

Elastische und thermoelastische Konstanten von $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ (Taurin)

S. HAUSSÜHL

Kristallographisches Institut der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforsch. **20 a**, 1235–1236 [1965]; eingeg. am. 23. August 1965)

Nach SUTHERLAND und YOUNG¹ kristallisiert Taurin in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $|a_1| = 5,30 \text{ \AA}$, $|a_2| = 11,65 \text{ \AA}$, $|a_3| = 7,94 \text{ \AA}$ und $\alpha_2 = 94^\circ 17'$.

Die für die elastischen Messungen erforderlichen großen Einkristalle wurden durch langsames Eindunsten wäßriger Lösungen bei etwa 60°C in Individuen mit Durchmessern von mehreren cm hergestellt. Die Kristalle entwickeln folgende Formen (geordnet nach Rangfolge, Aufstellung nach SUTHERLAND und YOUNG¹): $\{011\}$, $\{010\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{10\bar{2}\}$, $\{102\}$, $\{001\}$. Der Habitus wird geprägt durch das stark nach $[100]$ gestreckte Prisma $\{011\}$. Die Kristalle besitzen eine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach $(10\bar{2})$.

Das kartesische Bezugssystem für den Elastizitätstensor wurde gemäß

$$e_1 = \frac{a_1}{|a_1|}, e_2 = \frac{a_2}{|a_2|}, e_3 = e_1 \times e_2$$

an die kristallographische Metrik angeschlossen.

Zur vollständigen Bestimmung der Komponenten des Elastizitätstensors wurden die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der jeweils drei elastischen Wellen in den Richtungen e_i ($i = 1, 2, 3$) sowie in allen winkelhalbierenden Richtungen ($e_i \pm e_j$) mit dem verbesserten SCHAEFER-BERGMANN-Verfahren (Lichtbeugung an stehenden Ultraschallwellen) bei etwa 15 MHz gemessen. In einigen Fällen mit zu geringem piezooptischen Effekt (reine Transversalwellen) wurde zusätzlich das Impulsochoverfahren benutzt. Ferner wurde die Temperaturabhängigkeit dieser Ausbreitungsgeschwindigkeiten aus der Verschiebung der Eigenfrequenzen dicker Platten im Bereich von -20 bis $+20^\circ\text{C}$ ermittelt. Mit Hilfe der aus den elastodynamischen Grundgleichungen folgenden Beziehungen zwischen Ausbreitungsvektoren und Komponenten des Elastizitätstensors ließen sich so alle unabhängigen elastischen Konstanten c_{ij} und die zugehörigen thermoelastischen Konstanten

$$T_{ij} = d \log c_{ij} / dT \quad (T \text{ Temperatur})$$

erfassen (Tab. 1). Dabei wurden für die Dichte der mit dem Auftriebsverfahren an großen Kristallen gemessene Wert $1,712 \text{ g/cm}^3$ (20°C) und für die thermische Ausdehnung, bezogen auf dasselbe kartesische Bezugssystem, die mit einem optischen Dilatometer bestimmten Koeffizienten $\alpha_{11} = 27$; $\alpha_{22} = 7,5$; $\alpha_{33} = 86$; $\alpha_{13} = -3$ (Einheit $10^{-6}/^\circ\text{C}$; 0°C) zugrunde gelegt.

ij	11	22	33	12	13	23	44
c_{ij}	3,178	4,692	1,399	1,631	1,347	1,495	0,722
T_{ij}	-0,76	-0,50	-0,42	-0,58	-0,95	-0,50	-0,31

ij	55	66	15	25	35	46
c_{ij}	0,960	1,00	-0,135	0,39	0,09	-0,008
T_{ij}	-0,87	-0,57	-2,0	-1,3	-3,1	—

Tab. 1. Elastische Konstanzen c_{ij} für 20°C und thermoelastische Konstanten T_{ij} für 0°C von Taurin. Einheiten: c_{ij} in 10^{11} erg/cm^3 , T_{ij} in $10^{-3}/^\circ\text{C}$.

Die maximalen relativen Fehler liegen unter folgenden Schranken:

$$\begin{array}{llll} c_{11}, & c_{22}, & c_{33} & : 3\% ; \\ c_{44}, & c_{66} & & : 2\% ; \\ c_{12}, & c_{13}, & c_{23}, & c_{55} : 1\% ; \\ c_{15}, & c_{35}, & c_{25} & : 10\% ; \\ T_{11}, & T_{22}, & T_{33} & : 3\% ; \\ T_{12}, & T_{13}, & T_{23}, & T_{55} : 6\% ; \\ T_{44}, & T_{66} & & : 10\% . \end{array}$$

Die Konstanten c_{46} , T_{15} , T_{25} und T_{35} können mit einem Fehler bis zu 20% behaftet sein. Für T_{46} ließ sich nur die Einschränkung $|T_{46}| < 2 \cdot 10^{-3}/^\circ\text{C}$ sichern. Diese großen Fehlerbreiten beruhen auf den kleinen entsprechenden c_{ij} -Werten. Es wurde keine Abweichung von der Voigtschen Theorie beobachtet.

Die verhältnismäßig kleinen Konstanten c_{15} , c_{25} , c_{35} und c_{46} zeigen, daß der Elastizitätstensor nahezu rhombische Symmetrie besitzt, und daß außerdem die hier gewählten Bezugsachsen fast mit den Richtungen der Extremwerte für den longitudinalen elastischen Widerstand zusammenfallen. In der Ebene (010) liegen diese Extremwerte in Richtungen, die einen Winkel von $-19,5^\circ$ gegen e_1 (Maximum) bzw. $2,5^\circ$ gegen e_3 (Minimum) einschließen (Dreh-sinn $e_1 \rightarrow e_3$). Die Extremwerte weichen mit 3,33 und 1,38 nur wenig von den Werten c_{11} und c_{33} der vorliegenden Aufstellung ab. Der pseudorhombische Charakter ebenso wie die ungewöhnlich hohe Anisotropie des Elastizitätstensors lassen sich qualitativ aus der Struktur¹ deuten. Die Taurin-Moleküle sind in ihrer Längsausdehnung etwa parallel a_2 an-

¹ H. H. SUTHERLAND u. D. W. YOUNG, Acta Cryst. **16**, 897 [1963].



geordnet. Dabei entstehen zwischen NH_2 -Gruppen und SO_3 -Gruppen benachbarter Moleküle starke H-Brücken. Diese N—H—O-Bindungen verlaufen bevorzugt in der Ebene (001). Daraus resultiert eine zusätzliche Verfestigung in der Ebene (001) gegenüber der darauf senkrecht stehenden Richtung; d. h. c_{11} und c_{22} übersteigen c_{33} . Die Anisotropie in der Ebene (001), gekennzeichnet durch $c_{22} > c_{11}$, ist auf die genannte Ausrichtung der Moleküle parallel a_2 zurückzuführen. Im Einklang mit dieser Deutung steht auch die Abstufung der thermoelastischen Konstanten T_{11} , T_{22} und T_{33} . Aus früheren Untersuchungen des Verfassers an anderen Kristallarten mit starken Bindungsanteilen von H-Brücken

ist bekannt, daß H-Brücken-Bindungen mit zunehmender Temperatur stärker isotropisiert werden als z. B. reine Ionenbindung oder VAN-DER-WAALS-Bindung. Tatsächlich beobachtet man in [100] mit steigender Temperatur einen viell schnelleren Abbau der effektiven Bindung als in [001] ($T_{11} < T_{33}$).

Eine Diskussion der Beziehungen zwischen Elastizität und anderen physikalischen Eigenschaften, die bei Taurin in besonders eindrucksvoller Weise hervortreten, ist in einem allgemeineren Rahmen an anderer Stelle vorgesehen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Untersuchung in dankenswerter Weise.

Über das Ausleuchten von KJ(Tl) nach Erregung durch Röntgen-Strahlen

HARTWIG BLUME und PETER BRAUER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 20 a, 1236—1238 [1965]; eingeg. am 28. August 1965)

Nach RÖNTGEN-Bestrahlung bei tiefer Temperatur sind KJ(Tl)-Kristalle durch infrarotes Licht (im folgenden immer mit IR abgekürzt) ausleuchtbar^{1, 2}. Der durch RÖNTGEN-Strahlen erregte Kristall enthält an Ti^+ angelagerte Elektronen (Ti^0 -Zentren), im Kristallgitter lokalisierte Löcher (V_k -Zentren) und in der Nähe von Ti^+ angelagerte Löcher (Ti^+ -V-Zentren)¹. Das Spektrum des ausgeleuchteten Lichts besteht aus Tl-Lumineszenz und V_k -Lumineszenz². Es wird angenommen, daß das IR Elektronen aus den Ti^0 befreit, die mit den Löchern in den V_k - bzw. Ti^+ -V-Zentren rekombinieren¹. — Dieser Zustand herrscht aber nur dann, wenn unterhalb 100 °K angeregt wurde. Um 100 °K (Glow-Maximum der V_k) werden die in den V_k lokalisierten Löcher beweglich und rekombinieren zum Teil mit Elektronen in Ti^0 -Zentren, zum anderen Teil werden sie als Ti^+ -V-Zentren abermals angelagert und erhöhen damit die Ti^+ -V-Konzentration^{1, 2}.

Im KJ(Tl) hat man also nach Erregung mit RÖNTGEN-Strahlen eine Art „doppeltaktivierten“ Leuchtstoff vor sich, dessen Aktivatoren, die V_k - und die Ti^+ -V-Zentren, „physikalisch“ erzeugt wer-

den können und deren Konzentration durch Temperaturänderung variiert werden kann. Wir haben begonnen, die Reaktionskinetik dieses Leuchtstoffs zu untersuchen. Im folgenden berichten wir über den zeitlichen Verlauf des Abklingens bei zeitlich konstanter IR-Intensität. Es erweist sich, daß KJ(Tl) sich in keine der bekannten Gruppen doppeltaktivierter Phosphore [a) vom Typ ZnS(Mn), b) vom Typ ZnS(Cu-Co); c) vom Typ SrS(Ce-Sm)] einordnen läßt, die sich von ihm durch ihr spektroskopisches und reaktionskinetisches Verhalten unterscheiden.

Experimentelles

Die etwa 2 mm dicke Kristallplatte (KJ mit 0,02 Mol.-Proz. Tl von Korth, Kiel) wurde jeweils von Zimmertemperatur auf die zwischen 73 und 146 °K liegende Beobachtungstemperatur abgekühlt, 2 Minuten mit RÖNTGEN-Strahlen erregt (50 kV, 5 mA, W-Antikathode, Entfernung Antikathode — Kristall etwa 10 cm, Al- und Kunststoffolienfenster) und sodann mit IR (Xenonlampe Osram XBO 162, Schott-Filter UG 8/3 mm) zeitlich konstanter, aber variabler Intensität (Schott-Filter NG 4) ausgeleuchtet. Durch das IR ($\lambda > 800 \text{ m}\mu$) werden weder Elektronen aus F-Zentren befreit noch V_k -Zentren beweglich gemacht^{2, 3}. Die Intensität der beiden Lumineszenzbanden wurde in Abhängigkeit von der Zeit gleichzeitig mit 2 Sekundärelektronen-

¹ H. N. Hersh, J. Chem. Phys. 31, 909 [1959].

² R. B. Murray u. F. J. Keller, Phys. Rev. 137, A 942 [1965].

³ C. J. Delbecq, W. Hayes u. P. H. Yuster, Phys. Rev. 121, 1043 [1961].