

The methyl group as the substituent is known to decrease the electron affinity of benzene derivatives<sup>11</sup>. A particularly strong decrease and differentiation of the quantum yields of hydrogen chloride has been observed in the series of chlorotoluene isomers (cf. the Table). The effect of the methyl group on attenuation of the electron-accepting power of bromo- and iodotoluene derivatives is expressed to a markedly lesser extent.

For p-chloroanisole and p-bromoaniline the quantum yields of hydrogen halide are lower by about 50%. The results could be expected, since each sub-

stituent increasing the negative charge in the benzene ring of an aromatic halogen-derivative will slow down the formation rate of hydrogen halide. However, the expected participation of interaction energies between transition moments in a heteropolar excimer excludes the possibility of an unambiguous evaluation of the effect of electron affinity of an acceptor on the rate of the photochemical reaction under investigation.

My thanks are due to Miss MIROSLAWA MATUSIAK for technical assistance.

## Raman-spektroskopische Untersuchung der Breite einiger totalsymmetrischer Thiophen-Schwingungsbanden in flüssiger Phase

G. DÖGE

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1130—1135 [1968]; eingegangen am 17. Mai 1968)

Es wurde die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertsbreite einiger Thiophen  $A_1$ -Schwingungen untersucht. Die Messungen zeigen, daß ein Teil der Bandenbreite bei gewissen Schwingungen proportional mit der Verdünnung abnimmt. Temperaturabnahme führt bei den gleichen Schwingungen zur Verbreiterung der Banden. Die Abnahme der Bandenbreite bei Verdünnung ist nicht meßbar vom Dipolmoment der Moleküle des Mischungspartners abhängig. Diese drei wesentlichen Ergebnisse lassen darauf schließen, daß der hier untersuchte Anteil der Bandenbreite durch Resonanzverbreiterung hervorgerufen wird.

### Durchführung der Experimente

Die Messung der Linienbreiten wurde mit einem Cary-Raman-Spektralphotometer Mod. 81 durchgeführt. Um die geschriebenen Banden in der gewünschten Breite zu erhalten, wurde für den Registrierpapiervorschub eine Spezialübersetzung gefertigt. Die Experimente wurden mit thermostatisierten Streurohren, die ca.  $10\text{ cm}^3$  Probenflüssigkeit aufnehmen, durchgeführt. In der Regel wurde mit einer Spaltbreite von  $4\text{ cm}^{-1}$  gemessen. In den Diagrammen sind auch diese experimentellen Halbwertsbreiten auf der Ordinate angegeben. Der Erhalt der wahren Bandenbreiten aus den registrierten wirft einige Probleme auf. Das registrierte Profil stellt die Faltung von Apparateprofil und wahren Bandenprofil dar. Da jedoch Spalt- und Linienfunktionen sich nur schlecht durch analytische Funktionen darstellen ließen, wurde die wahre Linienbreite aus der registrierten graphisch ermittelt. Zunächst wurde das Apparateprofil bei verschiedenen Spaltbreiten bestimmt. Es ergab sich eine lineare Abhängigkeit im untersuchten Bereich von  $0,2$  bis  $30\text{ cm}^{-1}$ , so daß die Extrapolation auf Spaltbreite Null unter der Annahme des weiteren linearen Verlaufs dieser Abhängigkeit durchgeführt wurde, wobei sich eine Halbwertsbreite von  $0,7\text{ cm}^{-1}$  ergab, ein Wert, der aus der Breite der Erregerlinie und einer apparativ bedingten Verbreiterung re-

sultiert. Von den Linien, deren Breiten eingehend untersucht wurden, wurde für einige extreme und mittlere Bandenbreiten ebenfalls die Abhängigkeit von der eingestellten Spaltbreite aufgenommen und die Extrapolation auf Apparateprofil = Null durchgeführt. Durch Auftragen der so erhaltenen wahren Bandenbreiten gegen die entsprechenden bei üblicher Spalteinstellung (also im Normalfalle  $4\text{ cm}^{-1}$ ) erhält man eine Korrekturkurve, aus der sich bei allen weiteren Messungen mit der genannten Einstellung die wahren Bandenbreiten ermitteln lassen. Der durch die Extrapolation bedingte Fehler für die so erhaltenen Absolutwerte der Bandenbreiten liegt bei ca.  $0,2\text{ cm}^{-1}$ . Der Fehler der ermittelten Bandenbreitenunterschiede, auf die es in dieser Arbeit ja vornehmlich ankommt, ist geringer und dann schon innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit, deren maximale Größe bei der Mehrzahl der Messungen  $0,2\text{ cm}^{-1}$  nicht übersteigt, sich aber für Fälle, bei denen es notwendig ist, auch — allerdings auf Kosten von Meßzeit — wesentlich herabdrücken läßt. Bei dem verwendeten Gerät wird die Probe im Streurohr mittels eines Toronto-Quecksilber-Niederdruckbrenners bestrahlt. Eine mit einer Filterlösung beschickte Küvette hat den Zweck, nur die blaue Quecksilberlinie bei  $22\,938\text{ cm}^{-1}$  ins Streurohr gelangen zu lassen. Um das thermostatisierte Streurohr können zylindrische Polarisationsfolien angebracht werden, die entweder nur



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 digitalized 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.

senkrecht bzw. nur parallel zur Streurohrachse polarisiertes Licht in das Probevolumen gelangen lassen.

Die meisten Messungen wurden bei sonst gleichen Versuchsdaten mit und ohne Polarisationsfolien durchgeführt. Die Probesubstanzen, bis auf Thiophen in spektralreiner Qualität bezogen, wurden mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Thiophen (Merck zur Synthese und Riedel synthetisch) wurde ebenso getrocknet und anschließend rektifiziert. Destillation und Füllen der Streurohre wurde anfangs unter Argonatmosphäre durchgeführt. Nachdem sich herausstellte, daß die Behandlung an Luft zu keinen abweichenden Meßergebnissen führte, wurde die Schutzgasbehandlung aufgegeben.

### Ergebnisse und Diskussion

Thiophen besitzt die Symmetrie  $C_{2v}$  und demzufolge 8 Grundschrwingungen der totalsymmetrischen Klasse  $A_1$ . Die dazugehörigen Schwingungsbanden liegen nach neueren Zuordnungen<sup>1, 2</sup> bei den in der folgenden Aufstellung angegebenen Werten.

Schwingung	Wellenzahl	Depol.-Grad	Art
$\nu_1$	3107 $\text{cm}^{-1}$	0,13	$\nu$ CH
$\nu_2$	3084 $\text{cm}^{-1}$	0,45	$\nu$ CH
$\nu_5$	1407 $\text{cm}^{-1}$	0,32	$\nu$ Ring
$\nu_4$	1358 $\text{cm}^{-1}$	0,05	$\nu$ Ring
$\nu_6$	1081 $\text{cm}^{-1}$	0,43	$\nu$ CH
$\nu_7$	1035 $\text{cm}^{-1}$	0,06	$\nu$ CH
$\nu_3$	832 $\text{cm}^{-1}$	0,05	$\nu$ Ring
$\nu_8$	606 $\text{cm}^{-1}$	0,19	$\nu$ Ring

Eine Untersuchung der Bandenbreiten von  $\nu_1$  und vor allen Dingen  $\nu_2$  ist schlecht möglich, da die beiden Banden ineinanderlaufen. Eingehend untersucht wurden die Temperatur- und die Konzentrationsabhängigkeit der Banden von  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_7$ . Außerdem wurden einige Versuche zur Ermittlung des Konzentrationseinflusses auf die Banden von  $\nu_8$ ,  $\nu_3$  und so gut es ging von  $\nu_1$  unternommen. Dabei zeigte sich, daß nur die Banden von  $\nu_5$  und  $\nu_6$  von der Konzentration stark beeinflußt werden. Dazu kommt eine deutliche meßbare Temperaturabhängigkeit der Breite von  $\nu_6$ . Eine schwache, gerade noch meßbare Konzentrationsabhängigkeit zeigen auch  $\nu_7$  und  $\nu_3$ , während die anderen untersuchten  $A_1$ -Schwingungen keine Änderung ihrer Bandenbreite bei Konzentrationsänderung erkennen lassen. Die Konzentrationsabhängigkeiten der Halbwertsbreiten von  $\nu_5$  und  $\nu_6$  in Mischungen mit Schwefelkohlen-

stoff sind in den Abb. 1 und 2 aufgetragen. In diesen Abbildungen sind jeweils die experimentell erhaltenen Halbwertsbreiten und die nach oben angegebenen Verfahren ermittelten wahren Halbwertsbreiten dargestellt.

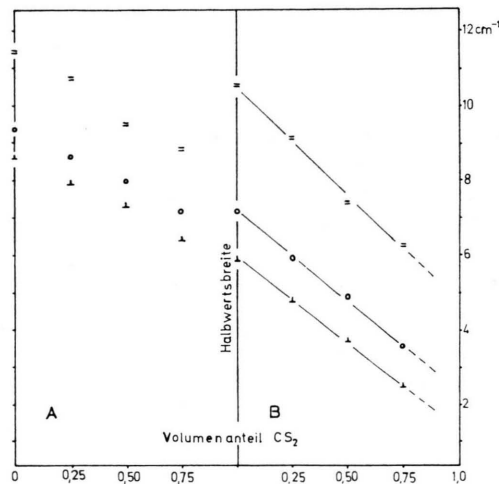


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertsbreiten der Thiophen  $\nu_6$ -Bande in Thiophen-Schwefelkohlenstoff-Mischungen. A: Experimentelle Werte bei Spaltbreite 4  $\text{cm}^{-1}$ ; B: auf maximale Auflösung korrigierte Werte.

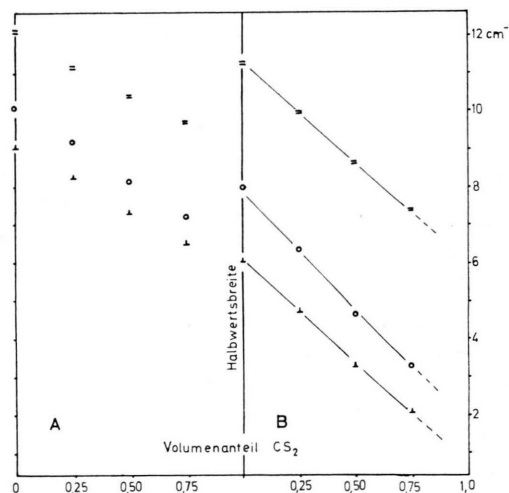


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertsbreite der Thiophen  $\nu_5$ -Bande in Thiophen-Schwefelkohlenstoff-Mischungen. A: Experimentelle Werte bei Spaltbreite 4  $\text{cm}^{-1}$ ; B: auf maximale Auflösung korrigierte Werte.

Die Zeichen  $\perp$ ,  $\parallel$ ,  $\circ$  kennzeichnen die Messungen mit senkrecht bzw. parallel zur Streurohrachse und zirkular polarisiertem  $\mathcal{E}$ -Vektor des Einfallslichtes.

<sup>1</sup> H. W. THOMPSON u. R. B. TEMPLE, Trans. Faraday Soc. **41**, 27 [1945].

<sup>2</sup> M. RICO, J. M. ORZA u. J. MORCILLO, Spectrochim. Acta **21**, 689 [1965].

Diese Zeichen werden später mit gleicher Bedeutung auch im Text verwendet. Den Darstellungen ist zu entnehmen, daß die Halbwertsbreiten mit zunehmender Verdünnung abnehmen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann auf eine nahezu lineare Abhängigkeit vom Volumenanteil geschlossen werden. Nimmt man weiteren linearen Verlauf bis zu unendlicher Verdünnung an, so beträgt der gesamte Unterschied in der Halbwertsbreite reichlich  $5\text{ cm}^{-1}$  bei beiden Banden. Die eingezeichneten Geraden wurden unter der Annahme der linearen Abhängigkeit durch Ausgleichsrechnung ermittelt. Ob tatsächlich streng lineare Abhängigkeit besteht, kann mit der bisher erzielten Genauigkeit der Messungen und wegen des Fehlens von Messungen im thiophen-armen Gebiet nicht gesagt werden. Außerdem ist die Wahl der zweckmäßigsten Art der Konzentrationsangabe schwierig. Auf diese Frage wird später noch eingegangen. Innerhalb der Genauigkeit der Experimente zeigt sich gleichartiges Verhalten für die Messungen mit den verschiedenen Polarisations-eigenschaften des Erregerlichtes.

Die Polarisierbarkeitstheorie der Raman-Streuung liefert die bekannte Beziehung

$$\varrho_n = \frac{I_{||r}}{I_{\perp r}} = \frac{6\gamma^2}{45\alpha^2 + 7\gamma^2}, \quad (1)$$

worin  $\varrho_n$  = Depolarisationsgrad,  $I_{\perp r}$  und  $I_{||r}$  = Intensitäten bei Erregung mit rechtwinklig bzw. parallel zur Streurohrachse polarisiertem Licht,  $\alpha$  = Spur des Tensors der Ableitungen der Polarisierbarkeiten des Moleküls nach der Normalkoordinate der betreffenden Schwingung und  $\gamma^2$  dessen Anisotropie.  $\alpha^2$  ist der polaren und  $\gamma^2$  der depolarisierten Komponente der gestreuten Strahlung proportional. Nach dieser Beziehung würde man bei den  $\parallel$ -Messungen nur die depolarisierte Komponente erfassen, während die  $\perp$ -Messung, wenn  $\alpha^2$  nicht gar zu klein wird, einen großen Teil der polaren Komponente widerspiegelt. Die Beziehung (1) gilt allerdings nur für rechtwinklige Einstrahlung, die bei der hier verwendeten Versuchsanordnung nicht gegeben ist. Im vorliegenden Falle ist eine Beziehung der Art

$$\varrho_n^* = \frac{I_{||}}{I_{\perp}} = \frac{I_{\perp r}}{I_{||r}} + a = \frac{6\gamma^2 + a(45\alpha^2 + 7\gamma^2)}{45\alpha^2 + 7\gamma^2} \quad (1a)$$

verwendbar. Die Größe  $a$ , die von der Winkelverteilung des eingestrahlteten Erregerlichtes abhängig ist, hatte bei den hier durchgeführten Versuchen den Zahlenwert 0,22. Damit läßt sich mit den oben angegebenen Depolarisationsgraden ermitteln, welche

Anteile der beiden Streukomponenten bei den verschiedenen Polarisationszuständen des Einfallslichtes erhalten werden.

Für die  $1407\text{ cm}^{-1}$ -Bande repräsentiert die  $\parallel$ -Messung 76,3% Anisotropiestreuung, deren Anteil bei der  $\perp$ -Messung auf 39,6% zurückgeht. Die entsprechenden Anteile bei der  $1081\text{ cm}^{-1}$ -Bande sind 83,8% bei der  $\parallel$ -Messung und 51,3% bei der  $\perp$ -Messung. Man kann aus den Messungen deshalb schließen, daß der hier betrachtete Fall der Bandenverbreiterung bei der depolarisierten und polaren Komponente gleich wirksam wird, im Gegensatz zur Rotationsverbreiterung, die nur die depolarisierte Komponente beeinflusst. Aus diesem Grunde zeigen die  $\parallel$ -Messungen jeweils eine größere Bandenbreite als die entsprechenden  $\perp$ -Messungen. Aus dem nahezu parallelen Verlauf der Konzentrationsabhängigkeiten der Bandenbreite bei beiden Messungen zeigt sich, daß der Rotationseinfluß auf die Bandenbreite nahezu konzentrationsunabhängig ist, obwohl die Viskosität eine relativ starke Konzentrationsabhängigkeit zeigt. Ein gleichartiges Ergebnis wurde auch an Systemen gefunden, deren Viskosität noch stärker konzentrationsabhängig ist. Auf dieses Problem soll jedoch in Kürze gesondert eingegangen werden. An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, daß die hier beschriebenen Breiten-effekte nicht durch eine eventuelle Änderung des Depolarisationsgrades hervorgerufen werden (wodurch sich der Beitrag der Rotationsverbreiterung ändern würde). Experimentell wurde nachgewiesen, daß der Depolarisationsgrad innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit von  $\pm 0,02$  bei Temperatur- und Konzentrationsänderung konstant bleibt. Weiter wurden Versuche durchgeführt, bei denen durch eine geeignete Blendenringanordnung der Einfallswinkelbereich des Erregerlichtes so eingeschränkt wurde, daß die  $\parallel$ -Messungen zu 95 bis 96% von der Anisotropiestreuung gebildet wurden. Auch die so erhaltenen Ergebnisse, bei denen sich eine Änderung des Depolarisationsgrades kaum bemerkbar machen würde, zeigen den beschriebenen Konzentrations-effekt der Bandenbreiten.

Abb. 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Halbwertsbreite von  $\nu_6$  in reinem Thiophen. Die  $\perp$ -Messungen zeigen eine deutliche Zunahme der Halbwertsbreite bei Abkühlung. Ein entgegengesetztes Verhalten zeigen die  $\parallel$ -Messungen, weil hier offensichtlich der Rotationseinfluß überwiegt.

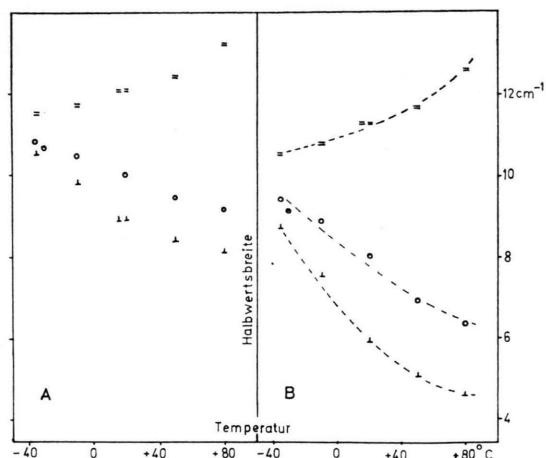


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der Thiophen  $\nu_6$ -Bande. A: Experimentelle Werte bei Spaltbreite  $4 \text{ cm}^{-1}$ ; B: auf maximale Auflösung korrigierte Werte.

Eine rechnerische Elimination des Rotationseinflusses ist aus diesen Daten ohne weiteres nicht möglich, weil die Profile der polaren und depolarisierten Komponente, die sich zum registrierten Profil addieren, zu unterschiedliche Halbwertsbreiten besitzen.

Sieht man zunächst von starken spezifischen Wechselwirkungen ab, dann liegen die Hauptursachen zur Verbreiterung von Schwingungsbanden in der flüssigen Phase in einer Resonanzwechselwirkung gleicher Schwingungen benachbarter Moleküle sowie in der Existenz lokaler Felder, wie u. a. von BUCHHEIM<sup>3</sup> und VALIEV<sup>4</sup> aufgezeigt wurde. Die Unterscheidung beider Einflüsse läßt sich erzielen, indem man das Verhalten der Bandenbreite bei Mischung mit einer anderen Isotopenart der betreffenden Verbindung untersucht, da hierbei unter Beibehaltung des Betrages der lokalen Felder eine Entkopplung der Resonanzwechselwirkung erreicht würde. Die dieser Wechselwirkung zuzuschreibende Verbreiterung sollte, falls sie für eine bestimmte Schwingung den wesentlichen Beitrag liefert, aber auch daran zu erkennen sein, daß sie bei Verdünnung mit polaren und unpolaren Partnern um etwa denselben Betrag abnimmt, während bei einer Verbreiterung durch lokale Felder die Bandenbreite bei Mischung vom Moment sowie Größe und Gestalt der Moleküle der Mischungskomponente abhängen sollte. Daneben tritt hierbei eine größere Verschiebung der Peak-

mitte beim Übergang vom Gas in die kondensierten Phasen und in diesen bei Verdünnung mit unpolaren Partnern auf.

Bei den hier zunächst betrachteten  $\nu_5$ - und  $\nu_6$ -Banden des Thiophens konnte bei Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff keine meßbare Verschiebung der Bandenmitte festgestellt werden. Es wurden außerdem Mischungen mit Chloroform untersucht. Das Dipolmoment des Chloroformmoleküls liegt mit 1,15 Debye etwa beim doppelten Wert des Moments des Thiophens, das bei 0,57 Debye liegt. Für  $\nu_5$  und  $\nu_6$  sind die erhaltenen Werte bei  $\gamma_v = 0,5$  in der folgenden Aufstellung denen für Schwefelkohlenstoffmischungen mit gleichen  $\gamma_v$  gegenübergestellt. Messungen bei  $20^\circ \text{C}$  und Spaltbreite  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Mischung	Halbwertsbreite					
	von $\nu_6$			von $\nu_5$		
	○	⊥		○	⊥	
Thiophen-Schwefelkohlenstoff	8,2	7,5	10,3	8,0	7,4	9,6
Thiophen-Chloroform	8,2	7,5	10,2	8,6	8,1	10,5

$\nu_6$  zeigt praktisch keine Unterschiede, so daß die Linienverbreiterung mit zunehmender Thiophen-Konzentration für die  $1081 \text{ cm}^{-1}$ -Bande der Resonanz durch Kopplung zuzuordnen sein dürfte.

Geringe Abweichungen gibt es bei  $\nu_5$ . Da die Linienbreiten bei der Chloroform-Mischung aber dennoch wesentlich unter den bei reinem Thiophen ermittelten liegen, dürfte auch hier die Verbreiterung durch Wechselwirkung mit arteigenen Nachbarmolekülen größenordnungsmäßig vor der durch ein von Nachbarmolekülen erzeugtes lokales Feld hervorgerufenen liegen.

Die Behandlung des Einflusses der intermolekularen Schwingungskopplung als Störung des Schwingungs-Hamilton-Operators, wie sie etwa bei HEXTER<sup>5</sup> für Molekulkristalle durchgeführt wurden, führt letztlich zu einer Beziehung der Art:

$$E_A = E_E + D \pm \mathfrak{E}. \quad (3)$$

Hierin bedeutet  $E_E$  die Anregungsenergie der betreffenden Normalschwingung des ungestörten Einzelmoleküls,  $E_A$  die Anregungsenergie in der zwei- oder mehrmolekularen Einheit, in der sich die Schwingungsterme stören,  $D$  der Unterschied des Quadrats des Dipolmoments des angeregten und

<sup>3</sup> W. BUCHHEIM, Phys. Z. **36**, 694 [1935].

<sup>4</sup> K. A. VALIEV, Optika i Spektroskopiya **11**, 465 [1961].

<sup>5</sup> R. M. HEXTER, J. Chem. Phys. **33**, 1833 [1960].



des Grundzustands und  $\mathcal{E}$  die Wechselwirkungsterme der Schwingungen in der betrachteten Einheit. Läßt man zunächst alle anderen die Größe von  $\mathcal{E}$  bestimmenden Faktoren konstant und beschränkt sich zunächst auf den binären Fall, so ist diese Größe und der Umstand, ob man im Einzelfall eine Verschiebung nach höherer oder kürzerer Wellenlänge oder Aufspaltung erhält, von den gegenseitigen geometrischen Beziehungen der sich beeinflussenden Moleküle abhängig. Diese Verhältnisse sind (allerdings für elektronische Wechselwirkung, jedoch für den Schwingungsfall übertragbar) übersichtlich von KASHA u. a.<sup>6</sup> zusammengestellt.

Weil in Flüssigkeiten eine Vielzahl statistisch verteilter Nahordnungszustände möglich ist, erhält man keine konstanten Aufspaltungsbeträge, sondern auch hier eine Verteilung, die sich als Bandenverbreiterung äußert. Im festen Zustand und bei Kenntnis der Kristallstruktur läßt sich in einfachen Fällen mit diesen Darstellungen und entsprechenden Betrachtungen für höhere Aggregate eine Zuordnung der verschobenen oder aufgespaltenen Terme durchführen. Als Bezugswert benötigt man den Term des Einzelmoleküls im Kristallfeld, den man durch Untersuchung des Mischkristalls mit einer anderen Isotopensorte des Moleküls erhalten kann. Für den Fall des flüssigen Thiophens hat sich gezeigt, daß nicht nur, wie bereits dargelegt, die Bandenbreite von  $\nu_6$ , sondern auch die Bandenlage nicht meßbar von den in der Flüssigkeit auftretenden Feldern beeinflussbar ist, so daß hier Messungen mit isotopensubstituiertem Thiophen überflüssig erscheinen. In kristallisiertem Thiophen bei  $-50^\circ\text{C}$  zeigt  $\nu_6$  eine leichte Rotverschiebung, deren Ursache noch durch Messungen mit  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S} - \text{C}_4\text{D}_4\text{S}$ -Mischkristallen zu untersuchen ist. Abgesehen davon zeigt die  $\nu_6$ -Bande ein analoges Profil wie in der flüssigen Phase. In Abb. 4 sind

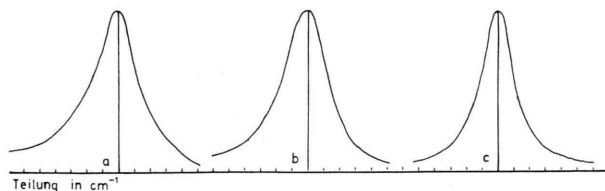


Abb. 4. Profil der Thiophen  $\nu_6$ -Bande. a: Thiophen fest,  $-50^\circ\text{C}$ , 0; b: Thiophen flüssig,  $+20^\circ\text{C}$ ; c: Thiophen-Schwefelkohlenstoff 1:3,  $+20^\circ\text{C}$ .

einige charakteristische Profile einander gegenübergestellt. Das im festen Zustand vorhandene Profil mit der deutlich erkennbaren blauen Schulter bleibt in der flüssigen Phase zunächst erhalten. Bei Temperaturerhöhung und vor allem bei Verdünnung tritt mit der Verschmälerung auch eine Symmetrisierung ein, was den hier skizzierten Darstellungen voll entspricht. Auch im festen Zustand ist bei der maximal realisierbaren Auflösung von ca.  $2\text{ cm}^{-1}$  keine Aufspaltung in diskrete Niveaus feststellbar. Nach ABRAHAMS und LIPSCOMB<sup>7</sup> sind die Thiophenmoleküle in der bei  $-50^\circ\text{C}$  vorliegenden Modifikation in der Raumgruppe Bmab oder B2ab angeordnet, wobei den Molekülen verschiedene Einstellmöglichkeiten offenbleiben. Die Anordnung der Moleküle ist, wenn man nur die kürzesten Molekülabstände berücksichtigt, kettenförmig, wobei in den stabilen Lagen das statische Moment in der Kettenrichtung oder rechtwinklig dazu angeordnet ist. Damit sind verschiedene Kopplungsgeometrien möglich. Die Summe der damit gegebenen Verschiebungs- und Aufspaltungsfälle liefert die dargestellte Profilform. Die einzelnen Terme liegen offensichtlich auch im festen Zustand so dicht beieinander, daß sie unter den gegebenen Bedingungen nicht aufgelöst werden. MADOR und QUINN<sup>8</sup> konnten bei IR-Untersuchungen an der Methyljodid- $\nu_2$ -Bande allerdings auch feststellen, daß die auf Grund der dort vorhandenen Molekülanordnung erwartete Aufspaltung erst bei Temperaturen, die sehr viel tiefer als die Erstarrungstemperatur liegen, eintritt. Im Falle des Thiophens läßt sich das nicht nachprüfen, da es dann in andere Modifikationen übergeht. Die Ähnlichkeit des Profils der  $\nu_6$ -Bande im Festkörper und in der Flüssigkeit deutet jedoch eine Ähnlichkeit der Molekülanordnungen in den beiden Phasen an. Sowohl Temperaturerhöhung als auch Mischung führt zur Verkürzung der Thiophenketten und damit zu den beobachteten Bandenbreiteneffekten. Will man aus den Meßergebnissen quantitative Aussagen gewinnen, bedarf es bei Banden mittleren Depolarisationsgrades, wie sie hier vorliegen, der Eliminierung des Effektes der Rotation auf die Breite der depolarisierten Komponente, welcher selbst bei den  $\perp$ -Messungen mit einem nicht zu vernachlässigenden Anteil in Erscheinung tritt. Die

<sup>6</sup> M. KASHA, H. R. RAWLS u. M. ASHRAF EL-BAYOUMI, The Exciton Model in Molecular Spectroscopy (S. 371–392) in: Molecular Spectroscopy, VIII<sup>th</sup> European Congress, Copenhagen 1965, London 1965.

<sup>7</sup> S. C. ABRAHAMS u. W. N. LIPSCOMB, Acta Cryst. **5**, 93 [1952].

<sup>8</sup> T. L. MADOR u. R. S. QUINN, J. Chem. Phys. **20**, 1837 [1952].

Arbeiten werden in dieser Richtung weitergeführt. Abschätzungen ergeben, daß die Breite von Schwingungen, die Verbreiterungen der hier behandelten Art zeigen, bei unendlicher Verdünnung auf Werte in der Größenordnung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  zurückgehen. Das ist aber auch die Größenordnung, die voll polare Banden, die keine Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit zeigen, aufweisen. Im Falle des Thiophens ist das näherungsweise erfüllt für  $\nu_4$ .  $\nu_8$  ist zwar breiter, zeigt aber ebenfalls keine Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit. Die Ursache für ein solches Verhalten der beiden Normal-schwingungen wird offenbar, wenn man beachtet, daß das Übergangsmoment für die hier behandelten Vorgänge proportional dem Quadrat der Ableitung des Dipolmomentes  $\mu$  nach der entsprechenden Normal-koordinate  $Q_i$  ist. Aus der Tatsache, daß die IR-

Intensität der beiden Normalschwingungen sehr schwach ist, ergibt sich, daß die Größe  $(\partial\mu/\partial Q_i)^2$  sehr klein ist. Alle anderen untersuchten Schwingungen  $\nu_3$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_7$  zeigen Verbreiterung, wenn die Substanz in hoher Konzentration vorliegt. Die stärksten Effekte sind bei  $\nu_5$  und  $\nu_6$  beobachtet worden. Auf diese beiden Schwingungen, die beide unter Veränderung des Abstandes der beiden „Doppelbindungen“ ablaufen, wurde deshalb der Hauptteil der Untersuchungen konzentriert.

Herrn Prof. Dr. CORDES bin ich sowohl für die Überlassung der zur Durchführung der Arbeiten notwendigen Geräte, als auch für die diese Arbeit fördernden Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. — Die Untersuchungen wurden ermöglicht durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk.

## Numerical Solution for the Forward Steady-State Behaviour of an Abrupt $p^+ - n$ Junction

M. SÁNCHEZ

Institut für höhere Elektrotechnik der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1135—1146 [1968]; received 8 April 1968)

The forward steady-state behaviour of a one-dimensional abrupt  $p^+ - n$  junction germanium diode at zero and at low to high injection levels is analysed. For this purpose the numerical integration of the current differential equations, the continuity equations, and Poisson's differential equation is performed not only inside the space-charge layer but also along the quasineutral regions of the diode satisfying the boundary and continuity conditions. The integration is made on a digital computer without applying the Boltzmann equilibrium approximation in the space-charge layer and the space-charge neutrality approximation in the quasineutral regions. Furthermore, the acoustical and optical mode scattering, the ionized impurity scattering, and the Hall-Shockley-Read and Auger recombination processes are included in the calculation. The method of solution applied differs from those already available in the literature and permits the "exact" computation of the space-charge density inside the relatively long (compared with the Debye length) quasineutral  $p$  and  $n$  regions of the diode considered. The numerical results for the hole and electron concentration distributions, the electric field distributions, the electron current density distributions, the electrostatic potential distributions and the space-charge density distributions are reported for five values of the total current density across the  $p - n$  junction. The comparison of the obtained numerical solutions with the closed analytical solutions for zero bias (as a test of the computer program) on the one side and of the computed current/voltage characteristic of the  $p - n$  junction with experimental values on the other side shows satisfactory agreement.

The theory of a one-dimensional  $p - n$  junction diode<sup>1</sup> under steady-state conditions leads to a boundary-value problem with an autonomous system of nonlinear ordinary differential equations, when the Boltzmann equilibrium approximation in the space-

charge layer and the space-charge neutrality approximation in the quasineutral regions of the diode are not applied. Since a general closed analytical solution of this system does not exist, numerical methods have to be used to obtain solutions which are not restricted by simplifying assumptions. However, a difficulty arises here, since, with these equations,

<sup>1</sup> W. SHOCKLEY, Bell Syst. Tech. J. **28**, 435 [1949].