

ist ein Platz zwischen zwei benachbarten Eisenatomen, deren Verbindungslinie parallel zur x -Achse ist. Zwischen x -, y - und z -Plätzen kann durch Deformation des Eisengitters eine Diffusion hervorgerufen werden. Die Dichte der Fremdatome auf jeder dieser drei Arten von Plätzen wird durch drei Variablen beschrieben, die sich gegenüber der Kristallgruppe wie ε_{11} , ε_{22} und ε_{33} transformieren, während ihre Summe (als Ausdruck der Teilchenhaltung) eine zeitliche Invariante ist. Somit bleibt nur der irreduzible Unterraum u_1^* als freier Variablenbereich übrig.

Zum Schluß sei erwähnt, daß die Einbeziehung weiterer Variablen keine prinzipielle Schwierigkeit

bietet. So bedingt z. B. die Berücksichtigung dielektrischer Phänomene lediglich die Erweiterung des Raumes \mathfrak{W} (\mathfrak{B}) um die Komponenten der elektrischen Feldstärke \mathfrak{E} (Verschiebung \mathfrak{D}), die sich wie Vektorkomponenten transformieren und demgemäß einen gegenüber \mathfrak{O}_3 invarianten Unterraum bilden. Die Zerfällung dieses Unterraumes gegenüber den Transformationen der in Ziff. 14–17 behandelten Gruppen ist aber leicht anzugeben und ebenso die eventuelle Ähnlichkeit der von ihm gelieferten Darstellungen mit den durch die anderen Variablen vermittelten Darstellungen. Zu beachten ist natürlich, daß die inneren Variablen nun im allgemeinen auch um „vektorartige“ zu bereichern sind.

Die niedersten optischen Anregungszustände des Naphthalinkristalls

VON DIETER GRIESSBACH, GEORG WILL und HANS CHRISTOPH WOLF

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **11 a**, 791–796 [1956]; eingegangen am 2. August 1956)

Quantitative Messung des Absorptionsspektrums der beiden ersten Elektronenübergänge in Naphthalin-Kristallen in der ab -Ebene, getrennt nach den Richtungen a und b , Messung des Fluoreszenzspektrums an den 3 Kristallebenen und besonders eingehende Messung der Aufspaltungskomponenten des ersten 0.0-Überganges führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Im Kristall kommen im untersuchten Bereich zu den Elektronen-Niveaus des Moleküls keine neuen hinzu.
2. Wesentliche Kristalleigenschaft ist die Aufspaltung des ersten 0.0-Überganges in 2 Komponenten. Nur für ihn konnte eine Aufspaltung sicher nachgewiesen werden.
3. Die Schwingungsbanden sind im Übergang I sicher, im Übergang II wahrscheinlich parallel der kurzen Molekülachse polarisiert.
4. Die Diskussion der experimentell nach Größe und Richtung festgelegten Übergangsmomente der beiden 0.0-Komponenten erfolgt in der folgenden Arbeit.

Die zahlreichen in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten über optische Spektren von Molekülkristallen hatten meistens zum Ziel, aus Polarisationsmessungen Aussagen über die Symmetrie der Anregungszustände des freien Moleküls zu gewinnen und damit der theoretischen Behandlung von Molekülspektren eine Prüfung ihrer Ergebnisse zu ermöglichen. Dabei zeigte sich, daß man den Kristall nicht einfach als „orientiertes Gas“ betrachten darf, sondern daß die Wechselwirkung der Moleküle im Kristall wesentliche Änderungen an diesem einfachen Bild erforderlich macht. Man hat zunächst die eigentlichen Kristalleigenschaften der Spektren zu verstehen, bevor man aus den Kristallspektren auf das optische Verhalten der freien Moleküle rückschließen kann.

Zu den meistuntersuchten Molekülkristallen gehört das Naphthalin. Trotzdem sind die experimentellen und theoretischen Ergebnisse zu seinem Spektrum noch immer sehr widerspruchsvoll. Seit den letzten zusammenfassenden Übersichten über das vorliegende Material^{1,2} sind noch einige experimentelle Arbeiten von PESTIL³ und McCLURE^{4,5} erschienen. McCLURE versucht, weiteren Aufschluß über die Natur der Molekül-Anregungszustände aus Messungen an Mischkristallen zu gewinnen (Naphthalin in Duro), weil die theoretische Deutung der Kristallspektren bisher noch keine eindeutige Interpretation der Messungen an Naphthalinkristallen zuließ. Seine Messungen bringen jedoch keine Klärung, weil er eine unbewiesene (und nach den Ergebnissen der

¹ H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **10 a**, 3 [1955].

² D. P. CRAIG, Rev. Pure Appl. Chem. **3**, 224 [1953].

³ P. PESTIL, Theses, Paris 1954; P. PESTIL u. A. ZMERLI, Ann. Phys., Paris **10**, 1079 [1955].

⁴ D. S. McCLURE, J. Chem. Phys. **22**, 1668 [1954] und **24**, 1 [1956].

⁵ D. S. McCLURE u. O. SCHNEPP, J. Chem. Phys. **23**, 1575 [1955].



vorliegenden Arbeit unwahrscheinliche) Annahme über die Einbau-Orientierung der Naphthalinmoleküle im Durolkristall machen muß.

Da auch die Messung der Polarisationsverhältnisse der Schwingungsbanden keine sicheren Rückschlüsse auf die Polarisation der Elektronen-Anregungszustände erlaubt^{1,5}, muß man sich um ein Verständnis der Polarisationsverhältnisse der 0.0-Linien im Kristall bemühen. Dies führt, wie hier und in der folgenden Arbeit gezeigt werden soll, zu neuen Aussagen über die Symmetrie der Anregungszustände im Einzelmolekül und über die Beziehungen zwischen Molekül- und Kristallspektrum.

Unsere Ergebnisse gehen nur in der möglichst genauen Festlegung der Polarisationsrichtung der 0.0-Banden über die Ergebnisse anderer Autoren^{4,5,6,7} hinaus. Um unsere Deutung dieser Ergebnisse zu belegen und um einen Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren zu ermöglichen, soll auch ausführlich auf die experimentellen Einzelheiten eingegangen werden.

1. Experimentelles

a) Herstellung der Kristalle. Dicke Naphthalin-Einkristalle erhält man durch langsames gerichtetes Erstarrenlassen der entgasten Schmelze; dabei wird die Substanz zugleich extrem gereinigt. Für Absorptionsmessungen braucht man jedoch sehr dünne Kristalle. Will man im Kristall Absorptionen mit der Extinktion * 1 messen, so braucht man bei schwachen Molekülübergängen, etwa bei $\varepsilon = 1000$, eine Schichtdicke von 1 μ . Starke Molekülübergänge mit $\varepsilon = 10^4$ bis 10^5 konnten deshalb im Kristall bisher noch nicht gemessen werden, da man keine hinreichend dünnen Einkristalle kennt.

Wir erhielten dünnste Naphthalin-Einkristalle bis herab zu etwa 0,3 μ Dicke dadurch, daß wir eine Lösung von Naphthalin in Hexan auf einer Wasseroberfläche verdunsten ließen. Es bildeten sich dabei große, dünne, auf der Wasseroberfläche schwimmende Blättchen, allerdings nur in einer Orientierung (*a b*-Ebene). Deshalb konnte die Absorption nur senkrecht zu dieser einen Kristallebene gemessen werden.

b) Messung der Dicke. Die Blättchendicke wurde aus den Farben unter dem Polarisationsmikroskop bestimmt⁸. Dabei wurden die Brechungsindizes von SUNDARARAJAN⁹ verwendet. Die Genauigkeit dieser Messung

beträgt etwa 5%. Bei den dünnsten Kristallen ließ sich jedoch kaum eine einheitliche Dicke über die ganze durchstrahlte Fläche erhalten. Das gibt einen weiteren Fehler in der Dickenangabe, der sicher mit bis zu 25% anzusetzen ist.

c) Kristallstruktur und Orientierung. Die Kristallstruktur (monoklin, 2 Moleküle in der Einheitszelle) ist bekannt und ausführlich beschrieben¹⁰. Zur Orientierung wurde mittels des konoskopischen Bildes¹¹ zunächst in der als Spaltebene leicht erkennbaren *a b*-Ebene die *a*-Achse festgelegt. Von da aus konnten leicht die anderen Achsen bestimmt werden. Die Genauigkeit dieser Bestimmung hängt von der Fixierung der Auslöschungslagen unter dem Mikroskop und von der nachfolgenden Schnittführung (mit der freien Hand) ab; sie betrug etwa 5°.

d) Aufnahmetechnik. Wir beschränkten uns auf Messungen bei 100° K und erhielten so zwar weniger aufgelöste, jedoch übersichtlichere Spektren als bei 20° K. Die optische Anordnung zur Absorptionsmessung zeigt schematisch Abb. 1. Als Lichtquelle diente das Kontinuum der Xenon-Hochdrucklampe XBO 160 (Osram). Die Kristalle waren auf Quarzplatten befestigt und in einem hier gebräuchlichen Kvettenhalter für Tieftemperaturmessungen im Quarz-Dewar-Gefäß auf 100° K abkühlbar. Um einen etwaigen Polarisationsseffekt des Spektrographen auszuschließen, wurde dieselbe Kristallfläche jeweils zweimal, mit Vertauschung der Achsenrichtungen, gemessen. Als Analysator diente ein natürlicher Kalkspat. Er gab beide Polarisationskomponenten auf der Photoplate gleichzeitig übereinander. Als Spektrograph stand uns ein mittlerer Quarzprismen-Spektrograph Fuess 110 c zur Verfügung,

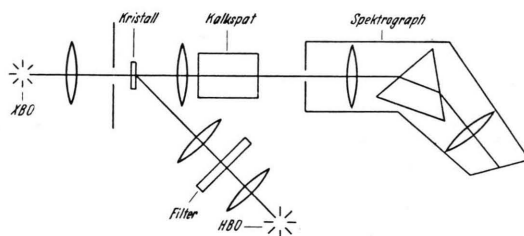


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung zur Messung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren.

Der Kristall befindet sich in einem Kühltopf auf ca. 100° K. Der als Analysator dienende natürliche Kalkspat wurde parallel durchstrahlt; seine Länge betrug ca. 3 cm.

die Spaltbreite betrug im allgemeinen 50 μ . Die Wellenlängeneichnung geschah durch Mitphotographieren eines Hg-Niederdruckspektrums.

⁶ A. F. PRICHOTJKO, J. Phys. **8**, 257 [1944]. — Zhurn. Eksp. teor. Fiz. **19**, 383 [1949].

⁷ I. V. OBREIMOV u. C. G. SHABALDAS, J. Phys. **7**, 167 [1943].

* Wie in der Molekülspektroskopie üblich, verwenden wir die Absorptionsgleichung in der Form $I = I_0 e^{-\varepsilon c d}$; dabei werden die Konzentration *c* in Mol/Liter, die Schichtdicke *d* in cm gemessen. ε wird als Extinktionskoeffizient, das Produkt $\varepsilon c d$ als Extinktion bezeichnet.

⁸ F. RINNE u. M. BEREK, Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop, Stuttgart 1953.

⁹ K. S. SUNDARARAJAN, Z. Krist. **93**, 238 [1936].

¹⁰ S. C. ABRAHAMS, J. M. ROBERTSON u. J. G. WHITE, Acta Cryst. **2**, 233 [1949] und D. W. J. CRUICKSHANK u. A. P. ROBERTSON, Acta Cryst. **6**, 698 [1953].

¹¹ A. KOCHENDÖRFER, Z. Krist. **97**, 267 [1937].

Aus den photographischen Messungen bei Kristalldicken zwischen $0,3\ \mu$ und ca. $5\ \text{mm}$ erhielten wir die exakte Lage der Banden. Ihre Höhe konnte photoelektrisch mit geringerer Auflösung ermittelt werden. Dabei war die Photoplatte durch einen in der Plattenebene verschiebbaren Sekundärelektronenvervielfacher ersetzt. Aus der gemessenen Extinktion und der bekannten Dicke erhält man den Extinktionskoeffizienten.

Wegen der Inhomogenität gerade der dünnsten Blättchen sind die Absolutwerte von ϵ für jede einzelne Messung mit einem Fehler von ca. 30% behaftet. Die in Abb. 2 angegebenen Werte wurden aus mehreren Messungen gemittelt. Für die relative Extinktion der Banden eines Überganges sowie für das Verhältnis der Extinktion in den beiden Richtungen a und b am gleichen Kristall ist der Fehler jedoch nicht größer als ca. 10%.

Zur Messung der *Fluoreszenz* wurde die gleiche Anordnung wie zur Absorptionsmessung verwendet (Abb. 1), geändert wurde nur die Anordnung der Lichtquelle. Es wurde schräg von vorne entweder mit der Hg-Liniengruppe um $313, 303$ und $296\ \text{m}\mu$ der Hg-Höchstdrucklampe HBO 200 oder mit dem Xenon-Kontinuum zwischen ca. 250 und $290\ \text{m}\mu$ erregt (Anregung I und II aus (1)). Die Belichtungszeiten betragen bis zu 5 Stunden.

Die Photoplaten wurden mit einem Registrierphotometer ausgewertet. Dabei dienen die Hg-Linien 3132 und $3341\ \text{\AA}$ als Referenzlinien. Man erhält damit aus der Dispersionskurve des Spektrographen die Lage der Bandenmaxima mit einer Unsicherheit von höchstens $20\ \text{cm}^{-1}$. Allerdings gibt, wie in einer früheren Arbeit ausführlich gezeigt¹², das scheinbare Maximum einer Bande nicht immer die wahre Lage des Elektronen- oder Schwingungsüberganges an.

2. Meßergebnisse

Die beobachteten Spektren sollen in 3 Gruppen mitgeteilt werden: der Übergang I (in Absorption zwischen $31\ 065$ und $33\ 450\ \text{cm}^{-1}$, in Emission langwellig daran anschließend), einige einzelne Banden im Gebiet des Überganges I und der Übergang II (zwischen $33\ 800$ und ca. $39\ 000\ \text{cm}^{-1}$). Dabei können wir im Gebiet des Überganges I jeder Bande im Kristall eindeutig eine Bande im Lösungsspektrum zuordnen.

a) *Der Übergang I.* Abb. 2 gibt das gesamte gemessene Absorptionsspektrum der ab -Ebene des Naphthalin-Einkristalls, getrennt nach den beiden Richtungen. Die Meßwerte der Banden und die wahrscheinlichste Zuordnung zu Molekülschwingungen gibt Tab. 1. Wesentlich sind die folgenden, weitgehend mit denen anderer Autoren übereinstimmenden^{5, 6} Ergebnisse:

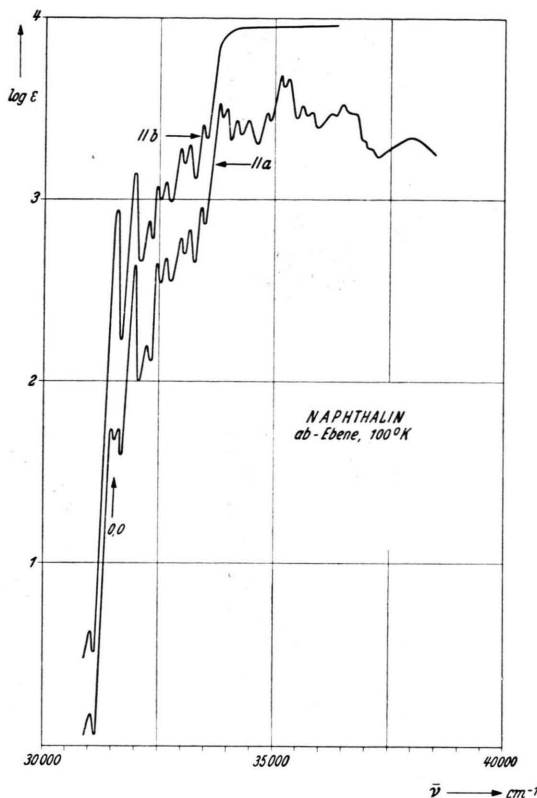


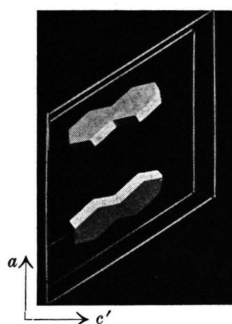
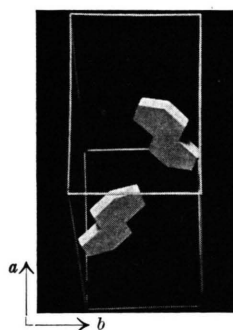
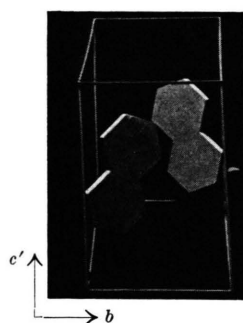
Abb. 2. Absorptionsspektrum des Naphthalin-Einkristalls in der ab -Ebene, getrennt nach den beiden Kristallrichtungen, bei ca. 100°K , Übergang I und II. Das scheinbare Kontinuum im Übergang II, parallel b , wird vermutlich nur durch Streulicht vorgetäuscht.

	parallel a	parallel b	Zuordnung
1.	$31\ 065\ \text{cm}^{-1}$	$31\ 065\ \text{cm}^{-1}$	$0.0 - 490\ \text{cm}^{-1}$
2.	$31\ 485$		0.0
3.	$(31\ 625)$	$31\ 625$	0.0
4.	$31\ 960$	$31\ 960$	$0.0 + 405$
5.	$32\ 230$		} $0.0 + \text{ca. } 700$
6.		$32\ 280$	
7.	$32\ 460$	$32\ 460$	$4 + 500$
8.	$32\ 670$	$32\ 670$	$4 + 710$
9.	$32\ 970$	$32\ 970$	$4 + 1010$
10.	$33\ 150$	$33\ 150$	$4 + 1190$
11.	$33\ 450$	$33\ 450$	$4 + 1490$

Tab. 1. Die Banden des 1. Überganges im Naphthalinkristall in der ab -Ebene, in Absorption.

1. Der 0.0 -Übergang ist in zwei Komponenten aufgespalten (DAVYDOV-Aufspaltung). Die Aufspaltung beträgt ca. $150\ \text{cm}^{-1}$, die Verschiebung gegen das Lösungsspektrum¹ ca. $200\ \text{cm}^{-1}$.

¹² H. C. WOLF, Z. Phys. **143**, 266 [1955].



	$I_b : I_{c'}$	$I_a : I_b$	$I_a : I_{c'}$
experimentell	3 : 1	1 : 3	1 : 1
theoretisch kurze Achse	6 : 1	1 : 7	1 : 1
lange Achse	1 : 17	4 : 1	1 : 4

Abb. 3. Blick auf die Naphthalin-Einheitszelle senkrecht zu den 3 Kristallebenen, an denen die Fluoreszenzspektren gemessen wurden. Tab. 3 gibt die gemessenen Intensitätsverhältnisse längs der Kristallachsen zusammen mit den „Erwartungswerten“.

2. Die übrigen Schwingungsbanden sind nicht aufgespalten. (Eine Ausnahme bildet möglicherweise die Bande 5/6, Tab. 1.)

3. Das Intensitätsverhältnis $\varepsilon_a/\varepsilon_b$ beträgt ca. 1 : 3; für 0.0 ca. 1 : 10.

4. In der b -Komponente ist die 0.0-Bande genau so stark wie die Schwingungsbanden; der Übergang ist in dieser Richtung also kaum mehr als ein verbotener zu bezeichnen. Messungen am Polykristall zeigen jedoch, daß der 0.0-Übergang, gemittelt über alle Richtungen, im Kristall nicht stärker ist als in Lösung. — Im ersten Übergang werden die Absorptionsmessungen durch Messungen des Fluoreszenzspektrums ergänzt. Auf eine nochmalige Veröffentlichung des ganzen Fluoreszenzspektrums soll hier verzichtet werden (s. Anm. ^{1,5}). Die Aufnahme an den Kristallebenen ab , ac' und bc' unterscheiden sich nur unwesentlich und wenig charakteristisch in der Schwingungsstruktur, dagegen stark in den Intensitätsverhältnissen und im 0.0-Übergang. Abb. 3 zeigt die gemessenen Intensitätsverhältnisse der Schwingungsbanden (also ohne 0.0) längs der Kristallachsen in den 3 Ebenen, zusammen mit den Erwartungswerten bei Annahme einer Polarisierung des Anregungszustandes im freien Molekül längs

der langen und längs der kurzen Molekülachse. Diese Werte erhält man, indem man die Projektionen dieser Achsen auf die Kristallrichtungen errechnet und das Verhältnis ihrer Quadrate bildet. Die gemessenen Intensitätsverhältnisse für das Gesamtspektrum, d. h. für die Schwingungsbanden, entsprechen recht gut den Erwartungswerten für die kurze Molekülachse. Daß die Übereinstimmung zwischen Erwartungs- und Meßwerten nicht besser ist, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß erstere aus der Kristallstruktur bei Zimmertemperatur errechnet, letztere an dem bei Tieftemperatur anisotrop kontrahierten ¹³ Kristall gemessen sind und daß sicher die Lage des zu Kernschwingungen angeregten Moleküls in der Einheitszelle von der des nicht-schwingenden Moleküls verschieden ist.

Dieses experimentelle Ergebnis deckt sich mit dem anderer Autoren. Bisher nicht behandelt ist die Polarisation des reinen Elektronenüberganges, die sich aus der Untersuchung des 0.0-Überganges ergibt. Das Ergebnis ist in Abb. 4 zusammengestellt. Sie enthält das kurzwellige Ende des Fluoreszenzspektrums für verschiedene Kristallebenen und Vektor-

¹³ V. M. KOZHIN u. A. J. KITAIGORODSKIJ, Zhurn. fiz. Khim. 27, 534 [1953].

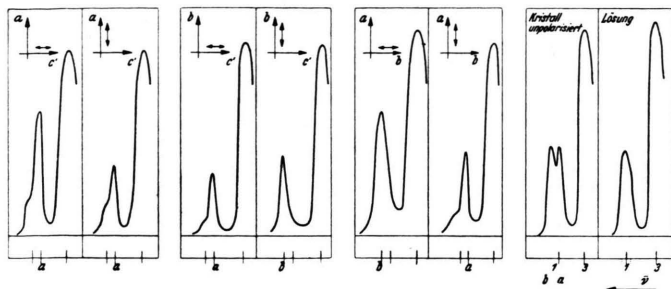


Abb. 4. 0.0-Komponenten der Naphthalin-Fluoreszenz in verschiedenen Kristallebenen und längs verschiedener Achsen. Die Registrierphotometerkurven sind intensitätsmäßig nicht untereinander vergleichbar. Zum Vergleich ist rechts noch der 0.0-Übergang im Polykristall und in Lösung eingetragen. Alle Messungen bei ca. 100° K.

lagen des Fluoreszenzlichtes. Wichtig sind dabei die beiden als *a* und *b* bezeichneten 0.0-Komponenten. Es zeigt sich: eine der Komponenten ist parallel der *b*-Achse polarisiert, die andere, schwächere, in der *a* *c*'-Ebene mit Komponenten gleicher Größenordnung längs *a* und längs *c*'. Eine Deutung für dieses Verhalten wird in der folgenden Arbeit gegeben. Aus dieser Deutung folgt, daß man auf die Lage des reinen Elektronenüberganges im Einzelmolekül schließen kann: es liegt ebenfalls in der kurzen Molekülachse.

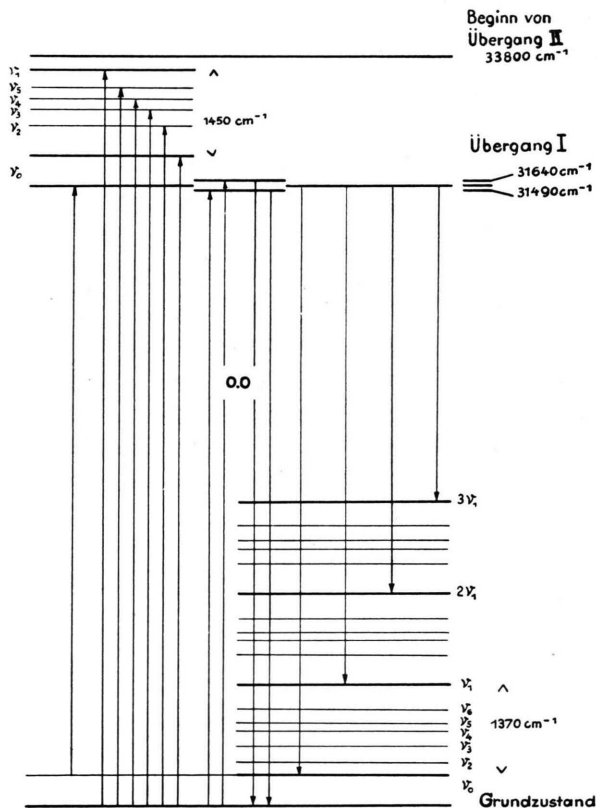
In Absorption erscheint in der *a*-Richtung der *a* *b*-Ebene zusätzlich noch schwach die *b*-Komponente des 0.0-Überganges. Wir vermuten, daß bei weiterer Verbesserung der Versuchsbedingungen diese Komponente in der *a*-Richtung verschwinden wird – wie es in Fluoreszenz der Fall ist.

b) Von PRICHOTJKO⁶ und in Anlehnung daran von McCLURE⁵ wurden im Gebiet des Überganges I noch zwei weitere reine Elektronenübergänge angenommen: 31 065 und 29 945 cm⁻¹. Wir haben versucht, diese Ergebnisse zu bestätigen, konnten jedoch eine Bande 29 945 cm⁻¹, die als 0.0-Bande eines Elektronenüberganges anzusprechen wäre, weder in Fluoreszenz noch in Absorption finden. Für die Bande 31 065 cm⁻¹ schlagen wir die folgende einfache Erklärung vor: Es handelt sich dabei um die Absorption aus einem thermisch angeregten Schwingungsniveau des Grundzustandes in das 0-Niveau des ersten Anregungszustandes, also um eine 1 – 0-Bande. In Emission ist sie natürlich stark; in Absorption errechnet man bei 100° K eine Besetzungswahrscheinlichkeit von ca. e^{-6} für den Schwingungszustand. In guter Übereinstimmung damit ist der Extinktionskoeffizient dieser Bande um den Faktor ca. 500 kleiner als die ϵ -Werte der anderen Bande des ersten Überganges. Sie entspricht der temperaturabhängigen 1 – 0-Bande, die PASSERINI und ROSS¹⁴ in Lösung ausführlich untersucht haben. Wir haben

also keinen Grund zur Annahme zusätzlicher Elektronenniveaus im Naphthalinkristall, wie sie im Anthracenkristall von SIDMAN¹⁵ beschrieben und als eingefangene Excitonzustände gedeutet wurden.

Zusätzlich beobachteten wir in Fluoreszenz bei Anregung mit Hg-Licht um 313 m μ bisweilen noch unscharfe Banden bei 31 230 und 31 960 cm⁻¹, die offenbar mehr durch die Anregungsbedingungen als durch die Molekül-Anregungszustände bestimmt sind. Sie erscheinen als unwesentlich für die weitere Diskussion.

Wir erhalten damit für den Übergang I das Termschema der Abb. 5: Aufspaltung des 0-Niveaus im



Anregungszustand erfolgt dann und nur dann, wenn ein Übergang ohne Anregung einer Molekülschwingung erfolgt, sowohl in Emission wie in Absorption.

c) Der Übergang II ist auch in Abb. 2 enthalten. Tab. 2 gibt die gemessenen Banden und den Versuch einer Zuordnung zu Molekülschwingungen.

1.	33 800 cm ⁻¹	0.0
2.	33 985	0.0 + 190 cm ⁻¹
3.	34 305	+ 505
4.	34 535	+ 740
5.	34 865	+1070
6.	35 170	+1370
7.	35 350	6 + 180
8.	35 690	+ 520
9.	35 920	+ 750
10.	36 300	+1130
11.	36 400	
12.	36 580	+1410
13.	36 730	12 + 150
14.	37 060	+ 480
15.	37 315	+ 735
16.	37 975	+1395
17.	38 185	16 + 210
18.	38 290	+ 315
19.	38 450	+ 475

Tab. 2. Die Banden des 2. Überganges im Naphthalinkristall in der *a b*-Ebene, parallel *a*, in Absorption, mit dem Versuch einer Zuordnung.

Längs *a* erhält man ein stark strukturiertes Spektrum, das mehr Schwingungsbanden aufzulösen gestattet als das Lösungsspektrum. Es kann aus diesen Messungen nicht entschieden werden, ob hier die 0.0-Bande aufspaltet. Der Vergleich mit dem Dampfspektrum von SPONER und COOPER¹⁶ ist wegen der großen Zahl der dort beobachteten Linien zwar unsicher, macht eine Aufspaltung im Kristall aber unwahrscheinlich. Die Absorption längs der *b*-Achse ist ca. 3-mal stärker. Das scheinbare Absorptionskontinuum in dieser Richtung wird vermutlich nur

¹⁶ H. SPONER u. C. D. COOPER, J. Chem. Phys. **23**, 646 [1955].

vorgetäuscht durch Streulicht, welches bei völliger Undurchlässigkeit des Kristalls allein auf die Platte gelangt. Leider konnten dünnere Kristalle (dünner als 0,3 μ), die hier Aufschluß bringen könnten, bisher nicht erhalten werden. Die Messung an der *a b*-Ebene allein genügt nicht, um die Polarisierung des zweiten Überganges zweifelsfrei zu bestimmen. Das gemessene Intensitätsverhältnis ist mit einer Polarisierung längs der kurzen Molekülachse verträglich, längs der langen Achse keinesfalls.

Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse zum 1. und 2. Elektronen-Anregungszustand des Naphthalinkristalls sind in Abb. 6 nochmals zusammen-


	Übergang I	Übergang II
a-Achse	400	2500
b-Achse	1500	5000
Aufspaltung	150 cm ⁻¹	?
Verschiebung	200 cm ⁻¹	900 cm ⁻¹
Polarisation experimentell		
nach PLATT, MOFFITT u. a.		

Abb. 6. Zusammenstellung der wichtigsten Meßwerte der beiden niedersten (Singulett-)Anregungszustände des Naphthalinkristalls.

gestellt: ϵ -Werte, Aufspaltung, Verschiebung gegen Lösung und Polarisierung. In der folgenden Arbeit wird gezeigt, welche neuen Gesichtspunkte zur Deutung von Kristallspektren sich aus der Untersuchung des 0.0-Überganges ergeben.

Herrn Prof. G. SCHEIBE sind wir für sein förderndes Interesse an der Arbeit sehr dankbar. Zu danken haben wir auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.