

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  $(CH_2)_n$ -

Brücken und durch Einführung schwerer Substituenten in 4- und 4'-Stellung stark unterdrückt wird. Dadurch wird die Deutung der  $a_2$ -Schwingung als Torsionsschwingung der Benzolringe um die 1–4- bzw. 1'–4'-Achse<sup>2,6</sup> 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 $\beta$ -Zerfalls von $Kr^{85}$ 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 Notiz<sup>1</sup> wurde mitgeteilt, daß es gelungen ist, die Anregung der Elektronenhülle des  $Rb^+$  als Folge eines vorhergehenden  $\beta$ -Zerfalls des  $Kr^{85}$  nachzuweisen. Das dabei auftretende Emissionsspektrum des  $Rb^+$  wurde in der Zwischenzeit vollständig vermessen und analysiert<sup>2,3</sup>: Durch die plötzliche Kernladungsänderung wird bei einigen Prozent aller Zerfälle im  $Rb^+$  die Konfiguration  $4s^24p^55p$  hergestellt, wobei als Folge von Auswahlregeln nur die Zustände  $(1/2, 1/2, 0)$  ( $j$  Rumpff,  $j$  Außenelektron,  $J$ ) und  $(3/2, 3/2, 0)$  besetzt werden können; diese Zustände haben eine Lebensdauer von  $(7,6 \pm 0,5)\text{ ns}$  und zerfallen im wesentlichen unter Emission der Linien bei  $3669\text{ Å}$ ,  $3797\text{ Å}$ ,  $4136\text{ Å}$ . Diese zunächst an freien Atomen durchgeführten Messungen wurden nun ausgedehnt auf im Festkörper gebundene.

Dazu wurde das mit  $Kr^{85}$  angereicherte Kryptongas (spezifische Aktivität ca.  $12\text{ C/g}$ ) auf eine unter dessen Gefrierpunkt gekühlte Fläche aufgeströmt und die in verzögerter Koinzidenz mit  $\beta$ -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  $\beta$ -Strahlen durch die Schicht, durch langsame Elektronen, die bei der Umordnung abgeschüttelt werden<sup>4</sup>, und durch AUGER-Elektronen, wurde die Anzahl

	Schichtdicke in Å	$N_{ph} [\beta^{-1}]$ 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  $Kr^{85}$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke, sowie in Xe bei  $\beta$ -Beschuß von außen.

der in Koinzidenz registrierten Photonen pro registriertes  $\beta$ -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,  $\beta$ -Teilchen) eine deutliche Zunahme der Ausbeute mit wachsender Schichtdicke zu erwarten ist: Aus analogen Messungen der gesamten durch Elektronenbeschuß entstehenden Photonenausbeute in der Gasphase erkennt man<sup>3</sup>, 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.  $10\text{ cm}$ ); das ist in festem Krypton eine Absorberdicke von ca.  $1000\text{ Å}$ . 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 Elektronenbeschuß 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 weniger interessierenden optischen Eigenschaften der Schichten.

<sup>1</sup> H. J. ANDRÄ, K. LUCHNER u. W. SCHAMBECK, Z. Naturforsch. **21 a**, 1987 [1966].

<sup>2</sup> H. J. ANDRÄ, Dissertation, Technische Hochschule München, ausführliche Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>3</sup> H. PARSCHE u. K. LUCHNER, in Vorbereitung.

<sup>4</sup> M. SPIGHEL u. F. SUZOR, Nucl. Phys. **32**, 346 [1961].



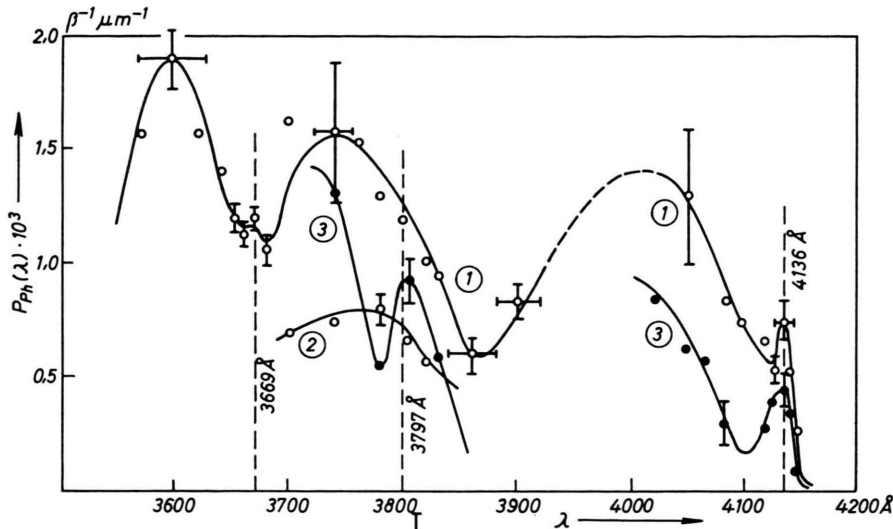


Abb. 1 a.

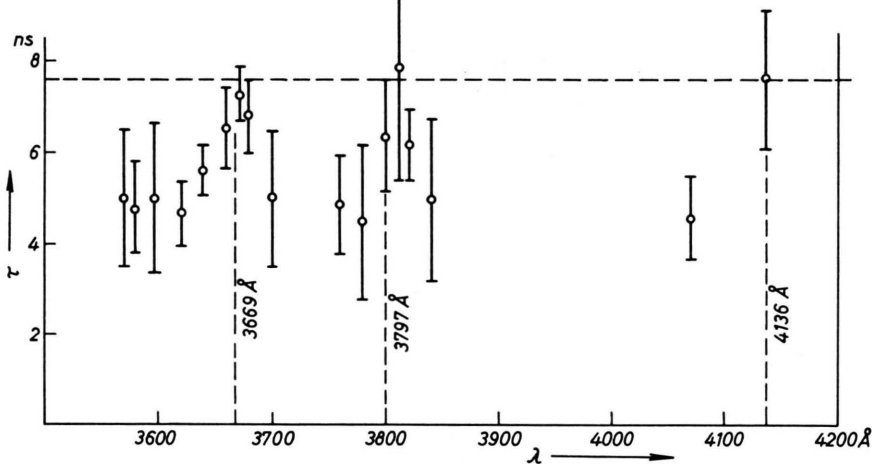


Abb. 1 b.

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  $500 \text{ \AA}$ ). (1) Herstellungs- und Meßtemperatur ca.  $50^\circ K$ , (2) Herstellungs- und Meßtemperatur ca.  $4^\circ K$ , (3) Probe wurde bei ca.  $4^\circ K$  hergestellt, bis ca.  $50^\circ K$  getempert und zur Messung wieder auf ca.  $4^\circ K$  abgekühlt.

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

Die spektrale Verteilung der Photonemissionswahrscheinlichkeit (d.i. Photonenausbeute mit Berücksichtigung der Nachweiswahrscheinlichkeit für Koinzidenzen) zeigt Abb. 1 a. Man sieht insbesondere an den Messungen bei  $4^\circ K$  mit vorhergehender Temperung bei  $50^\circ K$  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 schmalen 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 Absorptionsspektrum von in festes Edelgas eingelagerten Alkaliatomen<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> B. MEYER, J. Chem. Phys. 9, 2986 [1965].

Durch den Rückstoß bei der  $\beta$ -Emission erhält das  $\text{Rb}^+$ -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 durchlaufen<sup>6</sup> 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-

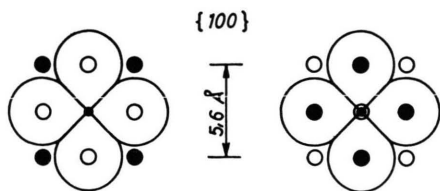


Abb. 2 a.  $\text{Rb}^+$  auf regulärem Gitterplatz in fcc-Kristall.

●  $\text{Rb}^+$  mit p-Elektronenverteilung in Zeichenebene

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

● Kr, ○ Kr in nächstfolgender Gitterebene.

<sup>6</sup> G. LEIBFRIED, *Bestrahlungseffekte in Festkörpern*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart 1965.

bisher Symmetrie energetisch nicht aufspaltet, wird die Verteilung des 5p-Elektrons (angeregter Zustand des  $\text{Rb}^+$ ) 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  $\text{Rb}^+$ -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) <sup>7</sup>. 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  $\beta$ -Zerfall angeregten  $\text{Rb}^+$  auf einem Gitterplatz, die in Verbindung damit auftretende blauverschobene Bande einem durch Rückstoß ins Zwischengitter gelangten, ebenso angeregten  $\text{Rb}^+$  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.

<sup>7</sup> 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.

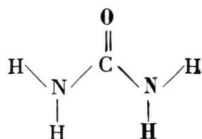
(Z. Naturforschg. 22 a, 1652—1654 [1967]; eingeg. am 25. August 1967)

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:



<sup>1</sup> T. M. GÄUMANN u. H. GÜNTARD, *Helv. Chim. Acta* 36, 1736 [1953].

<sup>2</sup> G. COLLACICCO, *Nature* 198, 583 [1963].

Die Kenntnis seines dielektrischen Verhaltens, die Aussagen über die Polarisierung der Carbonyl- und Amino-Funktion erlaubt<sup>1-3</sup>, könnte daher für das Verständnis der Proteinstruktur von Bedeutung sein, da sie eine nähere Charakterisierung der intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb des Peptidgerüsts ermöglicht.

Frühere Messungen mit Hilfe der Grenzflächenreflexion im Hohlleiter bei 10 und 33 GHz<sup>3</sup> 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.) diente<sup>4</sup>. Es wurde chromatographisch reiner bzw. p.a. Harnstoff (Riedel de Haen bzw. Merck) verwendet. Als Lösungsmittel diente quartz-bidestilliertes Wasser.

Abb. 1 gibt die Ergebnisse für 4- und 8-molare wässrige Lösungen. Darin kennzeichnet  $\epsilon'$  den Realteil der komplexen DK und  $\epsilon''$  die Dipolverluste der Lösungen.

<sup>3</sup> E. LERTES, R. JAENICKE u. H. HARTMANN, *Z. Naturforschg.* 21 a, 1315 [1966].

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