

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Zur Deutung der Ultraviolett-Absorptionsspektren der Alkalihalogenid-Kristalle

Von

E. OTTO STEINBORN und GÜNTER GLIEMANN

Es wird ein Modell entwickelt, nach dem die Banden des langwelligen Teils der Ultraviolett-Absorptionsspektren der Alkalihalogenid-Kristalle Einelektronenanregungen in den Anionen zuzuschreiben sind. Diese Exzitonbanden entstehen danach durch Übergänge in die durch das Kristallfeld stabilisierten Spaltterme aus Anionenkonfigurationen p^5d . Bereits die Berücksichtigung der interionischen Coulomb-Wechselwirkungen führt so auf Resultate, die den langwelligen Teil der Spektren befriedigender erklären, als es die (qualitativen) Aussagen des Elektronen-Transfer-Modells von OVERHAUSER vermögen.

A model is developed in which the long wave length ultraviolet absorption bands of alkali halide crystals are assigned to one electron excitations in the anions. These exciton bands are attributed to transitions to the crystal field stabilized splitting terms arising from anion configurations of type p^5d . Consideration of the interionic Coulomb interaction alone leads already to a more satisfactory explanation of the long wave length portion of the spectra than the qualitative predictions of the electron-transfer model of OVERHAUSER.

Un modèle est développé où les bandes d'absorption des halogénures alcalins dans l'ultraviolet proche sont attribuées à des excitations monoélectroniques dans les anions. Ces transitions finissent aux termes stabilisés par le champ cristallin et dérivant de la configuration p^5d de l'anion, dédoublée. N'introduisant que les interactions ioniques de Coulomb, on obtient des résultats qui expliquent plus satisfaisamment la partie de grande longueur d'onde des spectres que ne le puissent les prédictions (qualitatives) du modèle de transfert d'électrons d'OVERHAUSER.

I. Einleitung

Gegenstand unserer Untersuchung ist die ultraviolette Eigenabsorption störstellenfreier Alkalihalogenid-Kristalle. Nach einer kurzen Durchsicht bisheriger Deutungen soll im folgenden ein neues Anregungsmodell zur Diskussion gestellt und mit dem Experiment verglichen werden.

Die Spektren im niederenergetischen Frequenzbereich, der sich auf der kurzwelligen Seite der Eigenabsorptionskante anschließt, zeigen folgende Merkmale:

a) Die Zahl und energetische Lage der Absorptionsbanden im Spektrum sind charakteristisch für die betreffende Substanz.

b) Die Absorptionsspektren strukturgleicher Alkalihalogenid-Kristalle, deren Anionen-Gitter aus derselben Art Halogenid-Ionen bestehen, deren Kationen-Gitter sich aber in der Art der Alkali-Ionen unterscheiden, zeigen eine auffallende Ähnlichkeit.

c) Die Spektren sind wesentlich von der Gitterstruktur abhängig.

d) Die Spektren sind nicht wasserstoffähnlich.

e) Die Absorptionsbanden sind Exzitonbanden. (Einstrahlung mit Licht der hier interessierenden Wellenlängen führt auf keine meßbare Photoleitfähigkeit.)

Nach d) scheidet die Annahme eines WANNIER-Exzitons [54], dessen Elektron-Loch-Abstand groß gegen die Gitterkonstante ist, zur Beschreibung der fundamentalen Absorption aus. Bereits HILSCH und POHL [24] wiesen auf die Notwendigkeit hin, einen „Exzitonradius“ von der Größenordnung der Gitterkonstante anzunehmen. Bei der Beschreibung der Absorptionsbanden als Exzitonbanden wird im folgenden von einer Exzitonwanderung und den ihr zugrunde liegenden Wechselwirkungen (vgl. [19, 31c]) abgesehen. Eine solche Beschränkung auf lokalisierte Exzitonen ist natürlich eine Näherung, gestattet aber die Konzeption überschaubarer Modelle für den Elementarprozeß der Photonenabsorption.

Im Elektronengrundzustand der Kristalle haben sowohl die Halogenid-Ionen als auch die Alkali-Ionen äußere abgeschlossene p^6 -Unterschalen. Das Chlorid-Ion Cl^- z. B. hat Argon-Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Die Konfiguration des Na^+ -Ions ist $1s^2 2s^2 2p^6$.

Zur Erklärung der UV-Absorptionsspektren der Alkalihalogenid-Kristalle hat man zwei Modelltypen lokalisierter Exzitonen entwickelt: Das „Überführungs-“ oder „Übergangsmodell“ (electron transfer model) und das „Anregungsmodell“ (excitation model).

Das einfachste *Übergangsmodell* setzt voraus*, daß bei der Lichtabsorption ein Elektron aus der vollen $3p$ -Unterschale des Cl^- entfernt und in einen $3s$ -Zustand eines benachbarten Na^+ -Ions überführt wird. Unter dieser Annahme berechneten HILSCH und POHL [24] die energetische Lage der ersten Absorptionsbande mit Hilfe eines Kreisprozesses, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment**. HILSCH und POHL [24b] entdeckten auch die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von strukturgleichen Alkalihalogenid-Kristallen, deren Anionen-Gitter aus derselben Art Halogenid-Ionen aufgebaut sind, deren Kationen-Gitter sich aber in der Art der Alkali-Ionen unterscheiden (Merkmal b). Die ersten beiden (niederenergetischen) Absorptionsgipfel der Bromide und Jodide deuteten sie als Doppelbande, die durch die beiden Elektronenaffinitäten des Halogens verursacht wird: Bei der Entfernung des Elektrons aus der abgeschlossenen p^6 -Schale des Halogenid-Ions kann das neutrale Halogen mit der Konfiguration p^5 der äußeren Elektronen in einem stabilen ${}^2P_{3/2}$ - oder metastabilen ${}^2P_{1/2}$ -Zustand zurückbleiben, deren Energiedifferenz durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung des Loches in der ursprünglich abgeschlossenen Schale bestimmt ist [5]. Diese Interpretation wird nahegelegt durch Arbeiten von FRANCK u. Mitarb. [15] sowie SCHEIBE [50] über Elektronenaffinitätsspektren [49] von Alkalihalogeniddämpfen bzw. -lösungen in Wasser, die ebenfalls eine solche Dublettstruktur aufweisen. Die durch die Spin-Bahn-Kopplung bewirkte Aufspaltung des Halogen-Grundzustand-Dubletts beträgt bei F: 0,03, bei Cl: 0,11, bei Br: 0,44, bei J: 0,94 eV [38]. Die Separation der ersten beiden Banden hat bei den Alkali-Bromiden und -Jodiden ungefähr diese Werte [9, 24]. Die weiteren Banden müssen jedoch anders erklärt werden. Nimmt man für die höheren Anregungen den oben zitierten Mechanismus an, sollten auch diese Banden Dublettstruktur haben [37, 38]. Diese vielfältigen An-

* Als Beispiel betrachten wir künftig NaCl.

** Obwohl die so gewonnene Formel für das benutzte Modell nicht exakt ist, gibt sie die Energie heute noch am besten wieder. Verbesserungsversuche (vgl. [19, 31c, 38]) änderten die Situation wenig, insbesondere blieb die ausgezeichnete Zahl der Banden unverstanden.

regungsmöglichkeiten* scheinen aber nicht in Einklang zu stehen mit der typischen Struktur der Spektren, die im interessierenden Energiebereich aus einer geringen Zahl charakteristischer Banden bestehen, von denen sich nur wenige zweifelsfrei als Dubletts ansehen lassen.

Die Alkalichloride (außer CsCl) zeigen eine ausgeprägte Zwei-Banden-Struktur in ihren Spektren. NaCl hat eine Bande bei 1580 Å, die andere bei 1280 Å. Das entspricht einer Separation von 1,83 eV, einem Wert, der um eine Größenordnung größer ist als die 0,11 eV-Spin-Bahn-Aufspaltung des Cl. Durch Messungen bei tiefen Temperaturen hat man in neuerer Zeit die 1580 Å-Bande in zwei Linien auflösen können [21]. Schreibt man diese der Cl-Spin-Bahn-Aufspaltung zu, so bleibt die Frage nach dem Anregungsmechanismus der 1280 Å-Bande, die zu beantworten ist im Zusammenhang mit den Spektren der anderen Alkalichloride, die bis auf das CsCl-Spektrum untereinander sehr ähnlich sind. Das CsCl hat eine größere Zahl von Linien. Bereits HILSCH und POHL [24b] sahen die Ursache dafür in dem anderen Gittertyp des CsCl.

Da die zwei Elektronenaffinitäten des Halogens zur Erklärung der Spektren nicht ausreichen, vielmehr ihre Wirkung sich gewissen Anregungsmechanismen nur überlagern kann, da andererseits die Spektren von der Gitterstruktur abhängen, wie inzwischen experimentell nachgewiesen ist [9, 35b], bedurften das einfache HILSCH-POHL-Modell und dessen halbklassischen Verbesserungen der Erweiterung.

Ein Zustand, in dem ein Elektron aus einer Cl⁻-3p⁶-Schale in eine 3s-Schale eines benachbarten Na⁺ überführt ist, ist nicht stationär, selbst wenn man Translationen außer acht läßt. Vielmehr sind die sechs Zustände (vom Spin sei abgesehen), in denen das Elektron an irgendeinem der sechs Na⁺-Nachbarn eines Cl⁻ im NaCl sitzt, entartet, so daß aus diesen Zuständen Linearkombinationen aufzubauen sind, von denen einige zu verschiedenen Rassen der Lagegruppe des Cl⁻ gehören, weshalb bei vorhandener Wechselwirkung die zunächst entarteten Terme aufspalten [38, 52].

In Erweiterung dieses quantenmechanisch genaueren Übergangsmodells nach SEITZ [52] und MOTT [38] führt OVERHAUSER [41] die Absorptionsbanden der Alkalihalogenid-Kristalle auf eine Multiplettstruktur lokalisierter Exzitonen (mit Ausbreitungsvektor $\vec{k} = 0$) zurück; er untersucht — unter Berücksichtigung des Spins — die Kopplung des Loches im p-Zustand am Halogenid-Ion mit dem in die 3s-Zustände der Nachbar-Kationen angeregten Elektron unter Einfluß der Punktsymmetrie O_h des Gitters an der Stelle des Cl⁻-Ions. Die resultierenden Exzitonzustände lassen sich nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe O_h klassifizieren. Mit Rücksicht darauf, daß optische Dipolübergänge aus dem totalsymmetrischen Grundzustand nur in Endzustände mit T_{1u} -Symmetrie erlaubt sind, erhält OVERHAUSER für Systeme mit NaCl- bzw. CsCl-Struktur die in Tab. 3 angegebenen Resultate. Der Fortschritt gegenüber älteren Theorien besteht vor allem darin, die Multiplettstruktur lokalisierter Exzitonen wahrscheinlich zu machen [53]. Die auf qualitativem Wege erschlossene geringe Bandenzahl

* FISCHER und HILSCH [13, 14] beschreiben die bei tiefen Temperaturen beobachtete Aufspaltung der zweiten Bande des CsJ und CsBr als durch Spin-Bahn-Wechselwirkung im ersten angeregten Zustand des neutralen Cs-Atoms erzeugtes Cs- $^2P_{\frac{1}{2}}$, $\frac{3}{2}$ -Dublett. Diese „Betrachtungen geben keine Erklärung für die anderen kurzweiliger gefundenen Banden“ [13].

ist jedoch nur in grober Übereinstimmung mit dem Experiment: Nach OVERHAUSER folgen die Unterschiede in der Zahl der Absorptionslinien von Alkalihalogeniden, die in NaCl-Struktur und solchen, die in CsCl-Struktur kristallisiert sind, nur aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung. Diese ist bei den Chloriden sicher noch schwach [5, 12]. Während jedoch die Chloride mit NaCl-Gitter zwei Linien aufweisen, hat CsCl mindestens vier, so daß der charakteristische Unterschied zwischen den Spektren von LiCl, NaCl, KCl, RbCl (mit NaCl-Gitter) mit der typischen 2-Banden-Struktur einerseits und dem Spektrum von CsCl andererseits merkwürdig bleibt. In den Jodiden dagegen ist die Spin-Bahn-Kopplung stark. Beim CsJ (in CsCl-Struktur) und RbJ (in NaCl-Struktur) gibt es mindestens ein Absorptionsmaximum mehr als vorausgesagt [12]. Dabei ist zu bedenken, daß einige vorausgesagte Niveaus noch zufällig zusammenfallen können [19]. Deshalb sei von verschiedenen Fällen, bei denen weniger Linien beobachtet als vorausgesagt werden, abgesehen, da man sich dann auf den Standpunkt stellen kann, daß nicht alle Linien aufgelöst sind. — OVERHAUSERS Beschränkung auf nur streng erlaubte Übergänge unter Vernachlässigung der Phononen-Wechselwirkung ist sicher zu einschneidend; schwingungserlaubte Übergänge sollten in Betracht gezogen werden [7]. Dann wird die Zahl der möglichen Übergänge bei OVERHAUSER aber gleich sehr groß. Energieberechnungen aufgrund eines erweiterten Overhauser-Modells haben zu unbefriedigenden Ergebnissen geführt [17, 42, siehe auch 31c, 40].

DEXTER [7c] bezweifelt aus verschiedenen Gründen die Gültigkeit des Übergangsmodells, bei dem das angeregte Elektron an die Na⁺-Nachbarn des Cl⁻ überführt wird. Nach DEXTER sollte der Exzitonenzustand besser beschrieben werden durch das sog. *Anregungsmodell*, bei dem das angeregte Elektron am Cl zentriert bleibt. Es ist bei DEXTER [7a] in einem 4s-Zustand am selben Cl lokalisiert wie das als unbeweglich angesehene Loch, dessen anziehendes Potential sich dem Gitterpotential überlagert. Von einer expliziten Berücksichtigung der Wechselwirkung dieses Elektrons mit den übrigen Hüllenelektronen wird abgesehen. — MUTO u. Mitarb. [39] untersuchen die Eigenschaften eines Wannier-Exzitons, dessen Radius jedoch nicht mehr groß ist gegenüber der Gitterkonstante.

Wegen der Abhängigkeit der UV-Spektren vom Kristallbau ist in letzter Zeit mehr Augenmerk auf die Energiebänder-Struktur gelegt worden [31b]. Besonders PHILLIPS [45] hat in einer Reihe sehr interessanter Arbeiten versucht, den einzelnen Banden Exzitonenanregungen an verschiedenen Punkten der Brillouin-Zone zuzuordnen, wobei er die bisherigen, sich auf $\vec{k} = 0$ beschränkenden Modelle kritisiert. Leider ist jedoch diese halbempirische Interpretation unsicher, solange die Energiebänder-Struktur der untersuchten Kristalle weitgehend unbekannt ist, und dieser Mangel ist besonders spürbar, weil, wenn man die ganze Brillouin-Zone ins Auge faßt, vielfältige Anregungsmöglichkeiten bestehen, so daß eine eindeutige Zuordnung der Banden aufgrund eines Energiebänder-Schemas sehr schwierig ist.

Nach in der Komplexchemie gesammelten Erfahrungen ist vor allem die Mikrosymmetrie der Lage des „Zentralions“ für die Spektren entscheidend, also die Punktsymmetrie, während von den translatorischen Symmetrieelementen der Raumgruppe in guter Näherung abgesehen werden kann [48]. Da wir es für sinnvoll halten, die in der Komplexchemie erfolgreichen Methoden auf das vorliegende Problem anzuwenden, erscheint es uns angebracht, zunächst nach einem ver-

besserten, Anregungen bei $\vec{k} = 0$ beschreibenden Modell zu suchen, das dem Einfluß der Kristallstruktur durch Berücksichtigung vor allem der Mikrosymmetrie des Gitters Rechnung trägt und dabei den Vorteil des Anregungsmodells hat. Es werden deshalb höher angeregte Zustände des Cl^- -Ions im Gitter betrachtet, deren Störung durch das Kristallfeld in erster Näherung untersucht wird mit Hilfe der auf BETHE [3] sowie HARTMANN und ILSE [29] zurückgehenden, in der Ligan­denfeldtheorie bewährten Methode. Der Einfluß des Gitterfeldes auf das lokalisierte Exziton mit kleinem Radius bewirkt eine Multiplettstruktur des Spektrums, die mit der aus dem Overhauser-Übergangsmodell folgenden vergleichbar, aber von ihr verschieden ist. Unter Zulassung schwingungserlaubter Übergänge lassen sich Aussagen über die Zahl und Lage der Absorptionsbanden gewinnen, die in qualitativer Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund sind.

II. Theorie

1. Das Modell

Im folgenden soll versucht werden, die Spektren (wegen Merkmal b) im wesentlichen durch Eigenschaften der Halogenid-Ionen zu erklären, denen sich Einflüsse der Gitterstruktur (Merkmal c) überlagern. Dazu betrachten wir Einelektronenanregungen am Halogenid-Ion, die aus der Grundzustandskonfiguration p^6 hervorgehen: p^5s , p^5p , p^5d Vermöge des kugelsymmetrischen Anteils des Gitterpotentials an der Stelle des Anions bleibt das Elektron an das Halogenid-Ion gebunden (Merkmale d, e) [37, 47, 52b, 54]. Aufgrund der Elektronenwechselwirkung in der Anionenhülle gehören zu jeder Konfiguration Energiet Terme, die in Russell-Saunders-Näherung klassifiziert werden können. Die interionischen Wechselwirkungen verursachen eine Verschiebung und Aufspaltung dieses Termsystems, die von der Stärke der Wechselwirkung und der Gitterstruktur abhängig sind (Merkmal c). Mit Hilfe einer Störungsrechnung ermitteln wir zu jeder der oben angeführten Konfigurationen die Aufspaltungen des Russell-Saunders-Termsystems, die aufgrund der interionischen Coulombwechselwirkung zustandekommen, wenn man die eigentliche Punktsymmetrie O_h der Lage des Anions Cl^- in Rechnung stellt, also zu einer niedrigeren Symmetrie als Kugelsymmetrie übergeht. Die neuen Terme sind dann nach irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe O_h zu klassifizieren.

Jeder der so ermittelten Zustände des Cl^- -Ions im betrachteten „Komplex“ mit sechs Na^+ -Liganden ist in nullter Näherung N -fach entartet, da das Elektron an jedem der N Cl^- -Ionen des Kristalls angeregt sein kann. Durch Wechselwirkungen dieser Ionen untereinander spreizt der N -fach entartete Zustand auf der Energieskala auseinander in ein Band von Zuständen, von denen jeder durch einen der N Wellenzahlvektoren \vec{k} der fundamentalen Brillouin-Zone charakterisiert ist. Da von den Einflüssen der räumlichen Periodizität des Gitters und den Wechselwirkungen gleichartiger Ionen untereinander zunächst abgesehen werden soll, beziehen sich die folgenden Überlegungen auf den Punkt $\vec{k} = 0$ der fundamentalen Brillouin-Zone. Dies ist kein wesentlicher Verlust an Allgemeingültigkeit, da die Exzitonwellenzahlen durch die Impulserhaltung bei der Photon-Absorption wegen der gegen die Gitterkonstante großen Wellenlänge des Lichts praktisch auf $\vec{k} = 0$ beschränkt bleiben.

Das hier verwendete Anregungsmodell lokalisierter Exzitonen unterscheidet sich vom Übergangsmodell im wesentlichen durch die verschiedene Ausgangsbasis für die Störungsrechnung, deren geschickte Wahl allerdings wichtig ist für ein vernünftiges Ergebnis mit kleinem Fehler. Zwischen beiden Modellen besteht jedoch kein prinzipieller Unterschied. Der Vorteil des Anregungsmodells liegt in der Verwendung orthogonaler Funktionen, die am selben Punkt — dem Kern des Cl^- -Ions — zentriert sind, während das Übergangsmodell nicht-orthogonale Funktionen an verschiedenen Zentren — den Na^+ -Nachbarn des Cl^- -Ions — verwendet [17, 41]. Mit den Funktionen des Anregungsmodells, die bei bestimmten Kopplungsverhältnissen höheren Zuständen im Sinne von p^5s -, p^5p -, p^5d - . . . Anregungen des Cl^- -Ions entsprechen, lassen sich im Prinzip die Funktionen des Übergangsmodells darstellen, die Linearkombinationen aus den verschiedenen zentrierten Na^+ - s -, $-p$ -, . . . Funktionen sind, und umgekehrt. In beiden Modellen werden Funktionen aufgebaut, die sich nach bestimmten irreduziblen Darstellungen von O_h transformieren, und die sich in beiden Modellen ergebenden Terme entsprechen einander, wenn man hinreichend hohe Konfigurationen berücksichtigt [32]. Es genügt aber nicht, allein die Existenz solcher Terme in den jeweiligen Modellen zu diskutieren, wenn nicht gleichzeitig ihre energetische Lage, also die Stabilisierung bzw. Labilisierung der Terme in Abhängigkeit vom Kristallfeld untersucht wird, insbesondere, wenn man sich auch für andere als T_{1u} -Terme interessiert. Man ist vielmehr gezwungen, eine konsequente Störungsrechnung durchzuführen, wobei es nicht mehr unwichtig ist, welches Modell man zugrunde legt, d. h. bei welchem Modell man höhere Näherungen vernachlässigt. Da stets nur mit einer beschränkten Zahl von Funktionen gearbeitet wird, d. h. mit den unteren Anregungszuständen, ist zu erwarten, daß der Fehler des Anregungsmodells geringer ist, da dieses Modell dem Problem angemessener erscheint; denn die Spektren sind offenbar mehr durch die Halogenid-Ionen als durch deren Kationen-Umgebung bestimmt.

2. Ausführung

Die Lichtabsorption der Alkalihalogenid-Kristalle führt zu einem Exzitonenzustand mit kleinem Exzitonradius (Merkmale d, e). Wegen der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von Alkalihalogenid-Kristallen mit demselben Halogenid-Ion (Merkmal b) läßt sich dieser angeregte Zustand durch eine bloße elektrostatische Kopplung des promovierten Elektrons an ein (mehr oder weniger entferntes) strukturloses, positiv geladenes Loch nicht erklären; das Elektron sollte vielmehr in enger Wechselwirkung mit „seinem“ Anion bleiben, etwa in einem angeregten Zustand dieses gittergebundenen Anions*, der sich näherungsweise atomspektroskopisch beschreiben läßt.

Wir berücksichtigen zunächst nur den *kugelsymmetrischen* Beitrag des Potentials des Restgitters am Orte des Anions, z. B. Cl^- . Die Einelektronenanregung des argonähnlichen Cl^- -Ions führt aus dem $3p^6$ -Grundzustand zu den Konfigurationen $3p^54s$, $3p^54p$, $3p^53d$, $3p^54d$, . . . Die dadurch charakterisierten Terme spalten bei Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung, wenn die Spin-Bahn-Kopplung klein ist gegen die Coulombwechselwirkung der Elektronen unterein-

* Bereits das gasförmige Anion ist stabil; die Elektronenaffinität des Cl beträgt 3,6 eV [2].

ander, auf in die Russell-Saunders-Terme*: $p^5s: {}^1P, {}^3P; p^5p: {}^1S, {}^3S, {}^1P, {}^3P, {}^1D, {}^3D; p^5d: {}^1P, {}^3P, {}^1D, {}^3D, {}^1F, {}^3F$. Die zugehörigen Zustandsfunktionen** $\Psi(SLM_S M_L)$ werden nach GRAY und WILLS [5] aus den antisymmetrisierten Ein-Elektronenfunktionen des $nlm_s m_l$ -Schemas aufgebaut. Die Lage der Russell-Saunders-Terme auf der Energieskala ist zunächst unbekannt. Ihre rechnerische Bestimmung ist unmöglich, da sich über die Radialabhängigkeit der Zustandsfunktionen $\Psi(SLM_S M_L)$ nichts aussagen läßt. Selbst wenn man von bestimmten Wellenfunktionen des freien Cl^- ausgeht, bleibt offen, wie sehr sie durch den Einfluß des Gitters modifiziert werden. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Energien dieser Cl^- -Zustände bietet der Vergleich sich entsprechender Terme von Partikeln der isoelektronischen Reihe $\text{Cl}^-, \text{Ar}, \text{K}^+, \text{Ca}^{++} \dots$. Auf die Energien der Cl^- -Zustände kann man durch Extrapolation schließen, da die Energieniveaus der anderen Ionen und des neutralen Argons in dieser Reihe bekannt sind [36]. Der Einfluß der Gitterbindung auf die Cl^- -Terme kann berücksichtigt werden, indem dem gebundenen Cl^- eine scheinbare Kernladungszahl Z zugeschrieben wird, die wegen der zusätzlichen Wirkung des (kugelsymmetrisch angenommenen) Gitter-Potentialtopfes größer ist als diejenige des freien Cl^- , d. h. das gittergebundene Cl^- ist „argonähnlicher“ als das freie.

Für die freien Ionen kann man die Extrapolationsmethode testen, indem man mit ihr die Elektronenaffinität des H-Atoms bestimmt, die von BETHE [4] und HYLLEBAAS [27, 28] sehr genau berechnet worden ist. Bei Verwendung der experimentellen Werte der Ionisierungsenergien von He, Li^+ , Be^{++} kann man sehr genau auf den theoretischen Wert der Ionisierungsarbeit des H^- einerseits, auf die experimentellen Werte der Ionisierungsenergien – (bezüglich der Entfernung eines weiteren Elektrons des Ions) – der stärker als zweifach positiv geladenen Ionen mit zwei Elektronen bis hin zum N^{5+} andererseits extrapolieren, obwohl in dieser Reihe die relative Änderung von Z stärker ist als in der Argon-Reihe.

Bei der Anwendung der Extrapolationsmethode zur Ermittlung der Terme des gebundenen Ions kann man dessen Z als Parameter betrachten: In anorganischen Komplexen ist die Elektronenwolke des Zentralions gegenüber derjenigen des gleichen, aber gasförmigen Ions stärker ausgedehnt (Nephelauxetischer Effekt) [30]. Das Zentralion ist dabei positiv, die Liganden sind negativ geladen. Beim vorliegenden Fall sind die Ladungsverhältnisse umgekehrt, es resultiert eine Schrumpfung der Elektronenwolke beim Einbringen des Cl^- ins Gitter; vgl. auch [6]. Messungen der Elektronendichteverteilung im NaCl haben gezeigt, daß die Elektronenverteilung des ins Gitter eingebauten Cl^- -Ions gegenüber der – aus Rechnungen geschlossenen – Elektronenverteilung des freien Cl^- -Ions bereits im Grundzustand kontrahiert ist [26, 51].

Berücksichtigen wir jetzt das *Feld der Punktsymmetrie* O_h , das durch die das Anion umgebenden Ionenladungen des Alkalihalogenid-Kristalls gebildet wird, so kann die durch den inneren Starkeffekt bedingte Aufspaltung des bisherigen Term-systems mit ligandenfeldtheoretischen Methoden ermittelt werden. Für jeden bisherigen, „ungestörten“ Cl^- -Term zeigt eine Störungsrechnung erster Näherung die Änderung seiner Lage auf der Energieskala beim „Einschalten“ des Feldes der Symmetrie O_h in Abhängigkeit vom Parameter γ_4 , der die Stärke des Feldes charakterisiert. Der Störungsoperator \tilde{H} setzt sich additiv aus den potentiellen Energien der n Elektronen des Anions im Coulombfeld der Umgebung zusammen.

* KNOX [31a] schließt aus Hartree-Fock-Rechnungen an angeregten Argonzuständen, daß LS -Funktionen eine gute Basis für Störungsrechnungen sind.

** Die $\Psi(SLM_S M_L)$ sind gleichzeitig Eigenfunktionen des Gesamtspins (Quantenzahl S), des Gesamtbahndrehimpulses (Quantenzahl L), der z -Komponenten von Gesamtspin und Gesamtbahndrehimpuls (Quantenzahl M_S bzw. M_L) des Elektronensystems des Cl^- -Ions.

Dieses Vorgehen entspricht derjenigen Methode der Ligandenfeldtheorie, bei der zunächst das LS -Termschema des freien Ions aufgebaut und dann dessen Störung durch den Stark-effekt untersucht wird. Die Begründung liefert Merkmal b, wonach die Spektren durch Eigenschaften der Anionen geprägt werden, aber nicht primär durch die Spin-Bahn-Kopplung, die nur die Feinstruktur der ersten Bande zu deuten gestattet, nicht aber das ganze Spektrum [41, 43].

Der Störungsrechnung kann das Funktionensystem der Ψ (SLM_sM_L) des ungestörten Problems zugrunde gelegt werden. Zweckmäßiger erzeugt man daraus zur Diagonalisierung der Säkulardeterminanten durch Linearkombination eine neue Basis, die in solche Funktionsgemeinschaften zerfällt, daß sich die einer Familie zugehörigen Funktionen bei Anwendung der Symmetrieoperationen der Gruppe O_h des Störoperators \tilde{H} nach einer bestimmten irreduziblen Darstellung dieser Punktgruppe transformieren. Für Einelektroneneigenfunktionen zur Drehimpulsquantenzahl l hat БЕТНЕ [3] diese Funktionsfamilien angegeben. Analog den БЕТНЕ-Funktionen können aus Mehrelektroneneigenfunktionen Ψ (SLM_sM_L) mit gleichen S, L, M_s , aber verschiedenen M_L , Linearkombinationen ($L\sigma$), aufgebaut werden, die zur i -Zeile der irreduziblen Darstellung $D^{(\sigma)}$ gehören; σ steht für eine der fünf irreduziblen Darstellungen der Gruppe O , die mit A_1, A_2, E, T_1, T_2 bzw. mit $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ bezeichnet werden [22].

Die Entwicklung der potentiellen Energie $\tilde{V}(\vec{r})$ eines Elektrons nach Kugelflächenfunktionen ergibt wegen der Invarianz des Störungsoperators gegen Symmetrieoperationen der Gruppe O_h für s - und p -Elektronen:

$$\tilde{V}(\vec{r}) = f(r) \cdot Y_0^0,$$

für d -Elektronen:

$$\tilde{V}(\vec{r}) = f(r) \cdot Y_0^0 + g(r) [Y_4^0(\vartheta, \varphi) + \sqrt{5/14} \cdot (Y_4^4(\vartheta, \varphi) + Y_4^{-4}(\vartheta, \varphi))],$$

da höhere Glieder zum Matrixelement nichts beitragen [18]. Die Größen $f(r)$, $g(r)$ enthalten Integrale über die Ladungsverteilung der „Liganden“. Die Ψ (SLM_sM_L) sind Linearkombinationen von aus n Einelektronenfunktionen

$$\psi(nl m_s m_l) = R_{nl}(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi) \cdot \delta_{s, m_s}$$

gebildeten Slater-Determinanten [5]. Daher zerfallen die mit den Linearkombinationen ($L\sigma$), der Ψ (SLM_sM_L) gebildeten Elemente der Störungsmatrix in eine Summe von Matrixelementen $\langle m_l | \tilde{V} | m_l' \rangle_l$, die nur Einelektronenfunktionen zur selben Drehimpulsquantenzahl l enthalten. Diese Matrixelemente sind als Funktionen von

$$\alpha_{nl} = \langle R_{nl}(r) | f(r) | R_{nl}(r) \rangle / \sqrt{4\pi}, \quad \beta_{nl} = \langle R_{nl}(r) | g(r) | R_{nl}(r) \rangle \cdot \frac{3}{7\sqrt{\pi}}$$

gegeben [23]. Für die (nicht notwendige) Annahme punktförmiger Liganden der Ladung e' im Abstand τ vom Zentralion(Cl-)mittelpunkt gilt

$$\alpha_{nl} = a \cdot (-e) e' \cdot \frac{6}{\tau} \left\{ 1 - \int_{\tau}^{\infty} dr \cdot r^2 \cdot R_{nl}^2(r) \left[1 - \frac{\tau}{r} \right] \right\},$$

$$\beta_{nl} = b \cdot (-e) e' \cdot \frac{1}{\tau^5} \left\{ r^4 - \int_{\tau}^{\infty} dr \cdot r^2 \cdot R_{nl}^2(r) \cdot r^4 \left[1 - \left(\frac{\tau}{r} \right)^9 \right] \right\},$$

$$\beta_{nl} = -b \cdot \gamma_4; \quad \gamma_4 \sim | -e \cdot e' | \cdot \tau^4 / \tau^5 > 0.$$

Für NaCl-Struktur ist $a = b = 1$, $\alpha_{nl} < 0$, $\beta_{nl} < 0$;

für CsCl-Struktur ist $a = \frac{4}{3}$, $b = -\frac{8}{3}$, $\alpha_{nl} < 0$, $\beta_{nl} > 0$.

An den bisherigen Russell-Saunders-Termenergien sind danach die in Tab. 1 angegebenen Störungsenergien anzubringen. Die α_{nl} in den Störungsenergie-Ausdrücken sind annähernd gleich und können null gesetzt werden, da hier nur Termdifferenzen interessieren.

Nur Terme aus der Konfiguration p^5d werden stabilisiert. Berücksichtigt man die Termwechselwirkung zwischen Termen zur selben irreduziblen Darstellung (δ bzw. ε), ergibt sich für diese Terme statt des linearen ein hyperbolischer Verlauf

Tabelle 1

Konfiguration	Ungestörter Term	Gestörter Term	Irreduzible Darstellung	Störungsenergie $E_{L\sigma}$
$3p^6$	1S	$^1S_\alpha$	A_{1g}	$E_{0\alpha} = 6 \alpha_{3p}$
$3p^5 4s$	P	P_δ	T_{1u}	$E_{1\delta} = 5 \alpha_{3p} + \alpha_{4s}$
$3p^5 4p$	S	S_α	A_{1g}	$E_{0\alpha} = 5 \alpha_{3p} + \alpha_{4p}$
	P	P_δ	T_{1g}	$E_{1\delta} = 5 \alpha_{3p} + \alpha_{4p}$
	D	D_γ	E_g	$E_{2\gamma} = 5 \alpha_{3p} + \alpha_{4p}$
$3p^5 nd$	P	P_δ	T_{1u}	$E_{1\delta} = 5 \alpha_{3p} + \alpha_{nd}$
		D_γ	E_u	$E_{2\gamma} = 5 \alpha_{3p} + \alpha_{nd} - (2/3) \beta_{nd}$
	D	D_ϵ	T_{2u}	$E_{2\epsilon} = 5 \alpha_{3p} + \alpha_{nd} + (4/9) \beta_{nd}$
		F_β	A_{2u}	$E_{3\beta} = 5 \alpha_{3p} + \alpha_{nd} - (2/3) \beta_{nd}$
	F	F_δ	T_{1u}	$E_{3\delta} = 5 \alpha_{3p} + \alpha_{nd} + (1/3) \beta_{nd}$
		F_ϵ	T_{2u}	$E_{3\epsilon} = 5 \alpha_{3p} + \alpha_{nd} - (1/9) \beta_{nd}$

in Abhängigkeit vom Feldstärkeparameter γ_4 . Für eine bestimmte Lage der ungestörten Terme ($\gamma_4 = 0$) erhält man für NaCl- bzw. CsCl-Struktur die in Fig. 1 dargestellten Termschemata in Abhängigkeit von γ_4 .

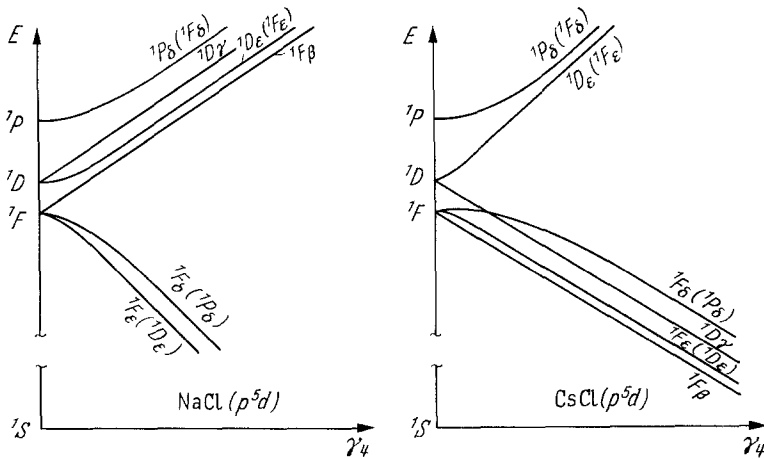


Fig. 1

3. Ergebnis

Elektrische Dipolübergänge aus dem totalsymmetrischen Grundzustand $^1A_{1g}$ (aus p^6 , 1S) sind nach LAPORTE nur in Zustände ungerader Parität erlaubt. Es interessieren daher die Terme aus den Konfigurationen p^5s , p^5d , ... Davon liegen diejenigen energetisch am tiefsten, die aus p^5d stammen und im Gitter stabilisiert werden. Dies sind (ohne Berücksichtigung der Reihenfolge) im NaCl die Terme T_{1u} , T_{2u} , im CsCl A_{2u} , E_u , T_{1u} , T_{2u} , jeweils als Spin-Singulets und Spin-Triplets. Da sich in O_h das elektrische Dipolmoment nach T_{1u} transformiert, sind optisch erlaubt nur Dipolübergänge in T_{1u} -Endzustände*, sofern diese — wegen der

* Nur dann enthält das direkte Produkt $A_{1g} \times T_{1u} \times D_{\text{Endzustand}}^{(\sigma)}$ die totalsymmetrische Darstellung A_{1g} , d. h. das den Übergang bestimmende Matrixelement verschwindet nicht [18, 33].

Spin-Auswahlregel $\Delta S = 0$ – Spin-Singulettts sind. Den bisherigen Rechnungen wie auch den Auswahlregeln für „optisch erlaubte“ Übergänge liegt ein starres Gitter zugrunde. Man darf annehmen, daß diese Auswahlregeln durch Gitterschwingun-

Tabelle 2

NaCl		CsCl	
Aus Singulettts	Aus Triplettts	Aus Singulettts	Aus Triplettts
T_{1u}	$A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$	A_{2u}	T_{2u}
T_{2u}	$A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$	E_u	$T_{1u} + T_{2u}$
		T_{1u}	$A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$
		T_{2u}	$A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$

gen durchbrochen werden. In anorganischen Komplexen z. B. werden „optisch verbotene“ Übergänge beobachtet [8]. Unter Aufrechterhaltung der strengeren Spin- und Paritäts-Auswahlregeln erwartet man deshalb Übergänge in die ${}^1T_{1u}$, ${}^1T_{2u}$ -Zustände beim NaCl, in die ${}^1A_{2u}$, 1E_u , ${}^1T_{1u}$, ${}^1T_{2u}$ -Zustände beim CsCl.

Bei Berücksichtigung der *Spin-Bahn-Kopplung* spalten die Spin-Triplett-Terme ${}^3D_u^{(\sigma)}$ weiter auf. Die Spaltterme liefert die Ausreduktion der direkten Produkte $D_u^{(\sigma)} \times T_{1g}$, da die zu $S = 1$ gehörenden Spinfunktionen in O_h die Symmetrie T_{1g} besitzen. Die im Gitter stabilisierten Terme, die aus den ursprünglichen Triplettts und Singulettts (bezüglich des Spins) hervorgehen, sind in Tab. 2 angegeben. In Fig. 2 ist das Ergebnis schematisch dargestellt.

Die Termfolge ohne Spin-Bahn-Kopplung ist für einen bestimmten Feldstärkeparameter γ_4 der Fig. 1 entnommen. In Fig. 2 ist die Lage der Terme auf der Energieskala und deren Maßstab unbestimmt gelassen, von möglichen Termüberschneidungen ist der Übersicht wegen abgesehen.

Wegen der durch die Spin-Bahn-Kopplung bewirkten Mischung von Singulett- und Triplett-Funktionen gleicher Rasse sind die neuen T_{1u} -

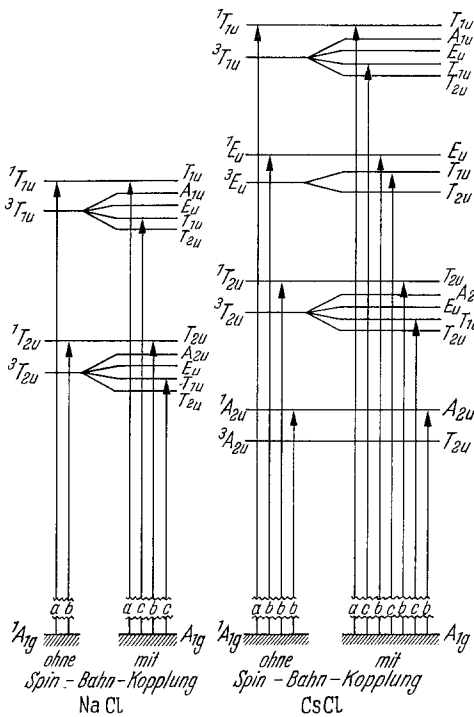


Fig. 2. Dipolübergänge: *a* optisch erlaubt, *b* als schwingungserlaubt angenommen, *c* optisch erlaubt bei Spin-Bahn-Kopplung

Zustände ebenfalls die Endzustände optisch erlaubter Elektronen-Übergänge. Bei vorhandener Spin-Bahn-Kopplung kommen zu den bisher diskutierten Übergängen beim NaCl zwei, beim CsCl drei neue erlaubte Dipolübergänge hinzu. Übergänge in die durch Spin-Bahn-Kopplung aus Triplettts entstehenden Zustände mit von T_{1u} verschiedener Symmetrie sind sicher stark verboten, so daß von ihnen in der hier zugrunde gelegten Näherung schwacher Spin-Bahn-Kopplung zunächst abgesehen

werden kann. Beim NaCl gibt es zwei solche Terme ($2 T_{2u}$), beim CsCl sieben solche Terme ($A_{2u} + 2 E_u + 4 T_{2u}$), deren Zustandsfunktionen durch die Spin-Bahn-Kopplung Singulett-Anteile beigemischt sind. Diese Terme, zu denen bei starker Spin-Bahn-Kopplung evtl. Übergänge in höherer Näherung als schwingungserlaubt angesehen werden könnten — (Übergänge in die entsprechenden Singulett-Terme ohne Spin-Bahn-Kopplung werden ja als schwingungserlaubt angenommen) — sol-

Tabelle 3

		ohne Spin-Bahn-Kopplung			mit Spin-Bahn-Kopplung		
		optisch erlaubt	schwingungs- erlaubt	gesamt	zusätzlich optisch erlaubt	gesamt	Mögl. Übergänge in Rest-Terme
NaCl	A	1	1	2	2	4	2
	Ov	2	—*	2	3	5	—*
CsCl	A	1	3	4	3	7	7
	Ov	2	—*	2	4	6	—*

* Diese Übergänge sind von OVERHAUSER unberücksichtigt gelassen. Eine Übertragung der hier angewandten Abzählmethode ist nicht möglich, da die energetische Lage der Terme bei OVERHAUSER nicht bekannt ist.

len „Restterme“ genannt werden. Die Funktionen der übrigen Terme — es gibt vier solche Terme beim NaCl ($A_{1u} + A_{2u} + 2 E_u$), einen beim CsCl (A_{1u}) — haben eine Symmetrie, die unter den Singulett-Funktionen nicht vorhanden ist.

Nach dem Anregungsmodell (A) sind demnach die in Tab. 3 angegebenen Zahlen der Absorptionsbanden zu erwarten. Die aus dem Übergangsmodell von OVERHAUSER (Ov) vorausgesagten Zahlen sind zum Vergleich angegeben [41].

III. Diskussion

Zur Diskussion reproduzieren wir in Fig. 3 die übersichtlichen Absorptionsspektren aus LANDOLT-BÖRNSTEIN [46]. Die neuen, grundlegenden Absorptionsmessungen von EBY, TEEGARDEN und DUTTON [9], die bei tiefen Temperaturen und mit großer Auflösung ausgeführt wurden, sind dazu nicht im Widerspruch. Auf sie verweisen wir bei der Diskussion von Feinstrukturen.

Bei den *Alkali-Chloriden* ist die Spin-Bahn-Kopplung sicher klein*. Die typische Zwei-Banden-Struktur der Absorptionsspektren der im NaCl-Gitter** kristallisierten Chloride wird vom Anregungsmodell vorausgesagt. Für das im kubischraumzentrierten Gitter kristallisierte CsCl werden, ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Experiment, vier Banden erwartet. Die optisch erlaubte Bande sollte gegenüber den anderen hervortreten, wie dies bei der kurzwelligen, zweiten Bande bei den Chloriden mit NaCl-Gitter der Fall ist. (Die Bandennumerierung erfolgt von der Absorptionskante nach kürzeren Wellen fortschreitend.) — Dasselbe Verhalten wie die entsprechenden Chloride zeigen die — sämtlich im NaCl-Gittertyp kristallisierten — *Fluoride*, soweit die Spektren im kurzwelligen Ultraviolett gemessen sind.

* Die im Gitter durch die Spin-Bahn-Kopplung bewirkten Aufspaltungen entsprechen größenordnungsmäßig denjenigen der Terme des freien Ions und nehmen daher mit schwerer werdendem Anion zu.

** Die Li-, Na-, K-, Rb-Fluoride, -Chloride, -Bromide, -Jodide sowie CsF kristallisieren im kubisch-flächenzentrierten „NaCl-Gitter“. CsCl, CsBr, CsJ kristallisieren im kubisch-raumzentrierten „CsCl-Gitter“.

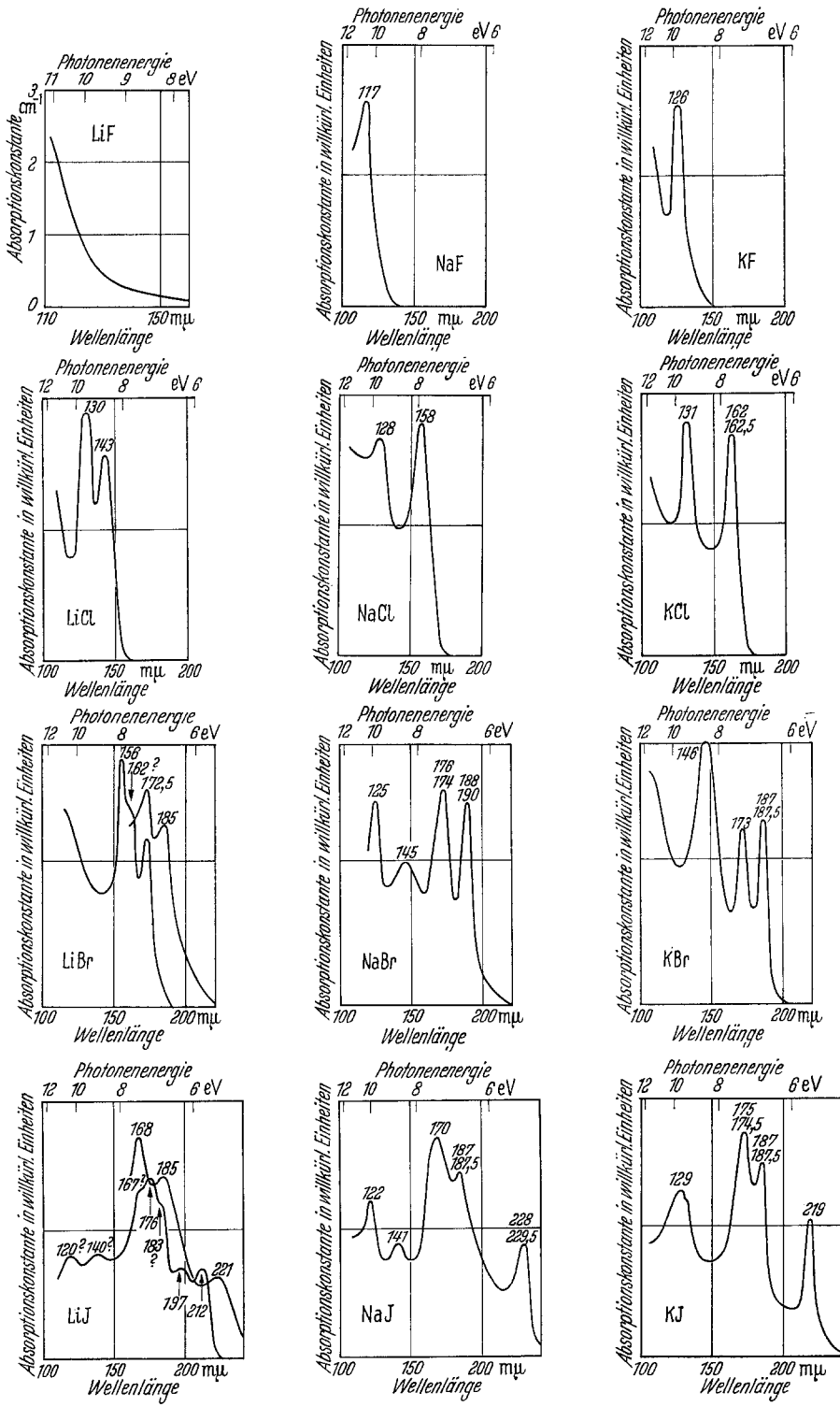


Fig. 3. Alkalihalogenid-Kristall-Spektren

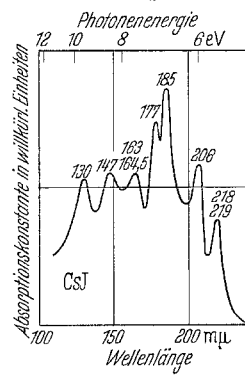
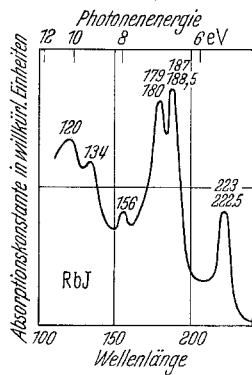
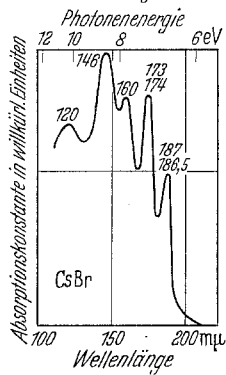
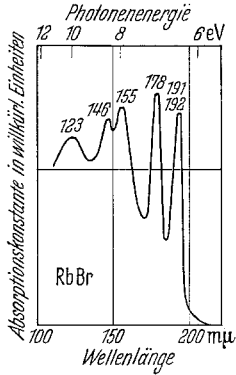
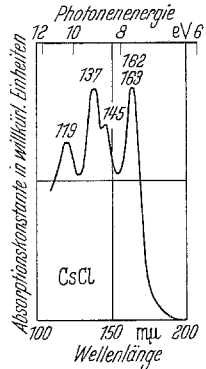
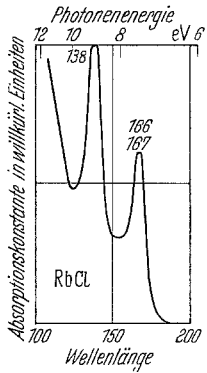
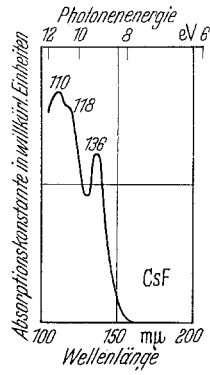
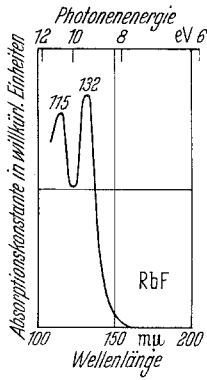


Fig. 3

Wie erwähnt, läßt sich die Zwei-Banden-Struktur der Spektren der Chloride mit NaCl-Gitter durch Spin-Bahn-Kopplung allein nicht erklären. Messungen bei tiefen Temperaturen haben jedoch die niederenergetische Bande in zwei Linien auflösen können [27], deren Auftreten man den zwei Elektronenaffinitäten des Cl zuschreibt [38, vgl. auch 32]. Nach Fig. 2 ist die ausgeprägte Zwei-Banden-Struktur des Spektrums und die Dublett-Aufspaltung der ersten Bande auch im Anregungsmodell zu erwarten. Allerdings sollte auch die bei kürzeren Wellen liegende, zweite der beiden starken Banden eine Dublett-Struktur haben, die bisher nicht gefunden wurde, mit Ausnahme einer Andeutung beim CsF. Man kann annehmen, daß die Feinstruktur nicht aufgelöst ist.

Während nach HILSCH-POHL [24] und MOTT-GURNEY [38] auch im Überführungsmodell eine Dublett-Struktur der soeben besprochenen „zweiten“ (starken) Bande (bei Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur) zu erwarten wäre, gibt es in Anlehnung an OVERHAUSER [47] Vermutungen über eine Triplett-Struktur dieser Bande [9, 32]: Die zwei Overhauserschen Übergänge ohne Spin-Bahn-Kopplung könnten den zwei starken Banden zugeschrieben werden; von den zusätzlichen drei Übergängen bei eingeschalteter Spin-Bahn-Kopplung wäre ein Übergang für die Dublett-Struktur der ersten Bande, die anderen zwei für die mögliche Triplett-Struktur der zweiten Bande verantwortlich. Außer dem Dublett der ersten Bande bilden danach die Overhauserschen Übergänge eine Triplett-Bande im NaCl-Gitter bzw. eine Quartett-Bande im CsCl-Gitter. Dagegen folgen aus dem Anregungsmodell nach Fig. 2 in analoger Bezeichnungsweise zwei Linien-Dubletts in NaCl-Gitter, drei Linien-Dubletts und eine einfache Linie im CsCl-Gitter. Allerdings ist bei starker Spin-Bahn-Kopplung die Zusammenfassung der „Multipllett-Linien“ zu bestimmten Banden nicht möglich, da die energetische Trennung nicht bekannt ist.

Auch beim kubisch-raumzentrierten CsCl läßt sich bei hoher Auflösung und tiefen Temperaturen der Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung nachweisen [9]; es hat dann sechs Absorptionsgipfel, ebenfalls nicht im Widerspruch zum Anregungsmodell, nach dem insgesamt sieben möglich wären.

Bei den schweren Halogenid-Ionen ist die Spin-Bahn-Kopplung nicht mehr schwach. Nimmt man auch für diesen Fall die Gültigkeit des für geringe Spin-Bahn-Kopplung entwickelten Anregungsmodells näherungsweise an, so sind nach Tab. 3 bei den *Alkali-Bromiden* und *-Jodiden* mit NaCl-Struktur vier starke und evtl. zwei schwache, bei CsBr und CsJ mit CsCl-Struktur sieben starke und evtl. sieben schwache Banden zu erwarten, da die Restterme bei der starken Spin-Bahn-Kopplung hier bedeutungsvoll werden können. — In der nach schwerer werdendem Kation geordneten Reihe der abgebildeten Spektren der Alkali-Bromide bzw. -Jodide mit NaCl-Struktur lassen sich vier starke Banden erkennen, zu denen beim Fortschreiten in der Reihe schwächere Banden hinzukommen, wobei die Zahl sechs — in Übereinstimmung mit der ersten Zeile der Tab. 3 — nicht überschritten wird. Insbesondere zeigt NaBr vier ausgeprägte (und evtl. zwei sehr schwache) Banden, die wegen der stärkeren Spin-Bahn-Kopplung im NaJ weiter aufgespalten sind. Beim RbJ, das das am meisten aufgespaltene Spektrum aufweist, gibt es gerade sechs Banden. — Das im CsCl-Gitter vorliegende CsJ hat sieben starke Banden. Die zu beobachtende Aufstaltung der 6,8 eV-Bande beim Übergang von tiefen zu höheren Temperaturen [9] ist bei Berücksichtigung

schwingungserlaubter Übergänge nicht befremdlich [45]. Die beim CsJ gemessenen sieben Banden sind im CsBr-Spektrum angedeutet, das wegen der schwächeren Spin-Bahn-Kopplung weniger aufgespalten ist.

Durch die starke Spin-Bahn-Kopplung dürften bei den Jodiden die stärkeren Banden wegen der größeren Trennung auf der Energieskala aufgelöst sein. Es ist deshalb bemerkenswert, daß die vorausgesagte Bandenzahl mit dem Experiment übereinstimmt und in keinem Beispiel übertroffen wird. Diese Eigenschaft hat das Übergangmodell in dem Maße nicht: Die Overhausersche Regel — Bromide bzw. Jodide mit NaCl-Struktur haben fünf, solche mit CsCl-Struktur sechs Banden — ist mehrfach durchbrochen; in Spektren schwerer Halogenide scheint eher die Bandenzahl 4 bzw. 6 statt 5 bei NaCl-Struktur, die Zahl 7 statt 6 bei CsCl-Struktur ausgezeichnet. Das RbJ hat sechs statt fünf, das CsJ sieben statt sechs Banden. In das Schema der Overhauserschen Dubletts und Triplets [9] paßt zweifelsfreier RbBr.

Es ist aber nicht nur „bei den Jodiden ein deutlicher Einfluß des Gittertyps erkennbar“ (HILSCH und POHL [24b]), sondern auch bei den Chloriden. Dieser wird vom Overhauserschen Übergangmodell ungenügend erfaßt, da nach diesem die Chloride mit kleiner Spin-Bahn-Kopplung in beiden Gittertypen nur zwei Banden haben sollten, so daß der charakteristische Unterschied zwischen der Zwei-Banden-Struktur der Spektren der NaCl-Typ-Chloride und der Mehr-Banden-Struktur des Spektrums des kubisch-raumzentrierten CsCl unerklärt ist. Daß tatsächlich die Bandenzahl durch die Gitterstruktur bestimmt wird, haben EBY, TEEGARDEN und DUTTON [9] für die Chloride gezeigt: CsCl hat ein dem NaCl völlig analoges Spektrum mit der charakteristischen Zwei-Banden-Struktur, sobald man es durch Kunstgriffe im NaCl-Gittertyp kristallisieren läßt. MARTIENSSSEN [35b] hatte schon früher die Abhängigkeit der Jodidspektren von der Gitterstruktur nachgewiesen. Durch Zusatz von KJ zwang er CsJ in die NaCl-Struktur, wobei die 6 eV-Bande des zuvor im CsCl-Gitter kristallisierten CsJ verschwand. Streicht man die 6 eV-Bande aus dem abgebildeten CsJ-Spektrum, ergibt sich eine große Ähnlichkeit mit dem RbJ-Spektrum (Fig. 3); der Unterschied zwischen beiden Spektren — wenn die Substanzen in ihren normalen Gittern vorliegen — ist durch die verschiedene Gitterstruktur bedingt.

Zwischen den ausgeprägten Banden des Absorptionsspektrums eines Alkalihalogenids wird bei tiefen Temperaturen eine kleine Stufe sichtbar, die bei den meisten Alkalihalogeniden energetisch etwa 1 eV höher liegt als die erste Exzitonenbande. Aufgrund photoelektrischer Messungen deuten APKER, TAFT und PHILIPP [1, 44] diese Stufe als langwellige Schwelle für kontinuierliche Band-Band-Absorption. Absorption in Exzitonenbanden auf der kurzwelligen Seite der Stufe kann dann zu Photoleitung führen [32b]. MARTIENSSSEN [35] sowie FISCHER und HILSCH [13, 14] finden eine gewisse Struktur dieser Stufe. FISCHER und HILSCH diskutieren in diesem Zusammenhang die Möglichkeit eines wasserstoffähnlichen Serienspektrums.

Die bisherige Diskussion bezog sich auf die Zahlen vorhandener Exzitonenbanden, die sich der Absorptionskante innerhalb eines Energiebereichs von etwa 6 eV anschließen. Auch das Ziel früherer Modelle war vornehmlich das Verständnis dieser Bandenzahlen. Aussagen über Absolutenergien sind unsicher, da die Radialabhängigkeit der Wellenfunktionen weitgehend unbekannt ist. Den auf den bekannten Winkelabhängigkeiten begründeten gruppentheoretischen Aussagen, die sich auf Banden-Zahlen statt -Energien beziehen, kommt daher mehr Bedeutung zu. Mit dieser Einschränkung kann jedoch festgestellt werden, daß das Anregungsmodell auf die richtigen Größen der Bandenenergien führt, wenn man bei der oben

beschriebenen Extrapolationsmethode innerhalb der isoelektronischen Reihe dem gittergebundenen Cl^- eine Kernladung zwischen derjenigen des freien Cl^- und Ar zuordnet, also die Schrumpfung der Elektronenwolke im Gitter berücksichtigt.

Im allgemeinen sollte eine Gitterverengung die Effekte verstärken, die durch eine scheinbare Erhöhung der Kernladungszahl des Cl^- im Gitter berücksichtigt worden sind. Darauf deutet die durchschnittliche Verschiebung der Banden nach kürzeren Wellen, wie sie bei Abkühlung [9, 35b, c] oder Druckanwendung [25, 35a] beobachtet wird. Veränderungen der Gitterkonstanten durch Mischkristallbildung haben denselben Einfluß [24a, 34]: In KCl-KBr-Mischkristallen z. B., in deren Spektrum sich die KCl- und KBr-Spektren superponieren (!), zeigen fast alle Banden eine Rotverschiebung bei — durch die Mischung verursachter — Gitteraufweitung [20, 34].

Die in der Reihe der Spektren eines bestimmten Halogenids beobachtete Verschiebung der Absorptionskante nach höheren Energien mit leichter werdendem Kation [9] könnte im hier diskutierten Sinne ebenfalls durch die kleiner werdende Gitterkonstante gedeutet werden, die eine scheinbare Erhöhung der Kernladung des Anions verursacht. Eine Zunahme der effektiven Kernladung des Anions bewirkt eine Kontraktion und damit eine Verfestigung der Elektronenhülle, also eine Verminderung ihrer Polarisierbarkeit. Bekanntlich beobachtet man [11], „daß die Ionenrefraktion eines Anions um so mehr abnimmt, die Elektronenbindung also verfestigt wird, je kleiner der Radius des Kations und je größer dessen Kernladung ist“ [10].

Die Unkenntnis der genauen Radialverläufe der Halogenid-Zustandsfunktionen läßt ebenfalls eine Absolutberechnung der Oszillatorenstärken nicht sinnvoll erscheinen, zumal diese noch empfindlicher als die Energien von der Wahl der Radialanteile abhängen. Dabei ist zu bedenken, daß auch die Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung von den Halogenid-Radialfunktionen mitbestimmt ist. Eine vergleichende Betrachtung der Oszillatorenstärken von elektrischen Dipolübergängen des Typs [8] $d^n \rightarrow d^{n-1}p$, $f^n \rightarrow f^{n-1}d$ — (die ebenfalls Laporte-erlaubt sind) — in Komplexverbindungen mit Übergangsmetallen bzw. seltenen Erden, $f \sim 0,1$, weist jedoch darauf hin, daß die in Alkalihalogenid-Kristallen beobachteten Oszillatorenstärken der Größenordnung nach mit dem vorgeschlagenen Anregungsmodell verträglich sind*.

Herrn Professor Dr. H. HARTMANN danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit und für zahlreiche Diskussionen.

* Nach DUNN [8] haben sogar die Laporte-verbotenen Übergänge $d^n \rightarrow d^{n-1} s$ in Komplexen Oszillatorenstärken, die nur geringfügig schwächer sind als die der genannten Laporte-erlaubten Übergänge.

Literatur

- [1] APKER, L., and E. TAFT: *Physic. Rev.* **79**, 964 (1950); **81**, 698 (1951); **82**, 814 (1951).
- [2] BERRY, R. S., C. W. REIMANN, and G. N. SPOKES: *J. chem. Physics* **35**, 2236 (1961); **37**, 2278 (1962); **38**, 1540 (1963).
- [3] BETHE, H.: *Ann. Physik* (5) **3**, 133 (1929).
- [4] —, u. E. E. SALPETER: *Handb. d. Physik* XXXV, 88, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957.
- [5] CONDON, E. U., and G. H. SHORTLEY: *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge: University Press, 1953.
- [6] CRAIG, D. P., and E. A. MAGNUSON: *J. chem. Soc. (London)*, **1956**, 4895; *Discuss. Faraday Soc.* **26**, 116 (1958).
- [7] DEXTER, D. L.: [a] *Physic. Rev.* **83**, 435 (1951);

- [7] DEXTER, D. L.: [b] *J. chem. Physics* **21**, 836 (1953);
— [c] *Physic. Rev.* **108**, 707 (1957);
— [d] *Nuovo Cim., Ser. 10, Suppl.* **7**, 245 (1958).
- [8] DUNN, T. M.: In LEWIS, J., and R. G. WILKINS: *Modern Coordination Chemistry*, S. 229. New York, London: Interscience Publ., Inc., 1960.
- [9] EBY, J. E., K. J. THEEGARDEN, and D. B. DUTTON: *Physic. Rev.* **116**, 1099 (1959).
- [10] EUCKEN, A.: *Grundriß der physikalischen Chemie*, 7. Auflage, S. 524. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1951.
- [11] FAJANS, K., u. G. JOOS: *Z. Physik* **23**, 1 (1924).
- [12] FICK, E., u. G. JOOS: *Handb. d. Physik XXVIII*, 205. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957.
- [13] FISCHER, F.: *Z. Physik* **160**, 194 (1960).
- [14] —, u. R. HILSCH: *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl.*, 241 (1959).
- [15] FRANCK, J., H. KUHN u. G. ROLLEFSON: *Z. Physik* **43**, 155 (1927).
- [16] —, u. G. SCHEIBE: *Z. phys. Chem. (A)* **139**, 22 (1928).
- [17] GOODMAN, B., and O. S. OEN: *J. Physics Chem. Solids* **8**, 291 (1959).
- [18] GRIFFITH, J. S.: *The Theory of Transition-Metal Ions*. Cambridge: University Press, 1961.
- [19] HAKEN, H.: *Fortschr. d. Physik* **6**, 271 (1958). — *Halbleiterprobleme IV*, 1 (Hrsg. W. SCHOTTKY). Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1958.
- [20] HARTMAN, P. L.: *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer* **2**, 579 (1962).
- [21] —, J. R. NELSON, and J. G. SIEGFRIED: *Physic. Rev.* **105**, 123 (1957).
- [22] HARTMANN, H., u. H. FISCHER-WASELS: *Z. physik. Chem., N. F.* **4**, 297 (1955).
- [23] —, u. E. KÖNIG: *Z. physik. Chem., N. F.* **28**, 425 (1961).
- [24] HILSCH, R., u. R. W. POHL: [a] *Z. Physik* **57**, 145 (1929); [b] *Z. Physik* **59**, 812 (1930).
- [25] HÖHLER, G.: *Ann. Physik* (6) **4**, 371 (1949).
- [26] HOSEMANN, R., u. G. SCHOKNECHT: *Z. Naturforsch.* **12a**, 932 (1957).
- [27] HYLLERAAS, E. A.: *Z. Physik* **60**, 624; **65**, 209 (1930).
- [28] —, and J. MIDTDAL: *Physic. Rev.* **103**, 829 (1956).
- [29] ILSE, F. E., u. H. HARTMANN: *Z. physik. Chem. (Leipzig)* **197**, 239 (1951);
— — *Z. Naturforsch.* **6a**, 751 (1951).
- [30] JØRGENSEN, C. K.: [a] *Orbitals in Atoms and Molecules*. London, New York: Academic Press 1962.
— [b] *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*. Oxford, London, New York, Paris: Pergamon Press 1962.
- [31] KNOX, R. S.: [a] *Physic. Rev.* **110**, 375 (1958);
— [b] *Physic. Rev.* **133**, A 498 (1964);
— [c] *Theory of Excitons, Solid State Physics, Suppl.* **5** (1963), (Ed. F. SEITZ and D. TURNBULL).
- [32] —, and N. INCHAUSPÉ: *Physic. Rev.* **116**, 1093 (1959).
- [33] KOSTER, G. F., J. O. DIMMOCK, R. G. WHEELER, and H. STATZ: *Properties of the Thirty-Two Point Groups*. Cambridge, Mass., M. I. T. Press 1963.
- [34] MAHR, H.: *Physic. Rev.* **122**, 1464 (1961); **125**, 1510 (1962).
- [35] MARTIENSSEN, W.: [a] *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl.*, 257 (1955);
— [b] *J. Physics Chem. Solids* **2**, 257 (1957);
— [c] *J. Physics Chem. Solids* **8**, 294 (1959).
- [36] MOORE, C. E.: *Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards, Washington, D. C., Circular No. 467, Vol. I—III* (1949, 1952, 1958).
- [37] MOTT, N. F.: *Trans. Faraday Soc.* **34**, 500 (1938).
- [38] —, and R. W. GURNEY: *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 2nd Ed. Oxford: Clarendon Press 1957.
- [39] MUTO, T., and H. OKUNO: *J. physic. Soc. Japan* **11**, 633 (1956); **12**, 108 (1957);
—, and S. OYAMA: *J. physic. Soc. Japan* **12**, 101 (1957);
— —, and H. OKUNO: *Progr. Theoret. Physics* **20**, 804 (1958).
- [40] OSAKA, Y.: *J. physic. Soc. Japan* **14**, 1685 (1959);
—, Y. S. OSAKA and F. GORO: *J. physic. Soc. Japan* **17**, 1715 (1962).
- [41] OVERHAUSER, A. W.: *Physic. Rev.* **101**, 1702 (1956).
- [42] PAPPERT, R. A.: *Physic. Rev.* **119**, 525 (1960).
- [43] PETERSEN, R.: *J. Physics Chem. Solids* **1**, 284 (1957).

- [44] PHILIPP, H. R., and E. A. TAFT: *J. Physics Chem. Solids* **1**, 159 (1956); **3**, 1 (1957).
 — — *Physic. Rev.* **106**, 671 (1957).
- [45] PHILLIPS, J. C.: *Physic. Rev.* **136**, A 1705, A 1721 (1964).
- [46] PICK, H.: In LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen* (Hrsg. K. H. HELLWEGE), S. 869, I. Band, 4. Teil, 6. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1955.
- [47] PLATZMAN, R., u. J. FRANCK: *Z. Physik* **138**, 411 (1954).
- [48] PORTER, G. B., u. H. L. SCHLÄFER: *Ber. Bunsenges. f. phys. Chem. (früher Z. Elektrochem.)* **68**, 316 (1964).
- [49] RABINOWITCH, E.: *Revs. mod. Physics* **14**, 112 (1942).
- [50] SCHEIBE, G.: *Z. phys. Chem. (B)* **5**, 355 (1929);
 — *Naturwissenschaften* **17**, 86 (1929).
- [51] SCHOKNECHT, G.: *Z. Naturforsch.* **12a**, 983 (1957).
- [52] SEITZ, F.: [a] *The Modern Theory of Solids*. New York, London: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1940;
 — [b] *J. chem. Physics* **6**, 150 (1938).
- [53] SLATER, J. C.: *J. Physics Chem. Solids* **8**, 21 (1959).
- [54] WANNIER, G. H.: *Physic. Rev.* **52**, 191 (1937).

(Eingegangen am 19. November 1965)

Annotationes et Errata

Porphyrins. IV. Extended Hückel Calculations on Transition Metal Complexes

Theoret. chim. Acta (Berl.) **4**, 44 (1966)

By

M. ZERNER and M. GOUTERMAN

Eq. (4), page 46, should read

$$H_{pq} = \langle \chi_p | H_{eff} | \chi_q \rangle = \frac{1}{2} (H_{pp} + H_{qq}) S_{pq} [\alpha + (1 - \alpha) \delta_{pq}].$$

Valency Structures for N_2O_4

Theoret. chim. Acta (Berl.) **2**, 437—452 (1964)

By

R. D. HARCOURT

p. 444 Line 17 down: Read VII for II.

p. 445 Table 1: Headings should be i, ii, iii and iv.

p. 447 Line 2 up: Read an orthogonal for orthogonal an.

p. 449 Line 15 down: Read \mathcal{O} for \mathcal{P}

p. 451 Line 10 down: Read $\left(\frac{s_2 + s_4}{\sqrt{2}}\right)^2$ for $\left(\frac{s_2 + s_4}{2}\right)^2$

Valency Structures for Oxalate and Dithionite Anions and Dimers of Nitrosoalkanes

Theoret. chim. Acta (Berl.) **3**, 194—201 (1965)

By

R. D. HARCOURT

p. 195 Table 1: first row: 0.32 for 0.32.

p. 196 Table 2: The $C_2O_4^{2-}$ weights have been incorrectly reported — they obtain for $\mu = 0.5$ instead of 0.6. For $\mu = 0.6$, the weights reported as 0.32, 0.16 and 0.02 should read 0.28, 0.19 and 0.03. The weights 0.24, —0.06 and 0.32 become 0.19, —0.07 and 0.38. These alterations do not affect the conclusions of the paper.

p. 199 Line 23 down: Read

$$\left| \varphi_4^\alpha \left(\frac{\varphi_4 + \varphi_3}{\sqrt{2}}\right)^\beta \varphi_3^\alpha \varphi_2^\beta \left(\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{\sqrt{2}}\right)^\alpha \varphi_1^\beta \right|$$

for

$$\left| \varphi_4^\alpha \left(\frac{\varphi_4 + \varphi_3}{\sqrt{2}}\right)^\beta \varphi_3^\alpha \varphi_3^\beta \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^\alpha \varphi_1^\beta \right|$$

p. 200 Line 2 of footnote: Read σ_4- for σ_2- .