

Neue Absorptionsbanden, die in ihrem zeitlichen Verlauf den beiden Komponenten der Absorptionsänderung bei 630 nm entsprechen, treten maximal bei 480 und 590 nm im vorher absorptionsfreien Spektralbereich auf. Das Spektrum der Komponente mit langer Abklingzeit (Teilbild 2) stimmt mit dem kürzlich von VILLAR und LINDQVIST⁷ mit der konventionellen Blitzmethode ermittelten Triplet-Spektrum überein. Das Zeitverhalten ist stark vom O₂-Gehalt der Lösung abhängig. Bei Ausschluß von O₂ ist die Lebensdauer $\tau_T > 100 \mu\text{sec}$ und sinkt in O₂-gesättigter Lösung auf $\tau_T \approx 350 \text{ nsec}$ ab. Mit Hilfe des bekannten Extinktionskoeffizienten des Grundzustandes⁷ und des Verhältnisses der Absorptionsänderungen bei 480 und 630 nm erhält man für den Extinktionskoeffizienten des Tripletzustandes den Wert $\varepsilon_T \approx 4,5 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ pro mMol}$. Wegen des unbekannten Anteils der neuentstehenden Tripletbande an der Absorptionsänderung bei 630 nm, der hier nicht berücksichtigt wurde, ist dieser Wert wahrscheinlich etwas zu groß.

Die schnelle Komponente (Teilbild 3) tritt nur in einem kleinen Spektralbereich zwischen 580 und 620 nm auf. Wegen der zunehmenden Überlagerung mit der Triplet-Absorption einerseits und der Fluoreszenz bzw. Ausbleichung der Grundabsorption andererseits,

läßt sie sich nur bei 590 nm ungestört beobachten. Ihr zeitlicher Verlauf stimmt mit dem der Fluoreszenz überein; wie diese wird sie durch Sauerstoff nicht beeinflusst. Daraus wird geschlossen, daß beide Übergänge vom gleichen angeregten Zustand des Moleküls ausgehen und durch dessen Lebensdauer charakterisiert sind.

Die spektroskopische Zuordnung ist beim gegenwärtigen Stand der Theorie unsicher. Die Ergebnisse neuerer Arbeiten^{8,9} geben die experimentell gefundenen Absorptionsspektren der Phthalocyanine besser wieder als frühere Untersuchungen. Danach können mehrere höhere Übergänge zwischen 350 und 700 nm auftreten. Experimentell wurden weitere kurzzeitige Absorptionsänderungen jedoch bisher im Bereich bis 360 nm nicht beobachtet. — Versuche mit Mg-Phthalocyanin führten zu sehr ähnlichen Ergebnissen.

Herrn Professor Dr. Th. FÖRSTER danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit. Herr Dr. M. HAUSER war in einem frühen Stadium am Aufbau der Apparatur beteiligt und Herr Dipl.-Phys. E. PFLÜGER hat mich bei den Versuchen unterstützt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danke ich für die finanzielle Unterstützung.

⁷ J. G. VILLAR u. L. LINDQVIST, C. R. Acad. Sci. Paris **264 B**, 1807 [1967].

⁸ I. CHEN, J. Mol. Spectr. **23**, 131 [1967].

⁹ H. D. FÖRSTERLING u. H. KUHN, Internat. J. Quant. Chem., im Druck.

Excitons in the Energy Loss Spectrum of KBr

P. KEIL

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **23 a**, 948—949 [1968]; eingegangen am 22. April 1968)

Electron energy loss measurements on polycrystalline KBr-films are reported. Excitonic structure is found to be associated not only with the top valence band but also with deeper bands (K³p-level). The spin-orbit splitting of this state is resolved.

Electron energy loss measurements have been performed on annealed polycrystalline KBr-films of about 600 Å with an energy resolution of about 70 meV and primary electron energies of 51 keV at different temperatures between 7 and 700 °K. The apparatus applied has been described elsewhere¹.

Fig. 1 shows the low energetic part of the spectrum at 80 °K. At room temperature only the peaks a, b, c, and d are observed. When the foil is cooled down the shoulders b₁ and b₂ appear, and the peak c splits into c₁ and c₂. The maxima a and b are known as $\Gamma^{3/2}$ - and $\Gamma^{1/2}$ -excitons². As a result of recent investigations the following losses, especially the L-exciton, however, undergo a new interpretation.

¹ W. A. M. HARTL, Z. Phys. **191**, 487 [1966].

² J. C. PHILLIPS, Phys. Rev. **136**, A 1705 [1964]. — H. RAETHER, Springer Tracts in Modern Physics **38**, 85 [1965]. — P. KEIL, Z. Naturforsch. **21 a**, 503 [1966].

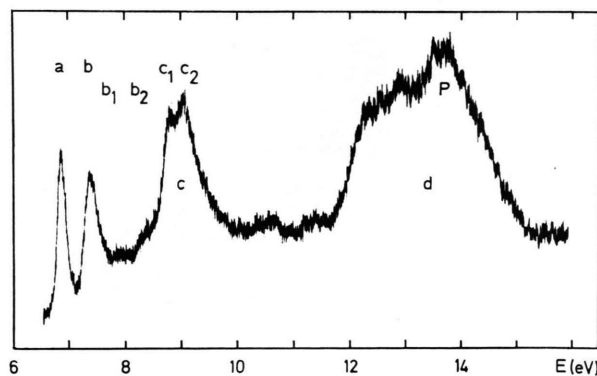


Fig. 1. Energy loss spectrum of KBr at 80 °K showing the $\Gamma^{3/2}$ -, $\Gamma^{1/2}$ -exciton (a, b), the interband thresholds $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+$, $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_6^+$ (b₁, b₂), the $X_7^- \rightarrow X_6^+$, $X_6^- \rightarrow X_6^+$ -excitons (c₁, c₂) and the plasma loss P.

By means of two-photon-absorption³ the interband threshold $\Gamma_{15}^{3/2} \rightarrow \Gamma_1$ (or $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+$)⁴ was detected under the peak b, what is also indicated by the small maximum b₁ in both the energy loss spectrum (Fig. 1) and the optical absorption spectrum⁵, which resemble

³ D. FRÖHLICH and B. STAGINNUS, Phys. Rev. Letters **19**, 496 [1967].

⁴ Y. ONODERA, M. OKAZAKI, and T. INUI, J. Phys. Soc. Japan **21**, 2229 [1966].

⁵ K. TEGGARDEN and G. BALDINI, Phys. Rev. **155**, 896 [1967].



each other regarding their structure up to 10 eV. So b_2 corresponds to the threshold $\Gamma_{15}^{1/2} \rightarrow \Gamma_1$ (or $\Gamma_6^- \rightarrow \Gamma_6^+$).

As was suggested by TEEGARDEN and BALDINI⁵ and pointed out by ONODERA et al.⁴, d-like bands are essential in the electronic structure of the heavier alkali halides starting from potassium. According to⁴ (calculated for KI), the order of bands at the point X in the Brillouin zone is as follows: The top valence band is split into X_6^- and X_7^- (connected with the $\Gamma_{15}^{3/2}$ -band); X_7^+ is the deepest conduction band originating from K^+3d -states. The peaks c_1 and c_2 are therefore supposed to be due to transitions from X_6^- and X_7^- , respectively, to exciton states associated with X_7^+ instead of the former interpretation of c_2 as L-exciton. The separation $c_1 - c_2$ of 0.24 eV then reflects the splitting $X_6^- - X_7^-$.

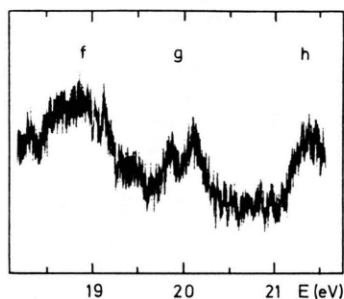


Fig. 2. Part of the energy loss spectrum of KBr at 80 °K showing the high energetic $\Gamma^{3/2}$ - and $\Gamma^{1/2}$ -excitons (g) and the X-exciton (h).

Near 20 eV the same situation is met as near 7 eV. As observed in previous energy loss measurements⁶, there are again some sharp peaks. The first one (g in Fig. 2) at 20.03 eV is placed near the first allowed transition in the free K^+ -ion at 20.23 eV⁷, and at low temperatures splits into two components at 19.89 and 20.12 eV. This splitting of (230 ± 30) meV agrees well with the value 269 meV derived from the difference of the series limits⁷ for transitions from the spin-orbit split K^+3p -level. Hence, these peaks can be interpreted

as $\Gamma^{3/2}$ - and $\Gamma^{1/2}$ -excitons, respectively. The loss at 21.45 eV is attributed to a X-exciton, in analogy to the low energetic structure. A splitting, however, is not resolved.

The separation of the $\Gamma^{3/2}$ -exciton from the center of gravity of the X-excitons is 2.1 eV for the low energetic excitons compared with 1.6 eV for the high energetic ones. This difference can be explained naturally by the narrower band width of the deeper lying bands. This explanation only holds, if these peaks are attributed to transitions at different points of the Brillouin zone.

a	$-7.2 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$
b	$-5.9 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$
c, g, h	~ 0
f	$-1.3 \times 10^{-3} \pm 7 \times 10^{-5}$

Table 1. Temperature coefficients in eV/deg determined between 7 and 700 °K for different losses.

Some of the energy losses shift to higher energies with decreasing temperature⁶. The shift is found to be linear within the accuracy of our measurements. Table 1 gives the temperature coefficients. In contrast to the low-lying Γ -excitons, the high energetic ones do not shift according to our measurements. This can be explained by assuming that a variation of the interionic distance to the first order only influences the position of the alkali bands with respect to the halogen bands⁸. So the low-lying Γ -excitons are affected by thermal expansion of the crystal, and the high energetic ones are not. The half width of the Γ -excitons increases with increasing temperature proportional to $\sqrt{T}$ ⁹.

The big loss (P in Fig. 1) at about 14 eV is attributed to the excitation of plasma oscillations of the six p-electrons of the valence band. This interpretation has been confirmed by measurements of the plasma resonance absorption, too¹⁰.

I should like to thank Prof. Dr. H. RAETHER for his encouragement and interest in this work.

⁶ M. CREUZBURG, Z. Phys. **196**, 433 [1966].

⁷ C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand. Circ. **467** [1949], Vol. 1-3.

⁸ L. P. HOWLAND, Phys. Rev. **109**, 1927 [1958].

⁹ H. MAHR, Phys. Rev. **125**, 1510 [1962].

¹⁰ A. EJIRI, J. Phys. Soc. Japan **23**, 901 [1967].