTJKO u. E. I. RASHBA, Usp. Fiz. Nauk **67**, 99 [1959].

<sup>11</sup> A. CIAIS u. L. PESTEIL, C. R. Acad. Sci., Paris **248**, 1308 [1959].

<sup>12</sup> E. J. BOWEN u. B. BROCKLEHURST, J. Chem. Soc. **1955**, 4320.

Nr.	Intensität	Wellenzahl cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	Schwingungsfrequenz cm <sup>-1</sup>	McCURE
1	s-schw	31760	0-0	Mittelwert 0-0: 31730	
2	s-schw	31700	0-0		
3	Max	31245	b <sub>1u</sub> (?)	0-0 -485 (= v <sub>0</sub> )	
4	schw	31145	GS	0-0 -485 -100	
5	schw	31055	GS	190	
6	z-st	30990		255	
7	s-st	30815		430	
8	z-st	30735	a <sub>g</sub>	510	509
9	z-st	30480	a <sub>g</sub>	765	761
10	schw	30305	a <sub>g</sub>	940	938
11	schw	30225	a <sub>g</sub>	1020	1024
12	schw	30135		1110	1102
13	s-schw	30055		1190	1176
14	s-st	29870	a <sub>g</sub>	1375	1380
15	schw	29765	GS	0-0 -485 -1375 -105	
16	schw	29670	GS	200	
17	schw	29615		255	
18	s-st	29435		435	
19	s-schw	29360	a <sub>g</sub>	510	509
20	s-schw	29100	a <sub>g</sub>	770	761

Tab. 1. Schwingungsanalyse des Fluoreszenzspektrums von Naphthalin in Cyclohexan. Bandenintensität: s-schw = sehr schwach, schw = schwach, z-st = ziemlich stark, s-st = sehr stark, Max = Maximum. GS bedeutet Gitterschwingung, a<sub>g</sub> totalsymmetrische Schwingung. In Spalte 6 zum Vergleich die Werte von McCURE in Durol. (Der Abbruch der Schwingungsstruktur bei 29 000 cm<sup>-1</sup> ist durch die verwendete Filterkombination bedingt.)

Dies ist offensichtlich nicht der Fall (vgl. Abs. c, d). Uns scheint vielmehr, daß der erste 0-0-Übergang im Naphthalin-Molekül überhaupt gegen Einflüsse der Umgebung besonders empfindlich ist, wie das Kristallspektrum und die bisher untersuchten Mischkristallspektren beweisen. So würden wir die Ursache der Aufspaltung wie PESTEIL<sup>11</sup> eher in einem Einfluß des Kristallfeldes auf den 0-0-Übergang, etwa in einer Wechselwirkung mit nächsten Nachbarn sehen, wobei vielleicht auch eine Assoziation von Naphthalinmolekülen in der Lösung in Frage käme.

c) Die Schwingungsanalyse beginnt bei 31245 cm<sup>-1</sup> mit der vorgelagerten Schwingung v<sub>0</sub>, die sich allein direkt zu 0-0 addiert. Wegen der Aufspaltung der 0-0-Bande scheint die Frequenzbestimmung von v<sub>0</sub> nicht eindeutig durchführbar zu sein, da man nicht sicher angeben kann, zu welcher Komponente sie sich addiert. Im einen Fall erhält man 455 cm<sup>-1</sup>, im anderen 515 cm<sup>-1</sup>. Es gibt aber noch eine dritte Möglichkeit: im Naphthalin-Kristallspektrum addiert sie sich zu keiner der Aufspaltungs komponenten, sondern zu ihrem Mittelwert. Verfährt man im Mischkristallspektrum analog, so ergibt sich für v<sub>0</sub> = 485 cm<sup>-1</sup>. Dies hat eine wichtige Konsequenz. Der Übergang im Naphthalin-Molekül muß wegen der geringen Intensität der 0-0-Bande als (symmetrie-) verboten angesehen werden. Erlaubt

macht ihn erst die vorgelagerte Schwingung. Die bisher für diese Schwingung angegebene Frequenz von etwa 520 cm<sup>-1</sup> (6) entspricht jedoch einer totalsymmetrischen Schwingung<sup>13</sup>. Es war unverständlich, wie eine solche Schwingung einen symmetrieverbotenen Übergang erlaubt machen kann. WOLF hatte daher schon in einer früheren Arbeit<sup>14</sup> ange deutet, daß der Wert von 520 cm<sup>-1</sup> infolge der großen Bandenbreite nur vorgetäuscht wird und auch gezeigt, daß in der breiten Bande noch eine kleinere Schwingung enthalten ist. Diese Schwingung kann keine totalsymmetrische sein, da alle totalsymmetrischen Schwingungen des Naphthalins bereits anderen Frequenzen zugeordnet sind. Als nicht-totalsymmetrische Schwingung kann sie aber den verbotenen Übergang erlaubt machen. Der von uns ermittelte Wert von 485 cm<sup>-1</sup> stützt diese Deutung. Möglicherweise handelt es sich um die ultraraktive (B<sub>1u</sub>)-Schwingung 475 cm<sup>-1</sup> (s. Ann.<sup>13</sup>).

Zu der vorgelagerten Schwingung v<sub>0</sub> addieren sich einfach angeregte Schwingungen v<sub>i</sub>, sowie die mehrfach angeregte, totalsymmetrische Hauptschwingung v<sub>h</sub> = 1375 cm<sup>-1</sup>, auf die ebenfalls wieder die einquantigen Schwingungen v<sub>i</sub> folgen. Bei diesen handelt es sich hauptsächlich um die aus dem RAMAN-

<sup>13</sup> A. L. McCLELLAN u. G. C. PIMENTEL, J. Chem. Phys. **23**, 245 [1955].

<sup>14</sup> H. C. WOLF, Z. Phys. **143**, 266 [1955].

Spektrum<sup>13</sup> bekannten, totalsymmetrischen Schwingungen 510, 765, 940 und 1020 cm<sup>-1</sup>, ferner um 255, 430, 1110 und 1190 cm<sup>-1</sup>, die in ihrem Schwingungstyp unsicher sind. Die Schwingungen 255 und 430 cm<sup>-1</sup> wurden von McClure im Durolspektrum<sup>2</sup> als Schwingungen 761 bzw. 938 cm<sup>-1</sup> in direkter Addition zu 0–0 gedeutet, während sie in einer Analyse des Naphthalin-Kristallspektrums von ihm als selbständige Schwingungen in Addition zu  $v_0$  aufgeführt werden. Unseres Erachtens kann nur das letztere richtig sein, da einerseits eine direkte Addition zu 0–0 (Mittelwert der Aufspaltungskomponenten) zu den ungewöhnlichen Frequenzen 740 und 915 cm<sup>-1</sup> führen würde und andererseits die Frequenzen 255 und 430 cm<sup>-1</sup> noch einmal eindeutig in Addition zu  $v_h$  identifiziert werden können.

d) Als kleinste Schwingungsdifferenzen treten im Spektrum 100 und 200 cm<sup>-1</sup> in Addition zu  $v_0$  und  $v_h$  auf. Molekülschwingungen dieser Wellenzahlen sind nicht bekannt. Aus den oben dargelegten Gründen glauben wir nicht, daß es sich um Aufspaltungskomponenten nach Bowen handelt. Außerdem müßte die Größe der Aufspaltung von der Größenordnung der Bandenbreite im Lösungsspektrum sein. Wir halten diese Frequenzen für Gitterschwingungen, zumal die beiden Werte für eine einfache bzw. zweifach angeregte Schwingung sprechen. Die von McClure bei wesentlich tieferen Temperaturen gemessenen Gitterschwingungen liegen in der gleichen Größenordnung.

#### 4. Spektroskopische Messungen an Methylnaphthalin-Cyclohexan-Mischkristallen

Um das spektroskopische Verhalten des Naphthalin-Moleküls weiter zu klären, untersuchten wir eine Reihe von Mono-, Di- und Tri-Methylnaphthalinen in kristalliner Cyclohexan-Lösung. Gleichzeitig erfolgte damit eine Prüfung der Brauchbarkeit unserer Mischkristallmethode.

Nicht alle Methyllderivate zeigten die bei reinem Naphthalin gefundenen scharfen Linien. Offenbar ist nur ein Teil dieser Stoffe befähigt, mit Cyclohexan Mischkristalle zu bilden. Es waren dies 2-Methylnaphthalin, 1,5-, 2,3-, 2,6-, 2,7-Dimethylnaphthalin und 2,3,6-Trimethylnaphthalin. Die übrigen Mono- und Dimethylnaphthaline zeigten breite Bandenspektren, wie sie früher schon von Wolf in Äthanol<sup>15</sup> untersucht und beschrieben worden waren. Wir

berichten im folgenden nur von den Methylnaphthalinen, deren Fluoreszenzspektrum in Cyclohexan durch scharfe Linien gekennzeichnet ist. Alle diese Stoffe entsprechen bezüglich Konzentrationsabhängigkeit und Polarisation dem Verhalten des unsubstituierten Naphthalins: Sie zeigen scharfe Linien bei Konzentrationen kleiner als 10<sup>-3</sup> mol/l und keine Polarisation (Tab. 2 bis 7).

2-Methylnaphthalin in C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>				in Äthanol (WOLF)	
Nr.	Intens.	cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	cm <sup>-1</sup>	Zuordnung
1	s-st	31380	0–0	31370	0–0
2	z-st	31300	–80		
3	z-st	30860	520	30875	–495
4	schw	30780	520–80		
5	schw	30610	770	30655	715
6	s-schw	30350	1030		
7	Max	30005	1375	29995	1375
8	z-st	29925	–80		
9	schw	29475	530	29480	–415
10	schw	29400	530–75		
11	s-schw	29220	785	29250	750

Tab. 2.  
Tab. 2 bis 7. Schwingungsanalyse der Fluoreszenzspektren einiger Methylnaphthaline in Cyclohexan (vgl. Unterschrift zu Tab. 1).

1,5-Dimethylnaphthalin in C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>				in Äthanol (WOLF)	
Nr.	Intens.	cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	cm <sup>-1</sup>	Zuordnung
1	Max	31230	0–0	31260	0–0
2	schw	30975	–225		
3	z-st	30805	425	30780	–480
4	schw	30725	505	30665	595
5	schw	30475	755		
6	schw	30295	935		
7	schw	30225	1005	30220	1040
8	s-schw	30125	1105	30130	1130
9	z-st	29860	1370	29890	1370
10	st	29425	–435	29405	–485

Tab. 3.

2,3-Dimethylnaphthalin in C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>				in Äthanol (WOLF)	
Nr.	Intens.	cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	cm <sup>-1</sup>	Zuordnung
1	z-st	31415	0–0	31390	0–0
2	schw	31005	–410		
3	schw	30910	505	30930	–460
4	z-st	30620	795	30620	770
5	s-schw	30280	1135	30250	1140
6	Max	30025	1390	29990	1400
7	s-schw	29540	–485	29505	–485
8	s-schw	29245	780	29215	775

Tab. 4.

<sup>15</sup> H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **10a**, 270 [1955].

2,6-Dimethylnaphthalin in C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>			in Äthanol (WOLF)		
Nr.	Intens.	cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	cm <sup>-1</sup>	Zuordnung
1	z-st	30880	0—0	30875	0—0
2	Max	30380	—500	30390	—485
3	z-st	30115	765	30160	715
4	s-st	29495	1385	29510	1365

Tab. 5.

2,7-Dimethylnaphthalin in C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>			in Äthanol (WOLF)		
Nr.	Intens.	cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	cm <sup>-1</sup>	Zuordnung
1	z-st	31235	0—0	31210	0—0
2	Max	30805	—430	30800	—410
3	z-st	30495	740	30455	755
4	schw	29870	1365	29860	1350
5	s-schw	29430	—440	29385	—475

Tab. 6.

2,3,6-Trimethylnaphthalin in C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>			in Äthanol (WOLF)		
Nr.	Intens.	cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	cm <sup>-1</sup>	Zuordnung
1	Max	31060	0—0	31000	0—0
2	s-schw	30630	—430	30610	—390
3	s-schw	30550	510		
4	s-schw	30290	770	30245	755
5	s-st	29675	1385	29655	1345

Tab. 7.

Die Meßergebnisse sind in den Tab. 2 bis 7 zusammengestellt. Um den Fortschritt in der Genauigkeit und Vollständigkeit der Frequenzen hervorzuheben, sind in den beiden letzten Spalten die alten Werte von WOLF aufgeführt. Die Festlegung der 0—0-Übergänge erfolgte durch Vergleich mit den alten Werten, die ihrerseits auf Absorptionsmessungen in Äthanollösung beruhen. In dreifacher Hinsicht unterscheiden sich die 0—0-Übergänge der Methyllderivate von dem des unsubstituierten Naphthalins: 1. Sie besitzen eine erheblich größere Intensität; teilweise ist die 0—0-Linie die stärkste Linie im Spektrum. Der Übergang ist folglich als erlaubt anzusehen. 2. Die gesamte Schwingungsstruktur addiert sich direkt zu 0—0. 3. Keine 0—0-Linie zeigt eine Aufspaltung. Dies unterstreicht noch

einmal den besonderen Charakter des ersten 0—0-Übergangs im Naphthalin-Molekül.

Die Analyse der Spektren führt zu Schwingungsfrequenzen, denen sich zwangsläufig analoge Schwingungen des unsubstituierten Moleküls zuordnen lassen. Lediglich die vorgelagerte Schwingung 485 cm<sup>-1</sup> fehlt wie zu erwarten. Die durchweg nur geringen Abweichungen in den Frequenzen sprechen dafür, daß es sich bei ihnen um Schwingungen des Molekülgerüstes handelt. Durch das Auftreten der beiden Frequenzen 255 und ca. 430 cm<sup>-1</sup> in den Spektren mehrerer Methylnaphthaline wird noch einmal die Existenz zweier selbständiger Schwingungen dieser Frequenzen unterstrichen. Gitterschwingungen treten nur in einem Fall auf (2-Methylnaphthalin). Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß die Fluoreszenzspektren der Methylnaphthaline etwa 5-mal weniger intensiv sind als die der unsubstituierten Substanz bei gleicher Konzentration. Die Gitterschwingungen zuzuordnenden Linien verschwinden damit im Streuuntergrund.

### 5. Brauchbarkeit der Methode

Der Vorzug der Methode, Molekülspektren in Cyclohexan-Mischkristallen zu untersuchen, besteht darin, daß die extrem scharfen Linien eine besonders genaue Auswertung der Spektren ermöglichen. So können eine Reihe von Molekülspektren bei der bequem erreichbaren Temperatur des flüssigen O<sub>2</sub> mit großer Exaktheit gemessen werden. Auch Anthrazen, dessen Spektrum selbst bei tiefsten Temperaturen breite Banden aufweist, liefert in Cyclohexan scharfe Linien.

Die Methode ist jedoch nicht unbeschränkt anwendbar, da nicht jedes Molekül zur Mischkristallbildung mit Cyclohexan befähigt ist. Ein Nachteil ist ferner, daß wegen der bei tiefen Temperaturen erfolgenden Umkristallisation und der damit verbundenen Trübung des Mediums keine Absorptionspektren aufgenommen werden können.

Herrn Prof. Dr. H. Pick schulde ich für die Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Ratschläge Dank. Zu danken habe ich ferner Herrn Dr. H. C. WOLF für zahlreiche nützliche Gespräche.