

oder F im KJ(In)] enthalten Elektronen, die durch das ausleuchtende Licht ins Leitungsband gehoben werden. Diese Elektronen rekombinieren entweder mit V_K -Zentren — dabei entsteht unmittelbar Eigenlumineszenz —, oder sie werden vom angeregten Zustand der flachen Haftstellen eingefangen; dadurch kann nun verzögerte Eigenlumineszenz entstehen, wenn nämlich Elektronen aus dem angeregten Zustand der flachen Haftstellen zu V_K -Zentren tunneln oder thermisch aus der Haftstelle wieder ins Leitungsband gelangen. Schließlich können Elektronen aus dem Leitungsband von tiefen Haftstellen eingefangen werden, wodurch sie für den Rekombinationsprozeß verlorengehen.

Die Annahmen des Modells werden insbesondere erzwungen durch den Satz Kurven für die Lumineszenzintensität (Ergebnis 4 und Abb. 2), die zunächst nur abklingen und allein durch Verringerung der V_K -Zentrenkonzentration in Kurven mit Anklingen übergehen. Das konnte nur durch die Annahme einer flachen Haftstelle mit angeregtem Zustand und durch die Einführung von Tunnelprozessen erreicht werden. — Ein Einfang der Elektronen durch tiefe Haftstellen muß berücksichtigt werden, sonst besäßen die Abklingkurven bei geringer V_K -Zentrenkonzentration keine feste Zeitkonstante (Abb. 2).

Die das Modell beschreibenden reaktionskinetischen Differentialgleichungen sind unter der Annahme einer quasi-stationären Konzentration freier Elektronen im Leitungsband und der gleichen Annahme für die Konzentration der flachen Haftstellen im angeregten Zustand integrierbar. Der so erhaltene analytische Ausdruck für die Lumineszenzintensität gestattet bei vernünftiger Wahl der Parameter, Kurven zu berechnen, die in sehr guter Übereinstimmung mit den gemessenen (Abb. 2) stehen, worüber in einer späteren Publikation ausführlicher berichtet wird.

Unsere Messungen und unsere Modellrechnung liefern in einer rohen Abschätzung für die Größenordnung der thermischen Tiefe der flachen Haftstelle 0,1 bis 0,2 eV. Daß derartig flache Haftstellen noch einen angeregten gebundenen Zustand haben können, läßt sich aus Arbeiten^{14, 15} über F-Aggregatzentren mit einem zusätzlichen Elektron schließen.

Wir sind der Siemens-Aktiengesellschaft, Werner-Werk für Medizinische Technik, Erlangen, für ihre großzügige Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet. — Auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für Unterstützung zu danken.

¹⁴ M. HIRAI, M. IKEZAWA u. M. UETA, J. Phys. Soc. Japan 17, 1483 [1962].

¹⁵ SHAO-FU WANG u. CHIN CHU, Phys. Rev. 154, 838 [1967].

Röntgen-Absorptionsspektren einiger Kohlenwasserstoffe im Bereich der C_K -Kante

H.-U. CHUN und H. GEBELEIN *

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. 22 a, 1813—1814 [1967]; eingeg. am 9. Oktober 1967)

In einem vorangehenden Bericht¹ über die langwellige Feinstruktur der RÖNTGEN-Absorptionskante des Kohlenstoffs in seinen gasförmigen Verbindungen Methan, Äthylen, Benzol und Toluol teilten wir mit, daß eine deutliche Abhängigkeit der Lage ihrer Komponenten von der Art der Bindung des Kohlenstoffatoms besteht. Als Ursache der Feinstruktur der C_K -Kante nahmen wir, ausgehend von der KOSSELSCHEN Interpretation² der RÖNTGEN-Absorption, an, daß Übergänge eines $1s$ -Elektrons in unbesetzte Molekülniveaus unterhalb seiner Ionisierungsgrenze (Absorptionskante) stattfinden. Eine nur bei den drei π -Elektronenverbindungen auftretende, sehr langwellige Absorptionslinie ordneten wir dem Übergang eines $1s$ -Elektrons in einen unbesetzten $2\pi^*$ -MO zu.

In Fortsetzung dieser Untersuchung wurden nach der früher beschriebenen Methode^{1, 3, 4} die RÖNTGEN-Absorptionsspektren von Methan, Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexadien-1,4, Cyclohexadien-1,3 und Benzol aufgenommen, um die mit dem Übergang von gesättigten über olefinische zu aromatischen Kohlenwasserstoffen verbundene Änderung der Feinstruktur der C_K -Kante eingehender zu verfolgen.

Die Abbildung gibt in der Form eines Termschemas eine Übersicht über die zu den einzelnen beobachteten Absorptionslinien gehörenden Energiewerte, die vom Molekülgrundzustand ($E=0$) aus positiv gezählt sind. Die Fehlergrenze der Werte beträgt $\pm 0,1$ eV.

Die Termschemata der untersuchten Kohlenwasserstoffe gliedern sich entsprechend der Natur der Verbindungen in drei Gruppen. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe Methan und Cyclohexan besitzen eine sehr ähnliche Termfolge, desgleichen die olefinischen Verbindungen Cyclohexen und Cyclohexadien-1,4 sowie die Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen Cyclohexadien-1,3 und Benzol. Wie schon in der vorangehenden Untersuchung festgestellt wurde, tritt bei Anwesenheit von Doppelbindungen stets ein tiefliegender Term auf, der bei den gesättigten Verbindungen nicht beobachtet wird. Er entspricht, wie wir dort durch

* Die mitgeteilten Meßresultate wurden im Rahmen der Diplomarbeit von H. GEBELEIN, Frankfurt a. M. 1967, erhalten.
¹ H.-U. CHUN, TAE-KJU HA u. R. MANN, Z. Phys. Chem. [Frankfurt/M.] [N.F.] 47, 313 [1965].

² W. KOSSEL, Z. Phys. 1, 124 [1920].

³ H.-U. CHUN, Dissertation, Frankfurt (Main) 1963.

⁴ H. HARTMANN u. H.-U. CHUN, Theor. Chim. Acta 2, 1 [1964].

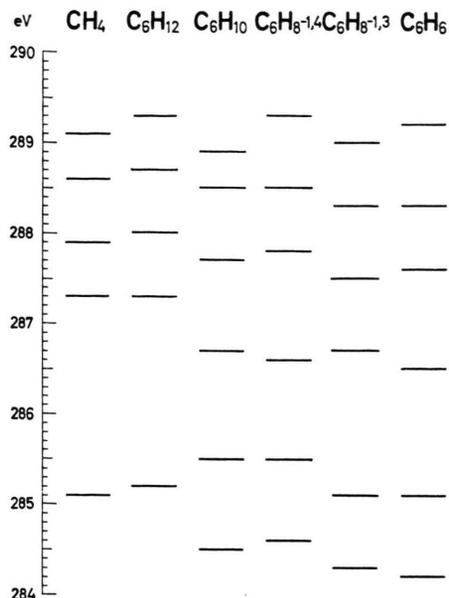


Abb. 1. Termschema der Feinstruktur der C_K -Kante von Methan, Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexadien-1,4, Cyclohexadien-1,3 und Benzol.

eine gruppentheoretische Diskussion der Auswahlregeln näher begründeten, dem Übergang eines $1s$ -Elektrons in unbesetzte, nichtbindende $2\pi^*$ -Molekülorbitale, die aus der Linearkombination (LCAO) von $2p_z$ -Atomfunktionen des Kohlenstoffs entstehen.

Der Vergleich der Spektren von Cyclohexadien-1,4 und -1,3 zeigt, daß das gesamte Termschema gegenüber den Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen zu kleineren Energien verschoben ist, wenn konjugierte Doppelbindungen im Molekül vorhanden sind. Ver-

gleicht man die Termschemata aller untersuchten ungesättigten Verbindungen mit denen von Methan und Cyclohexan, so fällt auf, daß der Unterschied zwischen denen der gesättigten und denen der ungesättigten Verbindungen deutlicher als der zwischen den Termfolgen bei letzteren ist. Das Spektrum von Cyclohexen zeigt, daß offenbar eine einzige Doppelbindung ausreicht, um das gesamte Spektrum in Richtung der Spektren von Molekülen mit mehreren Doppelbindungen zu verschieben.

Die Schwierigkeiten der Aufnahmetechnik der Spektren und ihrer Auswertung erlaubten es bisher in den meisten Fällen noch nicht, zuverlässige Werte für die Lagen der Absorptionskanten, d. h. der $1s$ -Ionisierungsenergien zu bekommen. Die $1s$ -Ionisierungsenergie von CH_4 erhielten wir aus der beobachteten Termfolge unter Zugrundelegung einer wasserstoffähnlichen Serienformel zu 288,9 eV. Der früher nach der gleichen Methode ermittelte Wert¹ beträgt 289,04 eV, während ihn HA^5 mit Hilfe eines Pseudoneonmodells für CH_4 zu 286 eV theoretisch berechnete. Ein Vergleich der $1s$ -Ionisierungsenergien verschiedener Verbindungen würde Aussagen über die mögliche Beeinflussung der Energien der $1s$ -Elektronen durch die Valenzelektronen liefern und zu einer Überprüfung des Modells des „starrten Rumpfes“ bei Molekülberechnungen beitragen können. Ab-initio-Rechnungen von PREUSS und DIERCKSEN⁶ im Rahmen einer SCF-MO-LC(LCGO)-Methode zeigen jedenfalls, daß die „ $1s$ -Einteilchenenergien“ von Benzol, Cyclopentadienylanion, Cyclopropan, Äthylen, C, C^{2+} sowie C^{4+} verschieden sind und daß daher die inneren Elektronen von den Bindungsvorgängen wesentlich beeinflusst sein müssen.

Der Fritz ter Meer-Stiftung dankt der eine von uns (G.) für die finanzielle Unterstützung während dieser Untersuchung.

⁵ TAE-KJU HA, Dissertation, Frankfurt (Main) 1963.

⁶ H. PREUSS u. G. DIERCKSEN, Arbeitsberichte der Gruppe Quantenchemie, Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik No. 2, 82 [1966].

Epitaktische Silberaufdampfschichten mit Wolframunterkeimung

KLAUS MÜLLER* und GERHARD SCHIMPF

Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1814—1816 [1967]; eingeg. am 11. September 1967)

Beim Aufdampfen epitaktisch wachsender Ag-Einkristallschichten auf frischgespaltener Glimmerunterlage (mit Unterlagentemperatur 250 °C) ist nach¹ ein An-

fangsintervall zu beobachten, während dessen sich nur Inseln bilden, der elektrische Schichtwiderstand also praktisch unendlich bleibt. Erst danach wachsen die Inseln zusammen, der Widerstand fällt annähernd exponentiell ab. Er bleibt aber nach Beendigung des Aufdampfens bei sehr dünnen Schichten (Größenordnung 10^2 Å) gewöhnlich nicht konstant, sondern nimmt wegen ihres flüssigkeitsähnlichen Verhaltens²⁻⁴ unter regellosen Sprüngen wieder zu.

Einkristallische Ag-Schichten herzustellen, deren Widerstand praktisch vom Beginn des Bedampfens an regelmäßig abfällt und nach Beendigung der Schicht-

* Z. Zt.: Bell Telephone Laboratories, Inc. Murray Hill, N.J., USA.

¹ K. MÜLLER, Z. Phys. **195**, 105 [1966].

² D. W. PASHLEY u. M. J. STOWELL, Proc. 5th Intern. Congr. Electron Microscopy, Philadelphia 1962.

³ K. J. HANSZEN, Z. Naturforschg. **19 a**, 820 [1964].

⁴ E. F. PÓCZA, A. BARNA u. P. BARNA, Proc. Intern. Symposium, held at Clausthal-Göttingen, 1965, p. 153.