

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 Excitonspektren 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“-^{1,2}Modell und „excitation“-²Modell 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 Excitonen-Spektren 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 Excitonspektrum einer Substanz in verschiedenen Phasen untersucht. Dies versuchten wir durch Messung der Excitonen-Spektren 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

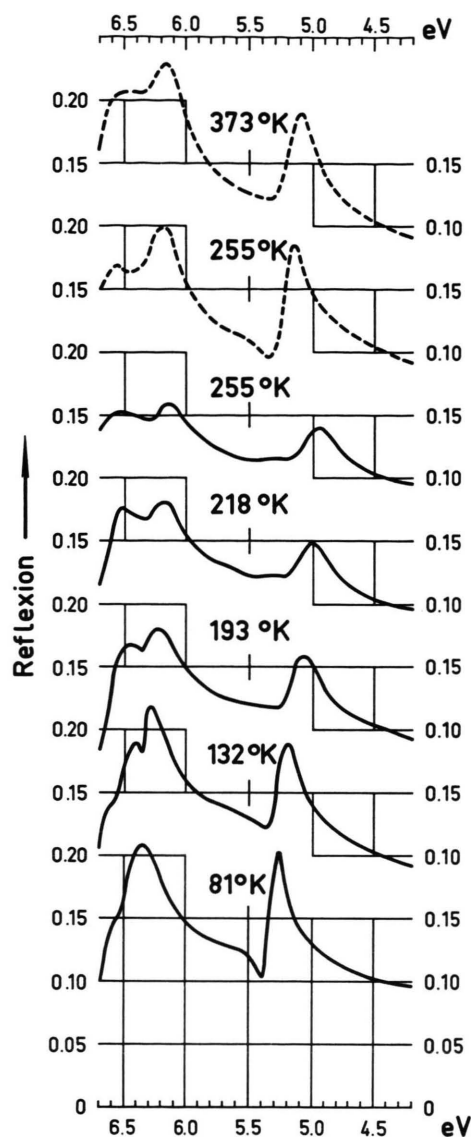


Abb. 1. Reflexionsspektren polykristalliner NH_4J -Spiegel bei senkrechtem Lichteinfall bei variierter Temperatur. Gestrichelt: Hochtemperaturphase (NaCl-Typ); ausgezogen: Tieftemperaturphasen (CsCl-Typ; bei den tiefsten Temperaturen tetragonaler Typ mit sehr geringer Abweichung vom CsCl-Typ)⁵. Alle Kurven wurden bei $4,4$ eV willkürlich auf Reflexion $0,1$, entsprechend einem geschätzten Brechungsindex 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. v. 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) NH_4J -Modifikation hat ein vom CsJ vollständig verschiedenes Spektrum; es fehlen die beiden „Extralinien“ im langwelligen Teil. — Eine die Kationeneigenschaften nicht berücksichtigende Theorie ist also ungenügend⁷, wenigstens für die höheren Anregungszustände (z. B. $(\text{J}^-) 5p^5 5d$ im „Edelgasmodell“³).

2. Bei der Phasenänderung $\text{NaCl-Typ} \rightarrow \text{CsCl-Typ}$ (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 Excitonen-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. **22 a**, 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 NO_2

H. GAEDTKE und J. TROE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

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

Wir haben versucht, eine Druckabhängigkeit der primären Quantenausbeute Φ_i in der Photolyse von NO_2 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 $\Phi = \Phi_i \cdot F_{\text{sek.}}$ bei stationärer Bestrahlung durch die primäre Photolyse (Φ_i) 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_i von $F_{\text{sek.}}$ abtrennen.

Mit der in³ beschriebenen Apparatur wurde die Quantenausbeute Φ bis zu Drucken des Trägergases N_2 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

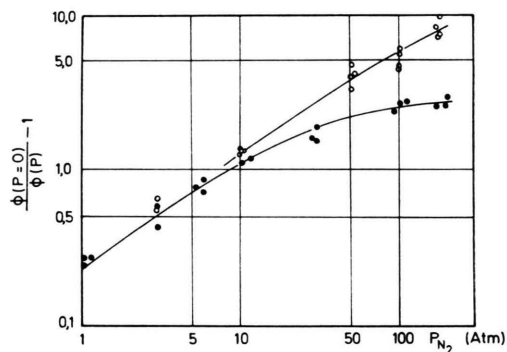


Abb. 1. Quantenausbeute der NO_2 -Photolyse bei hohen Trägergasdrucken (● $\lambda = 3660 \text{ Å}$, ○ $\lambda = 4047 \text{ Å}$).

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_i 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_i zu erklären. Zum Beispiel ergibt sich

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

Wie Untersuchungen der thermischen Dissoziation von NO_2 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].