

Das beim 4,4'-Dibrombenzophenon gefundene Dominieren der y -Komponente (b_1 -Schwingung) ist besonders bemerkenswert, weil die benachbarten erlaubten Übergänge (L_b und CT; letzterer wegen der Bromsubstituenten, die die Ladungsverschiebung auf die CO-Gruppe bei der optischen Anregung begünstigen) in z -Richtung polarisiert sind, die Schwingungskopplung über die b_1 -Schwingung also erst mit dem y -polarisierten Übergang bei $44\,000\text{ cm}^{-1}$ erfolgen kann. Trotzdem ist die z -Komponente geschwächt und die y -Komponente dominierend. Dieses Ergebnis beweist, daß für die Intensität einer Komponente im symmetrieverbotenen $S_1(n\pi) \leftarrow S_0$ -Übergang weniger Energie und Intensität des „bestohlenen“ Übergangs, als vielmehr die Amplitude der koppelnden Schwingung maßgeblich sind. Aus Tab. 2 ist daher zu schließen, daß die a_2 -Schwingung durch 2,2'-Verknüpfung mit $(\text{CH}_2)_n$ -

Brücken und durch Einführung schwerer Substituenten in 4- und 4'-Stellung stark unterdrückt wird. Dadurch wird die Deutung der a_2 -Schwingung als Torsionschwingung der Benzolringe um die 1-4- bzw. 1'-4'-Achse^{2,6} fraglich. Durch Substituenten in 4- und 4'-Stellung sollte eine derartige Schwingungsform nicht beeinflußt werden. Die gefundene Unterdrückung der a_2 -Schwingung beim 4,4'-Dibrombenzophenon macht eine Schwingungsform wahrscheinlich, durch die die 4,4'-ständigen Atome in Richtung auf die z -Achse verlagert werden. Zur Klärung dieser Frage sollen die Messungen auf weitere 4,4'-substituierte Benzophenone ausgedehnt werden.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen, sowie Fräulein G. GEIDEL und Herrn K. FRITZ für die sorgfältige Ausführung präparativer und experimenteller Arbeiten.

Atomare Anregung als Folge eines vorhergehenden β -Zerfalls von Kr⁸⁵ im Festkörper

H. MICKLITZ und K. LUCHNER

Physik-Department der Technischen Hochschule München,
Teilinstitut Professor H. MAIER-LEIBNITZ

(Z. Naturforsch. 22 a, 1650—1652 [1967]; eingeg. am 8. August 1967)

In einer früheren Notiz¹ wurde mitgeteilt, daß es gelungen ist, die Anregung der Elektronenhülle des Rb⁺ als Folge eines vorhergehenden β -Zerfalls des Kr⁸⁵ nachzuweisen. Das dabei auftretende Emissionsspektrum des Rb⁺ wurde in der Zwischenzeit vollständig vermessen und analysiert^{2,3}: Durch die plötzliche Kernladungsänderung wird bei einigen Prozent aller Zerfälle im Rb⁺ die Konfiguration 4s²4p⁵p hergestellt, wobei als Folge von Auswahlregeln nur die Zustände (1/2, 1/2, 0) (j Rumpf, j AußenElektron, J) und (3/2, 3/2, 0) besetzt werden können; diese Zustände haben eine Lebensdauer von $(7,6 \pm 0,5)$ ns und zerfallen im wesentlichen unter Emission der Linien bei 3669 Å, 3797 Å, 4136 Å. Diese zunächst an freien Atomen durchgeföhrten Messungen wurden nun ausgedehnt auf im Festkörper gebundene.

Dazu wurde das mit Kr⁸⁵ angereicherte Kryptongas (spezifische Aktivität ca. 12 C/g) auf eine unter dessen Gefrierpunkt gekühlte Fläche aufgeströmt und die in verzögerter Koinzidenz mit β -Teilchen auftretenden Photonen in der Umgebung der oben genannten Linien registriert.

Um sicherzustellen, daß es sich hierbei nicht um Fluoreszenz handelt, hervorgerufen durch den Durchgang der β -Strahlen durch die Schicht, durch langsame Elektronen, die bei der Umordnung abgeschüttelt werden⁴, und durch AUGER-Elektronen, wurde die Anzahl

	Schichtdicke in Å	$N_{\text{ph}} [\beta^{-1}]$ im Intervall 3580—3680 Å
Kr	40	$1,6 \cdot 10^{-4} \pm 10\%$
	600	$1,4 \cdot 10^{-4} \pm 5\%$
	6000	$1,1 \cdot 10^{-4} \pm 5\%$
Xe	6000	$0,15 \cdot 10^{-4} \pm 20\%$

Tab. 1 Photonenausbeute N_{ph} in Kr mit eingelagertem Kr⁸⁵ in Abhängigkeit von der Schichtdicke, sowie in Xe bei β -Beschuß von außen.

der in Koinzidenz registrierten Photonen pro registriertes β -Teilchen (=Photonenausbeute) bei stark verschiedenen Schichtdicken bestimmt (Tab. 1).

Die Photonenausbeute aus Anregung infolge Hüllenumordnung muß unabhängig von der Schichtdicke sein, während bei merklicher Anregung durch die Elektronen (abgeschüttelte Elektronen, AUGER-Elektronen, β -Teilchen) eine deutliche Zunahme der Ausbeute mit wachsender Schichtdicke zu erwarten ist: Aus analogen Messungen der gesamten durch Elektronenbeschluß entstehenden Photonenausbeute in der Gasphase erkennt man³, daß sie im wesentlichen linear mit dem Druck steigt (geringe Abweichungen hiervon sind hier unbedeutend), und zwar mindestens bis zu Drücken um 1 Torr (Gefäßdurchmesser ca. 10 cm); das ist in festem Krypton eine Absorberdicke von ca. 1000 Å. Bei Schichtdicken dieser Größenordnung tritt aber im festen Krypton keine merkliche Zunahme der Ausbeute mit der Schichtdicke auf, woraus man sieht, daß die Photonenausbeute in festem Krypton durch Elektronenbeschluß klein ist gegen die durch Hüllenumordnung. In die gleiche Richtung weist der geringe Wert für den besten bekannten festen Edelgasszintillator (Xe). Die leichte Abnahme von N_{ph} mit wachsender Schichtdicke beruht wohl auf hier weiter nicht interessierenden optischen Eigenschaften der Schichten.

¹ H. J. ANDRÄ, K. LUCHNER u. W. SCHAMBECK, Z. Naturforsch. 21 a, 1987 [1966].

² H. J. ANDRÄ, Dissertation, Technische Hochschule München, ausführliche Veröffentlichung in Vorbereitung.

³ H. PARSCHÉ u. K. LUCHNER, in Vorbereitung.

⁴ M. SPIGHEL u. F. SUZOR, Nucl. Phys. 32, 346 [1961].



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.

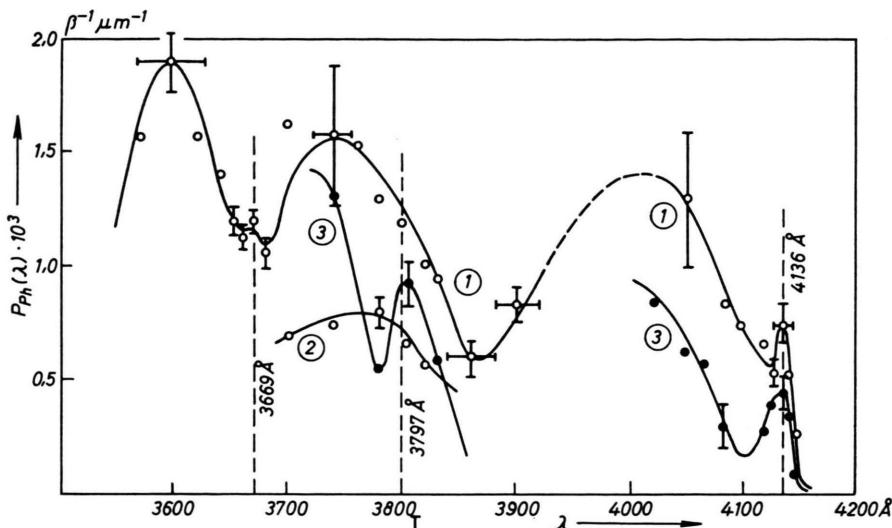


Abb. 1 a.

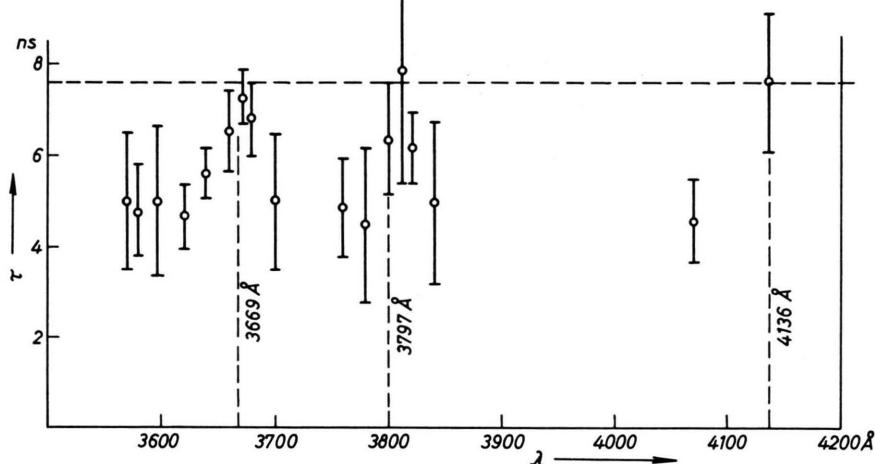


Abb. 1 b.

Abb. 1 a. Photonenemissionswahrscheinlichkeit $P_{ph}(\lambda)$ in der Nähe der im Text genannten Rb^+ -Linien (Absolutwert von $P_{ph}(\lambda)$ mit einer relativen Genauigkeit von $\pm 50\%$; Schichtdicken um 500 \AA). (1) Herstellungs- und Meßtemperatur ca. $50 \text{ }^\circ\text{K}$, (2) Herstellungs- und Meßtemperatur ca. $4 \text{ }^\circ\text{K}$, (3) Probe wurde bei ca. $4 \text{ }^\circ\text{K}$ hergestellt, bis ca. $50 \text{ }^\circ\text{K}$ getempert und zur Messung wieder auf ca. $4 \text{ }^\circ\text{K}$ abgekühlt.

Abb. 1 b. Lebensdauer τ der durch den β -Zerfall angeregten Niveaus [in Gasphase: $\tau = (7,6 \pm 0,5) \text{ ns}$].

Die spektrale Verteilung der Photonenemissionswahrscheinlichkeit (d. i. Photonenausbeute mit Berücksichtigung der Nachweiswahrscheinlichkeit für Koinzidenzen) zeigt Abb. 1 a. Man sieht insbesondere an den Messungen bei $4 \text{ }^\circ\text{K}$ mit vorhergehender Temperierung bei $50 \text{ }^\circ\text{K}$ schmale Emissionsbanden, deren Breite etwa der spektralen Breite der verwendeten Interferenzfilter (horizontale Fehlerbalken) entspricht; sie liegen dort, wo auch in der Gasphase die obengenannten Rb^+ -Linien gefunden wurden (gestrichelte Linien). Auch die Lebensdauer (Abb. 1 b) ist in diesen Bereichen die gleiche wie beim ungestörten Atom. Es liegt demnach nahe, die Emission in den schmalen Banden als „ungestörte“ Linien des durch den vorhergehenden Zerfall entstan-

denen Rb^+ zu deuten, wobei das emittierende Ion wohl auf einem regulären Gitterplatz des kubisch-flächenzentrierten Kr-Gitters sitzt, wofür auch das typische Temperungsverhalten spricht. Neben den schmalen Banden erscheinen auch breitere, von denen man jede als eine blauverschobene, verbreiterte Komponente der schmaleren deuten kann (zu beiden Seiten des gezeichneten Spektrums tritt keine vergleichbar starke Emission mehr auf). Blauverschobene Komponenten in ähnlichen Fällen sind bekannt, z. B. aus dem Absorptionspektrum von in festes Edelgas eingelagerten Alkaliatomen⁵.

⁵ B. MEYER, J. Chem. Phys. 9, 2986 [1965].

Durch den Rückstoß bei der β -Emission erhält das Rb $^+$ -Ion eine Energie von ca. 7 eV, welche nach sehr wenigen elastischen Stößen (ca. 2) abgegeben ist. Der Wirkungsquerschnitt für einen solchen Stoß, z. B. aus dem Zweiteilchen-LENARD-JONES-Potential für Kr abgeschätzt, beträgt etwa $4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Das Rückstoßion kann somit nur eine Strecke von der Größenordnung einer Gitterkonstanten durchlaufen⁶ und befindet sich nach der Abbremsung entweder wieder auf einem regulären Gitterplatz (Verbleiben auf dem eigenen Platz oder Platzwechsel mit Kr-Atomen) oder auf dem bevorzugten oktaedrischen Zwischengitterplatz im kubisch-flächenzentrierten Gitter (mit einer Leerstelle in der Nähe). Auf Grund der bei beiden Fällen vorgegebenen Symmetrie und der Tatsache, daß ein p-Niveau in ku-

bischer Symmetrie energetisch nicht aufspaltet, wird die Verteilung des 5p-Elektrons (angeregter Zustand des Rb $^+$) etwa wie in Abb. 2 a bzw. 2 b aussehen. Der wesentliche Unterschied ist, daß die 5p-Wellenfunktionen im Fall a) wenig, im Fall b) stark mit denen der Nachbarn überlappen; bei b) ist dazu noch der Abstand Rb $^+$ -Ligand kleiner. Wegen der stärkeren Wechselwirkung mit der polarisierten Umgebung ist also im Fall b) eine stärkere Anhebung (anti-bonding) des durch die Hüllenumordnung besetzten angeregten Zustandes zu erwarten als im Fall a)⁷. Der Einfluß auf die durch Dipolübergänge erreichbaren tieferen Niveaus dürfte vergleichsweise geringer sein, so daß im Fall b) eine Blauverschiebung, und wegen der dabei verschiedenen Störung durch die Leerstelle in der Umgebung eine Verbreiterung zu erwarten ist.

Damit ist die „unverschobene Linienemission“ einem durch β -Zerfall angeregten Rb $^+$ auf einem Gitterplatz, die in Verbindung damit auftretende blauverschobene Bande einem durch Rückstoß ins Zwischengitter gelangten, ebenso angeregten Rb $^+$ zuzuschreiben. Die Entwicklung eines Koinzidenzmessverfahrens mit weSENTlich höherer spektraler Auflösung ist in Vorbereitung.

Herrn Professor H. MAIER-LEIBNITZ danken wir sehr für sein Interesse und für die Anregung, optische Nacheffekte allgemein, und speziell an im Festkörper gebundenen Atomen zu studieren.

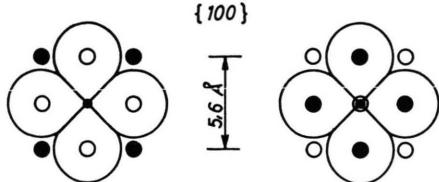


Abb. 2 a. Rb $^+$ auf regulärem Gitterplatz in fcc-Kristall.

Abb. 2 b. Rb $^+$ auf oktaedrischem ZG-Platz in fcc-Kristall.

● Rb $^+$ mit P-Elektronenverteilung in Zeichenebene
● Kr, ○ Kr in nächstfolgender Gitterebene.

⁶ G. LEIBFRIED, Bestrahlungseffekte in Festkörpern, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart 1965.

⁷ C. J. BALLHAUSEN u. H. B. GRAY, Molecular Orbital Theory, W. A. Benjamin, Inc., New York 1965.

Dielektrische Dispersion von Harnstoff in wäßriger Lösung

H. HARTMANN, R. JAENICKE und E. LERTES

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M.

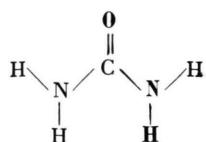
(Z. Naturforsch. **22 a**, 1652—1654 [1967]; eingeg. am 25. August 1967)

Dielektrische Messungen an wäßrigen Harnstoff-Lösungen im Frequenzbereich 350—3600 MHz bei 25 °C bestätigen den Quasi-Zwitterionen-Charakter des Harnstoff-Moleküls. Die Relaxationszeit wird durch die Ungleichung

$$4 \cdot 10^{-11} \text{ s} < \tau < 4,4 \cdot 10^{-11} \text{ s}$$

beschrieben.

Das Harnstoff-Molekül kann als Modell der Peptidbindung angesehen werden:



¹ T. M. GÄUMANN u. H. GÜNTHER, Helv. Chim. Acta **36**, 1736 [1953].

² G. COLLACICCO, Nature **198**, 583 [1963].

Die Kenntnis seines dielektrischen Verhaltens, die Aussagen über die Polarisation der Carbonyl- und Amino-Funktion erlaubt¹⁻³, könnte daher für das Verständnis der Proteinstruktur von Bedeutung sein, da sie eine nähere Charakterisierung der intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb des Peptidgerüstes ermöglicht.

Frühere Messungen mit Hilfe der Grenzflächenreflexion im Hohlleiter bei 10 und 33 GHz³ konnten für das Harnstoff-Molekül das Vorliegen zwitter-ionischer Grenzstrukturen wahrscheinlich machen. Die vorliegenden Messungen erweitern den Meßbereich auf Frequenzen zwischen 350 und 3600 MHz.

Als Meßmethode wird ein dielektrisches Abtastverfahren in der Probenflüssigkeit verwendet, wobei als Meßgerät eine Spezialausführung des DK-Meßplatzes DK-08 (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb.) diente⁴. Es wurde chromatographisch reiner bzw. p.a. Harnstoff (Riedel de Haen bzw. Merck) verwendet. Als Lösungsmittel diente quarzbdestilliertes Wasser.

Abb. 1 gibt die Ergebnisse für 4- und 8-molare wäßrige Lösungen. Darin kennzeichnet ϵ' den Realteil der komplexen DK und ϵ_D'' die Dipolverluste der Lösungen.

³ E. LERTES, R. JAENICKE u. H. HARTMANN, Z. Naturforsch. **21 a**, 1315 [1966].

⁴ K. SLEVOGT u. H. WIRTH, Z. Instrumentenk. **71**, 40 [1963].