

Hyperfeinstruktur des Naphthalintriplettzustandes

Von ALBERT SCHMILLEN und GÜNTHER VON FOERSTER

Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 16 a, 320 [1961]; eingegangen am 17. Februar 1961)

Organische Kristalle und feste Lösungen zeigen häufig neben einer Fluoreszenz auch eine bei längeren Wellen liegende Phosphoreszenz. Auf Grund optischer und magnetischer Messungen macht man für die Phosphoreszenz einen Triplettzustand verantwortlich. In einigen Fällen wurde der Paramagnetismus der Moleküle im Triplettzustand nach UV-Anregung mit der magnetischen Waage direkt nachgewiesen^{1,2}. Erst vor kurzem gelang HUTCHISON und MANGUM der Nachweis im paramagnetischen Resonanzexperiment^{3,4}. Sie beobachteten an Duroleinkristallen mit Naphthalin als Gastmolekülen vier Feinstrukturlinien in Verbindung mit der Phosphoreszenz des Naphthalins im Durol.

Bei eigenen Messungen am gleichen System fanden wir ebenfalls vier Feinstrukturlinien, deren Lage von der Orientierung des Kristalls zum Magnetfeld abhängt. Darüber hinaus zeigen sie zum Teil eine deutliche Hyperfeinstrukturaufspaltung. Eine der Feinstrukturlinien mit Hyperfeinstrukturaufspaltung zeigt Abb. 1. Die einzelnen HFS-Komponenten besitzen eine relative Intensität von 1 : 4 : 6 : 4 : 1, die wir auf Dipol-Dipolwechselwirkung der vier α -Protonen des Naphthalins mit dem Gesamtelektronenspin des Triplettzustands zu-

rückführen. Eine zu erwartende weitere Aufspaltung jeder HFS-Komponente durch die β -Protonen konnte wegen zu großer Linienbreite (eventuell durch Feldinhomogenitäten verursacht) nicht festgestellt werden.

Das Spektrum wurde mit einer Elektronenspinresonanzapparatur, deren Hohlraumresonator auf die Temperatur der flüssigen Luft gebracht wurde, aufgenommen. Die Anregung des Kristalls erfolgte mit einer HBO 107 (Osram) durch die Koppelblende des Resonators. Aus dem Absorptionssignal ließ sich die Zahl der stationär angeregten Triplettzustände nach einem früher angegebenen Verfahren⁵ für unseren Kristall (mit einem Gewicht von 0,14 g) zu $4 \cdot 10^{16}$ abschätzen. Das bedeutet, daß etwa jedes 1000. Naphthalinmolekül sich im Triplettzustand befindet, wenn man davon ausgeht, daß die Konzentration des Naphthalins im Durolkristall mit derjenigen der Schmelze bei der Herstellung (5%) übereinstimmte.

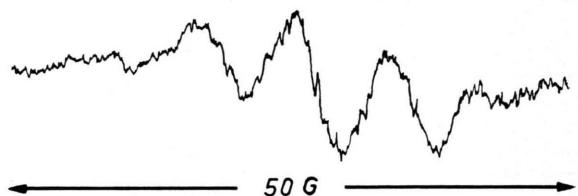


Abb. 1. Feinstrukturlinie des Elektronenresonanzspektrums von Naphthalin in Durol-Einkristall mit fünf Hyperfeinstrukturkomponenten bei 8,65 GHz und 2200 Gauß (Wobbelhub 2 Gauß).

¹ G. N. LEWIS u. M. CALVIN, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1232 [1945]; G. N. LEWIS, M. CALVIN u. M. KASHA, J. Chem. Phys. **17**, 804 [1949].

² D. F. EVANS, Nature, Lond. **176**, 777 [1955].

³ C. A. HUTCHISON u. B. W. MANGUM, J. Chem. Phys. **29**, 952 [1958].

⁴ C. A. HUTCHISON u. B. W. MANGUM, J. Chem. Phys. **32**, 1261 [1960].

⁵ G. v. FOERSTER, Z. Naturforsch. **15 a**, 1079 [1960].

Eine durch Mikrowellen erzeugte, frei im Raum brennende Gasentladung im Brennpunkt eines geschlossenen Rotationsellipsoides

Von J. GEERK¹ und H. KLEINWÄCHTER²

(Z. Naturforsch. 16 a, 320—321 [1961]; eingegangen am 6. Februar 1961)

Apparatur

Das aus Leichtmetall gegossene, inwendig ausgedrehte Rotationsellipsoid besteht aus zwei zusammenschraubbaren Hälften und hat folgende Innenabmessungen: Große Achse (Rotationsachse) 559 mm, kleine Achse 500 mm, Abstand der Brennpunkte I und II 250 mm. Im Brennpunkt I wird eine linear polarisierte, elektromagnetische Welle von 3 cm Wellenlänge und 40 kW Pulselistung während 0,5 Mikrosekunden Pulsdauer bei einem Tastverhältnis 1 : 1000 in das Ellipsoid

eingespeist. Die Zuführung der elektromagnetischen Energie geschieht durch einen geraden Hohlleiter, der von außen her durch den Scheitelpunkt bis zum Brennpunkt I geht und dort mit einem regulierbaren Spalt abschließt. Der Hohlleiter mit Spalt kann während des Betriebes zum Justieren auf der Rotationsachse verschoben werden. Das Ellipsoid ist abgedichtet und evakuierbar. Damit sich in der Umgebung der Einspeisung keine Entladung bildet, ist die Einspeisung von einer Glaskugel umgeben, in der wie auch im Hohlleiter selbst stets Atmosphärendruck herrscht. Einige mit Glasplatten verschlossene Schaulöcher gestatten, das Innere zu beobachten und zu photographieren.

Ergebnisse

Bereits bei den ersten Versuchen ergaben sich erhebliche Fortschritte, verglichen mit einer früheren Anordnung zur Erzielung einer frei brennenden Gasentla-

¹ Weil a. Rhein, Baslerstr. 1.

² Lörrach, Lettenweg 40.



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.

dung^{3,4}. Im Brennpunkt II zündete die Entladung von selbst bis hinauf zu einem maximalen Zünddruck von 35 Torr. Sie hat eine grob kugelförmige Gestalt von etwa 5 cm Durchmesser und mehrere räumlich verteilte Nebenmaxima. Die Begrenzung dieser frei im Raum stehenden Gasentladung kommt dadurch zustande, daß die durch Beugung bestimmte, elektrische Feldstärke vom Brennpunkt II aus nach allen Seiten hin kleiner wird, bis sie zur Entladung nicht mehr ausreicht. Steigerte man den Druck durch Lufteinlaß, so brannte die Entladung bei kleiner werdendem Durchmesser noch bis zu einem Druck von 85 Torr, wobei ihr Durchmesser 1,5 cm betrug. Bei noch höherem Druck erlosch die Ent-

ladung. Vom maximalen Zünddruck 35 Torr zu niedrigeren Drucken übergehend beobachtet man eine intensivere und unruhig werdende Entladung. Bei 12 Torr begannen sich auf der äußeren Oberfläche der Glaskugel um den Brennpunkt I Entladungen zu bilden, die bei weiterer Druckverminderung sehr intensiv wurden. Hierdurch wurde jedoch die Entladung im Brennpunkt II kaum gestört, was auf die geringe optische Dicke der Entladungen hinweist. Die Erzeugung einer stehenden Welle war bisher nicht möglich, da noch kein abstimmbares Magnetron zur Verfügung stand; die Wellenlängen der Eigenfrequenzen des Ellipsoides unterscheiden sich im 3 cm-Gebiet nur um 1,7 mm.

³ H. KLEINWÄCHTER u. J. GEERK, Electronics, April 15, 83 [1960].

⁴ J. GEERK u. H. KLEINWÄCHTER, Z. Phys. 159, 378 [1960].

„Spaltstrukturen“ auf NaCl-Einkristallen¹

Von H. BETHGE, G. KÄSTNER und M. KROHN

Arbeitsstelle für Elektronenmikroskopie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
und Institut für experimentelle Physik der Universität
Halle/Saale

(Z. Naturforschg. 16 a, 321—323 [1961]; eingegangen am 7. Februar 1961)

Wegen der bekannten Schwierigkeiten zur Erklärung der Kristallspaltung sind Untersuchungen zur submikroskopischen Struktur von Spaltflächen von besonderem Interesse, und es sind zahlreiche elektronenmikroskopische Beobachtungen zur Spaltstruktur bekannt geworden. In jüngster Zeit gewannen besonders Untersuchungen an einigen Ionenkristallen an Bedeutung. Durch Anwendung besonderer Präparationsverfahren gelingt es bei diesen Kristallen, Spaltstrukturen abzubilden, deren Stufenhöhe im Grenzfall nur einen Netzebenenabstand zu betragen braucht. Diese besonderen Präparationsverfahren, die den üblichen Abdrukverfahren deutlich überlegen sind, wurden kürzlich in ihrem Leistungsvermögen beschrieben². Es ist einmal das Verfahren der Golddekorations³ und zum anderen die Methode der Aufdampfung von gleicher Substanz wie der Kristall⁴. Mit beiden Verfahren aufgefundene „Spaltstrukturen“ zeigen gekrümmte verlaufende, meist etwa parallele Anordnungen bildende Stufen, die in der Regel nur einen oder zwei Netzebenenabstände hoch sind. Abb. 1 * zeigt die typische Erscheinung auf einer {100}-Spaltfläche eines NaCl-Kristalles, abgebildet mit der Methode der Golddekoration. Der Kristall wurde hier — wie auch bei allen anderen bisher bekannt geworbenen Untersuchungen — in freier Atmosphäre gespalten.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Plastizität von NaCl-Kristallen wurde eine Vakuum-Apparatur entwickelt, die eine Temperung, Spaltung, Plastizierung

und nachfolgende Präparation erlaubt, ohne daß zwischen den einzelnen Manipulationen die Anlage belüftet zu werden braucht. Die damit unter Hochvakuum erhaltenen Spaltstrukturen zeigten nun überraschend ein völlig anderes Bild als in Abb. 1 gezeigt. Abb. 2 gibt für diese Strukturen ein Beispiel. Zwischen größeren Spaltstufen, die etwa dem vom Lichtmikroskop her gewohnten Bild der Spaltfläche entsprechen, sind zahlreiche, im Mittel einige μ lange gerade Stufen zu erkennen, die miteinander durch kürzere Stufen verbunden sind. Beide Stufen bilden so jeweils ein „blitzartiges“ Muster. Der eingeschlossene Winkel ist zwar innerhalb eines Bereiches von einigen μ^2 annähernd konstant, schwankt aber zwischen den Bereichen und von Versuch zu Versuch. Offenbar hängt der Winkel von der örtlichen Rißgeschwindigkeit ab. Diese Strukturen sollen als „elementare Spaltstruktur“ bezeichnet werden; sie ist charakteristisch als Spaltstruktur der von größeren Spaltstufen freien Bereiche der Spaltfläche. Die Höhe der Stufen der elementaren Spaltstruktur beträgt nur einen oder wenige Netzebenenabstände.

Um die Diskrepanz zwischen den bei der Spaltung in freier Atmosphäre erhaltenen Strukturen und den unter Vakuum erzielten Spaltstrukturen zu erklären, wurde unter Benutzung der Vakuumapparatur die Spaltung unter variiertem umgebender Gasatmosphäre durchgeführt. Es zeigte sich, daß unter den Bedingungen verschiedener trockener Gase — auch unter sorgfältig getrockneter Luft — immer die Spaltstrukturen der Vakuumspaltung entstehen; erst die Anwesenheit von Wasserdampf reproduzierte die bislang als „Spaltstrukturen“ beschriebenen Oberflächenstrukturen gemäß Abb. 1. Der Einfluß des Wasserdampfes war auch dadurch leicht nachzuweisen, daß nach einer unter Vakuum durchgeführten Spaltung der Kristall für eine kurze Zeit der freien Atmosphäre ausgesetzt wurde. Es sind jetzt wiederum die in Abb. 1 gezeigten Strukturen aufzufinden.

¹ G. A. BASETT, Phil. Mag. 3, 1042 [1958].

² H. BETHGE u. V. SCHMIDT, Z. Naturforschg. 14 a, 307 [1959].

* Abb. 1 bis 4 auf Tafel S. 322 a, b.

¹ Die hier mitgeteilten Ergebnisse wurden erstmals auf dem 5. Intern. Kongreß der International Union of Crystallography in Cambridge (August 1960) bekanntgemacht.

² H. BETHGE, Phys. Bl. 16, 223 [1960].