

Zur Deutung der Ultraviolett-Absorptionsspektren der Edelgaskristalle

E. O. STEINBORN und H. HARTMANN

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 4. März 1966

Die Anwendung des kürzlich zur Deutung der Ultraviolett-Absorptionsspektren der Alkalihalogenid-Kristalle vorgeschlagenen Anregungsmodells lokalisierter Exzitonen zur Interpretation der UV-Absorption fester Edelgase wird diskutiert.

The application of the model of localized excitons, which has been recently suggested for the explanation of the ultra-violet absorption spectra of alkali halide crystals, to the interpretation of the uv-absorption of rare gas crystals is discussed.

L'application du modèle d'excitons localisés qui était récemment proposé pour expliquer les spectres d'absorption ultraviolette des cristaux alcali-halogénures est discutée pour interpréter l'absorption u.v. des cristaux de gaz rares.

Die erst in den letzten Jahren ausgemessenen Ultraviolett-Absorptionsspektren der festen Edelgase Argon, Krypton und Xenon [1, 5, 12, 24, 30] haben eine auffallende Ähnlichkeit [12] mit den bei tiefen Temperaturen gemessenen Ultraviolett-Absorptionsspektren derjenigen Alkalihalogenid-Kristalle [7], deren Anionen die Elektronenkonfiguration des entsprechenden Edelgasatoms besitzen*. Da zwischen Alkalihalogenid- und Edelgaskristallen außer dieser Gemeinsamkeit im elektronischen Aufbau der Gitterbausteine Übereinstimmung in der Gitterstruktur besteht — sowohl die Alkalihalogenide als auch die Edelgase** kristallisieren kubisch [8, 33] —, spricht die Ähnlichkeit der Spektren entsprechender Kristallarten dafür, daß der elektronische Anregungsmechanismus im Edelgaskristall nicht wesentlich von dem im Alkalihalogenidkristall verschieden ist. Die UV-Absorptionsspektren der kristallisierten Edelgase und Alkalihalogenide werden daher häufig im Zusammenhange diskutiert.

In einer vorhergehenden — im folgenden als I bezeichneten — Arbeit [31] haben wir zur Deutung der Ultraviolett-Absorption der Alkalihalogenid-Kristalle ein Anregungsmodell vorgeschlagen, das gerade auf der edelgasähnlichen Elektronenkonfiguration der Halogenid-Ionen und der kubischen Gitterstruktur beruht. Die Ähnlichkeiten in den UV-Absorptionsspektren der festen Edelgase und Alkalihalogenid-Kristalle sind daher im Rahmen dieses Modells nicht unverständlich, und es ist möglich, daß das in I für die Ionenkristalle der Alkalihalogenide entwickelte Anregungsmodell auch für die Molekülkristalle der kondensierten Edelgase eine gute Beschreibung gibt. Deshalb soll hier die Anwendung des in I vor-

* Isoelektronisch sind Argon-Atom und Chlorid-Ion, Krypton-Atom und Bromid-Ion, Xenon-Atom und Jodid-Ion.

** Außer Helium, das wir hier nicht betrachten.

geschlagenen Anregungsmodells auf die UV-Absorption der Edelgaskristalle diskutiert werden, zumal es geboten erscheint, die den UV-Absorptionsspektren der Alkalihalogenid- und Edelgaskristalle gemeinsamen Eigenschaften auf gleiche Ursachen zurückzuführen.

Die Deutung des UV-Absorptionsverhaltens kristallisierter Edelgase ist seit Beginn der Untersuchungen — 1959 veröffentlichten KNOX [17] die erste theoretische, NELSON und HARTMAN [24] die erste experimentelle Arbeit — auf beträchtliche Schwierigkeiten gestoßen, weshalb sehr verschiedene Modelle zur Interpretation der Spektren entwickelt worden sind. KNOX [17] unternahm mit Hilfe eines erweiterten Frenkel-Modells [11, 25] quantenmechanische Berechnungen über elektronische Anregungszustände in Argon-Kristallen; unter Zugrundelegung atomarer $3p^54s$ -Anregungen und Hartree-Fock-Funktionen erhielt er zwei Exzitonen-Absorptionslinien bei 9 eV. Nach BALDINI [1] hat das UV-Absorptionsspektrum des festen Argons große Ähnlichkeit mit demjenigen des NaCl bei tiefen Temperaturen [7]: Es zeigt zwei starke Banden, deren niederenergetische — die eine Dublett-Struktur aufweist — jedoch bei 12,2 eV liegt. (Die Zustände 1P_1 und 3P_1 des Argonatoms haben die Energien 11,8 bzw. 11,6 eV [18, 23]). Wie in I erörtert, lassen sich die UV-Absorptionsspektren der Alkalihalogenid-Kristalle nicht allein durch Eigenschaften der Halogenid-Ionen erklären — (etwa durch Spin-Bahn-Kopplung in einer angeregten Konfiguration) —, vielmehr ist die Gitterstruktur wesentlich. Entsprechend stoßen Versuche auf Schwierigkeiten, die UV-Absorptionsspektren fester Edelgase ohne Berücksichtigung der Kristallstruktur phänomenologisch im wesentlichen auf nur wenig gestörte, energetisch niedrig liegende Anregungszustände von Edelgasatomen zurückzuführen [22, 30; vgl. 13]. — Aufgrund von Berechnungen der Energiebänderstrukturen des Argon- [19, 21] und Krypton-Kristalls [10] hat man auch [1, 10, 18] die Erzeugung von Wannier-Exzitonen [32] — zunächst vornehmlich am Punkt $\vec{k} = 0$ der Brillouin-Zone — als Ursache der Lichtabsorption angenommen. Dann bleibt jedoch, da Wannier-Exzitonen auf ein wasserstoffähnliches Serienspektrum führen, die Ähnlichkeit der Spektren fester Edelgase mit den Spektren der entsprechenden Alkalihalogenidkristalle, die sich — vgl. I — durch Wannier-Exzitonen nicht erklären lassen, rein zufällig. PHILLIPS u. Mitarb. [26, 27, 16] schließlich deuten die UV-Absorptionsspektren fester Edelgase wieder im Zusammenhang mit denen der Alkalihalogenidkristalle durch Annahme verschiedener Exzitonenanregungen an ausgezeichneten, auch von $\vec{k} = 0$ verschiedenen Punkten der Brillouin-Zone.

Das in I für die Alkalihalogenid-Kristallspektren vorgeschlagene Modell bezieht sich auf den Punkt $\vec{k} = 0$ der Brillouin-Zone. Die Lichtabsorption in den Alkalihalogenidkristallen verursacht danach Einelektronenanregungen in den Anionen; die Exzitonenbanden entstehen durch Übergänge aus dem $p^6(^1S)$ -Grundzustand in die durch das Kristallfeld stabilisierten Spaltterme aus der Anionenkonfiguration p^5d . Bereits die Berücksichtigung der interionischen Coulombwechselwirkung führt auf befriedigende Voraussagen für die Exzitonenbanden von Alkalihalogenidkristallen, wenn man unter Aufrechterhaltung der strengeren Spin- und Paritätsauswahlregeln elektrische Dipolübergänge — in Endzustände mit von T_{1u} verschiedener Symmetrie — zuläßt, die im Zusammenhang mit nicht-totalsymmetrischen Gitterschwingungen auftreten können.

In diesem Modell sind die bei der Deutung der Absorptionsspektren von anorganischen Komplexen so erfolgreichen Methoden der Ligandenfeldtheorie [3, 15; vgl. 28] mit den dabei üblichen Näherungen angewendet worden. Erfahrungsgemäß [28] ist für die Spektren die Mikrosymmetrie der Lage des betrachteten „Zentralions“ bestimmend, von den translatorischen Symmetrieelementen des Kristallgitters kann näherungsweise meist abgesehen werden. Es werden daher lokalisierte Exzitonen betrachtet. Zur Berechnung der durch das Kristallfeld bewirkten Energiestörungen derjenigen Zustände des betrachteten Anions, in die es nach der Lichtabsorption angeregt sein kann, kann man sich in guter Näherung die das betreffende Anion umgebenden Kationen des Alkalihalogenidkristalls durch Punktladungen ersetzt denken [26, 28] und auf die Berücksichtigung der dem Anion in erster Sphäre benachbarten Störungsladungen beschränken [28]*.

Die meisten dieser bei Ionenkristallen sicher gut zutreffenden Näherungen werden viel schlechter bei den locker gebundenen van-der-Waals-Kristallen fester Edelgase erfüllt sein. Jedoch kann auch hier in Analogie zum Anregungsmodell für Alkalihalogenidkristalle angenommen werden, daß Lichtabsorption zu einem angeregten Zustand eines Edelgasatoms führt, der ebenfalls durch die in seiner Umgebung gittersymmetrisch angeordneten Atome gestört wird, da jedes dieser Atome als Ganzes im Grundzustand zwar neutral ist, für das herausgegriffene angeregte Atom aber ein Störzentrum darstellt; der Anregungsmechanismus in Alkalihalogenid- und Edelgaskristallen ist dann im wesentlichen derselbe.

Die Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon kondensieren in kubisch dichtester Kugelpackung; das flächenzentrierte Würfelgitter gehört zur Raumgruppe O_h^5 mit vier Atomen pro Elementarzelle [8, 33]. Die durch Coulombwechselwirkung zustandekommenden Störungen der Zustände zur Elektronenkonfiguration p^5s , p^5p , p^5d , in die ein Elektron durch Photonabsorption aus dem $p^6(^1S)$ -Grundzustand angeregt sein kann, berechnen sich wie in I. Der Störungsoperator ist durch die potentielle Energie der Elektronen des „Zentralatoms“ im Felde der „Liganden“ gegeben.

Für die potentielle Energie eines d -Elektrons im Ligandenfeld folgt aus der Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen Y_λ^μ der gegen alle Symmetrieoperationen von O_h invariante Ausdruck [für s - bzw. p -Elektronen setze $g(r) = 0$]

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

wobei die Größen

$$f(r) = B_0^0 \cdot r^{-1} + C_0^0, \quad g(r) = B_4^0 \cdot r^{-5} + C_4^0 \cdot r^4$$

Integrale über die Ladungsverteilung $\varrho(\vec{R})$ der „Liganden“ enthalten:

$$B_\lambda^\mu(r) = (-e) \frac{4\pi}{2\lambda+1} \int_0^{2\pi} d\Phi \cdot \int_0^\pi d\theta \cdot \sin\theta \cdot Y_\lambda^\mu(\theta, \Phi)^* \cdot \int_0^r dR \cdot R^{\lambda+2} \cdot \varrho(\vec{R}),$$

$$C_\lambda^\mu(r) = (-e) \frac{4\pi}{2\lambda+1} \int_0^{2\pi} d\Phi \cdot \int_0^\pi d\theta \cdot \sin\theta \cdot Y_\lambda^\mu(\theta, \Phi)^* \cdot \int_r^\infty dR \cdot R^{-\lambda+1} \cdot \varrho(\vec{R}).$$

Ersetzen wir hier, um mit den Ergebnissen für die Alkalihalogenidkristalle in I vergleichen zu

* Dadurch wird das qualitative Bild der durch den inneren Starkeffekt bewirkten Aufspaltungen nicht beeinträchtigt, da auch bei Fortfall dieser Näherungen die Punktsymmetrie O_h erhalten bleibt.

können, ebenfalls den Einfluß der „Liganden“ durch die Coulombwirkung punktförmiger Ladungen e' an den Orten der Nachbar-Atome*, vereinfachen sich die Ausdrücke zu

| $r < \tau$ | $r > \tau$ |
|--|---|
| $B_1^x = 0$ | $C_1^x = 0$ |
| $C_0^0 = a \cdot (-e) e' \cdot 12 \sqrt{\pi} \cdot \tau^{-1}$ | $B_0^0 = a \cdot (-e) e' \cdot 12 \cdot \sqrt{\pi}$ |
| $C_4^0 = b \cdot (-e) e' \cdot (\frac{7}{8}) \sqrt{\pi} \cdot \tau^{-5}$ | $B_4^0 = b \cdot (-e) e' \cdot (\frac{7}{8}) \sqrt{\pi} \cdot \tau^4$ |

Die Gitterstruktur geht in die Koeffizienten a bzw. b ein. Beim kubisch-flächenzentrierten Edalgaskristall hat ein herausgegriffenes Atom zwölf nächste Nachbarn, die im Abstand $\tau = l/\sqrt{2}$ in den Kantenmitten eines Würfels der Kantenlänge l um das Atom im Würfelmittelpunkt angeordnet sind. Beim kubisch-flächen(raum)-zentrierten NaCl(CsCl)-Gittertyp sitzen die Ladungen in den Ecken eines Oktaeders (Würfels), der einer am Cl^- zentrierten Kugelschale mit Radius τ einbeschrieben ist. Es wird

| Struktur | a | b |
|----------|---------------|----------------|
| NaCl | 1 | 1 |
| CsCl | $\frac{4}{3}$ | $-\frac{8}{9}$ |
| Ar | 2 | $-\frac{1}{2}$ |

Die a -Größen verhalten sich wie die Koordinationszahlen. Die Termschemata (Fig. 1 in I) sind durch b bestimmt.

Die Störungsenergien, die sich durch Vielfache von $\beta \sim b \cdot (-e) e' \cdot \sqrt{r^4}/\tau^5$ unterscheiden, haben die in I, Tab. 1, angegebenen Werte. Da der Betrag des Argon- b -Wertes dem von NaCl bzw. CsCl vergleichbar ist, ist die Ähnlichkeit der Spektren nicht unverständlich. Wirken die Störatome als positive Störungsladungen, etwa durch ein Eindringen der Wellenfunktion in die umgebenden Ladungswolken, wäre danach ein Edalgaskristall-Spektrum zu erwarten, das Ähnlichkeit mit dem Spektrum des entsprechenden Alkalihalogenids in CsCl-Struktur hat**. Wirken die Störatome im wesentlichen als negative Störungsladungen, etwa durch eine Polarisation der umgebenden Ladungswolken im Felde des positiven Loches am Zentralatom, wäre ein Spektrum zu erwarten, welches dem Spektrum des entsprechenden Alkalihalogenids in NaCl-Struktur ähnlich sein sollte**.

Einige Edalgaskristallspektren zeigen auf den ersten Blick mehr Verwandtschaft zu den NaCl-Typ-Alkalihalogenid-Spektren [1, 7, 12]. Diese Zuordnung der Spektren zu den Gittereigenschaften — die experimentell wie beim CsCl [7], CsJ [20] nicht geprüft werden kann, da es, im Gegensatz zu diesen, keine Gitterumwandlung gibt — ist jedoch nicht zwingend. Insbesondere fallen beim Xenon [1] eine Bande bei 9,07 eV und zwei kleinere Banden auf ihrer kurzwelligen Seite aus dem Bild der NaCl-Typ-Jodide heraus, während die Bandenzahl mit CsCl-

* Wie beim NaCl werden nur nächste Nachbarn berücksichtigt. Im NaCl-Kristall (Gitterkonstante 5,64 Å) [33] beträgt der Radius der ersten Sphäre von Na^+ -Nachbarn eines Cl^- -Ions 2,82 Å, während der Mittelpunktsabstand τ zweier nächster Nachbaratome im Argon-Kristall 3,85 Å beträgt [33]. Die (auf 0 °K extrapolierte) Gitterkonstante $l = \tau \cdot \sqrt{2}$ ist bei Ne 4,35 Å [4], bei Ar 5,31 Å [4], bei Kr 5,64 Å [9], bei Xe 6,13 Å [6].

** Es treten dieselben Terme wie in I, Fig. 1, auf; in Abhängigkeit von $\gamma_4 = |e \cdot e' \cdot \sqrt{r^4}/\tau^5| > 0$ sind bei CsCl-Ähnlichkeit die β -, γ -, δ -, ε -Term-Äste um einen Neigungswinkel 18° gegen die Horizontale abgesenkt. Bei NaCl-Ähnlichkeit sind δ - und ε -Term-Ast um 26° nach unten geneigt.

Typ-Gitter erklärt werden kann. Die 9,07 eV-Xenon-Bande erscheint nur bei Erwärmung des Kristalls, was bei einem nur schwingungserlaubten Übergang nicht befremdlich wäre. Beim Krypton findet BALDINI [1] bei 20 °K vier ausgeprägte Banden (bei 10,17 eV, 10,81 eV, 11,24 eV, 11,95 eV) und zwei schwache Banden (bei 11,48 und 11,70 eV).

Die Banden der festen Edelgase zeigen wie die der Alkalihalogenidkristalle eine Rotverschiebung und Verbreiterung bei Erwärmung des Kristalls. Die Bandenenergien liegen in der Größenordnung der Termenergien der freien Atome; da der Kristallfeldstärkeparameter $\gamma_4 > 0$ wesentlich kleiner als bei den Ionenkristallen ist, ist dies zu erwarten. — Das Spektrum von Xenon-Zentren in einem Argon-Wirtsgitter [2], das sieben ausgeprägte Banden zeigt, weist große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des reinen festen Xenon auf [1]. Beide Spektren sind wiederum mit dem des CsBr vergleichbar. Es scheint deshalb nicht zwingend notwendig zu sein, das Wannier-Modell zur Erklärung heranzuziehen [2], zumal dies ebenfalls auf Schwierigkeiten stößt [vgl. 29].

Im hier verwendeten Modell unterscheiden sich ja die nicht isoelektronischen Partikel Xe-Atom und Br⁻-Ion in ihrer Wirkung nur durch die Größe der Spin-Bahn-Kopplung; die angeregte Konfiguration ist dieselbe.

Das Spektrum von Xenon-Atomen im Argon-Gitter ist verglichen mit dem des reinen festen Xenon nach höheren Energien verschoben [1, 2, 5]. Dies kann im vorliegenden Modell der Blauverschiebung entsprechen, die die Banden eines Alkalihalogenid-Kristalls aufweisen, wenn dessen Halogenid-Ionen auf einzelne Anionenplätze eines aus leichteren Halogenid-Ionen aufgebauten Alkalihalogenid-Wirtsgitters (kleinerer Gitterkonstante) eingebaut werden [14].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die experimentellen Beobachtungen mit dem in I vorgeschlagenen Anregungsmodell zu verstehen sind. Wegen der anderen Bindungsverhältnisse läßt sich mehr als eine grobe, ungefähre Übereinstimmung mit den Alkalihalogenidspektren nicht erwarten.

Herrn Dr. G. GLIEMANN ist für zahlreiche Diskussionen und Durchsicht des Manuskripts sehr zu danken.

Literatur

- [1] BALDINI, G.: *Physic. Rev.* **128**, 1562 (1962).
- [2] —, and R. S. KNOX: *Physic. Rev. Letters* **11**, 127 (1963).
- [3] BETHE, H.: *Ann. Physik* (5) **3**, 133 (1929).
- [4] DOBBS, E. R., and G. O. JONES: *Reports on Progress in Physics* **20**, p. 516. London: The Physical Society 1957.
- [5] DRESSLER, K.: *J. opt. Soc. America* **50**, 501 (1960); *J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer* **2**, 683 (1962).
- [6] EATWELL, A. J., and B. L. SMITH: *Philos. Mag.* (8) **6**, 461 (1961).
- [7] EBY, J. E., K. J. TEEGARDEN, and D. B. DUTTON: *Physic. Rev.* **116**, 1099 (1959).
- [8] ERNST, TH.: In LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen* (Hrsg. K. H. HELL-WEGE), S. 89, I. Band, 4. Teil, 6. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.
- [9] FIGGINS, B. F., and B. L. SMITH: *Philos. Mag.* (8) **5**, 186 (1960).
- [10] FOWLER, W. B.: *Physic. Rev.* **132**, 1591 (1963).
- [11] FRENKEL, J.: *Physic. Rev.* **37**, 17, 1276 (1931); *Physik. Z. Sowjetunion* **8**, 185 (1935); **9**, 158 (1936).
- [12] GIVENS, M. P., and K. J. TEEGARDEN: *J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer* **2**, 629 (1962).
- [13] GOLD, A., and R. S. KNOX: *J. chem. Physics* **36**, 2805 (1962).
- [14] HARTMAN, P. L.: *J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer* **2**, 579 (1962).
- [15] ILSE, F. E., u. H. HARTMANN: *Z. physik. Chem. (Leipzig)* **197**, 239 (1951); *Z. Naturforsch.* **6a**, 751 (1951).

- [16] JAIN, K. P.: *Physic. Rev.* **139**, A 544 (1965).
- [17] KNOX, R. S.: *J. Physics Chem. Solids* **9**, 238, 265 (1959).
- [18] — Theory of Excitons. (Ed.: SEITZ, F., and D. TURNBULL). *Solid State Physics, Suppl.* **5** (1963).
- [19] —, and F. BASSANI: *Physic. Rev.* **124**, 652 (1961).
- [20] MARTIENSSEN, W.: *J. Physics Chem. Solids* **2**, 257 (1957).
- [21] MATTHEISS, L. F.: *Physic. Rev.* **133**, A 1399 (1964).
- [22] MELJER, P. H. E.: *J. chem. Physics* **34**, 2078 (1961); **36**, 2806 (1962).
- [23] MOORE, C. E.: *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards, Circular No. 467, Vol. I, Washington, D. C., 1949.
- [24] NELSON, J. R., and P. L. HARTMAN: *Bull. Amer. physic. Soc. (2)* **4**, 371 (1959).
- [25] PEIERLS, R. E.: *Ann. Physik* **13**, 905 (1932).
- [26] PHILLIPS, J. C.: *J. Physics Chem. Solids* **11**, 226 (1959).
- [27] — *Physic. Rev. Letters* **12**, 142 (1964); *Physic. Rev.* **136**, A 1705, A 1714, A 1721 (1964).
- [28] PORTER, G. B., u. H. L. SCHLÄFER: *Ber. Bunsenges. f. physik. Chem. (früher Z. Elektrochem.)* **68**, 316 (1964).
- [29] SCHNEPP, O.: *Ann. Rev. physic. Chem. (Ed.: H. EYRING)* **14**, 35 (1963).
- [30] —, and K. DRESSLER: *J. chem. Physics* **33**, 49 (1960).
- [31] STEINBORN, E. O., u. G. GLIEMANN: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **4**, 185 (1966).
- [32] WANNIER, G. H.: *Physic. Rev.* **52**, 191 (1937).
- [33] WYCKOFF, R. W. G.: *Crystal Structures, Vol. I*, New York: Interscience Publishers, Inc., 1960.

Dr. E. O. STEINBORN
Inst. f. physikal. Chemie der Universität
6 Frankfurt a. M.
Robert-Mayer-Str. 11