

Raman-Spektren eines AsJ_3 -Einkristalls und von SbJ_3 - und BiJ_3 -Kristallpulvern

W. KIEFER

Sektion Physik der Universität München, Lehrstuhl Prof. BRANDMÜLLER

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1101–1107 [1970]; eingegangen am 8. Mai 1970)*Raman Spectra of an AsJ_3 -single Crystal and of SbJ_3 - and BiJ_3 -crystal Powders*

Raman spectra of an AsJ_3 -single crystal were recorded using a quasicontinuous ruby laser, a double monochromator and a special registration electronics. The polarization measurements allow the assignments of the internal, translational and rotational modes of AsJ_3 (factor group S_6). Since SbJ_3 and BiJ_3 have the same space group and the same number of molecules per unit cell, one can assign the wavenumbers of the crystal powder Raman spectra in analogy to AsJ_3 . The depolarization ratios of the Raman lines of AsJ_3 in solutions were also determined.

Aus Röntgen-Beugungsmessungen ist bekannt¹, daß AsJ_3 wie andere Trijodide der Punktgruppe C_{3v} angehört. 1956 photographierte STAMMREICH² das Raman-Spektrum von AsJ_3 in verdünnten Lösungen von Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Da keine Depolarisationsgrad-Messungen möglich waren, erfolgte die Zuordnung der vier gefundenen Linien in Analogie zu denen von Phosphortrijodid: $\nu_1(A_1) = 216$, $\nu_2(A_1) = 94$, $\nu_3(E) = 221$ und $\nu_4(E) = 70 \text{ cm}^{-1}$. Später gaben MANLEY und WILLIAMS³, die das Infrarotspektrum von festem AsJ_3 aufnahmen, eine andere Zuordnung der gefundenen Wellenzahlen an: $\nu_1(A_1) = 226$, $\nu_2(A_1) = 102$, $\nu_3(E) = 201$ und $\nu_4(E) = 74 \text{ cm}^{-1}$. Der Unterschied zwischen beiden Zuordnungen liegt darin, daß einmal² $\nu_1(A_1) < \nu_3(E)$ und zum anderen³ $\nu_1(A_1) > \nu_3(E)$ ist. Neuerdings erschien eine Arbeit von HOOPER und JAMES⁴, deren auf Grund von Raman-Messungen erhaltene Zuordnung für AsJ_3 in Lösung mit der Stammreihe übereinstimmt. Im Kristallpulver-Raman-Spektrum fanden diese Autoren nur die inneren Schwingungen des AsJ_3 -Moleküls im Kristall, da die verwendete Raman-Apparatur keinen Nachweis der im niederfrequenten Bereich gelegenen Translations- und Rotationsschwingungen zuließ. Dies war auch beim SbJ_3 -Kristallpulver-Raman-Spektrum⁵ der Fall. Von der stark absorbierenden Substanz BiJ_3 sind für den festen Zustand noch keinerlei Raman-Messungen bekannt. Eine langweilige Erregung mit unserer Apparatur ermöglichte die Re-

gistrierung der Raman-Spektren aller drei Trijodide in fester Phase.

Experimentelles

Das verwendete Raman-Spektrometer bestand aus folgenden Komponenten: quasikontinuierlicher Rubinlaser⁶ (6942,96 Å, 200–500 mW) der Fa. Siemens AG., RSV-Doppelmonochromator (Brennweite $f=1,05 \text{ m}$, 2 Bausch & Lomb-Gitter 600 Str./mm mit Blaze für 7500 Å, Lineardispersion 16,6 Å/mm in erster Ordnung); zur Registrierung der Raman-Spektren wurde eine Gate-Elektronik entwickelt⁷, deren Prinzip früher⁸ beschrieben worden ist. Infolge der Unterdrückung des Dunkelstromes des Photomultipliers (RCA 7265, gekühlt, magnetische Defokussierung) in den Emissionspausen des Rubinlasers durch die Gate-Elektronik betrug die registrierte Dunkelstromzählrate ca. 2–3 Photoelektronen/Sekunde. Störende Einflüsse von Schwankungen der Laserleistung wurden mit einer Verhältnisschaltung⁷ eliminiert.

Alle drei untersuchten Substanzen wurden von der Fa. Schuchardt bezogen. Die Reinheitsgrade dieser Rohprodukte betrugen ~ 99% für AsJ_3 , ~ 98% für SbJ_3 und $\geq 99\%$ für BiJ_3 . Durch Umkristallisation bzw. Sublimation konnte ein für spektrale Untersuchungen genügender Reinheitsgrad erreicht werden.

Der rote AsJ_3 -Einkristall wurde von BOYSEN⁹ nach dem Bridgman-Verfahren hergestellt. Das Rohprodukt zeigte parallele Spaltflächen senkrecht zur optischen Achse. Aus dem ziemlich homogenen Material zwischen zwei sichtbaren, benachbarten Spaltflächen wurde ein Quader mit den Abmessungen $a=8 \text{ mm}$, $b=9 \text{ mm}$ und $c=2,5 \text{ mm}$ (z -Achse) herausgeschnitten. Zuvor wurde eine genaue röntgenographische Orientierung des Ein-

¹ S. M. SWINGLE, persönliche Mitteilung, zitiert in P. W. ALLEN u. L. E. SUTTON, Acta Cryst. **3**, 46 [1950].

² H. STAMMREICH, R. FORNERIS u. Y. TAVARES, J. Chem. Phys. **25**, 580 [1956].

³ T. R. MANLEY u. D. A. WILLIAMS, Spectrochim. Acta **21**, 1773 [1965].

⁴ M. A. HOOPER u. D. W. JAMES, Austral. J. Chem. **21**, 2379 [1968].

⁵ M. A. HOOPER u. D. W. JAMES, Spectrochim. Acta **25 A**, 569 [1969].

⁶ D. ROESS, IEEE J. Quant. Electr. **2**, 208 [1966].

⁷ W. KIEFER, Dissertation, Universität München 1970; wird veröffentlicht.

⁸ W. KIEFER u. H. W. SCHRÖTTER, Z. Angew. Physik **25**, 236 [1968].

⁹ H. BOYSEN, Diplomarbeit, Universität München 1970.



kristalls von KOREKAWA¹⁰ durchgeführt. Der für die Polarisationsmessungen verwendete, an seinen Flächen polierte Einkristall war nicht ideal optisch klar, da er noch einige Kristallfehler, wie Trübungen an den Endflächen oder Spaltflächen, enthielt, die allerdings erst sichtbar wurden, wenn der Laserstrahl den Einkristall durchdrang.

Das Raman-Spektrum von SbJ₃ wurde bei Durchstrahlung einer etwa 0,5 mm dicken Antimontrijodidscheibe gewonnen. BiJ₃ ist ein grauschwarzes Pulver, das nach optischen Absorptionsmessungen von TUBBS¹¹ im gesamten sichtbaren Spektralbereich bis weit ins Rote hinein stark absorbiert. Die Raman-Spektren von BiJ₃ wurden von einer dünnen Pulverschicht, KJ- und KBr-Preßlingen nach der Durchstrahlungsmethode registriert.

Ergebnisse und Diskussion

1. AsJ₃

Zunächst werden die Wellenzahlen, Depolarisationsgrade und die Zuordnung der Raman-Linien (Tab. 1) von AsJ₃ in Lösung angegeben.

C _{3v}	ν_1 (A ₁)	ν_2 (A ₁)	ν_3 (E)	ν_4 (E)
cm ⁻¹ nach (2)	216	94	221	70
cm ⁻¹ nach (4)	217	—	223	—
cm ⁻¹ (6943 Å)	218,5 ^a	94 ^b	223,5 ^a	71 ^b
ρ_s (6943 Å)	$\leq 0,015^a \leq 0,20^b$		0,74 ^a	$\sim 0,8^b$

^a Aus CS₂-Lösung (0,2-molar).

^b Aus CHBr₃-Lösung (0,09-molar).

Tab. 1. Wellenzahlen, Depolarisationsgrade und Zuordnung für AsJ₃ in Lösung.

Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Zuordnung von STAMMREICH²: die stark polarisierte Linie 218,5 cm⁻¹ wird der symmetrischen Valenzschwingung und die als Schulter dieser Raman-Linie gefundene depolarisierte Linie bei 221 cm⁻¹ als Valenzschwingung der Rasse E zugeordnet.

Über die Struktur von kristallinem Arsenitridiodid war man sich lange Zeit nicht im klaren. Die erste Untersuchung wurde von BRAEKKEN¹² durchgeführt. Er gibt die Raumgruppe als C₃¹ an. Fast zur selben Zeit stellt HEYWORTH¹³ jedoch C_{3i}²-Symmetrie fest. Neuere Messungen von TROTTER¹⁴ bestätigen die von HEYWORTH angegebene Raumgruppe R $\bar{3}$ (= C_{3i}). Die Atomlagen wurden dabei sehr genau bestimmt. Die Jod-Atome bilden annähernd eine hexagonale

dichteste Kugelpackung. Die Arsenatome sind aus den Mittelpunkten der J-Oktäeder herausgerückt, so daß die Struktur als eine Molekülstruktur angesehen werden kann. Die geometrischen Moleküldaten As-J = 2,556 ± 0,004 Å, Pyramidenwinkel J-As-J = 102,0° ± 0,1° sind nicht sehr verschieden von denen im Dampfzustand¹⁵ (As-J = 2,55 Å ± 0,03, J-As-J = 101° ± 1,5°). Die rhomboedrische Einheitszelle enthält zwei Moleküle mit der Lagesymmetrie C₃; beide liegen bezüglich eines zwischen den As-Atomen befindlichen Inversionszentrums symmetrisch. Der intermolekulare Abstand As...J = 3,50 Å weist auf Anziehungskräfte zwischen den Molekülen hin¹⁴.

HOOPER und JAMES⁵ führten unter Zuhilfenahme dieser kristallographischen Daten eine Faktorgruppenanalyse durch und ordneten die vier im Kristallpulverspektrum gefundenen Raman-Linien den inneren Schwingungen des Moleküls im Kristall zu. Bei Rubinerrregung konnten auch die Librationen und Translationen bestimmt werden.

Da Arsenitridiodid mit seiner rhomboedrischen Elementarzelle dem trigonalen Kristallsystem zugehört, kann eine Zuordnung der Schwingungsrassen durch Messung der Komponenten der Raman-Streutensor durchgeföhrt werden, die nach LOUDON¹⁶ für C_{3i}-Symmetrie folgende Form haben:

$$A_g: \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; \quad E_g: \begin{pmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix}.$$

$$E_g: \begin{pmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & 0 \end{pmatrix};$$

Registrierung unter den Bedingungen Y(ZZ)X¹⁷ führt zur Identifizierung der A_g-Rassen, Y(ZY)Z, Y(XY)Z- oder Y(ZX)Z-Messungen zu der der E_g-Rassen. Abb. 1 gibt die unter diesen Bedingungen registrierten Spektren wieder. Da der Einkristall die oben erwähnten Fehler hatte, verschwinden die Raman-Linien in den Spektren, wo sie nicht auftreten dürften, nicht vollständig. An Hand der Intensitätsabnahme in diesen Spektren kann aber in fast allen Fällen mit Sicherheit die eindeutige Unterscheidung der A_g- und E_g-Rassen getroffen werden. Insgesamt wurden 3 A_g- und 4 E_g-Linien gefunden. Die verschiedenen Intensitäten der E_g-Rassen untereinander

¹⁰ M. KOREKAWA, persönliche Mitteilung.

¹¹ M. R. TUBBS, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1191 [1968].

¹² H. BRAEKKEN, Z. Krist. **74**, 67 [1930].

¹³ D. HEYWORTH, Phys. Rev. **38**, 351 [1931].

¹⁴ J. TROTTER, Z. Krist. **121**, 81 [1965].

¹⁵ H. A. SKINNER u. L. E. SUTTON, Trans. Faraday Soc. **40**, 164 [1944].

¹⁶ R. LOUDON, Adv. Phys. **13**, 423 [1964].

¹⁷ T. C. DAMEN, S. P. S. PORTO u. B. TELL, Phys. Rev. **142**, 570 [1966].

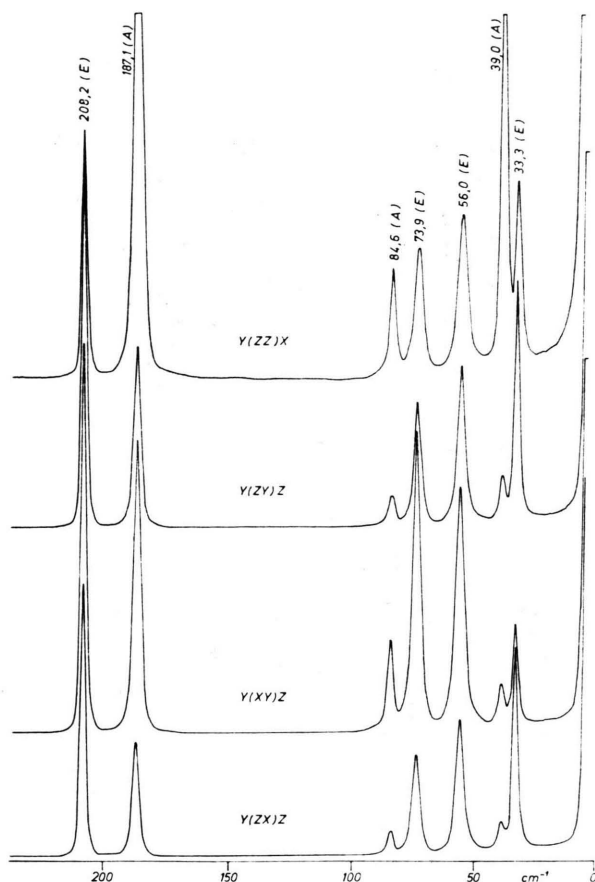


Abb. 1. Raman-Streuung an einem AsJ₃-Einkristall bei verschiedenen Polarisationsrichtungen von Laserstrahl und Analysator. Registrierdaten: Spaltbreite $s=2\text{ cm}^{-1}$, Zeitkonstante $Z=1$ Sekunde, Registriergeschwindigkeit $v=45\text{ cm}^{-1}/\text{Minute}$.

der in den Y(ZY)Z-, Y(XY)Z- und Y(ZX)Z-Spektren sind auf die jeweils verschiedenen Tensorkomponenten zurückzuführen. Die angegebenen Wellenzahlen wurden bei einer Spaltbreite von 1 cm^{-1} unter gleichzeitiger Registrierung von geschwächter Erregerlinie und Argonlinien im anti-Stokesschen und Stokesschen Bereich mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2\text{ cm}^{-1}$ erhalten.

S_6	n_i	T	T'	R'	n_i'	Aktivität
A_g	4	0	1	1	2	Raman
E_g	4	0	1	1	2	Raman
A_u	4	1	0	1	2	IR
E_u	4	1	0	1	2	IR

Tab. 2. Ergebnis der Faktorgruppenanalyse⁴ für AsJ₃, SbJ₃ und BiJ₃: Anzahl der gesamten (n_i), akustischen (T), Translations- (T'), Rotations- (R') und inneren (n_i') Schwingungen der einzelnen Rassen.

Das Ergebnis einer Faktorgruppenanalyse, die auf Grund der Faktorgruppe C_{3i} , welche zur Punktgruppe S_6 isomorph ist, von HOOPER und JAMES⁴ durchgeführt wurde, ist in Tab. 2 wiedergegeben. Es führt für die inneren Schwingungen (n_i') zu der Darstellung:

$$\Gamma(S_6) = 2 A_g + 2 A_u + 2 E_g + 2 E_u.$$

Man erkennt somit, daß jede der vier Schwingungen des AsJ₃-Moleküls in der Lösung ($\Gamma = 2 A_1 + 2 E$) durch die Kristallsymmetrie in je eine Raman- und eine IR-aktive Mode aufspaltet. Die gegenseitige Zuordnung der Schwingungen im freien Molekül (Punktgruppe), im Gitter-Molekül (Lagegruppe) und in der Elementarzelle (Faktorgruppe) wird in Tab. 3 zusammengestellt.

Punktgruppe C_{3v}	Lagegruppe C_3	Faktorgruppe C_{3i}	Aktivität
$\nu_1 (A_1)$	$\longrightarrow A$	A_g	Raman
$\nu_2 (A_1)$		A_u	IR
		A_g	Raman
		A_u	IR
$\nu_3 (E)$	$\longrightarrow E$	E_g	Raman
$\nu_4 (E)$		E_u	IR
		E_g	Raman
		E_u	IR

Tab. 3. Lage- und Faktorgruppenaufspaltung der Schwingungsrassen des AsJ₃-Moleküls in der C_{3i} -Raumgruppe.

Im Raman-Effekt dürfen demnach nur zwei polarisierte (A_g) und zwei depolarisierte (E_g) innere Schwingungen auftreten. Darüber hinaus sollten je eine polarisierte (A_g) und depolarisierte (E_g) Translations- bzw. Rotationsschwingung zu finden sein, also insgesamt vier polarisierte und vier depolarisierte Raman-Linien. Das registrierte Spektrum besteht aus sieben Raman-Linien – sehr wahrscheinlich fallen zwei Gitterschwingungen in ihrer Frequenz zusammen, so daß sich die Raman-Linien überdecken. Die Zuordnung der beobachteten Linien wird in Tab. 4 wiedergegeben. Die Translations- und Rotationsschwingungen sind dabei mit ν_{pj} bezeichnet. Eine genaue Zuordnung der Translations- und Rotationsschwingungen ist nicht möglich, da zwar die Gesamtmasse des Moleküls sowie dessen Trägheitsmoment berechenbar sind – über die Kräfteverhältnisse im Kristall lassen sich jedoch noch keine Aussagen machen, so daß die jeweiligen Wellenzahlen nicht bestimmt werden können. Der

ν (cm ⁻¹) nach HOOPER ⁴ Raman	ν (cm ⁻¹) nach MANLEY ³ IR	ν (cm ⁻¹) 6943 Å-erregt Raman	Zuordnung	Beschreibung
		33,3	ν_{p1} (E _g)	Translation oder Rotation
		39,0	ν_{p2} (A _g)	Translation oder Rotation
50		56,0	ν_6 (E _g)	innere Schwingung
	74	73,9	ν_{p3} (E _g)	Translation oder Rotation
			ν_8 (E _u)	innere Schwingung
75		84,6	ν_2 (A _g) und ν_{p4} (A _g) (?)	innere Schwingung und Translation oder Rotation
	102		ν_4 (A _u)	innere Schwingung
185		187,1	ν_1 (A _g)	innere Schwingung
	201		ν_3 (A _u)	innere Schwingung
205		208,2	ν_5 (E _g)	innere Schwingung
	216		ν_7 (E _u)	innere Schwingung

Tab. 4. Wellenzahlen von AsJ₃ (kristallin) und ihre Zuordnung.

Vergleich mit SbJ₃ (siehe unten) legt den Schluß nahe, daß die beiden Linien mit den niedrigsten Wellenzahlen Rotationsschwingungen entsprechen.

Die drei inneren Schwingungen ν_5 (E_g), ν_1 (A_g) und ν_2 (A_g) zeigen je nach Schwingungsform eine Wellenzahlerniedrigung von ca. 10–30 cm⁻¹ beim Übergang von flüssiger zu fester Phase. Deshalb ist auch bei der vierten im Raman-Effekt erlaubten inneren Schwingung ν_6 (E_g) mit einer Wellenzahlerniedrigung zu rechnen. Von den beiden Raman-Linien bei 73,9 und 56,0 cm⁻¹, die beide der Rasse E_g angehören, kommt für die ν_6 -Schwingung deswegen nur diejenige kleinerer Energie in Frage; die Linie bei 73,9 cm⁻¹ wird somit einer Translations- oder Rotationsschwingung (ν_{pj}) zugeordnet. Auf Grund der Wellenzahlen der äußeren Schwingungen ν_{p1} bis ν_{p3} und ihrer Symmetrierassen (A_g, E_g), muß gefolgert werden, daß die Wellenzahl des vierten Phonons wahrscheinlich mit der der inneren Schwingung ν_2 (A_g) zusammenfällt.

Neben den Translations-, Rotations- und inneren Fundamentalschwingungen konnten noch eine Reihe von Obertönen beobachtet werden, darunter auch die beiden Obertöne der nur im Infraroten erlaubten Fundamentalschwingungen ν_3 (A_u) und ν_7 (E_u) (siehe Tab. 5). MANLEY und WILLIAMS⁵ beobachteten im Bereich von 220 cm⁻¹ zwei Linien bei 216 und 226 cm⁻¹. HOOPER und JAMES konnten bei der Zuordnung der ν_7 (E_u)-Schwingung keiner der beiden Wellenzahlen den Vorrang geben. Über den im Raman-Effekt beobachteten Oberton bei 431 cm⁻¹ ist es nun möglich, eine eindeutige Wahl zu treffen: ν_7 (E_u) = 216 cm⁻¹.

¹⁸ J. TROTTER u. T. ZOBEL, Z. Krist. **123**, 67 [1966].

ν (cm ⁻¹)	Zuordnung	(cm ⁻¹)
103	ν_1 (A _g) – ν_2 (A _g)	102,5
110	2 ν_6 (E _g)	112,0
124	ν_5 (E _g) – ν_2 (A _g)	123,6
146	2 ν_{p3} (E _g)	147,8
168	2 ν_2 (A _g)	169,2
221	ν_{p1} (E _g) + ν_1 (A _g)	220,4
232	ν_2 (A _g) + ν_1 (A _g) – ν_{p2} (A _g)	232,7
238	ν_2 (A _g) + ν_1 (A _g) – ν_{p1} (E _g)	238,4
263	ν_6 (E _g) + ν_5 (E _g)	264,2
284	ν_{p3} (E _g) + ν_5 (E _g)	282,1
345	ν_{p3} (E _g) + ν_2 (A _g) + ν_1 (A _g)	345,6
377	2 ν_1 (A _g)	374,2
394	ν_1 (A _g) + ν_5 (E _g)	395,3
404	2 ν_3 (A _u)	402,0
415	2 ν_5 (E _g)	416,4
431	2 ν_7 (E _u)	432,0

Tab. 5. Wellenzahlen der im Raman-Effekt beobachteten Obertöne von AsJ₃ und ihre Zuordnung. Die Obertöne 2 ν_{p1} (E_g) und 2 ν_{p2} (A_g) können nicht nachgewiesen werden, da sie von ν_6 (E_g)- und ν_{p3} (E_g)- bzw. ν_2 (A_g)- und ν_1 (A_g)-Flanken überdeckt werden.

2. SbJ₃

Antimontrijodid ist in seinem kristallographischen Aufbau isostrukturell zu Arsenitridiodid¹⁸. Es gehört ebenfalls zur Raumgruppe R $\bar{3}$ (= C_{3i}). Die rhomboedrische Einheitszelle enthält zwei Moleküle. Die Antimonatome sind nach TROTTER et al.¹⁸ beträchtlich aus den Mittelpunkten der Jod-Oktaeder herausgerückt, so daß sie drei nähere Jod-Nachbarn im Abstand $2,686 \pm 0,010$ Å mit einem Pyramidenwinkel α (J-Sb-J) = $95,8 \pm 0,3^\circ$ haben. Die Struktur ist nicht mehr ganz Molekülstruktur, sondern neigt bereits leicht zur Ionenstruktur. Die Pyramide hat sich in ihren Abmessungen jedoch noch nicht stark gegenüber dem Gaszustand geändert. Elektronenstreuversuche¹ ergaben einen Sb–J-Abstand von 2,67 Å und einen Pyramidenwinkel von $99,0^\circ$.

HOOPER und JAMES⁵ untersuchten die Raman-Spektren auch dieser Substanz in Lösung und als Kristallpulver, während MANLEY und WILLIAMS³ das IR-Spektrum von festem SbJ_3 angaben. In Lösung⁵ wurden nur drei Raman-Linien gefunden: $\nu_1(\text{A}_1) = 187$, $\nu_2(\text{A}_1) = 88$ und $\nu_3(\text{E}) = 182 \text{ cm}^{-1}$. Im Kristallpulver-Raman-Spektrum wurde die Zuordnung angegeben: $\nu(\text{A}_g) = 160$, $\nu(\text{A}_g) = 67$, $\nu(\text{E}_g) = 138$ und $\nu(\text{E}_g) = 43 \text{ cm}^{-1}$. Sie erfolgte unter Verwendung der für AsJ_3 durchgeführten Faktorgruppenanalyse⁴. Allerdings konnten auch hier, wie im Falle von Arsentriiodid, keine Translations- oder Rotationsschwingungen des Moleküls in der Einheitszelle experimentell nachgewiesen werden.

Abb. 2 gibt das Kristallpulver-Raman-Spektrum wieder, das bei Durchstrahlung einer etwa 0,5 mm

dicken Antimontrijodidscheibe gewonnen wurde. Auch hier wurden neben einigen Obertönen sieben Fundamentalschwingungen gefunden, deren Zuordnung entsprechend der Faktorgruppenanalyse des zu SbJ_3 isostrukturellen AsJ_3 in Tab. 6 wiedergegeben wird. Die Zuordnung erfolgte in Analogie zu der von AsJ_3 . Eindeutig wird sie allerdings erst dann sein, wenn es gelingt, die Raman-Spektren von einem SbJ_3 -Einkristall zu erhalten.

Neben den inneren Schwingungen $\nu_1(\text{A}_g)$, $\nu_2(\text{A}_g)$, $\nu_5(\text{A}_g)$, $\nu_6(\text{E}_g)$ wurden noch drei Schwingungen bei 33, 38 und $\sim 73 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die entweder Rotations- oder Translationsschwingungen sein können. Die vierte fehlende äußere Schwingung dürfte von der $\nu_2(\text{A}_g)$ -Linie überdeckt sein. Die beiden niedrigsten Wellenzahlen 33 und 38 cm^{-1} stimmen fast genau mit denjenigen von AsJ_3 überein. Eine Berechnung der Trägheitsmomente um die Pyramidenachse des Moleküls im Kristall nach den bekannten Werten von TROTTER^{14, 18} führte für AsJ_3 und SbJ_3 zu fast identischen Werten (bis auf 0,65%). Dies liegt daran, daß zwar beim SbJ_3 der Sb-J-Abstand größer als derjenige von As-J ist, der Pyramidenwinkel jedoch gleichzeitig kleiner wird. Mit entsprechendem Prozentsatz ändert sich dann auch die Rotationskonstante und, wenn man gleiche Kräfteverhältnisse in den beiden Kristallen voraussetzt, auch die Wellenzahlen der beiden im Raman-Effekt erlaubten Linien $\nu_R(\text{A}_g)$ und $\nu_R(\text{E}_g)$. So betrachtet kann man diese beiden Linien im Arsentriiodid- und Antimontrijodidkristall, deren Wellenzahl innerhalb der Meßgenauigkeit bzw. bis auf 0,65% überein-

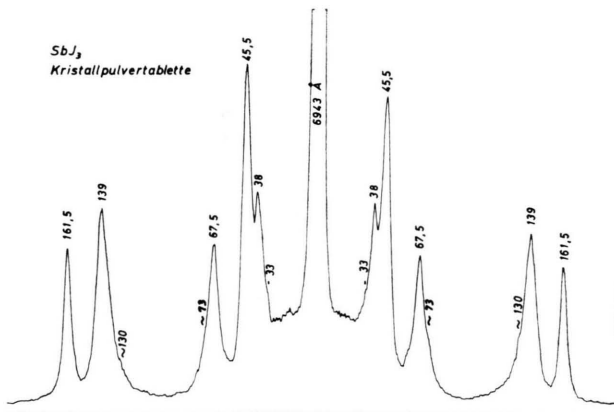


Abb. 2. Raman-Spektrum von kristallinem SbJ_3 . Registrierdaten: $s = 2 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 1 \text{ Sek.}$, $\nu = 45 \text{ cm}^{-1}/\text{Minute}$.

$\nu (\text{cm}^{-1})$ nach HOOPER ⁵ Raman	$\nu (\text{cm}^{-1})$ nach MANLEY ³ IR	$\nu (\text{cm}^{-1})$ 6943 Å-erregt Raman	Zuordnung	Beschreibung
		~ 33	$\nu_{p1}(\text{E}_g)$	Translation oder Rotation
		38	$\nu_{p2}(\text{A}_g)$	Translation oder Rotation
43		45,5	$\nu_6(\text{E}_g)$	innere Schwingung
	71		$\nu_8(\text{E}_u)$	innere Schwingung
67		67,5	$\nu_2(\text{A}_g)$ und $\nu_{p3}(\text{E}_g) (?)$	innere Schwingung und Translation oder Rotation ?
	89	~ 73	$\nu_{p4}(\text{A}_g) ?$	innere Schwingung
			$\nu_4(\text{A}_u)$	innere Schwingung
		~ 130	$2 \nu_2$	Oberton
138		139,0	$\nu_5(\text{E}_g)$	innere Schwingung
	147		$\nu_7(\text{E}_u)$	innere Schwingung
160		161,5	$\nu_1(\text{A}_g)$	innere Schwingung
	177		$\nu_3(\text{A}_u)$	innere Schwingung
		~ 197	$\nu_1 + \nu_{p2}$	Kombinationston
		~ 229	$\nu_2 + \nu_1$	Kombinationston
		~ 352	$2 \nu_3$	Oberton

Tab. 6. Wellenzahlen und Zuordnung für festes SbJ_3 .

stimmt, den Rotationsschwingungen zuzuordnen. Die Polarisationsmessungen am AsJ_3 -Einkristall ergeben somit:

$$\begin{array}{ll} \text{AsJ}_3 & \text{SbJ}_3 \\ \nu_{\text{R}}(\text{E}_g) = 33,3 \text{ cm}^{-1}, & \nu_{\text{R}}(\text{E}_g) = 33 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_{\text{R}}(\text{A}_g) = 39,0 \text{ cm}^{-1}, & \nu_{\text{R}}(\text{A}_g) = 38 \text{ cm}^{-1}. \end{array}$$

Von den gefundenen Obertönen ist die Linie bei 352 cm^{-1} hervorzuheben, da sie aus der nur im IR erlaubten Schwingung der Rasse A_u hervorgeht und damit zugleich die Zuordnung der Fundamentalschwingung bestätigt.

3. BiJ_3

Kristallines BiJ_3 hat nach TROTTER und ZOBEL¹⁸ wie AsJ_3 und SbJ_3 die Raumgruppe $\text{R}\bar{3}$ ($=\text{C}_{3i}$). Dabei zeigt es noch stärker ionischen Charakter als SbJ_3 . Die Bi-Atome befinden sich in den Mittelpunkten der Jod-Oktaeder. Die rhomboedrische Einheitszelle enthält wie bei AsJ_3 und SbJ_3 zwei Moleküle. Damit kann die für AsJ_3 -Kristalle durchgeführte Faktorgruppenanalyse auch zur Deutung der Kristallpulverspektren von BiJ_3 verwendet werden. Es wurden sieben Raman-Linien registriert, von denen nach der Zuordnung in Tab. 7 vier zu inneren Schwingungen, zwei zu äußeren und eine zu einem Oberton einer IR-aktiven Fundamentalschwingung gehören.

Die Zuordnung erfolgte wieder mittels der Faktorgruppenanalyse unter Vergleich der beobachteten Wellenzahlen mit denen von AsJ_3 und SbJ_3 . Die von MANLEY und WILLIAMS³ gemessenen IR-Ban-

den, die von den Autoren basierend auf Punktgruppensymmetrie den Schwingungen eines Moleküls mit C_{3v} -Symmetrie zugeordnet wurden, ermöglichen, wie bei den anderen Trijodiden der Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems, wieder den Nachweis der Aufspaltung der A_1 - und E-Rassen des freien Moleküls in A_g , A_u - bzw. E_g , E_u -Rassen von BiJ_3 in festem Zustand.

In einer konzentrierten BiJ_3 -Methanollösung wurde eine stark polarisierte Raman-Linie ($\rho_s < 0,15$) bei 145 cm^{-1} registriert. Hier handelt es sich wahrscheinlich um die symmetrische Bi-J-Valenzschwingung des pyramidenförmigen Moleküls.

BiJ_3 kann zwar bei Anwesenheit von Jodionen in organischen Lösungsmitteln Komplexe der Art $(\text{BiJ}_4)^-$ und $(\text{BiJ}_6)^{3-}$ bilden, doch die davon erhaltenen Raman-Spektren¹⁹ stimmen hinsichtlich Wellenzahlen und Intensität der Raman-Linien nicht mit dem in der Methanollösung erhaltenen BiJ_3 -Spektrum überein. Außerdem zeigt beim Vergleich der symmetrischen Valenzschwingung $\nu_1(\text{A}_1)$ von BiJ_3 (145 cm^{-1}) mit denjenigen von BiBr_3 ²⁰ (200 cm^{-1}) und BiCl_3 ²¹ (305 cm^{-1}) diese die erwartete große Wellenzahlabnahme. Die Werte von 305 und 200 cm^{-1} wurden dabei ebenfalls in Methanollösungen erhalten. Damit ist auch die Zuordnung der $\nu_1(\text{A}_g)$ -Schwingung im BiJ_3 -Kristall bei 140 cm^{-1} gesichert.

4. Zusammenfassende Betrachtung

Insgesamt hat sich gezeigt, daß die Analyse der Schwingungen in den Kristallen der Trijodide von Arsen, Antimon und Wismut auf der Grundlage der

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ nach MANLEY ³ IR	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 6943 Å-erregt Raman	Zuordnung analog zu AsJ_3 und SbJ_3	Beschreibung
	~ 25	ν_{p1}	Translation oder Rotation
	36	ν_{p2}	Translation oder Rotation
	54	$\nu_6(\text{E}_g) (?)$	innere Schwingung
	65	$\nu_2(\text{A}_g)$	innere Schwingung
71		$\nu_8(\text{E}_u)$	innere Schwingung
90		$\nu_4(\text{A}_u)$	innere Schwingung
115		$\nu_7(\text{E}_u)$	innere Schwingung
	116	$\nu_5(\text{E}_g)$	innere Schwingung
	140	$\nu_1(\text{A}_g)$	innere Schwingung
145		$\nu_3(\text{A}_u)$	innere Schwingung
	176	$2 \nu_4(\text{A}_u)$	Oberton
252		$2 \nu_4(\text{A}_u) + \nu_8(\text{E}_u)$	Kombinationston

Tab. 7. Wellenzahlen und Zuordnung des BiJ_3 -Kristallpulver-Raman-Spektrums.

¹⁹ R. A. SPRAGG, H. STAMMREICH u. Y. KAWANO, J. Mol. Structure **3**, 305 [1969].

²⁰ R. P. OERTEL u. R. A. PLANE, Inorg. Chem. **8**, 1188 [1969].

²¹ R. P. OERTEL u. R. A. PLANE, Inorg. Chem. **6**, 1960 [1967].

Faktorgruppe zu besseren Ergebnissen führt, als wenn nur die Punktgruppe des Moleküls in Betracht gezogen wird. Dies stellten bereits Hooper und James bei Raman-Messungen von polykristallinem AsJ_3 und SbJ_3 fest. Ihre Ergebnisse konnten aber erst durch die Polarisationsmessungen an einem Einkristall von AsJ_3 bestätigt werden. Obwohl alle drei Trijodidkristalle verschiedenen Kristall-Charakter zeigen (AsJ_3 reiner Molekulkristall, SbJ_3 Übergang zwischen Molekül- und Ionenkristall, BiJ_3 vorwiegend Ionencharakter), gehören sie mit ihrer rhomboedrischen Einheitszelle, die jeweils zwei „Moleküle“ enthält, zur Raumgruppe C_{3i} , und die Schwingungsanalyse läßt sich somit gemeinsam für alle drei durchführen. Die jeweils getroffene Zuordnung wird für die Fundamental- (innere und äußere) Schwingungen in Tab. 8 nochmals gemeinsam aufgeführt. Bei fast allen Schwingungen wird beim Übergang von AsJ_3 zu BiJ_3 eine Wellenzahlerniedrigung beobachtet. Eine Ausnahme bilden hierbei die entarteten Deformationsschwingungen (ν_6 und ν_8).

Ich danke Herrn J. BRANDMÜLLER für sein Interesse bei der Durchführung dieser Arbeit, sowie für die Be-

	AsJ_3 ν (cm^{-1})	SbJ_3 ν (cm^{-1})	BiJ_3 ν (cm^{-1})	Lit.
<i>äußere Schwingungen:</i>				
Rot. $\left\{ \begin{array}{l} \nu_{p1} (\text{E}_g) \\ \nu_{p2} (\text{A}_g) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 33,3 \\ 39,0 \end{array} \right.$	~ 33 38	~ 25 36	
Transl. $\left\{ \begin{array}{l} \nu_{p3} (\text{E}_g) \\ \nu_{p4} (\text{A}_g) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 37,9 \\ 85 (?) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 67,5 (?) \\ 73 (?) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} ? \\ ? \end{array} \right.$	
<i>innere Schwingungen:</i>				
<i>Molekül Kristall</i>				
$\nu_1 (\text{A}_1) < \nu_1 (\text{A}_g)$	187,1	161,5	140	
$\nu_3 (\text{A}_1) < \nu_3 (\text{A}_u)$	201	177	145	(3)
$\nu_2 (\text{A}_1) < \nu_2 (\text{A}_g)$	84,6	67,5	65	
$\nu_4 (\text{A}_1) < \nu_4 (\text{A}_u)$	102	89	90	(3)
$\nu_3 (\text{E}) < \nu_5 (\text{E}_g)$	208,2	139	116	
$\nu_7 (\text{E}_u) < \nu_7 (\text{E}_g)$	216	147	115	(3)
$\nu_4 (\text{E}) < \nu_6 (\text{E}_g)$	56,0	45,5	54(?)	
$\nu_8 (\text{E}_u) < \nu_8 (\text{E}_g)$	74	71	71	(3)

Tab. 8. Innere und äußere Schwingungen der Trijodide von Arsen, Antimon und Wismut in festem Zustand.

reitstellung von Institutsmitteln. Herrn H. W. SCHRÖTTER danke ich für Diskussionen und Hinweise. — Ferner sei Herrn H. BOYSEN für die Herstellung und Herrn M. KOREKAWA für die Orientierung des AsJ_3 -Einkristalls gedankt.

Current Fluctuations of Hot Electrons

A. FRIEDMANN and A. B. FAZAKAS

Academia Republicii Socialiste Romania, Institutul de Fizica, Calea Victoriei 114, Bucureşti

(Z. Naturforsch. 25 a, 1107—1115 [1970]; received 21 August 1969)

In order to calculate the spectral density of current fluctuations in a high d. c. electrical field, a method using the one-electron density matrix is proposed. The nonperturbed problem is considered to be that of the electrons in an external field. The other interactions of electrons are expressed by means of a relaxation time matrix. To fit the expression of the current, given by the Boltzmannian formalism, a form of the diagonal terms of this matrix for electron-phonon interaction is suggested and closed formulae for the current fluctuations spectrum are obtained.

1. Introduction

In the current literature there are two principal ways in dealing with hot electron conduction, and related current fluctuations. One way is to modify the usual Boltzmann approach in order to account for the non-linear behaviour of hot electrons. A

fluctuation theory was thus designed by GUREVICH¹ and SCHLUP². A semi-phenomenological point of view was used by PRICE³. The second way is based on the density matrix technique like in the Kubo's method, taking as many orders in the electrical field, as possible. This method was used mainly in conduction problems. If, for the steady-state current,

Reprints request to Dr. A. FRIEDMANN, I. Institut für Theoretische Physik, Technische Hochschule Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Azenbergstr. 12.

¹ V. L. GUREVICH, J. Exp. Theor. Phys. USSR 43, 1771 [1962]. — V. L. GUREVICH and R. KATILIUS, J. Exp. Theor.

Phys. USSR 49, 1145 [1965]. — S. V. GANTSEVICH, V. L. GUREVICH, and R. KATILIUS, Fiz. Tver. Tela 11, 308 [1969].

² W. A. SCHLUP, Phys. Kondens. Mat. 8, 167 [1968].

³ P. J. PRICE, Fluctuation Phenomena in Solids, ed. by R. E. BURGESS, Academic Press, New York and London 1965, Chapter 8.