

4. Discussion

Highly reproducible FEM pictures of Gd and EuS were obtained by evaporation and tempering in UHV. The Gd pictures (Fig. 4) are correlated to the hexagonal structure of this material and via epitaxy to the W structure (Fig. 2). Fig. 7 shows the main symmetric elements of Figs. 2 and 4. The epitaxy is obvious. The Gd grows with its (0001) plane on the (011) plane of the W. But as the angle between the (112) planes of the W is about 67° the Gd with its 60° angle between the (0112) planes has to find an arrangement (Fig. 8).

The work functions of the tempered tips are in good agreement with the result of FEM⁸ and photoemission¹² measurements for Ni, of photoemission^{9,12}, FEM⁵ and contact potential measurements¹⁰ for Gd and contact potential measurements for EuS¹¹.

⁸ A. A. HOLSCHER, Surf. Sci. **4**, 89 [1966].

⁹ A. J. BLODGETT and W. E. SPICER, A.Y.-C.YU Proc. Int. Colloq., Paris 1965, p. 246–256.

¹⁰ R. L. RAMEY and S. J. KATZBERG, J. Chem. Phys. **53**, 1347 [1970].

In point of view of the measurement of spin-polarization of either field-emitted or photoemitted electrons from the studied materials the great changes of work function and emission patterns due to annealing conditions are of interest, as it may be expected that the degree of polarization may be altered as well.

The authors wish to thank Dr. E. W. BLAUTH for the opportunity to conduct this experiment. They are indebted to Dr. H. VERNICKEL for much useful advice. They are obliged to Dr. ZINN (Siemens, Munich) who kindly provided the EuS. They are also grateful to DORA SELIG, W. OTTENBERGER and H. KUKRAL for valuable technical assistance. — This work was performed under the terms of the agreement between the Institut für Plasmaphysik GmbH, Munich-Garching, and EURATOM to conduct joint research in the field of plasma physics.

¹¹ D. E. EASTMAN, F. HOLTZBERG, and S. METHFESSEL, Phys. Rev. Letters **23**, 226 [1969].

¹² D. E. EASTMAN, Phys. Rev. B **2**, 1 [1970].

Strahlungsdefekte in organischen Einkristallen *

E. KOTSCH

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1982–1983 [1970]; eingeg. am 13. Oktober 1970)

Herrn Prof. Dr. W. HANLE zum 70. Geburtstag gewidmet

Hochenergetische γ -Strahlen können in organischen Einkristallen orientierte Radikale erzeugen. Vor kurzem erschienen einige Arbeiten über EPR-Messungen solcher Radikale in bestrahlten Anthracen-Einkristallen^{1–5}. HARRAH und HUGHES² und INOU³ ordneten das beobachtete Vierlinien-Spektrum dem Dibenzocyclohexadienyl-Radikal zu, das durch Anlagerung eines H-Atoms an Stellung 9 oder 10 entsteht. Das komplementäre Radikal, mit einem dissoziierten H-Atom, wurde nicht gefunden.

An dieser Stelle wird über Strahlungsdefekte an reinen Einkristallen von Anthracen, Fluoren und Carbazol berichtet.

Als intensive Strahlungsquelle diente die von 45 MeV-Elektronen in einem Wolframtarget erzeugte Bremsstrahlung. EPR-Spektren wurden mit einem X-Band-Spektrometer der Firma AEG aufgenommen. Um Sättigungsverbreiterungen der EPR-Linien zu vermeiden, wurde die Mikrowellenleistung auf $10 \mu\text{W}$ abgeschwächt.

Unter diesen Bedingungen wurde in Anthracen bei einigen Kristallorientierungen eine bisher in der Literatur nicht angegebene Triplett-Hyperfeinstruktur ge-

funden mit einer Kopplungskonstanten $a_H = 4 \pm 0,5$ Gauss (Abb. 1). Sie läßt sich durch Wechselwirkung des freien Elektrons mit den Protonen der äußeren Benzolringe erklären. Wegen der geringen Auflösung konnte nicht entschieden werden, ob es sich um eine Wechselwirkung mit zwei oder vier äquivalenten Protonen handelt mit entsprechenden Linienintensitäten von 1 : 2 : 1 oder 1 : 4 : 6 : 4 : 1.

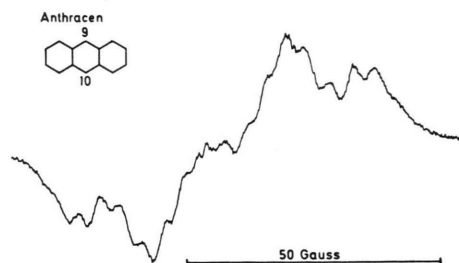


Abb. 1. EPR-Spektrum von einem bestrahlten Anthracen-Einkristall.

In den heterozyklischen Systemen Fluoren und Carbazol wurden im Gegensatz zum Anthracen je zwei verschiedene Radikale gefunden. Fluoren besitzt orthorhombische Kristallsymmetrie⁶ mit der Raumgruppe P_{nam} und vier Molekülen in der Einheitszelle. Aus Symmetriegründen erwartet man, daß in der ac - und in der bc -Ebene die EPR-Spektren aller verschiedenen orientierten Radikale zusammenfallen.

* Auszug aus D 26.

¹ H. BLUM, P. L. MATTERN, R. A. ARNDT u. A. C. DAMASK, Mol. Cryst. **3**, 269 [1967].

² L. HARRAH u. R. C. HUGHES, Mol. Cryst. **5**, 141 [1968].

³ T. INOU, J. Phys. Soc. Japan **25**, 914 [1968].

⁴ G. A. SIMPSON, J. CASTELLANOS, A. COBAS u. S. Z. WEISZ, Mol. Cryst. **5**, 165 [1968].

⁵ A. R. MCGHIE, H. BLUM u. M. M. LABES, Mol. Cryst. **5**, 245 [1969].

⁶ D. M. BURNS u. J. IBALL, Proc. Roy. Soc. A **227**, 204 [1955].



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.

Abbildung 2 zeigt ein EPR-Spektrum von bestrahltem Fluoren mit dem Magnetfeld parallel zur *c*-Achse des Kristalls. Der mittlere Teil des Spektrums, zugeordnet dem Radikal I, besteht aus einem Dublett mit

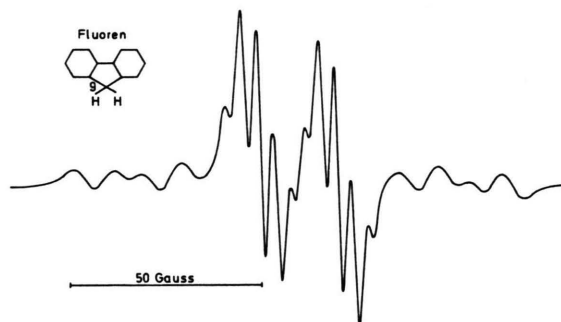


Abb. 2. EPR-Spektrum von einem bestrahlten Fluoren-Einkristall, $H_0 \parallel c$ -Achse.

einer weiteren Hyperfeinstruktur (Kopplungskonstante $a_H = 4 \pm 0,1$ Gauss), die sich als Überlagerung von fünf Lorentz-Linien der Intensitätsverhältnisse 1 : 4 : 6 : 4 : 1 deuten läßt⁷.

Zur Deutung des Spektrums wird die Dissoziation eines H-Atoms von Stellung 9 angenommen. Die Dublettaufspaltung wird durch Wechselwirkung mit dem verbleibenden Proton hervorgerufen, wobei aus der Anisotropie eine Umorientierung der verbleibenden C—H-Bindung in die Molekülebene folgt. Äquivalente Kopplung mit vier der acht Ringprotonen führt zu der beobachteten Hyperfeinstruktur.

Im Gegensatz dazu fanden DALTON und LIEBMAN⁸, daß das neutrale Fluorenyl-Radikal in Lösung unterschiedliche Kopplungskonstanten für alle chemisch nicht äquivalenten Protonenpaare besitzt. Der Unterschied könnte auf einer Verdrillung der Molekülebene im gelösten Zustand beruhen.

Die äußeren Linien des Spektrums (Abb. 2) unterscheiden sich von den inneren im Sättigungsverhalten, in der Linienbreite und durch geringere Anisotropie. Sie werden daher einem anderen Radikal (Radikal II) zugeordnet. Weitere Linien dieses Radikals werden von Radikal I überdeckt. Die Größe der Gesamtaufspaltung von 104 ± 1 bis 111 ± 1 Gauss, je nach Kristallorientierung, und der Abstand der Hyperfeinstrukturlinien von $10 \pm 0,5$ Gauss deuten nach INGALLS und KIVELSON⁹ auf die Anlagerung eines H-Atoms an den Benzolringen hin (H-Additions-Radikal).

Carbazol unterscheidet sich von Fluoren durch die NH-Gruppe statt der CH_2 -Gruppe in der 9-er-Stellung, besitzt aber die gleiche Kristallsymmetrie¹⁰. Bei Dissoziation des H-Atoms erhält man das analoge Radikal zum Radikal I in Fluoren, wobei sich das freie Elektron in einem $2p\pi$ -Orbital am Stickstoffkern befindet.

Das häufigste Stickstoffisotop N^{14} besitzt Kernspin 1. Man erwartet daher eine stark anisotrope Aufspaltung der EPR-Linie in drei Linien gleicher Intensität.

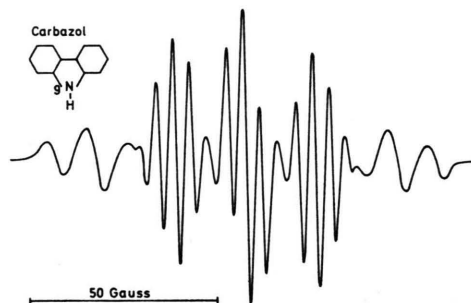


Abb. 3. EPR-Spektrum von einem bestrahlten Carbazol-Einkristall, $H_0 \parallel a$ -Achse.

Abbildung 3 zeigt ein Spektrum von bestrahltem Carbazol mit dem Magnetfeld parallel zur *a*-Achse. Der mittlere Teil des Spektrums (Radikal I) besteht aus drei Liniengruppen etwa gleicher Intensität, die die erwartete Anisotropie besitzen. Eine zusätzliche Wechselwirkung mit vier äquivalenten Ringprotonen führt wie beim Fluorenyl-Radikal zu einer Hyperfeinstrukturaufspaltung in fünf Linien der Intensitäten 1 : 4 : 6 : 4 : 1. Die Kopplungskonstante $a_H = 4,4 \pm 0,1$ Gauss ist etwas größer als beim Fluorenyl-Radikal.

Die äußeren Linien in Abb. 3 werden wieder einem H-Additions-Radikal (Radikal II) zugeordnet. Die Gesamtaufspaltung beträgt je nach Kristallorientierung 101 ± 1 bis 109 ± 1 Gauss und der Abstand benachbarter Linien $10,5 \pm 0,5$ Gauss. Dies stimmt fast genau mit den Werten für Radikal II in Fluoren überein. Jedoch erscheint bei einigen Kristallorientierungen eine zusätzliche Hyperfeinstruktur, die wahrscheinlich vom Stickstoffkern herrührt.

In polykristallinem Carbazol erhält man für Radikal II eine Gesamtaufspaltung von 104 ± 1 Gauss und einen Abstand benachbarter Linien von 12 ± 1 Gauss. Dies stimmt genau mit den Werten für das H-Additions-Radikal in DL-Tryptophan überein, wie sie von LIMING und GORDY¹¹ berichtet wurden.

Radikal I läßt sich sowohl bei Fluoren als auch bei Carbazol ausheizen, und zwar bei niedrigeren Temperaturen als Radikal II. Der Grund, warum ein analoges Radikal in Anthracen nicht gefunden wurde, könnte darin liegen, daß es bereits bei Zimmertemperatur nicht mehr stabil ist.

Eine ausführliche Darstellung mit weiteren Meßergebnissen wird demnächst veröffentlicht.

Ich danke Herrn Prof. Dr. A. SCHMILLEN für wertvolle Diskussionen und Herrn Prof. Dr. A. SCHARMANN für mannigfache Unterstützung dieser Arbeit.

⁷ YA. S. LEBEDEV et al., Atlas of Electron Spin Resonance Spectra, Consultants Bureau, New York 1963.

⁸ D. R. DALTON u. S. A. LIEBMAN, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5, 1194 [1969].

⁹ R. B. INGALLS u. D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **38**, 1907 [1963].

¹⁰ P. M. ROBINSON u. H. G. SCOTT, Mol. Cryst. **5**, 405 [1968].

¹¹ F. G. LIMING u. J. R. W. GORDY, Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) **50**, (No. 12), 5243 [1969].