

Physiker-Tagung in Stuttgart 1962

Der Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften tagte vom 24. bis 28. September 1962 in Stuttgart.

Aus den Vorträgen:

Quadrupolaufspaltung und Isomerieverziehung beim Mößbauer-Effekt in Fe-Komplexen

W. Kerler, W. Neuwirth, E. Fluck und B. Zimmermann, Heidelberg

Aus Messungen des Mößbauer-Effektes von ^{57}Fe in zahlreichen Komplexen verschiedener Koordinationszahlen und Oxydationsstufen des Eisens geht hervor, daß die auftretenden Isomerieverzessionen, d. h. die Verschiebungen der Resonanzlinie gegenüber derjenigen der Quelle, und die Quadrupolaufspaltungen sowie deren Temperaturabhängigkeit charakteristisch für die Strukturen der Verbindungen und die Oxydationszahl des Eisens in diesen sind. Die Untersuchung des Einflusses der Substitution von Liganden und des Einbaus anderer Ionen in das Kristallgitter führte zu Kriterien, mit deren Hilfe komplexchemische Probleme gelöst werden können. So wurde gefunden, daß in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ die beiden äußeren der drei linear angeordneten Eisenatome die Koordinationszahl 6 und das mittlere Eisenatom die Koordinationszahl 4 haben, während eine Struktur, bei der allen drei Eisenatomen die Koordinationszahl 6 zukommt, ausgeschieden werden konnte. Am Beispiel von Berliner Blau und Turnbulls Blau, deren Identität sich einwandfrei ergab, konnte gezeigt werden, daß alle Eisenatome der Verbindungen dieses Typs diskrete Oxydationsstufen besitzen und die tiefste Farbe nicht durch einen Wertigkeitsausgleich erklärt werden kann.

Innere Felder und Verhalten am Curie- bzw. Néelpunkt, untersucht mit dem Mößbauer-Effekt

W. Neuwirth, W. Kerler, E. Fluck und P. Kuhn, Heidelberg

Messungen des Mößbauer-Effektes von ^{57}Fe in Kaliumdithioferrat, KFeS_2 , ergaben, daß unterhalb etwa -30°C ein Magnetfeld auftritt, dessen Intensität mit fallender Temperatur rasch zunimmt. Der sich aus den Experimenten ergebende Curiepunkt der Verbindung, der bei $-28 \pm 2^\circ\text{C}$ liegt, ist bequem erreichbar und erlaubt die Untersuchung des Verlaufs des Magnetfeldes am Kernort, der Quadrupolaufspaltung und der Verschiebung δ des Linienschwerpunktes gegen die Geschwindigkeit Null über einen größeren, den Curiepunkt einschließenden Temperaturbereich. Am Verlauf der Linienverschiebung δ als Funktion der Temperatur unterhalb des Curiepunktes scheint die s-Elektronendichte beteiligt zu sein. Diese wird wohl durch das am Curiepunkt einsetzende Magnetfeld vergrößert, was dann eine Verringerung der Isomerieverziehung zur Folge hat. Der Verlauf der Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur kann durch eine Kontraktion der Tetraederketten mit einsetzendem Magnetfeld verstanden werden. Das gegenüber metallischem Eisen kleinere Verhältnis der Aufspaltung des Grundzustandes zu der des angeregten Zustandes kann als von der Verteilung des Kernmomentes über den endlich ausgedehnten Kern und einer veränderten s-Elektronenverteilung herührend interpretiert werden.

Mechanismus der Elektrolumineszenz von Zinksulfid-Pulver

Albrecht Fischer, Princeton, New Jersey/USA

Mit Hilfe neuer Einbettungsmittel mit dem gleichen hohen Brechungsindex wie Zinksulfid (Arsen-Schwefel-Brom-Glas, Schwefel-Selen-Glas, $\text{TiCl}_3\text{-TlBr}$ -Mischungen) ist es möglich,

das Innere von unregelmäßig gesetzten Zinksulfid-Teilchen ($10\text{ }\mu$) ohne Störung durch reflektiertes Licht zu mikroskopieren. Der Sitz des Leuchtens bei Feldanregung ist nicht, wie bisher angenommen, die Teilchenoberfläche, sondern das Leuchten hat die Form langer diametraler Linien mit verdickten Enden (die abwechselnd aufleuchten) und dunklem Mittelteil. Die Linien laufen parallel zu sichtbaren Kristallstörungen. Die Leuchtdichte H einzelner Linien steigt ohne Schwellwert wie $\exp(B/F)$ mit der Feldstärke F an, wird jedoch linear bei hohen Feldstärken. Der Anstieg ist bei kurzen Linien steiler als bei langen. Bei konstanter Spannung, ansteigender Frequenz f zeigen kurze Linien eher Sättigung als lange. Die Zahl der sichtbaren Linien wächst wie $\exp(C/F)$ mit der angelegten Feldstärke. Ein neues, nicht auf Stoßionisation beruhendes Modell erklärt, zumindest qualitativ, diese und sämtliche anderen bekannten Tatsachen: Submikroskopische, kupsersulfid-dekorierte leitfähige Versetzungslien, die in isolierende, lumineszenzfähige Kristalle eingebettet sind, können, ohne sich aufzuladen, wegen Feldverstärkung an den Enden von entgegengesetzten Enden Elektronen und Löcher in den Kristall feldemittieren. Die Löcher werden sofort von tiefen Aktivatorzentren gefangen. Bei Feldumkehr werden Elektronen feldemittiert, die mit den vorher durch Löcher aufgeladenen Aktivatorzentren strahlend rekombinieren; andere Elektronen kehren durch den Kristall zu den erregten Aktivatorzentren zurück. Die maximal injizierbare Ladung wird durch die Teilchenkapazität begrenzt (Polarisation). An Hand des Modells wurden gedeutet: $H(F)$, $H(f)$, H (Teilchengröße), verzögerte Emission, primäre und sekundäre Leuchtwelle, Asymmetrie der Leuchtwellen, Gedächtniseffekte, anfängliches Anwachsen, Wirkungsgrad, maximale Leuchtdichte, Betriebsabfall, Grün/Blau-Verhältnis, Kontakt-Elektrolumineszenz.

Feldionisations-Massenspektren organischer Moleküle

H. D. Beckey, Bonn

Aus den Feldionisations-Massenspektren der n-Paraffine von C_1 bis C_9 wurden einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Verhaltens organischer Moleküle in elektrischen Feldern von der Größenordnung 10^7 – 10^8 V/cm abgeleitet. Bei relativ niedrigen Feldstärken werden überwiegend die Muttermoleküle feldionisiert, während die Intensität der Molekülbruchstücke sehr klein ist. Bei höheren Feldstärken tritt eine starke Fragmentierung der Mutterionen auf, die durch das elektrische Feld verursacht wird. Das Massenspektrum ist jedoch auch in diesem Feldstärkebereich wesentlich einfacher als das Elektronenstoß-Massenspektrum. Die Intensität des C_2H_5^+ -Ions ist bei allen n-Paraffinen vom Butan bis Nonan in einem mittleren Feldstärkebereich mindestens 1 bis 2 Größenordnungen größer als die der übrigen Fragmenten.

Die Ursache für die Dissoziation organischer Ionen in hohen elektrischen Feldern liegt in einer starken Deformation der Molekül-Potentialkurven, durch die die Dissoziationsenergie verkleinert wird.

Zwei Effekte, die einander entgegenwirken, führen wahrscheinlich zu dem beobachteten Maximum der Fragmentierungswahrscheinlichkeit, das bei der R-C-Bindung des Ions $\text{R}-\text{C}_2\text{H}_5^+$ liegt: Die Zunahme der Dissoziationsenergie von der Mitte zum Ende und die Abnahme der Ladungsdichte von einem zum andern Ende eines durch das elektrische Feld stark polarisierten n-Paraffinmoleküls.

Unterschiede des Materials der zur Felderzeugung benutzten Spitzen (Platin und Gold) haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Intensitätsverteilung der $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -Fragmente der n-Paraffine, woraus geschlossen werden kann, daß diese nicht durch oberflächenkatalysierte Reaktionen, sondern durch Felddissoziation gebildet werden.