

²⁰ A. HAHN, erscheint demnächst.

²¹ Die durch (39) ausgedrückte Temperaturabhängigkeit der Anisotropiekonstanten proportional σ^2 ist auch im Rahmen der Molekularfeldnäherung falsch, da

$$(K - K_0) \{1 - (N s - L_2)^2 / (N s \sigma)^2\}$$

einen Term höherer als zweiter Ordnung in der Magnonenzahl darstellt und solche Terme bereits in (16) nicht mitgenommen wurden. Man kann also in (38) K in gleicher

Näherung durch K_0 ersetzen. Die Analyse beschränkt sich damit auf so tiefe Temperaturen, daß die Temperaturabhängigkeit der Kristallanisotropie vernachlässigt werden kann, was ganz im Sinne der vorliegenden Untersuchung des Gültigkeitsbereichs von (9) ist.

²² Dasselbe Argument rechtfertigt auch für das spezielle untersuchte Modell erst die Vernachlässigung von L^3 -Terminen in (16) und ihre Mitnahme in (47).

Der Einfluß der Umgebung auf die Spektren gelöster Moleküle in Lösungsmittelmischungen

A. KAWSKI und C. STRZALKOWSKA

Lumineszenz-Forschungsgruppe, Institut für Physik der Universität Gdańsk und Institut für Physik der Pädagogischen Hochschule Kraków

(Z. Naturforsch. 27 a, 916—919 [1972]; eingegangen am 6. März 1972)

The Influence of Environment on the Spectra of Solid Molecules in Solvent Mixtures

Ein Vergleich spektroskopischer Daten mit theoretischen Aussagen über die Wirkung des Lösungsmittels auf die Elektronenübergänge gelöster Moleküle liefert Aussagen über die Struktur der Solvathülle gelöster polärer Moleküle. An den Molekülen N-Phenyl- α -Naphthylamin und N-Phenyl- β -Naphthylamin in n-Heptan-n-Butanol-Mischungen lassen sich, wegen der Anreicherung der polaren Lösungsmittelmoleküle in der Nachbarschaft eines gelösten Moleküls, lokale effektive DK-Werte feststellen, die erheblich von der mittleren DK des Lösungsmittels abweichen.

Der Einfluß von Lösungsmittelmischungen aus einer polaren und einer unpolaren Komponente auf die Stokessche Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurde in den letzten Jahren mehrfach untersucht¹⁻⁷. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß in Mischungen in der Nachbarschaft gelöster Moleküle eine Nahordnung im Lösungsmittel auftritt. Nach DIMROTH^{8,9} umgibt sich ein Farbstoffmolekül bevorzugt mit dem ihm verwandten Lösungsmittelpartner, und dieser Solvatkomplex verteilt sich im restlichen Lösungsmittel. Dabei entsteht die Frage nach der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches, wenn das gelöste Fluoreszenzmolekül ein elektrisches Dipolmoment besitzt. Wir versuchten, diese Frage durch experimentelle Ermittlung des mittleren Ausfüllungsgrades $\langle \gamma \rangle$ der Solvathülle mit den polaren Lösungsmittelmolekülen nach einem von BACHSCHIEV u. a.⁶ vorgeschlagenen Verfahren zu beantworten.

Es werden zwei Lösungsmittel, n-Heptan (I) und n-Butanol (II), ausgewählt, deren Molekülradien und Brechungssindizes ungefähr gleich sind ($r_I \approx r_{II} \approx r$ und $n_I \approx n_{II} \approx 1,39$). Der mittlere Ausfüllungsgrad $\langle \gamma \rangle$ der ersten Koordinationsphäre mit den polaren Lösungsmittelmolekülen (II) wird definiert

durch die Beziehung

$$\langle \gamma \rangle \equiv \langle \gamma_{II} \rangle = 1 - \langle \gamma_I \rangle = \langle Z_{II} \rangle / (\langle Z_I \rangle + \langle Z_{II} \rangle), \quad (1)$$

wobei $\langle Z_I \rangle$ und $\langle Z_{II} \rangle$ die mittleren Anzahlen der Lösungsmittelmoleküle I und II sind.

Die effektive lokale Dielektrizitätskonstante (DK) $\langle \varepsilon_I \rangle$ der Solvathülle ist dann

$$\langle \varepsilon_I \rangle = \varepsilon_I \langle \gamma_I \rangle + \varepsilon_{II} \langle \gamma_{II} \rangle, \quad (2)$$

wo ε_I , ε_{II} die DK von n-Heptan bzw. n-Butanol bedeuten.

Da $\langle \varepsilon_I \rangle$ aus den spektroskopischen Messungen erschlossen werden kann, ergibt sich aus (1) und (2)

$$\langle \gamma \rangle = (\langle \varepsilon_I \rangle - \varepsilon_I) / (\varepsilon_{II} - \varepsilon_I). \quad (3)$$

Die Theorie des Lösungsmitteleinflusses auf die Elektronenübergänge¹⁰⁻¹² gibt für die Verschiebung der Absorptions- oder Fluoreszenzbanden $\delta\nu_{A,F}$ die Relation an:

$$\delta\nu_{A,F} = (\Delta\tilde{\nu}_{A,F}^{I+II} - \Delta\tilde{\nu}_{A,F}^I) = -C_{A,F} \left(\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{\langle \varepsilon_I \rangle - 1}{\langle \varepsilon_I \rangle + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (4)$$

mit

$$C_A = \frac{1}{2} (m_2 - m_1) \quad (5)$$

und

$$C_F = \frac{1}{2} (m_1 + m_2), \quad (6)$$

wobei die unabhängigen Parameter

$$m_1 = \frac{2(\mathbf{M}_e - \mathbf{M}_g)^2}{h c a^3} \quad (7)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. habil. A. KAWSKI, Institut Fizyki, Uniwersytet Gdańsk, ul. Sobieskiego 18, Gdańsk-Wrzeszcz.



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.

$$\text{und } m_2 = \frac{2(M_e^2 - M_g^2)}{h c a^3} \quad (8)$$

aus einem Vergleich mit an anderer Stelle^{11, 12} angegebenen Gleichungen bestimmt werden.

Hierbei sind a der Onsagersche Wechselwirkungsradius der gelösten Moleküle, h die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit, M_g , M_e die elektrischen Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand.

Aus den beobachteten $\delta\tilde{\nu}_{A,F}$ und Gl. (4) wird $\langle\epsilon_1\rangle$ und damit $\langle\gamma\rangle$ ermittelt für den Grund- und den angeregten Zustand.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Absorptions- und Fluoreszenzverschiebungen $\delta\tilde{\nu}_{A,F}$ von N-Phenyl- α -Naphthylamin und N-Phenyl- β -Naphthylamin in n-Heptan (I)- und n-Butanol (II)-Gemischen untersucht und die lokalen DK $\langle\epsilon_1\rangle$, sowie die Zusammensetzunggrade $\langle\gamma\rangle$ im Grund- und Anregungszustand der Solvathülle, bei verschiedenen Volumenprozenten φ des polaren n-Butanols in n-Heptan, bestimmt.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem vollautomatisch registrierenden Zweistrahl-Spektralphotometer „SPECORD UV VIS“ aufgenommen¹³. Die Fluoreszenzspektren wurden mit einer Apparatur untersucht, die bereits an anderer Stelle beschrieben wurde¹⁴. Die Anordnung bestand aus einem Erregungsmonochromator SPM 1 und einem analysierenden Monochromator SPM 2 mit Quarzprismen. Als Detektor für die Fluoreszenzmessungen wurde der Multiplier E.M.I. 6255 B eingesetzt. Als erregende Lichtquelle diente eine Xenonlampe XBO-150.

Die Messung der DK ϵ der n-Heptan – n-Butanol-Gemische, bei verschiedenen Volumenprozenten φ des polaren n-Butanols, erfolgte mit dem Dipolmeter DMO 1 der Wiss. Werkstätten Weilheim (Obb.)¹⁵. Die Messung der DK wurde bei 20 °C und bei einer Frequenz von 2 MHz durchgeführt.

In den Tab. 1 und 2 sind die Meßwerte von ϵ , die Absorptionsverschiebungen $\delta\tilde{\nu}_A$, Fluoreszenzverschiebungen $\delta\tilde{\nu}_F$ und die aus den Gln. (4) und (3) berechneten Werte von $\langle\epsilon_1\rangle$ und $\langle\gamma\rangle$ bei verschiedenen Werten von φ für die zwei von uns untersuchten Verbindungen zusammengestellt. Zwecks Berechnung der Werte von $\langle\epsilon_1\rangle$ nach (4), wurden zuerst C_A und C_F für die reinen unpolaren (n-Heptan) und polaren (n-Butanol) Lösungen bestimmt. Die bestimmten Werte von C_A und C_F (s. Tab. 3)

Tab. 1. Rotverschiebung der Frequenz (in cm^{-1}) des Fluoreszenzmaximums $\delta\tilde{\nu}_F$ und des Absorptionsmaximums $\delta\tilde{\nu}_A$ von N-Phenyl- α -Naphthylamin in n-Heptan–n-Butanol-Gemischen, die DK $\langle\epsilon_1\rangle$ und ϵ und der mittlere Ausfüllungsgrad $\langle\gamma\rangle$, bei verschiedenen Volumenprozenten φ des n-Butanols in n-Heptan.

φ [%]	Anregungszustand		Grundzustand		ϵ ge- mes- sen				
	$\delta\tilde{\nu}_F$	$\langle\epsilon_1\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	$\delta\tilde{\nu}_A$	$\langle\epsilon_1\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	[%]	[%]	[%]
0,0	0	1,918	0	0	1,918	0	1,918		
0,2	75	2,046	0,81					1,935	
0,3	250	2,346	2,70						
0,4	370	2,577	4,17					1,940	
0,5	490	2,835	5,79						
0,6	575	3,037	7,07					1,950	
0,7	600	3,098	7,45						
0,8	610	3,125	7,63					1,956	
0,9	620	3,149	7,77						
1,0	650	3,218	8,21	13	2,060	0,89	1,962		
2,0	790	3,626	10,78	33	2,257	2,14	1,970		
4,0	960	4,190	14,35	60	2,564	4,08	2,008		
6,0	1060	4,599	16,93	84	2,876	6,05	2,063		
8,0	1140	4,955	19,18	114	3,335	8,95	2,128		
10,0	1190	5,199	20,72	135	3,708	11,31	2,198		
15,0				170	4,467	16,10	2,400		
20,0	1380	6,298	27,67	202	5,357	21,72	2,698		
30,0				253	7,430	34,82	3,640		
40,0	1570	7,794	37,11	290	9,851	50,12	5,170		
60,0	1740	9,681	49,05	340	16,15	89,89	8,980		
80,0	1920	12,670	67,92	345	17,17	96,32	13,550		
100,0	2100	17,750	100,00	348	17,75	100,00	17,750		

Tab. 2. Rotverschiebung der Frequenz (in cm^{-1}) des Fluoreszenzmaximums $\delta\tilde{\nu}_F$ und des Absorptionsmaximums $\delta\tilde{\nu}_A$ von N-Phenyl- β -Naphthylamin in n-Heptan–n-Butanol-Gemischen, die DK $\langle\epsilon_1\rangle$ und ϵ und der mittlere Ausfüllungsgrad $\langle\gamma\rangle$, bei verschiedenen Volumenprozenten des n-Butanols in n-Heptan.

φ [%]	Anregungszustand		Grundzustand		ϵ ge- mes- sen				
	$\delta\tilde{\nu}_F$	$\langle\epsilon_1\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	$\delta\tilde{\nu}_A$	$\langle\epsilon_1\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	[%]	[%]	[%]
0,0	0	1,918	0	0	1,918	0	1,918		
0,2	40	2,016	0,6				1,935		
0,4	215	2,436	3,3				1,940		
0,5	390	2,960	6,6						
0,6	470	3,244	8,4				1,950		
0,7	553	3,568	10,4						
0,8	603	3,784	11,8				1,956		
0,9	628	3,900	12,5						
1,0	650	4,005	13,18	12	1,991	0,5	1,962		
2,0	703	4,274	14,90	28	2,089	1,1	1,970		
4,0	865	5,271	21,2	58	2,290	2,3	2,008		
6,0	915	5,645	23,5	85	2,488	3,6	2,063		
8,0	940	5,848	24,8	117	2,743	5,2	2,128		
10,0	965	6,061	26,2	146	3,008	6,9	2,198		
15,0				215	3,763	11,6	2,400		
20,0	1040	6,776	30,7	278	4,685	17,5	2,698		
30,0				385	7,178	33,2	3,640		
40,0	1135	7,886	37,7	460	10,470	54,0	5,170		
60,0	1265	9,961	50,8	498	13,14	70,9	8,980		
80,0	1385	12,83	68,9	516	14,89	81,9	13,550		
100,0	1510	17,75	100,0	539	17,75	100,0	17,75		

Tab. 3.

Substanz	a [Å]	C_A in cm^{-1}	C_F	M_0 in Debye	M_0	$ \Delta M $	φ
N-phenyl- α -Naphthyl-amin	4	460	2780	1,33 ¹¹	4,73	3,84	41°
N-Phenyl- β -Naphthyl-amin	4	710	2000	1,56 ¹¹	4,43	2,85	0°

sind in guter Übereinstimmung mit den früher¹⁶ erhaltenen Werten. Die der Tab. 1 und 2 zu entnehmende anomale Stokessche Rotverschiebung wird durch die große Differenz der Dipolmomente $\mathbf{M}_e - \mathbf{M}_g$ im angeregten und Grundzustand und durch die Orientierungspolarisation des Lösungsmittels bestimmt. Die Zugabe weniger Prozente eines polaren zu einem unpolaren Lösungsmittel bewirkt relativ starke Wellenzahlverschiebung der Fluoreszenzbanden, wobei die gemessene „makroskopische“ Änderung der DK sehr klein ist (Tab. 1 und 2). Da die Dipolmomente der untersuchten Verbindungen im Grundzustand klein sind, ist die Wechselwirkungsenergie zwischen dem gelösten Molekül im Grundzustand sehr viel kleiner als im angeregten Zustand.

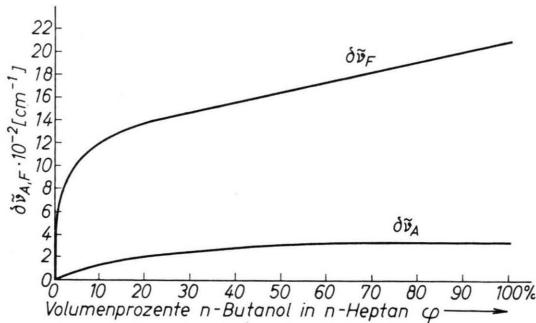


Abb. 1. Verschiebung des Fluoreszenzmaximums $\delta\bar{\nu}_F$ und des Absorptionsmaximums $\delta\bar{\nu}_A$ von N-Phenyl- α -Naphthylamin in n-Butanol-n-Heptan-Gemischen.

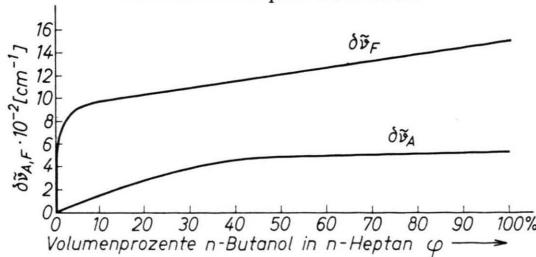


Abb. 2. Verschiebung des Fluoreszenzmaximums $\delta\bar{\nu}_F$ und des Absorptionsmaximums $\delta\bar{\nu}_A$ von N-Phenyl- β -Naphthylamin in n-Butanol-n-Heptan-Gemischen.

Der Lösungsmittel-Verschiebungseffekt wird somit bei der Absorption viel kleiner als bei der Fluoreszenz (Abb. 1 und 2). Beim Übergang vom unpolaren Lösungsmittel n-Heptan zu dem polaren Lösungsmittel n-Butanol, nimmt die Wechselwirkungsenergie zu. In den ternären Systemen verteilen sich die polaren Lösungsmittelmoleküle auf zwei verschiedene Weisen: sie befinden sich frei in der Lösung oder werden durch das Reaktionsfeld des gelösten Moleküls hineingezogen. Bei Zugabe der polaren Komponente werden die unpolaren Lösungsmittelmoleküle in unmittelbarer Nachbarschaft eines polaren angeregten Moleküls durch die polaren ersetzt. Den Austausch eines unpolaren Lösungsmittelmoleküls durch das polare begleitet die Herabsetzung der Energie des Systems^{6, 19}.

Aus den vorliegenden Untersuchungen folgt also, daß wegen der Anreicherung der polaren n-Butanolmoleküle in unmittelbarer Nachbarschaft eines angeregten polaren Fluoreszenzmoleküls die lokale („mikroskopische“) DK bei nicht zu großen Volumenprozessen φ des n-Butanols in n-Heptan viel größer als die gemessene für das betrachtete System ist (Abb. 3).

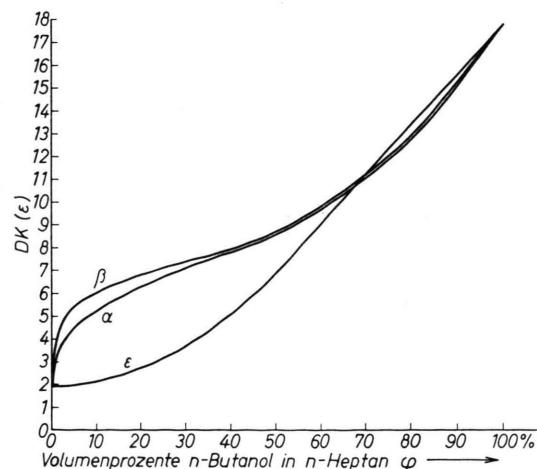


Abb. 3. Dielektrizitätskonstante der n-Butanol-n-Heptan-Gemische. α — in Anwesenheit von N-Phenyl- α -Naphthylamin, β — in Anwesenheit von N-Phenyl- β -Naphthylamin [beide Kurven wurden berechnet nach Gl. (4)] und ϵ — die gemessene Kurve.

1. E. LIPPERT u. F. MOLL, Z. Elektrochem. **58**, 718 [1954].
2. A. KAWSKI, B. POLACKA u. P. CZYŻ, Acta Phys. Polon. **23**, 705 [1963].
3. A. KAWSKI, Acta Phys. Polon. **28**, 647 [1965].
4. A. KAWSKI u. U. STEFANOWSKA, Acta Phys. Polon. **28**, 809 [1965].
5. A. KAWSKI, Acta Phys. Polon. **A 38**, 749 [1970].

- ⁶ N. G. BACHSCHIEV, W. P. WOLKOV u. A. W. ALTAJSKAJA, Opt. Spektr. **28**, 51 [1970].
- ⁷ A. KAWSKI u. J. KUKIELSKI, Z. Naturforsch. **25 a**, 1380 [1970].
- ⁸ K. DIMROTH, Angew. Chem. A **60**, 70 [1948].
- ⁹ K. DIMROTH, Chimia **15**, 80 [1961].
- ¹⁰ N. G. BACHSCHIEV, Opt. Spektr. **10**, 717 [1961]; **16**, 821 [1964].
- ¹¹ L. BILOT u. A. KAWSKI, Z. Naturforsch. **17 a**, 621 [1962].
- ¹² A. KAWSKI, Acta Phys. Polon. **25**, 285 [1964].
- ¹³ Dr. M. PALUCH (Zakład Katalizy i Fizyki Chemii Powierzchni PAN w Krakowie) gilt unser Dank für die Ermöglichung dieser Messungen.
- ¹⁴ A. KAWSKI, J. KAMIŃSKI u. E. KUTEŃ, J. Pyhs. B, Atom. Molec. Phys. **4**, 609 [1971].
- ¹⁵ Dr. J. NAJBAR (Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii Instytutu Chemii UJ w Krakowie) gilt unser Dank für die Ermöglichung dieser Messungen.
- ¹⁶ In Vorbereitung.
- ¹⁷ A. E. LUCKI u. L. A. KOTSCHERGINA, J. Phys. Chim. (UdSSR) **37**, 460 [1963].
- ¹⁸ S. SOUNDARARAJAN u. M. J. VOLD, Trans. Faraday Soc. **54**, 1151 [1957].
- ¹⁹ E. LIPPERT, Z. Phys. Chem. N.F. **6**, 125 [1956].

Dreidimensional abbildende Elektronenmikroskope

I. Prinzip der Geräte

W. HOPPE

Abteilung für Röntgen-Strukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung
München
und Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, Abteilung für Strukturforschung
München, Schillerstraße

(Z. Naturforsch. **27 a**, 919—929 [1972]; eingegangen am 19. März 1972)

Threedimensionally Imaging Electron Microscopes

The principles of new electron optical imaging systems will be described which make possible the threedimensional image construction of a small object. Data of threedimensional Fourier space are collected by the registration of several images using primary beams with different tilting angles. The simplest device of such a type — a magnetic fly's eye system — will lead to spherical aberrations larger than about 20 mm. It will be shown, that there is a good chance to correct "ring zone segment"-systems to reach atomic resolution with or without image-reconstruction-calculations. Not only microscopes with conventional bright field and dark field imaging but also transmission scanning microscopes can be constructed using these principles.

Einleitung

Seit längerer Zeit beschäftigen sich die Elektronenmikroskopiker mit der Aufgabe, das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops so weit zu steigern, daß Atome abgebildet werden können. Der Verfasser hat bereits an einigen Stellen darauf hingewiesen ¹⁻³, *, daß diese Problemstellung unzureichend ist. Sie wäre nur sinnvoll, wenn man auch Präparate von der Schichtdicke der Größenordnung der atomaren Auflösung (also von ca. 1—5 Å) präparieren könnte. Dann wären die Atome in Projektion voneinander getrennt und man könnte ihre Orte mit einem Mikroskop der Auflösung von ungefähr 1 Å bestimmen. Tatsächlich sind aber die abzubildenden Moleküle sehr viel dicker und es wäre natür-

lich ein Unding, sie etwa in einem Superultramikrotom in dünne Schichten schneiden zu wollen. Nun gibt es zwar Spezialfälle, wo auch zweidimensionale Analysen ausreichen — etwa wenn man den Ort einzelner Schweratome sucht (insbesondere wenn man sie vom Leichtatomrest diskriminieren kann ^{4,5}) oder Differenzbildtechniken anwendet ⁶. Im allgemeinen Fall muß man aber — wie in ¹⁻³ ausgeführt wurde — konsequenter Weise die zweidimensionale Abbildung des Elektronenmikroskops durch eine dreidimensionale Abbildung ersetzen ⁷. Das ist, wie unabhängig von KLUG und DEROSIER ⁹ und von uns ¹⁰ gezeigt wurde, im Prinzip in jedem Elektronenmikroskop möglich, wenn man eine Serie von Aufnahmen des (periodischen oder aperiodischen) Präparats mit verschiedener Neigung zur optischen Achse herstellt. Allerdings erfordert eine solche Analyse eine Reihe von langwierigen Experimenten mit dazwischen geschalteten Bewegungen des Präparates, getrennten Registrierungen etc. Den Experimenten folgt eine komplizierte rechnerische Aus-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. HOPPE, Abt. Röntgenstrukturforschung, Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, D-8000 München 15, Schillerstr. 46.

* Anmerkungen und Literaturzitate sind auf Seite 929 zusammengefaßt.