

Excitonen-Reflexionsspektren der Phasen des NH_4J

PETER BRAUER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 25 a, 788—789 [1970]; eingegangen am 17. April 1970)

Das Verständnis der Excitonenspektren der Alkali- und Ammon-Halogenide wird dadurch behindert, daß sich bei Übergang von einer Substanz zur anderen sowohl Struktur als auch chemische Zusammensetzung des Kristalls ändert. „Transfer“^{1, 8}-Modell und „excitation“²-Modell berücksichtigen beide Faktoren mit ganz verschiedenem Gewicht: ersteres überbewertet z. B. die Ionisierungsarbeit des Kations, letzteres tut möglicherweise das Gegenteil. Die Folge wäre, daß nach dem zero-order-excitation-Modell zwei isomorphe Alkalihalogenide mit gleichem Anion aber verschiedenem Kation fast gleiche Excitonenspektren haben müßten. Beispielsweise würde man erwarten, daß ein mit dem CsJ isomorphes Jodid das am langwelligen Ende sehr charakteristische CsJ-Spektrum zeige; in einer dieses Spektrum betreffenden Überlegung von TEEGARDEN und BALDINI³ werden konsequenterweise die individuellen Eigenschaften des Cs überhaupt nicht verwendet.

Es wäre dringend zu wünschen, den Struktureinfluß vom chemischen Einfluß zu trennen, indem man das Excitonenspektrum einer Substanz in verschiedenen Phasen untersucht. Dies versuchten wir durch Messung der Excitonenspektren des NH_4J in seinen verschiedenen Phasen, von denen die oberhalb $-17,6^\circ\text{C}$ stabile NaCl-Struktur, die unter $-17,6^\circ\text{C}$ stabile CsCl-Struktur hat und mit CsJ isomorph ist.

Die üblichen Methoden, Messung der Absorption aufgedampfter Schichten oder der Reflexion an Kristallflächen, versagen beim NH_4J ; weder gelang es, auf Quarzglas aufsublimierte Schichten zur Modifikationsänderung zu bewegen, noch haben wir vorläufig Einkristalle der Tieftemperaturphase (die dazu noch oberhalb $-17,6^\circ\text{C}$ bei Atmosphärendruck nicht manipulierbar wären). Es gelang schließlich, polykristalline, durchscheinende, d. h. wenig streuende Pillen mit spiegelnder Frontfläche durch Pressen des Salzes (mit 1,5 bis $3,10^3$ kp/cm²) gegen einen optisch geschliffenen Silberstahlspiegel, der nach Wegnahme des Druckes weggeklappt wurde, unmittelbar vor jeder Reflexionsmessung herzustellen bei Temperaturen zwischen 81 und 373 K in einem Vakuum besser als 10^{-5} Torr. Nur die Präparate der Hochtemperaturphase wurden bei Temperaturen über 80°C gepreßt, da bei 20°C schon 560 kp/cm² eine Phasenänderung bewirken⁴.

An solchen jeweils frisch hergestellten Spiegeln wurden bei senkrechtem Lichteinfall die in Abb. 1 gezeigten Reflexionsspektren erhalten, nachdem zuvor die

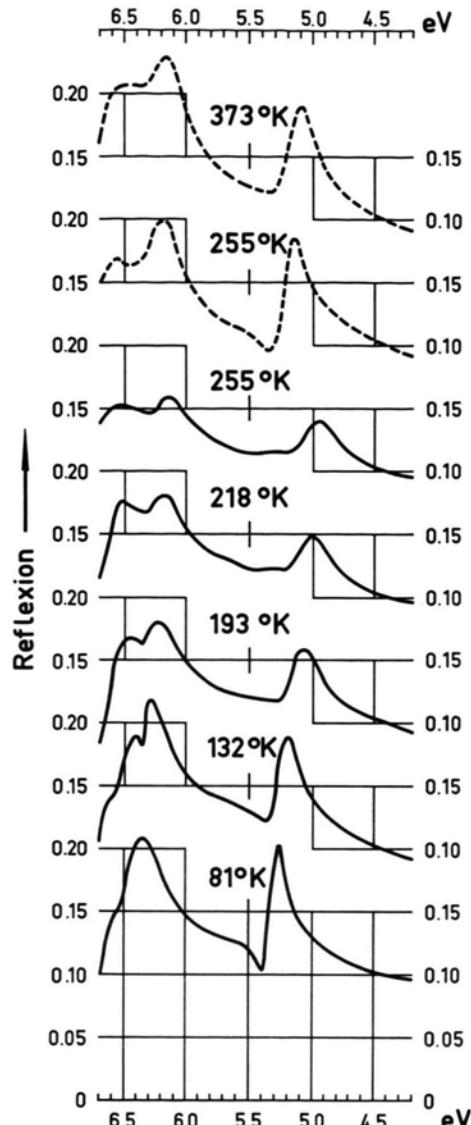


Abb. 1. Reflexionsspektren polycrystalliner NH_4J -Spiegel bei senkrechtem Lichteinfall bei variiertem Temperatur. Gestrichelt: Hochtemperaturphase (NaCl-Typ); ausgezogen: Tieftemperaturphasen (CsCl-Typ; bei den tiefsten Temperaturen tetragonaler Typ mit sehr geringer Abweichung vom CsCl-Typ)⁵. Alle Kurven wurden bei 4,4 eV willkürlich auf Reflexion 0,1, entsprechend einem geschätzten Brechungsexponenten von $n \approx 1,9$, normiert. — Die beiden Hauptlinien im Abstand 1,1 bis 1,2 eV sind das von den Alkalijodiden her bekannte Spin-Bahn-Dublett des J.

Methode mit CsJ erprobt worden war und praktisch Übereinstimmung der Spektren der NH_4J -Hochtempe-

¹ R. HILSCH u. R. W. POHL, Z. Phys. 57, 145 [1929]. — A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. 101, 1702 [1956] u. a.

² D. L. DEXTER, Phys. Rev. 83, 435 [1951]; 108, 707 [1957].

³ K. TEEGARDEN u. G. BALDINI, Phys. Rev. 155, 896 [1967], s. dort S. 906.

⁴ P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 76, 1 [1945], Table IV.

⁵ R. W. G. WYCKOFF, Crystal Structures I, Verlag J. Wiley & Sons, New York 1965.

raturphase mit den früher von uns an Einkristallen⁶ gemessenen festgestellt war.

Von den Resultaten scheint uns besonders bemerkenswert:

1. Die mit CsJ isomorphe (bei den tiefsten Temperaturen fast isomorphe) NH₄J-Modifikation hat ein vom CsJ vollständig verschiedenes Spektrum; es fehlen die beiden „Extralinen“ im langwelligen Teil. — Eine die Kationeneigenschaften nicht berücksichtigende Theorie ist also ungenügend⁷, wenigstens für die höheren Anregungszustände (z. B. (J⁻) 5p⁵5d im „Edelgasmodell“⁸).

2. Bei der Phasenänderung NaCl-Typ → CsCl-Typ (2. und 3. Kurve in Abb. 1) tritt eine Verschiebung der Linien des Spin-Bahn-Dubletts nach kleineren Energien und eine Vergrößerung der Aufspaltung auf.

3. Die starke Verschiebung des Spin-Bahn-Dubletts der Tieftemperaturphase mit der Temperatur führt zur

Separierung einer Linie (bei ca. 6,5 eV), die anderes Temperaturverhalten hat, bei *höheren* Temperaturen. Ein verwandtes Phänomen beim CsJ studierten FISCHER und HILSCH⁸. Wie diese Autoren halten wir die verschiedene Temperaturabhängigkeit der Energie unterschiedlicher Linien für Hinweise auf verschiedene Zustände des Exciton-Elektrons (Fig. 5 der zitierten Arbeit), die aber vielleicht nicht unbedingt mit dem Modell der genannten Autoren interpretiert werden müssen.

Der Autor dankt den Herren E. RIEFLIN und G. STÜHMER für viele Diskussionen, den Institutswerkstätten, insbesondere den Herren STRAUB und THANNER für Hilfe und Beratung bei der Entwicklung des Hochdruck-Kryostaten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für den zur Verfügung gestellten SEV Valvo 56 UVP und Verstärker Atlas DC 60.

⁶ P. BRAUER, N. ABERLE u. M. KNOTHE, Z. Naturforsch. **22a**, 2059 [1967].

⁷ Siehe auch G. HANISCH, Phys. Kondens. Materie **4**, 297 [1965].

⁸ R. FISCHER u. R. HILSCH, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen IIa, Nr. 8 [1959].

Druckabhängigkeit der primären Quantenausbeute in der Photolyse von NO₂

H. GAEDTKE und J. TROE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **25a**, 789—790 [1970]; eingegangen am 10. April 1970)

Wir haben versucht, eine Druckabhängigkeit der primären Quantenausbeute Φ_λ in der Photolyse von NO₂ bei 3660 und 4047 Å zu beobachten. Dies geschah mit dem Ziel, daraus — wenigstens soweit das prinzipiell möglich ist — auf die Lebensdauern der photodissoziierenden Moleküle zu schließen¹. Da die Gesamtquantenausbeute $\Phi = \Phi_\lambda \cdot F_{\text{sek.}}$ bei stationärer Bestrahlung durch die primäre Photolyse (Φ_λ) und Sekundärreaktionen ($F_{\text{sek.}}$) bestimmt wird², muß zunächst der Einfluß des Trägergasdruckes auf $F_{\text{sek.}}$ ermittelt werden. Dies geschah in einer früheren Arbeit³. Damit kann man, unter der Voraussetzung, daß der Mechanismus der Sekundärreaktionen sich nicht ändert, allgemein Φ_λ von $F_{\text{sek.}}$ abtrennen.

Mit der in³ beschriebenen Apparatur wurde die Quantenausbeute Φ bis zu Drucken des Trägergases N₂ von 200 Atm. gemessen. Photolysiert wurde wieder mit einer Xe-Hg-Hochdrucklampe (Hanovia 200 Watt, Typ 901 B-1) und Interferenzfiltern. Abb. 1 zeigt Φ in reduzierter Form in Abhängigkeit vom Trägerdruck. Die Übereinstimmung der Ergebnisse bei 4047 und 3660 Å

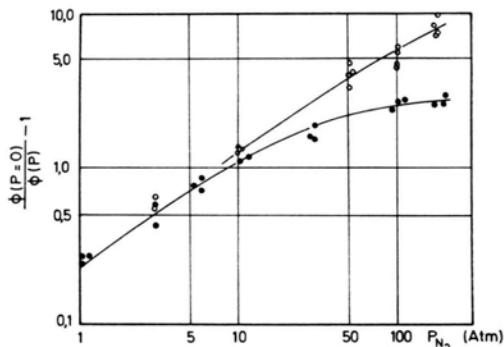


Abb. 1. Quantenausbeute der NO₂-Photolyse bei hohen Trägergasdrucken (● $\lambda = 3660 \text{ \AA}^3$, ○ $\lambda = 4047 \text{ \AA}$).

bis 5 Atm. bestätigt, daß die Sekundärprozesse bei beiden Wellenlängen identisch sind⁴. Da Φ bei 3660 Å oberhalb 100 Atm. nahezu druckunabhängig wird, kann unterhalb 100 Atm. eine Druckabhängigkeit von Φ_λ praktisch vernachlässigt und die beobachtete Druckabhängigkeit $F_{\text{sek.}}$ zugeschrieben werden. Die zusätzliche Abnahme der Quantenausbeute Φ bei 4047 Å oberhalb 5 Atm. ist durch Abnahme von Φ_λ zu erklären. Zum Beispiel ergibt sich

$\Phi_\lambda(P=100 \text{ Atm.}) \approx 0,5 \Phi_\lambda(P=0)$ für 4047 Å. Für 3660 Å ist $\Phi_\lambda(P=200 \text{ Atm.}) \geq 0,9 \Phi_\lambda(P=0)$.

Wie Untersuchungen der thermischen Dissoziation von NO₂ bei niedrigen Drucken⁵ sowie der Druckab-

¹ J. TROE, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **72**, 908 [1968].

² P. A. LEIGHTON, Photochemistry of Air Pollution, Academic Press, New York 1961.

³ J. TROE, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **73**, 906 [1969].

⁴ J. N. PITTS, J. H. SHARP u. S. I. CHAN, J. Chem. Phys. **42**, 3655 [1964].

hängigkeit der Fluoreszenz von NO_2 (s. Anm. ⁶) zeigen, ist die Energieübertragung in Stößen von hochangeregten NO_2 -Molekülen auf Trägergasmoleküle verglichen mit anderen dreiatomigen Molekülen ⁵ recht effektiv. Danach scheint die gaskinetische Stoßzahl $Z[M]$ die Größenordnung für die Geschwindigkeitskonstante der Stoßdesaktivierung photodissociierender NO_2 -Moleküle anzugeben. Man erhält so über die einfache Stern-Volmer-Beziehung

$$\Phi_k(P) = \Phi_k(P=0) / \left(1 + \frac{Z[M]}{k(\lambda)}\right)$$

aus Abb. 1 als grobe Abschätzung

$$k(4047 \text{ \AA}) \approx 7 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$$

und $k(3660 \text{ \AA}) \gtrsim 1,5 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$.

Der Lichteinstrahlung bei 3660 Å entspricht eine Anregung von NO_2 um etwa 6,3 kcal/Mol über die Dissoziationsgrenze 71,86 kcal/Mol ($\cong 3979 \text{ \AA}$) hinaus. Bei Anregung mit 4047 Å ($\Delta\lambda_{1/2} = \pm 7 \text{ \AA}$) dissoziert nur ein Teil der Moleküle, und zwar nach ⁴ unter Ausnutzung der thermischen Rotationsenergie ($\cong 293 \text{ }^\circ\text{K}$) der Ausgangsmoleküle. (Die Breite der eingestrahlten Linie war deutlich schmäler als die Rotationsverteilung.) Bei diesen niedrigen Anregungsenergien der photodissociierenden NO_2 -Moleküle erscheinen die abgeschätzten kleinen Lebensdauern unerwartet kurz, wenn man davon ausgeht, daß bei der Lichtabsorption

mit dem Übergang $\tilde{X}^2\text{A}_1 \rightarrow \tilde{A}^2\text{B}_1$ vermutlich ein recht stabiler Elektronenzustand erreicht wird ^{7, 8} (Dissoziationsenergie $\geq 30 \text{ kcal/Mol}$ ^{4, 8}). Hinzu kommt, daß aus dem $\tilde{A}^2\text{B}_1$ -Zustand leicht ein strahlungloser Übergang in den Elektronengrundzustand, also einen Zustand noch größerer Potentialtiefe, erfolgt ⁶. Für Zustände so großer Potentialtiefe schätzt man nach der statistischen Theorie der Dissoziationsgeschwindigkeiten ¹ [über die Beziehung $k(E) \approx \bar{v}((E - E_0)/E)^{s-1}$ bzw. Ausdrücke mit Quantenkorrekturen] jedoch unter den vorliegenden Bedingungen um Größenordnungen längere Lebensdauern ab. Wenn man wegen der großen Anharmonizitäten der Potentiale oberhalb der Dissoziationsgrenzen starke Abweichungen von der statistischen Theorie ausschließt, so muß die Beteiligung anderer, viel instabilerer Elektronenzustände (Potentialtiefe $\leq 5 \text{ kcal/Mol}$) bei der Photolyse angenommen werden. Entweder könnte die primäre Anregung in einen $\tilde{\text{B}}_2$ -Zustand geringer Bedingungsenergie führen, wie in ⁹ vermutet wurde, oder es müßte eine starke Störung des $\tilde{A}^2\text{B}_1$ -Zustandes — eventuell durch den höheren $\tilde{\text{A}}_1(^2\Sigma_g^+)$ -Zustand ⁸ — mit schnellem Übergang in den $\tilde{\text{A}}_1(^2\Sigma_g^+)$ -Zustand vorliegen. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Wir danken den Herren Professoren W. JOST und H. G. WAGNER für ihr Interesse sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

⁵ J. TROE u. H. G. WAGNER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **71**, 937 [1967].

⁶ S. E. SCHWARTZ u. H. S. JOHNSTON, J. Chem. Phys. **51**, 1286 [1969].

⁷ A. E. DOUGLAS u. K. P. HUBER, Can. J. Phys. **43**, 74 [1965].

⁸ L. BURNELLE, A. M. MAY u. R. A. GANGI, J. Chem. Phys. **49**, 561 [1968].

⁹ N. M. ATHERTON, R. N. DIXON u. G. H. KIRBY, Trans. Faraday Soc. **60**, 1688 [1964].

Donator-Akzeptor-Komplexe von Bor- und Siliciumhalogeniden mit 4,4'-Dipyridyl

KARL HENSEN * und FRANZ KARL FLEISCHMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. **25 a**, 790—791 [1970]; eingegangen am 4. April 1970)

Bei einer Reihe von Additionsverbindungen des Pyridins mit anorganischen Lewis-Säuren wie Bor- und Siliciumhalogeniden wurde die Rückwirkung des Akzeptors auf das π -Elektronensystem des Donators von HENSEN und SARHOLZ ¹ UV-spektroskopisch untersucht. Dabei ließ sich zeigen, daß eine wachsende Akzeptorstärke der beteiligten Lewis-Säure in dem dargelegten Modell durch eine Vergrößerung des Coulomb-Integrals

α_N im Rahmen einer Hückel-Rechnung beschreibbar ist. Diese Vergrößerung des Coulomb-Integrals α_N führt zu der Voraussage einer bathochromen Verschiebung der längstwelligen $\pi - \pi^*$ -Bande gegenüber dem freien Amin.

Wir haben versucht, die genannten Ergebnisse auf das System des 4,4'-Dipyridyls bzw. seiner Additionsverbindungen zu übertragen. In einer speziell für die Darstellung dieser hydrolyseempfindlichen Substanzen entwickelten Apparatur ² ließen sich die folgenden Verbindungen in Dioxan als Lösungsmittel darstellen:

$\text{SiF}_4 \cdot \text{dipy}$ (I), $\text{SiCl}_4(\text{dipy})_2$ (II), $\text{SiBr}_4 \cdot \text{dipy}$ (III), $(\text{BF}_3)_2 \text{dipy}$ (IV), $\text{BCl}_3 \cdot \text{dipy}$ (V), $\text{BBr}_3 \cdot \text{dipy}$ (VI), $\text{dipy} \cdot (\text{HCl})_2$ (VII), $\text{dipy} \cdot (\text{HBr})_2$ (VIII).

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen, die in einigen Fällen nicht den Erwartungen entsprach, wurde durch Elementaranalysen sicherge-

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. KARL HENSEN, Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt, D-6000 Frankfurt (Main), Robert-Mayer-Straße 11.

¹ K. HENSEN u. W. SARHOLZ, Theor. Chim. Acta **12**, 206 [1968].

² U. WANNAGAT, K. HENSEN u. F. VIELBERG, Mh. Chem. **99**, 431 [1968].

stellt. In allen Fällen handelt es sich um weiße bis gelbliche kristalline, im Vakuum sublimierbare Substanzen. Für die Verbindungen (I) und (III) erscheint uns eine Kettenstruktur $(-\text{SiX}_4\cdot\text{dipy})_n$ am wahrscheinlichsten. Aufgenommene Infrarotspektren ließen keine eindeutigen Aussagen über die Struktur zu. Erstaunlich ist die Tatsache, daß 4,4'-Dipyridyl offensichtlich nur ein Molekül BCl_3 bzw. BBr_3 addiert.

Die UV-Absorptionsspektren ließen sich beim Dipyridyl selbst sowie den Verbindungen (V), (VI), (VII) und (VIII) in Dioxan als Lösungsmittel aufnehmen, da diese Addukte eine ausreichende Löslichkeit aufwiesen. Von den übrigen Additionsverbindungen wurden Feststofftransmissionsaufnahmen erhalten. Hierzu konnten die Verbindungen in dünner Schicht an die Fenster einer Gasküvette sublimiert werden. Bei Vergleichsaufnahmen der Lösungsspektren und Feststoffspektren der in Dioxan löslichen Substanzen zeigte sich, daß die Beeinflussung der Bandenmaxima der längstwelligen UV-Bande durch das Lösungsmittel in der Regel nur gering und für unsere Zwecke vernachlässigbar war.

Für die Verschiebung des Bandenmaximums gegenüber dem des freien Dipyridyls als Standard fanden wir die Werte in Tab. 1.

| Verbindung | Absorptionsmaximum (cm^{-1}) | Verschiebung (cm^{-1}) |
|-------------------------------------|--|--------------------------------------|
| 4,4'-dipy | 41770 | 0 |
| $\text{SiF}_4\cdot\text{dipy}$ | 37180 | -4590 |
| $\text{SiCl}_4\cdot(\text{dipy})_2$ | 32730 | -9040 |
| $\text{SiBr}_4\cdot\text{dipy}$ | 33940 | -7830 |
| $(\text{BF}_3)_2\text{dipy}$ | 40240 | -1530 |
| $\text{BCl}_3\cdot\text{dipy}$ | 38300 | -3470 |
| $\text{BBr}_3\cdot\text{dipy}$ | 37610 | -4160 |
| dip($\text{HCl})_2$ | 43580 | +1810 |
| dip($\text{HBr})_2$ | 42680 | + 910 |

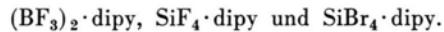
Tab. 1.

Es zeigte sich auch hier, daß — abgesehen von den Hydrohalogeniden — die Verschiebung der längstwelligen UV-Bande mit wachsender Akzeptorstärke nach kleineren Energien erfolgt, und daß diese Erscheinung durch eine entsprechende Vergrößerung des α_N für das jeweils beanspruchte Stickstoffatom beschreibbar ist.

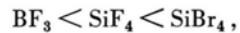
Natürlich ist es nur sinnvoll, Verbindungen entsprechender Struktur miteinander zu vergleichen. Bei den Addukten $\text{BCl}_3\cdot\text{dipy}$, $\text{BBr}_3\cdot\text{dipy}$ und $\text{SiCl}_4\cdot(\text{dipy})_2$ liegt sicherlich eine Struktur vor, bei welcher nur jeweils ein Stickstoffatom eines Dipyridyl-Moleküls durch den Akzeptor beansprucht wird. Sie sollten sich also vergleichen lassen und es resultiert für die Akzeptorstärken die gleiche Reihenfolge wie bei ¹:



Strukturen, in denen beide Stickstoffatome beansprucht sind, liegen vor bei



Aus dem Vergleich der spektralen Verschiebung resultiert für die Akzeptorstärke die Beziehung



eine Reihenfolge, die mit den in ¹ gefundenen Ergebnissen nur insofern nicht ganz übereinstimmt, als dort $\text{BF}_3 \approx \text{SiF}_4$ war.

Die Verschiebung der längstwelligen UV-Bande nach kürzeren Wellenlängen bei den Hydrohalogeniden schien uns zunächst eine Bestätigung der in ¹ dargelegten Annahmen über das Coulomb-Integral α_N . Dort lag es nahe, für das Coulomb-Integral im freien Pyridin einen gegenüber den α_C der Kohlenstoffatome negativen Wert zu wählen. Rechnerisch liegen beim 4,4'-Dipyridyl die Verhältnisse ähnlich. UV-spektroskopische Untersuchungen an den wäßrigen Lösungen der Hydrochloride und Hyrbromide zeigten im Gegensatz zu den Messungen in Dioxan eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen (Hydrochlorid: -2230 cm^{-1} , Hyrbromid: -2280 cm^{-1}). An dieser Stelle ist ein deutlicher Unterschied gegenüber dem Pyridinhydrochlorid festzustellen, bei welchem gegenüber der freien Base keine nennenswerte spektrale Verschiebung auftrat. Offensichtlich spielen bei den Dipyridylhydrohalogeniden Lösungsmiteffekte eine wesentliche Rolle; zudem lassen sich über die Struktur der in Lösung befindlichen Spezies gerade bei den Hydrohalogeniden nur vage Vermutungen äußern, weshalb wir auf eine theoretische Deutung der spektralen Verschiebung bei den Hydrohalogeniden vorerst verzichten wollen.