

verhältnis 1 : 2 ergeben. Die Unterschiede in den Rotationskonstanten der beiden Konstellationen sind so gering, daß sie sich erst bei den Übergängen $6_{52} \rightarrow 7_{62}$, $6_{42} \rightarrow 7_{52}$ deutlich bemerkbar machen.

In Tab. 6 sind den gemessenen Linien die Frequenzen, die für die vier Fälle auf Grund der r_0 -Struktur (s. Tab. 5) berechnet wurden, gegenübergestellt. Es geht daraus klar hervor, daß nur die gestaffelte Konstellation als Gleichgewichtslage in Frage kommt und daß das Hinderungspotential hoch genug ist, um einen raschen Wechsel der Wasserstoffatome von einem Potentialminimum zum anderen zu verhindern. Ein H-Atom bleibt solange in einer Potentialmulde, daß zwei Torsionsisomere, schief und gerade, nachgewiesen werden konnten.

Wir möchten Herrn Dr. H. REHLING, Farbwerke Hoechst A.G., für die Aufnahme einiger Massenspektren und Herrn Dipl.-Chem. J. VON JOUANNE für die Aufnahme eines NMR-Spektrums danken. — Die Rechnungen wurden auf der hauseigenen Rechanlage ZUSE Z 23 durchgeführt. Den dafür zuständigen Mitarbeitern des Instituts danken wir für ihre Hilfsbereitschaft. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die großzügige Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln zu besonderem Dank verpflichtet. Schließlich möchten wir der Merck Foundation Dank abstatten, daß sie bei der Gründung unserer Mikrowellengruppe Mittel für die apparative Ausrüstung zur Verfügung gestellt hat.

Dispersionskurven für Anthracen, Tetracen, para-Terphenyl, trans-Stilben und Plastiksintillator NE 102 A

R. W. AMBERGER und A. FLAMMERSFELD

II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 23 a, 311—314 [1968]; eingegangen am 7. November 1967)

A new method of determining the thickness of transparent platelets ($5-100 \mu$) was combined with OBREIMOW's interferometric method of measuring refractive indices. The dispersion of the refractive indices of anthracene, tetracene, p-terphenyl, trans-stilbene, and plastic scintillator was determined in the visible and near ultraviolet spectral range.

OBREIMOW et al.¹ geben interferometrisch gemessene Dispersionskurven für Anthracen an. Bei einer direkten Messung von n_X mit einem Refraktometer erhielten die Autoren¹ von dem interferometrisch bestimmten Wert eine unerklärliche systematische Abweichung von ungefähr 1%.

WOLF² nahm bei verschiedenen Temperaturen Interferenzspektren an Anthracenplättchen auf. Bei der Auswertung übernimmt er zur Anpassung seiner Dispersionskurven Werte von OBREIMOW et al. nach WINCHELL³. WOLF berichtet von einer guten Übereinstimmung seiner Meßwerte mit denen von EICHIS⁴. EICHIS hat ihre Dispersionskurven für Anthracen aber ebenfalls an Meßwerte von OBREIMOW et al. angepaßt.

PLÜCKEBAUM⁵ bestimmte Dispersionskurven n_Y und n_Z für Anthracen nach der Prismenmethode an

einem geeignet zugeschnittenen und orientierten Einkristall. Seine Meßergebnisse, ungefähr 1% kleiner als die von OBREIMOW et al. angegebenen, sind in Abb. 2 und Tab. 1 der vorliegenden Arbeit mit aufgenommen worden.

1. Meßverfahren

Interferenzerscheinungen infolge Fresnelscher Beugung an der Kante transparenter Plättchen können nach OBREIMOW⁶ zur Bestimmung von Dispersionskurven verwendet werden. In kohärentem weißen Licht werden diese Interferenzen in der Umgebung der geometrischen Schattenlinie der Plättchenkante erst durch Spektralzerlegung sichtbar. Es werden so Interferenzspektren erhalten, in denen z. B. die Maxima bei Wellenlängen λ liegen, die durch Gl. (1)

¹ I. W. OBREIMOW, A. F. PRITCHOT'KO u. I. W. RODNIKOWA, Zhur. Eksp. Teoret. Fiz. **18**, 409 [1948].

² H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **13 a**, 414 [1958].

³ A. N. WINCHELL, Optical Properties of Organic Compounds, 2. Aufl., Academic Press Inc., New York 1954.

⁴ A. YU. EICHIS, Zhur. Eksp. Teoret. Fiz. **20**, 471 [1950].

⁵ W. PLÜCKEBAUM, unveröffentlicht.

⁶ I. W. OBREIMOW, Anwendung der Fresnelschen Beugung für physikalische und technische Messungen, Moskau 1945 (russ.).



bestimmt sind.

$$(n-1)d = k\lambda, \quad k=1, 2, \dots \quad (1)$$

Hierin bezeichnet n den Brechungsindex des Plättchens gegen Luft, 1 den Brechungsindex der Luft und d die Plättchendicke.

Die Zahlen k lassen sich durch Messungen an Plättchen verschiedener Dicke d_1 und d_2 bestimmen. Den Maxima in den zugehörigen Interferenzspektren werden probeweise ganze Zahlen k_1 und k_2 zugeordnet. Werden diese Zahlen k gegen die Wellenlänge aufgetragen, so lassen sich durch Interpolation Zahlenwerte k auch für solche Wellenlängen angeben, für die sich im Spektrum gerade kein Maximum ergibt. Diese interpolierten Werte k sind dann natürlich keine ganzen Zahlen mehr. Es wird dann die Wellenlängenabhängigkeit des für gleiche Wellenlängen gebildeten Verhältnisses k_1/k_2 untersucht. Ist die Zuordnung der Zahlen k richtig getroffen worden, so wird dieses Verhältnis über der Wellenlängenskala konstant und ergibt das Verhältnis der unbekannten Dicken d_1 und d_2 . Um auf diese Weise die Zahlen k richtig zu bestimmen, sind oft Messungen an mehreren und auch sehr dünnen Plättchen notwendig¹, wo k gemäß Gl. (1) kleine Werte annimmt.

Ist k und damit $(n-1)d$ in Gl. (1) bekannt, so muß zur Berechnung der Dispersionskurven noch die Plättchendicke d bestimmt werden. Dies wird beim OBREIMOWSchen Verfahren durch eine direkte Messung des Brechungsindex für eine Wellenlänge mit einem Refraktometer erreicht. Daher läßt sich das genannte Verfahren auch nur auf Substanzen anwenden, für die der Brechungsindex für eine Wellenlänge direkt meßbar ist.

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde in der vorliegenden Arbeit die unbekannte Plättchendicke anders bestimmt. Es wurden die beschriebenen Interferenzen in der Schattenlinie der Plättchenkante nacheinander gegen Luft und gegen Wasser aufgenommen. Die Messung mit Wasser als umgebendem Medium liefert Maxima bei Wellenlängen λ , die durch Gl. (2) bestimmt sind.

$$(n-n_w)d = k_w\lambda, \quad k_w=1, 2, \dots \quad (2)$$

Hierin bezeichnet n_w den Brechungsindex des Wassers. Die für gleiche Wellenlängen gebildete Differenz der Gln. (1) und (2) ergibt die Gl. (3), in

der der unbekannte Brechungsindex des Plättchens eliminiert ist.

$$(n_w-1)d = (k-k_w)\lambda. \quad (3)$$

Die Dispersionskurve $n_w(\lambda)$ des Wassers ist bekannt⁷, so daß die gesuchte Plättchendicke d aus Gl. (3) bestimmt werden kann.

Nach diesem Verfahren läßt sich für transparente Plättchen mit planparalleler Randzone die Dicke im Bereich $5-100 \mu$ genau bestimmen. Für $d=60 \mu$ beträgt der Fehler 0,2%.

Diese Dickenmessung vereinfacht zugleich die Zuordnung der Zahlen k . Ist für zwei verschieden dicke Plättchen das Verhältnis der Dicken $d_1/d_2 = k_1/k_2$ bekannt, so lassen sich die gesuchten Zahlen k_1 und k_2 einfacher bestimmen.

2. Apparatur

Das Schema der Meßanordnung ist in Abb. 1 dargestellt. Der Spalt S vor einer Wolframband- oder Deuteriumlampe L sorgt für kohärentes weißes Licht. Parallel zu diesem Spalt und senkrecht zum Spektrographenspalt SS ist die beugende Kante des Plättchens P angeordnet. Verwendet wurde ein Quarzspektrograph⁸.

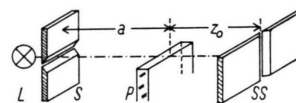


Abb. 1. Schema der Meßanordnung. $a=85 \text{ cm}$, $z_0=7 \text{ cm}$.

Die Küvette für die Untersuchungen mit Wasser bestand aus zwei Quarzglasscheiben (Suprasil), die mit Hilfe eines U-förmigen Zwischenstücks aus Spiegelglas parallel zueinander gehalten wurden. Das zu untersuchende Plättchen befand sich in optischem Kontakt mit einer der Quarzglasscheiben. Für Untersuchungen mit polarisiertem Licht wurde zwischen die Lampe L und den Spalt S ein Glan-Luft-Prisma gesetzt.

3. Kristalle

Kristalle der untersuchten Substanzen konnten als (a, b) -Plättchen mit hinreichend planparallelen Randzonen bis zu Dicken von ungefähr 40μ nach dem Verfahren von LIPSETT⁹ durch Sublimation in einer Argonatmosphäre erhalten werden. Dickere Kristalle konnten nur aus einer Lösung in Xylol gezogen werden. Tetracenkristalle wurden nur durch Sublimation, trans-Stilbenkristalle nur aus der Lösung gewonnen.

⁷ D. SCHULZ, nach: LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Aufl., Bd. II/8, S. 5-565, Springer-Verlag, Berlin 1962.

⁸ Hilger E 2, A. Hilger, Ltd., London.

⁹ F. R. LIPSETT, Can. J. Phys. 35, 284 [1957].

Die verwendeten organischen Substanzen Anthracen¹⁰, para-Terphenyl¹⁰ und trans-Stilben¹¹ werden von den Herstellern als hinreichend rein für Szintillationszwecke bezeichnet. Das Tetracen¹² wurde zuvor durch dreifache Sublimation in einer Argonatmosphäre gereinigt. Der untersuchte Plstiksintillator NE 102 A¹³ wurde in Form von Folien vom Hersteller bezogen.

4. Messungen

Die Orientierung der Kristalle erfolgte mit einem Polarisationsmikroskop an Hand der Isogyren oder mit Hilfe gekreuzter Polarisatoren, die so lange gedreht wurden, bis im durchgelassenen Licht Auslöschung auftrat.

Für die monoklinen Kristalle Anthracen, para-Terphenyl und trans-Stilben fallen die Polarisationsrichtungen im Kristall für senkrecht auffallendes Licht mit den kristallographischen Achsen a und b zusammen. Für das triklin Tetracen gilt dies nach BREE und LYONS¹⁴ bis auf 2° Abweichung ebenfalls. Die an den untersuchten Substanzen gemessenen Brechungsindizes werden daher mit n_a und n_b bezeichnet.

Die Bestimmung der Dispersionskurven erfolgte bei Zimmertemperatur meist an 30–60 μ dicken Kristallen. Die untere Grenze des der Messung zugänglichen Wellenlängenbereiches war durch die langwelligsten Absorptionsbanden der betreffenden Substanzen gegeben.

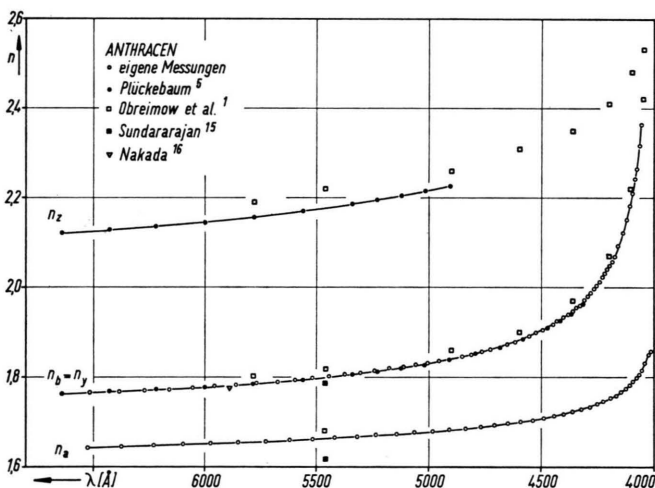


Abb. 2. Dispersionskurven für Anthracen. Die Größe der eigenen Meßpunkte entspricht dem Fehler.

Um auch in diesem Bereich Meßpunkte zu erhalten, wurden zusätzliche Messungen an ungefähr 2 μ dicken und noch dünneren Kristallplättchen ausgeführt.

Zur Wellenlängeneichung wurde das Bogenspektrum des Eisens benutzt.

5. Ergebnisse

Die Meßergebnisse sind in Abb. 2, 3 und 4 graphisch dargestellt und für einige Wellenlängen in den Tab. 1 und 2 wiedergegeben. Unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen ergibt sich ein Fehler von $\Delta n = 0,005$.

Anthracen. Die von OBREIMOW et al.¹ gemessenen Kurven liegen um ungefähr 1% oberhalb der eigenen Meßwerte. Die von SUNDARARAJAN¹⁵ angegebenen Werte liegen unterhalb der gemessenen Kurven. Die Messungen von $n_b = n_y$ von PLÜCKEBAUM⁵ werden durch die vorliegende Arbeit bestätigt. Mit dem von NAKADA¹⁶ gemessenen Wert $n_b(5893 \text{ Å})$ ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen ebenfalls Übereinstimmung.

Tetracen. Die Werte von EICHIS¹⁷ stimmen nur im Punkte $n_a(5461 \text{ Å})$ mit den eigenen überein.

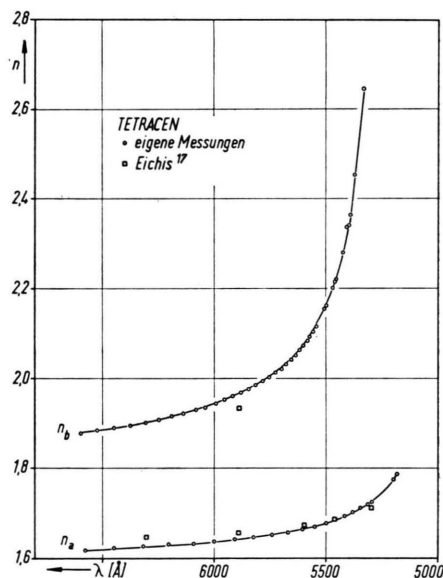


Abb. 3. Dispersionskurven für Tetracen. Die Größe der eigenen Meßpunkte entspricht dem Fehler.

¹⁰ Anthracen, para-Terphenyl, Schuchardt, München.

¹¹ trans-Stilben, Fluka, Buchs SG, Schweiz.

¹² Tetracen, Ges. f. Teerverwertung, Duisburg.

¹³ NE 102 A, Nuclear Enterprises, Edinburgh.

¹⁴ A. BREE u. L. E. LYONS, J. Chem. Soc. PtIV, 5206 [1960].

¹⁵ K. S. SUNDARARAJAN, Z. Krist. 93, 238 [1936].

¹⁶ I. NAKADA, J. Phys. Soc. Japan 17, 113 [1962].

¹⁷ A. YU. EICHIS, Trudy Inst. Fiz. Akad. Nauk Ukr. S.S.R. 5, 137 [1954].

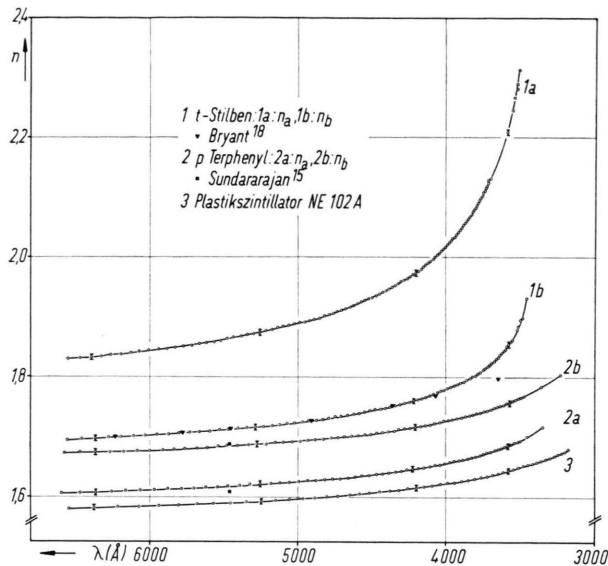


Abb. 4. Dispersionskurven für trans-Stilben, para-Terphenyl und Plastikszintillator NE 102 A.

Para-Terphenyl. Bekannt waren bislang nur zwei Meßpunkte n_a und n_b für 5461 Å von SUNDARAJAN¹⁵, die unterhalb bzw. oberhalb der gemessenen Dispersionskurven liegen.

Trans-Stilben. Die Messungen von n_b durch BRYANT¹⁸ werden durch die eigenen Ergebnisse bestätigt und zu kürzeren Wellenlängen hin ergänzt. Die Dispersion von n_a ist bislang noch nicht gemessen worden.

Plastikszintillator NE 102 A. Hierzu liegen keine Vergleichsmessungen vor.

Untersucht wurde ferner der Einfluß der Verunreinigungen auf die Dispersionskurven der untersuchten Substanzen. Anthracenkristalle mit ungefähr 10^{-4} Mol/Mol Tetracen und para-Terphenylkristalle mit ungefähr 10^{-2} Mol/Mol Anthracen zeigten in der Umgebung der langwelligsten Absorptionsbande der Dotierung Abweichungen $\Delta n = 0,005$ von den an undotierten Kristallen gemessenen Dispersionskurven. Diese Abweichung ist wesentlich kleiner als die Unterschiede zwischen den eigenen und den Ergebnissen anderer Autoren. Ein möglicherweise ver-

| λ (Å) | Anthracen | | | Tetracen | |
|---------------|-----------|-------|--------------------|----------|-------|
| | n_a | n_b | n_Z ⁵ | n_a | n_b |
| 6500 | 1,643 | 1,765 | 2,125 | 1,620 | 1,886 |
| 6000 | 1,652 | 1,778 | 2,145 | 1,636 | 1,942 |
| 5600 | 1,661 | 1,793 | 2,170 | 1,664 | 2,076 |
| 5450 | 1,665 | 1,800 | 2,178 | 1,686 | 2,229 |
| 5350 | 1,667 | 1,806 | 2,185 | 1,709 | 2,545 |
| 5250 | 1,670 | 1,811 | 2,194 | 1,745 | — |
| 5180 | 1,673 | 1,817 | 2,199 | 1,788 | — |
| 4900 | 1,682 | 1,840 | 2,227 | — | — |
| 4600 | 1,700 | 1,882 | — | — | — |
| 4300 | 1,731 | 1,977 | — | — | — |
| 4150 | 1,765 | 2,107 | — | — | — |
| 4060 | 1,810 | 2,363 | — | — | — |

Tab. 1. Brechungsindizes für Anthracen und Tetracen.

| λ (Å) | para-Terphenyl | | trans-Stilben | | NE 102 A |
|---------------|----------------|-------|---------------|-------|----------|
| | n_a | n_b | n_a | n_b | |
| 6500 | 1,606 | 1,672 | 1,830 | 1,696 | 1,581 |
| 6000 | 1,610 | 1,677 | 1,843 | 1,703 | 1,584 |
| 5500 | 1,617 | 1,685 | 1,862 | 1,711 | 1,589 |
| 5000 | 1,625 | 1,693 | 1,889 | 1,723 | 1,596 |
| 4750 | 1,629 | 1,698 | 1,907 | 1,732 | 1,601 |
| 4500 | 1,636 | 1,705 | 1,932 | 1,743 | 1,607 |
| 4250 | 1,645 | 1,715 | 1,966 | 1,758 | 1,614 |
| 4000 | 1,655 | 1,727 | 2,018 | 1,778 | 1,622 |
| 3750 | 1,670 | 1,742 | 2,103 | 1,810 | 1,633 |
| 3500 | 1,693 | 1,765 | 2,312 | 1,886 | 1,649 |
| 3350 | 1,716 | 1,785 | — | — | 1,661 |
| 3225 | — | 1,804 | — | — | 1,672 |

Tab. 2. Brechungsindizes für para-Terphenyl, trans-Stilben und Plastikszintillator NE 102 A.

schiedener Reinheitsgrad der untersuchten Substanzen scheidet daher als Ursache für diese Differenzen aus.

Die Ergebnisse anderer Autoren wurden z. Tl. mit einem Refraktometer oder nach der Immersionsmethode gewonnen. Diese Verfahren lassen sich auf hochbrechende Substanzen aber nur begrenzt anwenden und weisen dann eine entsprechend geringere Meßgenauigkeit auf. Der Fehler des in dieser Arbeit angewandten Meßverfahrens ist nahezu unabhängig von der Größe der zu bestimmenden Brechzahlen und beträgt $\Delta n = 0,005$.

¹⁸ W. M. D. BRYANT, J. Am. Chem. Soc. **65**, 96 [1943].