

	LIDE ²	eigene Messungen
C _m —H	1,090 Å (angenommen)	1,090 ± 0,005 Å
C _t —C _m	1,516 ± 0,005 Å	1,520 ± 0,008 Å
C _t —F	1,43 ± 0,02 Å	1,425 ± 0,008 Å
CCC	112° 42' ± 36'	111° 1' ± 30'
HCH	107° 54' ± 1°	107° 13' + 30'

Tab. 3. Gegenüberstellung der aus mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen von LIDE² und aus Elektronenbeugungsmessungen von uns erhaltenen Strukturdaten des Tertiärbutylfluorids.

Abb. 3 zeigt die aus der Radialverteilungskurve erhaltenen Atomabstände sowie die aus diesen errechneten Bindungslängen und Valenzwinkel.

Eine Gegenüberstellung der mikrowellenspektroskopischen Ergebnisse von LIDE² und unseren aus Elektronenbeugungsmessungen erhaltenen Werte gibt Tab. 3. Unsere Werte stimmen im wesentlichen mit denen von LIDE überein. Dies trifft insbesondere für den uns interessierenden C—F-Abstand zu. Lediglich wird von uns ein geringerer C—C—C-Winkel gefunden.

Aus den Daten der experimentellen Radialverteilungsfunktion ergab sich für die Struktur und Orientie-

² D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **33**, 1519 [1960].

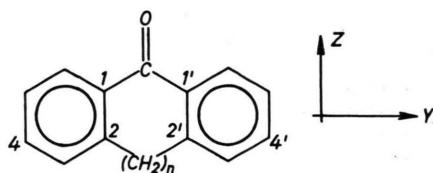
Polarisation des S₁(nπ) ← S₀-Übergangs in Benzophenonen

JÜRGEN DEHLER, FRIEDRICH DÖRR und REINER KISSLING

Arbeitsgemeinschaft für Strukturchemie
und Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1648–1649 [1967]; eingeg. am 14. August 1967)

Der S₁(nπ) ← S₀-Übergang aromatischer Ketone bei etwa 28 000 cm⁻¹ ist auf die Anregung eines nicht-bindenden 2p_y-Elektrons am Ketosauerstoff in den niederen π*-Zustand des π-Elektronensystems zurückzuführen. Der reine Elektronenübergang ist als A₂ ← A₁-Übergang in Molekülen mit C_{2v}-Symmetrie verboten und wird erst durch Kopplung mit nicht-totalsymmetrischen Schwingungen in geringem Maß erlaubt.



Für ein Molekül mit C_{2v}-Symmetrie wurde am Beispiel des Anthrons (*n*=1) durch Messung des Polarisationsgrades der T₁(nπ) → S₀-Emission gefunden, daß

¹ F. DÖRR u. J. DEHLER, Tetrahedron Letters Heft 3, 189 [1965]; Heft 26, 2155 [1965].

² R. SHIMADA u. L. GOODMAN, J. Chem. Phys. **42**, 790 [1965]; **43**, 2027 [1965].

rung der Methylgruppen, die von LIDE nicht bestimmt werden konnten, folgendes:

Die Methylgruppen bilden eine gleichseitige Pyramide, deren Achse mit der Richtung der C—C-Bindung zusammenfällt und deren eine in einer Symmetrieebene des Moleküls liegende C—H-Bindung von der in derselben Ebene liegenden C—F-Bindung wegweist. Wir konnten also kein Abknicken der Methylgruppen feststellen, wie es von LIDE für das Isobutan⁶ diskutiert wurde und wie wir es beim (CH₃)₃SiCl durch eine kombinierte Untersuchung von Mikrowellenspektren und Elektronenbeugungsdiagrammen⁷ wahrscheinlich machen konnten. Aus der früher angegebenen Beziehung¹ zwischen Valenzwinkel und kovalentem Radius erhalten wir für den C—F-Abstand im Tertiärbutylfluorid den Wert von 1,420 Å, dem ein gemessener Wert von 1,425 Å gegenübersteht. Ebenso stimmt der C—C-Abstand, für den wir 1,513 Å bei einem Winkel von 111° 1' berechneten, gut mit dem gemessenen Wert von 1,520 Å überein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung dieser Arbeit.

⁷ W. ZEIL und Mitarbeiter, nicht veröffentlicht.

die Hauptschwingungsbanden in *y*- und eine im Absorptionsspektrum nicht sichtbare Schwingungsreihe in *z*-Richtung polarisiert sind. Die genau umgekehrten Verhältnisse ergaben sich für Benzophenon (*n*=0), dessen π-Elektronensystem sich von dem des Anthrons nur durch die nichtebebene Anordnung der Phenylringe unterscheidet^{1, 2}.

Zur Entscheidung der Frage, ob dieser Effekt auf den Verlust der C_{2v}-Symmetrie zurückzuführen ist oder ob das Symmetrieverbot für den S₁(nπ) ← S₀-Übergang wegen der lokalen C_{2v}-Symmetrie der CO-Gruppe erhalten bleibt und sich statt dessen die Schwingungskopplung im Benzophenon erheblich von der im Anthron unterscheidet, haben wir unsere Messungen auf Dibenzosuberon (*n*=2) und 4,4'-Dibrombenzophenon ausgedehnt.

Experimentelle Ergebnisse

Die Absorptions(A)-, Phosphoreszenz(P)- und Polarisationsgradspektren (APP und PP) wurden in 96-proz. Äthanol bei 80 °K aufgenommen (Abb. 1). Die bei der Messung der Polarisationsgradspektren jeweils konstant gehaltenen Wellenlängen sind durch Striche markiert. Bezuglich der verwendeten Apparatur wird auf³, bezüglich der Methode der Polarisationsgradspektroskopie auf⁴ verwiesen. Positive Polarisationsgrade bzw. Maxima im APP-Spektrum bedeuten parallele, negative Polarisationsgrade bzw. Minima senkrechte Polarisation zur *z*-polarisierten^{1, 5} T₁(nπ) → S₀-Übergang.

³ J. DEHLER u. F. DÖRR, Z. Angew. Phys. **19**, 147 [1965].

⁴ F. DÖRR, Angew. Chem. **78**, 457 [1966]; Intern. Ed. **5**, 478 [1966].

⁵ C. DIJKGRAAF, Spectrochim. Acta **23 A**, 365 [1967].



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.

Emission (Abklingdauer ~ 5 msec). Die Emissionspektren P sind unkorrigiert in willkürlicher Höhe, aber im gleichen logarithmischen Maßstab wie die Absorptionsspektren aufgetragen.

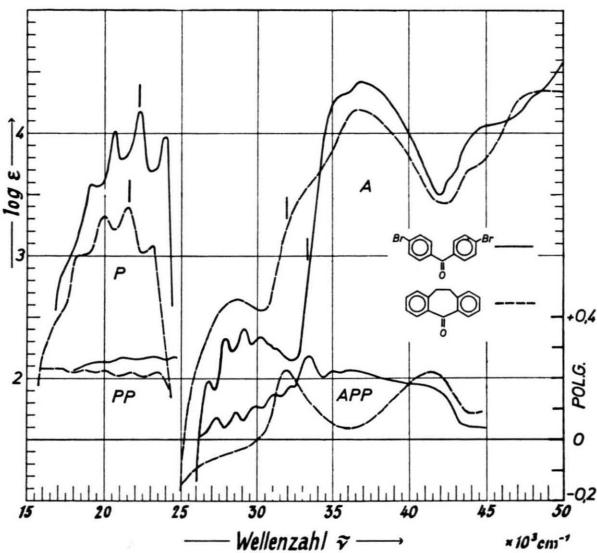


Abb. 1. Absorptions (A)-, Phosphoreszenz (P)- und Polarisationsgradspektren (APP und PP) von Dibenzosuberon (----) und 4,4'-Dibrombenzophenon (—); $c = 3 \cdot 10^{-3}$ mol in Äthanol; 80 °K.

Die einzelnen Absorptionsübergänge sind in Tab. 1 zusammengefaßt (Klassifikation in Analogie zu Anthron und Benzophenon¹, Polarisationsrichtung aus APP-Spektrum).

	Dibenzosuberon	4,4'-Dibrombenzophenon
$S_1(n\pi) \leftarrow S_0$	$28\ 500\text{ cm}^{-1}$ (y)	$29\ 000\text{ cm}^{-1}$ (y u. z*)
$S_2(L_b) \leftarrow S_0$	$32\ 000\text{ cm}^{-1}$ (z)	$(33\ 400\text{ cm}^{-1})^*(z)$
$S_3(CT) \leftarrow S_0$	$36\ 000\text{ cm}^{-1}$ (y)	$37\ 000\text{ cm}^{-1}$ (z)
$S_4 \leftarrow S_0$	$(41\ 500\text{ cm}^{-1})^*(z)$	
$S_5 \leftarrow S_0$	$\sim 44\ 000\text{ cm}^{-1}$ (y)	$\sim 44\ 000\text{ cm}^{-1}$ (y)

* Im Absorptionsspektrum nicht erkennbar.

Tab. 1. Energie und Polarisationsrichtung der Absorptionsübergänge.

Die Konformation der untersuchten Moleküle liegt nicht genau fest (beim Dibenzosuberon zeigen die CH_2 -Protonen bei 30 °C und -60 °C in CS_2 ein einziges scharfes NMR-Signal). Jedoch ist aus den im Vergleich zum Anthron¹ niedrigen Polarisationsgradwerten (Abb. 1) auf eine nichtebene Gestalt zu schließen. Die im L_b -Übergang gemessenen Werte +0,23 bzw. +0,27 stimmen praktisch mit dem beim Benzophenon¹ gefundenen Wert +0,23 überein. Die sterische Hinde-

⁶ W. D. CHANDLER U. L. GOODMAN, J. Chem. Phys. 45, 4088 [1966].

⁷ R. F. REKKER U. TH. NAUTA, Rec. Trav. Chim. 73, 969 [1954].

⁸ G. HERZBERG U. E. TELLER, Z. Phys. Chem. B 21, 410 [1933].

rung und damit die Abweichung von der Planarität (C_{2v} -Symmetrie) hat also etwa die gleiche Größe wie beim Benzophenon. Trotzdem werden im $S_1(n\pi) \leftarrow S_0$ -Übergang Polarisationsgrade gemessen, die dem ebenen Anthron entsprechen:

Beim Dibenzosuberon ist der $S_1(n\pi) \leftarrow S_0$ -Übergang durchweg negativ, d. h. in Analogie zu anderen aromatischen Ketonen¹ in y-Richtung polarisiert. Beim 4,4'-Dibrombenzophenon entsprechen den einzelnen Schwingungsbanden des $S_1(n\pi) \leftarrow S_0$ -Übergangs Minima im APP-Spektrum. Sie sind demnach ebenfalls in y-Richtung polarisiert. Den Maxima im APP-Spektrum ist eine intensitätsschwächere, im Absorptionsspektrum nicht aufgelöste, z-polarisierte Schwingungsreihe zuzuordnen.

Diskussion

Eine mögliche Deutung für die starke z-Komponente im $S_1(n\pi) \leftarrow S_0$ -Übergang von Benzophenon^{1, 2} ist die Aufhebung der y-z-Ebene als Symmetrieelement infolge der sterischen Hinderung der 2,2'-ständigen H-Atome. Der bei starker C_{2v} -Symmetrie verbotene $S_1(n\pi) \leftarrow S_0$ -Übergang kann auf diese Weise erlaubt und in z-Richtung polarisiert sein.

Das Fehlen einer starken z-Komponente beim Dibenzosuberon und 4,4'-Dibrombenzophenon trotz gleich großer Abweichung von der C_{2v} -Symmetrie schließt diese Deutung mit Sicherheit aus. Es muß statt dessen eine reine Schwingungskopplung im $S_1(n\pi) \leftarrow S_0$ -Übergang angenommen werden, wie sie von SHIMADA und GOODMAN² für Benzophenon gefordert und von CHANDLER und GOODMAN⁶ aus der Intensitätserhöhung des $S_1(n\pi) \leftarrow S_0$ -Übergangs bei 4,4'-Dimethylbenzophenon⁷ geschlossen wurde.

Auch bei den von uns untersuchten Verbindungen ist der $S_1(n\pi) \leftarrow S_0$ -Übergang gegenüber Benzophenon intensivier. Unser Erachtens ist jedoch die Umkehrung der Polarisationsverhältnisse für eine sichere Entscheidung wesentlich.

Nach der Theorie von HERZBERG und TELLER⁸ koppelt demnach der symmetrieverbotene $S_1(n\pi) \leftarrow S_0$ -Übergang über nichttotalsymmetrische Schwingungen mit energetisch benachbarten, erlaubten Übergängen und „stiehlt“ von diesen Intensität und Polarisationsrichtung; a_2 -Schwingungen koppeln mit z-, b_1 -Schwingungen (out of plane-Schwingung des Ketosauerstoffs) mit y-polarisierten Übergängen.

Die in früheren^{1, 2, 6} und in dieser Arbeit gefundene Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

	Dominierende Schwingung	Nebenschwingung
Antron ¹ ($n=1$)	b_1 (y)	a_2 (z)
Benzophenon ² ($n=0$)	a_2 (z)	b_1 (y)
4,4'-Dimethylbenzophenon ⁶	a_2 (z)	b_1 (y)
Dibenzosuberon ($n=2$)	b_1 (y)	a_2 nicht aufgelöst
4,4'-Dibrombenzophenon	b_1 (y)	a_2 (z)

Tab. 2. Schwingungskopplung im $S_1(n\pi) \leftarrow S_0$ -Übergang aromatischer Ketone vom Benzophenontyp.

Das beim 4,4'-Dibrombenzophenon gefundene Dominieren der y -Komponente (b_1 -Schwingung) ist besonders bemerkenswert, weil die benachbarten erlaubten Übergänge (L_b und CT; letzterer wegen der Bromsubstituenten, die die Ladungsverschiebung auf die CO-Gruppe bei der optischen Anregung begünstigen) in z -Richtung polarisiert sind, die Schwingungskopplung über die b_1 -Schwingung also erst mit dem y -polarisierten Übergang bei $44\,000\text{ cm}^{-1}$ erfolgen kann. Trotzdem ist die z -Komponente geschwächt und die y -Komponente dominierend. Dieses Ergebnis beweist, daß für die Intensität einer Komponente im symmetrieverbotenen $S_1(n\pi) \leftarrow S_0$ -Übergang weniger Energie und Intensität des „bestohlenen“ Übergangs, als vielmehr die Amplitude der koppelnden Schwingung maßgeblich sind. Aus Tab. 2 ist daher zu schließen, daß die a_2 -Schwingung durch 2,2'-Verknüpfung mit $(\text{CH}_2)_n$

Brücken und durch Einführung schwerer Substituenten in 4- und 4'-Stellung stark unterdrückt wird. Dadurch wird die Deutung der a_2 -Schwingung als Torsionschwingung der Benzolringe um die 1-4- bzw. 1'-4'-Achse^{2, 6} fraglich. Durch Substituenten in 4- und 4'-Stellung sollte eine derartige Schwingungsform nicht beeinflußt werden. Die gefundene Unterdrückung der a_2 -Schwingung beim 4,4'-Dibrombenzophenon macht eine Schwingungsform wahrscheinlich, durch die die 4,4'-ständigen Atome in Richtung auf die z -Achse verlagert werden. Zur Klärung dieser Frage sollen die Messungen auf weitere 4,4'-substituierte Benzophenone ausgedehnt werden.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen, sowie Fräulein G. GEIDEL und Herrn K. FRITZ für die sorgfältige Ausführung präparativer und experimenteller Arbeiten.

Atomare Anregung als Folge eines vorhergehenden β -Zerfalls von Kr⁸⁵ im Festkörper

H. MICKLITZ und K. LUCHNER

Physik-Department der Technischen Hochschule München,
Teilinstitut Professor H. MAIER-LEIBNITZ

(Z. Naturforsch. 22 a, 1650—1652 [1967]; eingeg. am 8. August 1967)

In einer früheren Notiz¹ wurde mitgeteilt, daß es gelungen ist, die Anregung der Elektronenhülle des Rb⁺ als Folge eines vorhergehenden β -Zerfalls des Kr⁸⁵ nachzuweisen. Das dabei auftretende Emissionsspektrum des Rb⁺ wurde in der Zwischenzeit vollständig vermessen und analysiert^{2, 3}: Durch die plötzliche Kernladungsänderung wird bei einigen Prozent aller Zerfälle im Rb⁺ die Konfiguration 4s²4p⁵5p hergestellt, wobei als Folge von Auswahlregeln nur die Zustände (1/2, 1/2, 0) (j Rumpf, j AußenElektron, J) und (3/2, 3/2, 0) besetzt werden können; diese Zustände haben eine Lebensdauer von $(7,6 \pm 0,5)$ ns und zerfallen im wesentlichen unter Emission der Linien bei 3669 Å, 3797 Å, 4136 Å. Diese zunächst an freien Atomen durchgeföhrten Messungen wurden nun ausgedehnt auf im Festkörper gebundene.

Dazu wurde das mit Kr⁸⁵ angereicherte Kryptongas (spezifische Aktivität ca. 12 C/g) auf eine unter dessen Gefrierpunkt gekühlte Fläche aufgestreut und die in verzögterer Koinzidenz mit β -Teilchen auftretenden Photonen in der Umgebung der oben genannten Linien registriert.

Um sicherzustellen, daß es sich hierbei nicht um Fluoreszenz handelt, hervorgerufen durch den Durchgang der β -Strahlen durch die Schicht, durch langsame Elektronen, die bei der Umordnung abgeschüttelt werden⁴, und durch AUGER-Elektronen, wurde die Anzahl

	Schichtdicke in Å	$N_{\text{ph}} [\beta^{-1}]$ im Intervall 3580—3680 Å
Kr	40	$1,6 \cdot 10^{-4} \pm 10\%$
	600	$1,4 \cdot 10^{-4} \pm 5\%$
	6000	$1,1 \cdot 10^{-4} \pm 5\%$
Xe	6000	$0,15 \cdot 10^{-4} \pm 20\%$

Tab. 1 Photonenausbeute N_{ph} in Kr mit eingelagertem Kr⁸⁵ in Abhängigkeit von der Schichtdicke, sowie in Xe bei β -Beschuß von außen.

der in Koinzidenz registrierten Photonen pro registriertes β -Teilchen (=Photonenausbeute) bei stark verschiedenen Schichtdicken bestimmt (Tab. 1).

Die Photonenausbeute aus Anregung infolge Hüllenumordnung muß unabhängig von der Schichtdicke sein, während bei merklicher Anregung durch die Elektronen (abgeschüttelte Elektronen, AUGER-Elektronen, β -Teilchen) eine deutliche Zunahme der Ausbeute mit wachsender Schichtdicke zu erwarten ist: Aus analogen Messungen der gesamten durch Elektronenbeschluß entstehenden Photonenausbeute in der Gasphase erkennt man³, daß sie im wesentlichen linear mit dem Druck steigt (geringe Abweichungen hiervon sind hier unbedeutend), und zwar mindestens bis zu Drücken um 1 Torr (Gefäßdurchmesser ca. 10 cm); das ist in festem Krypton eine Absorberdicke von ca. 1000 Å. Bei Schichtdicken dieser Größenordnung tritt aber im festen Krypton keine merkliche Zunahme der Ausbeute mit der Schichtdicke auf, woraus man sieht, daß die Photonenausbeute in festem Krypton durch Elektronenbeschluß klein ist gegen die durch Hüllenumordnung. In die gleiche Richtung weist der geringe Wert für den besten bekannten festen Edelgassintillator (Xe). Die leichte Abnahme von N_{ph} mit wachsender Schichtdicke beruht wohl auf hier weiter nicht interessierenden optischen Eigenschaften der Schichten.

¹ H. J. ANDRÄ, K. LUCHNER u. W. SCHAMBECK, Z. Naturforsch. 21 a, 1987 [1966].

² H. J. ANDRÄ, Dissertation, Technische Hochschule München, ausführliche Veröffentlichung in Vorbereitung.

³ H. PARSCHE u. K. LUCHNER, in Vorbereitung.

⁴ M. SPIGHEL u. F. SUZOR, Nucl. Phys. 32, 346 [1961].